

Mikrovalna sinteza čestica željezovog oksida uz različite eksperimentalne uvjete

Mastelić, Anđela

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:779760>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET

**MIKROVALNA SINTEZA ČESTICA ŽELJEZOVOG OKSIDA UZ RAZLIČITE
EKSPERIMENTALNE UVJETE**

DIPLOMSKI RAD

ANĐELA MASTELIĆ

Matični broj: 1

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

**MIKROVALNA SINTEZA ČESTICA ŽELJEZOVOG OKSIDA UZ RAZLIČITE
EKSPERIMENTALNE UVJETE**

DIPLOMSKI RAD

ANĐELA MASTELIĆ

Matični broj: 1

Split, listopad 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**MICROWAVE SYNTHESIS OF IRON OXIDE PARTICLES WITH DIFFERENT
EXPERIMENTAL CONDITIONS**

DIPLOMA THESIS

ANĐELA MASTELIĆ

Parent number: 1

Split, October 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Tema rada prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić
Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Ivana Mitar, Andrea Paut, mag. chem.

MIKROVALNA SINTEZA ČESTICA ŽELJEZOVOG OKSIDA UZ RAZLIČITE EKSPERIMENTALNE UVJETE

Andela Mastelić, 1

Sažetak: Zbog široke primjene nanočestica u biologiji, industriji, pedologiji i istraživanju korozije, znanstvenici su razvili razne metode za njihovu sintezu. Mikrovalna sinteza pokazala se kao najbrža, najjednostavnija i najprihvatljivija metoda sintezu nanočestica te je korištena u ovom radu. Mikrovalna sinteza može se provoditi na visokim temperaturama na siguran, jednostavan i ponovljiv način. Dokazano je da se ovom metodom može povećati i prinos proizvoda. U ovom radu uzorci su sintetizirani na temperaturama od 150, 200 i 250 °C u vremenu od 20 minuta. Osim utjecaja temperature, cilj je bio pratiti i utjecaj surfaktanta koji je dodan u količinama od 0,1, 0,2 i 0,4 i 1 g. Surfaktant koji se koristio za sintezu bio je polietilen glikol (PEG). Svi uzorci su na kraju snimljeni IR-spektrometrom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Odabrani uzorci prikazani su u tablici i grafovima.

Ključne riječi: mikrovalna sinteza, željezov oksid, FTIR

Rad sadrži: 49 stranica, 23 slike, 1 tablicu, 0 priloga, 20 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. prof. dr. sc. Marija Bralić - član
3. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić – član – mentor

Datum obrane: 29. listopada 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Rudera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Food Technology

Scientific area: Natural sciences
Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology on its 6th session held electronically on 15th and 16th December 2020

Mentor: PhD Ante Prkić
Technical assistance: PhD Ivana Mitar, Andrea Paut, mag. chem.

MICROWAVE SYNTHESIS OF IRON OXIDE PARTICLES WITH DIFFERENT EXPERIMENTAL CONDITIONS

Anđela Mastelić, 1

SUMMARY: Scientists have developed various methods for nanoparticles synthesis because of their wide application in biology, industry, paedology and in corrosion research. The microwave synthesis proved to be the fastest, simplest and the most acceptable method. It can be performed at high temperatures in a safe, simple and repeatable manner. It has been proven that this method can also increase quantity of product. Samples were synthesized at temperatures of 150, 200 and 250° C over a period of 20 minutes in this thesis. The aim was to observe the effect of temperature and surfactants which were added in amounts of 0,1 , 0,2, 0,4 and 1 g. Polyethylene glycol (PEG) was used as surfactant. All samples were eventually recorded by IR spectrometer with Fourier transformation (FTIR). Selected samples are shown in tables and graphs.

Keywords: microwave synthesis, iron oxide, FTIR

Thesis contains: 49 pages, 23 figures, 1 table, 0 supplements, 20 references

Original: Croatian

Defence committee:

- 1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person**
- 2. Marija Bralić – PhD, full professor, member**
- 3. Ante Prkić – PhD, assistant professor, supervisor**

Defence date: 29th October 2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

- 1) određivanje eksperimentalnih uvjeta mikrovalne sinteze
- 2) utjecaj surfaktanta na mikrovalnu sintezu čestica željezovog oksida uz promjenu temperaturnih uvjeta
- 3) korištenje FTIR spektrofotometra kako bi se potvrdila prisutnost željezovog oksida

SAŽETAK:

Zbog široke primjene nanočestica u biologiji, industriji, pedologiji i istraživanju korozije, znanstvenici su razvili razne metode za njihovu sintezu. Mikrovalna sinteza pokazala se kao najbrža, najjednostavnija i najprihvatljivija metoda sintezu nanočestica te je korištena u ovom radu. Mikrovalna sinteza može se provoditi na visokim temperaturama na siguran, jednostavan i ponovljiv način. Dokazano je da se ovom metodom može povećati i prinos proizvoda. U ovom radu uzorci su sintetizirani na temperaturama od 150, 200 i 250 ° C u vremenu od 20 minuta. Osim utjecaja temperature, cilj je bio pratiti i utjecaj surfaktanta koji je dodan u količinama od 0,1, 0,2 i 0,4 i 1 g. Surfaktant koji se koristio za sintezu bio je polietilen glikol (PEG). Svi uzorci su na kraju snimljeni IR-spektrometrom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Odabrani uzorci prikazani su u tablici i grafovima.

SUMMARY

Scientists have developed various methods for nanoparticles synthesis because of their wide application in biology, industry, paedology and in corrosion research. The microwave synthesis proved to be the fastest, simplest and the most acceptable method. It can be performed at high temperatures in a safe, simple and repeatable manner. It has been proven that this method can also increase quantity of product. Samples were synthesized at temperatures of 150, 200 and 250° C over a period of 20 minutes in this thesis. The aim was to observe the effect of temperature and surfactants which were added in amounts of 0,1 , 0,2, 0,4 and 1 g. Polyethylene glycol (PEG) was used as surfactant. All samples were eventually recorded by IR spectrometer with Fourier transformation (FTIR). Selected samples are shown in tables and graphs.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1 NANOTEHNOLOGIJA I NANOČESTICE	3
1.2 ŽELJEZOVI OKSIDI	4
1.3 SVOJSTVA ŽELJEZOVIH OKSIDA	7
1.3.1 Kristalna struktura	7
1.3.2 Elektronska svojstva	8
1.3.3 Električna svojstva	8
1.3.4 Magnetska svojstva	9
1.4 Metode sinteze željezovih oksida	10
1.4.1 Hidroliza željezovih (III) soli	10
1.4.3 Sol–gel metoda	11
1.4.4 Hidrotermalno taloženje	11
1.4.5 Mikrovalna sinteza	12
1.5 Surfaktanti u mikrovalnoj sintezi	18
1.6 Metode karakterizacije željezovih oksida	19
1.6.1 Rendgenska difrakcija u prahu (XRD)	20
1.6.2 Mikroskopija	20
1.6.3 Infracrvena spektroskopija	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1 Aparatura i kemikalije	24
2.2 Postupak rada	26
2.2.1 Priprema otopine željezovog (III) klorida	26
2.2.2 Priprava uzoraka	26
3. REZULTATI I RASPRAVA	29
4. ZAKLJUČAK	34
5. LITERATURA	36

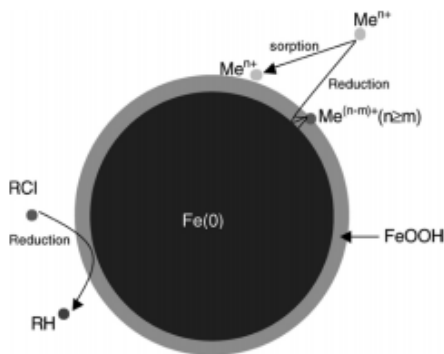
UVOD

Upotreba nanočestica je u zadnjih nekoliko godina naglo porasla, a posebno u zaštiti okoliša i biomedicini. Ukoliko se smanji veličina čestica, dolazi do rasta omjera između broja atoma u masi i atoma na površini. Iz tog razloga nanočestice mogu biti mnogo djelotvornije i reaktivnije. Karakteristike nanočestica željezovih oksida su: netoksičnost, biokompatibilnost, relativno pristupačna cijena i jednostavna priprema te zbog toga imaju prednost u odnosu na druge vrste nanomaterijala. Koriste se kao katalizatori u industrijskoj proizvodnji amonijaka, u proizvodnji vodika i pri uklanjanju spojeva koji sadrže sumpor u prirodnom plinu. Primjenjuju se u biokemijskoj i organskoj sintezi, analizi hrane i okoliša, odnosno za pročišćavanje proteina te industrijsko pročišćavanje voda. Najveća pažnja usmjerena je primjeni željezovih oksida u farmakologiji i medicini za dijagnostičke i terapijske svrhe. Zbog široke primjene nanočestica radi se na što bržem načinu njihove sinteze. Prvi eksperimenti provodili su se u kućnim mikrovalnim pećnicama, bez kontrole tlaka i temperature pa su takve kemijske reakcije često završavale eksplozijom. Već na samom početku uočene su važne prednosti mikrovalne sinteze: vrijeme sinteze skraćeno je s nekoliko dana ili sati na samo nekoliko minuta, izolirani produkti su čišći te se dobije manja količina nusprodukata. Temelj mikrovalne sinteze je pretvorba apsorbirane elektromagnetske energije u toplinu, a danas se kemijske sinteze provode u modernim i sofisticiranim kemijskim reaktorima. Dodatak surfaktanata u samu sintezu ima utjecaja na oblik i veličinu čestica, služe za oblaganje čestica čime poboljšavaju njihovu biološku aktivnost te sprječavaju aglomeraciju čestica željezovog oksida. U ovom radu sinteze su provedene pri različitim temperaturama s različitim količinama surfaktanta ali u jednakom vremenu trajanja sinteze. Prati se utjecaj temperature i količine polietilen glikola te u konačnici prisutnost željezovog oksida FTIR analizom.

1.OPĆI DIO

1.1 NANOTEHNOLOGIJA I NANOČESTICE

Općenito, čestice se temeljem svoje veličine mogu podijeliti na fine čestice (100 – 2500 nm) i ultrafine čestice (1 – 100 nm) koje su kategorizirane kao nanočestice. Nanočestice postoje u plinovitom, tekućem ili čvrstom stanju. Jedinствене su jer se njihovo fizikalno ponašanje mijenja od klasične do kvantne fizike. Pretpostavlja se da su oblika kugle radijusa od 2,5 nm, gustoće $5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ i površine $240 \text{ m}^2/\text{g}$ što znači da je 20 % atoma čestica lokalizirano na površini. Zbog male veličine, nanomaterijali pokazuju iznimne temeljne funkcije kao što su izvrsna katalitička aktivnost i visoka osjetljivost. Zbog površinskog učinka posjeduju visoku učinkovitost reakcije i veliku sposobnost adsorpcije. U industriji, teški metali koji se nalaze u otpadnim vodama velika su prijetnja okolišu jer imaju toksične učinke na čovjeka i okoliš. Utvrđeno je da su nanočestice željezovih oksida najbolja opcija za adsorpciju i uklanjanje teških metala. ¹



Slika 1.

Zero model nanočestice oksida (model jezgre – ljuske nanočestica željeza nulte vrijednosti) ¹

1.2 ŽELJEZOVI OKSIDI

U željezove okside ubrajaju se željezovi oksihidroksidi, hidroksidi i oksidi. Primjenjuju se u različitim poljima poput pedologije, znanosti o tlu, biologije, industrije te u istraživanju korozije. U industriji najveću primjenu imaju getit, hematit i magnetit kao anorganski pigmenti, maghemit koji se koristi za izradu magnetskih traka, getit, hematit i ferihidrit u glinama i keramičkim materijalima te ferihidrit i hematit koji služe kao katalizatori.²

Do sada je ukupno okarakterizirano 16 različitih željezovih oksida. Najvažniji su hematit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), getit ($\alpha - \text{FeOOH}$), magnetit (Fe_3O_4) i maghemit ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Jedna od važnijih karakteristika im je polimorfija zbog koje se pojavljuju u više oblika istog kemijskog sastava ali posjeduju različita fizikalna i kemijska svojstva te se razlikuju po kristalnoj strukturi.

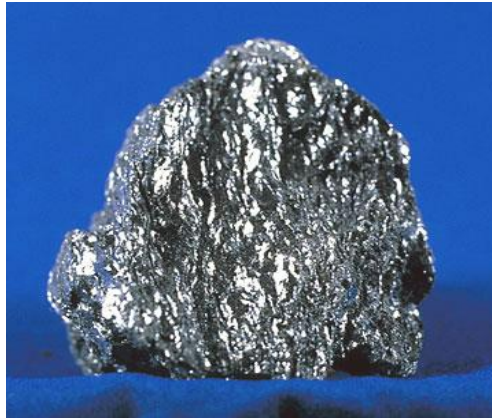
Getit, (Slika 2.) $\alpha\text{-FeOOH}$ je jedna od termodinamički najstabilnijih vrsta željezovog oksida. Nalazi se u stijenama. Ime getit dolazi od njemačkog književnika Johann Wolfgang von Goethea, koji ga je koristio kao pigment. Boja getita je tamno smeđa ili crna, dok je njegov prah žute boje te je upravo on zaslužan za boju stijena i tla. Industrijski getit, koristi se najčešće kao pigment zbog svoje pristupačnosti, stabilnosti i velike moći bojanja. Struktura getita sastoji se od kisikovih aniona između kojih se u oktaedarskim šupljinama nalaze željezovi kationi, što se naziva heksagonska slagalina.³



Slika 2. Getit⁴

Najpoznatiji i najzastupljeniji željezov oksid je hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. U najvećem postotku nalazi se u tlu i stijenama. Boja hematita ovisi o kristalnosti. U obliku finog praha je tamno crvene

boje, dok je u obliku grubih kristala sive ili crne boje što je prikazano na slici 3. Kao i getit, vrlo je stabilan i slične je strukture. Ekološki je prihvatljiv i vrlo otporan na koroziju. Veličina i oblik kristala određuju fizikalna svojstva hematita a samim time i njegovu primjenu. Hidroliza kiselih otopina Fe(III) je proces kojim se najčešće dobiva hematit. ³



Slika 3. Hematit ⁵

Magnetit (Fe_2O_3), (Slika 4.), je jedna od važnijih ruda u industriji željeza i čelika. Razlikuje se od većine ostalih željezovih oksida jer sadrži željezove(II) i željezove(III) katione. Može se pronaći u magmatskim, metamorfnim i sedimentnim stijenama. U sastavu magnetita nalazi se čak 72,4 % željeza. Najčešće se nalazi u obliku izometrijskih kristala. Zajedno s titanomagnetitom zaslužan je za magnetska svojstva stijena. Kristali magnetita ne trebaju se štititi od oksidacije iz razloga što vrlo sporo oksidiraju u stijenama. ^{3,6}



Slika 4. Magnetit ⁷

Maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, prikazan na slici 5., je mineral crveno-smeđe boje koji se nalazi u stijinama kao produkt klimatskih utjecaja na magnetit ili nastaje zagrijavanjem ostalih oblika željezovih oksida, u prisutnosti neke organske tvari. Svi željezovi kationi su mu u trovalentnom stanju. Zbog magnetskih svojstava, nanočestice maghemita koriste se u biomedicini i mogu biti potpuno netoksične ukoliko se pravilno sintetiziraju. ³



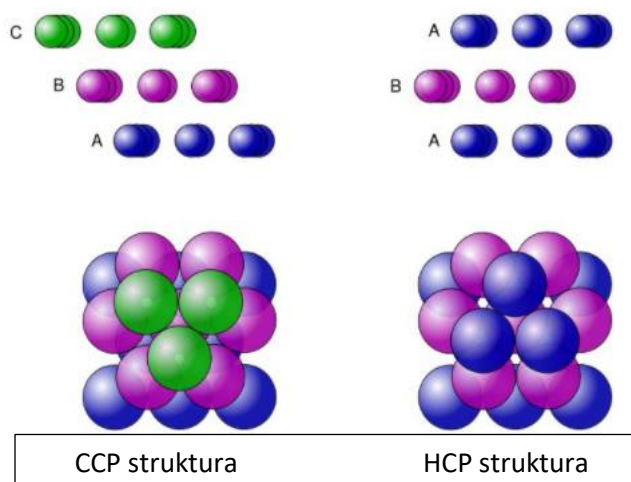
Slika 5. Maghemit ⁸

1.3 SVOJSTVA ŽELJEZOVIIH OKSIDA

1.3.1 Kristalna struktura

Svi željezovi (III) oksidi se pojavljuju u obliku oktaedra. Svaki atom željeza okružen je s hidroksidnim ionima i ionima kisika ili sa šest iona kisika.

Razlikujemo HCP (eng. *hexagonal close-packed*) strukture i CCP (eng. *cubic close-packed*) strukture atoma, prikazane na slici 6. HCP naziv je za kristalne sustave koji su heksagonalno najbliže upakirani i kod kojih treći sloj atoma ima isti raspored kao i u prvom sloju, pa atomi drugog sloja pokrivaju tetraedarske praznine prvog i trećeg sloja. CCP je naziv za kristalne sustave koji su kubno najbliže spakirani. Kod njih se drugi sloj atoma nalazi na polovici udubljenja prvog sloja, a treći je sloj potpuno različit od prva dva sloja. HCP strukture getita i hematita nazivaju se α -fazama, dok se maghemita i lepidokrokita nazivaju γ -fazama. ²



Slika 6. Razlika između CCP i HCP strukture ⁹

Željezov(III) kation u oktaedarskom položaju može se zamijeniti drugim trovalentnim kationima metala približno jednake veličine (Mn^3 , Cr^3 , V^{3+}) bez mijenjanja strukture. Ostali kationi poput Ni^2 , Co^{3+} , Pb^{4+} također se mogu uklopiti u strukturu željezovih oksida, a posebno u getit.

1.3.1.1. Rast kristala

Gotovo svi željezovi oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi imaju kristalnu strukturu, a veličina kristala ovisi o uvjetima pri kojima su nastali. Rast kristala iz otopine odvija se u nekoliko koraka, prvi korak je masovna difuzija otopljenih iona ili molekula na površini kristala, sljedeći korak je difuzija preko i adsorpcija na površini kristala, zatim djelomična ili potpuna dehidracija, dehidroksilacija, popunjavanje ili premještanje iona na površini, predzadnji korak je integracija iona u strukturu te na kraju slijedi difuzija oslobođenog otapala iz kristala.³

Od svih spomenutih koraka, onaj koji je najsporiji određuje ukupnu brzinu rasta kristala. Veličina kristala može značajno varirati od nekoliko nm (10^{-9} m) do nekoliko μ m (10^{-6} m).

1.3.2 Elektronska svojstva

Željezo spada u grupu prijelaznih elemenata. Elektronska konfiguracija Fe^{2+} iona je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ a Fe^{3+} iona je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. U slučaju željezovih oksida 3d elektroni su oni koji određuju magnetska, električna i određena spektroskopska svojstva. U jednoj orbitali može biti jedan elektron, a najviše dva elektrona koja trebaju imati suprotne vrtnje. Željezove d orbitale nemaju istu energiju zbog elektrostatskih polja koja nastaju uslijed prisustvu drugih iona unutar strukture Fe oksida. Iz tog razloga d orbitale se dijele u dvije skupine: $t_{2g} - d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ i $e_g - d_{z^2}$ i $d_{x^2-y^2}$.²

1.3.3 Električna svojstva

Prema električnim svojstvima hematit, maghemit i magnetit su poluvodiči. Magnetit prikazuje gotovo metalna svojstva zbog vrlo malo razmaka između valentne i vodljive vrpce. Da bi određeni spoj bio poluvodič bitna karakteristika je da razmak između valentne i vodljive vrpce bude manji od pet elektronvolta. Poluvodiči imaju manju električnu vodljivost od vodiča, a veću od izolatora. Vodljivost poluvodiča, za razliku od metala, povećava se porastom temperature.³

Razlikujemo poluvodiče N- tipa kod kojih su elektroni većinski nosioci naboja i poluvodiče P- tipa kod kojih su nositelji naboja pozitivne šupljine. Poluvodiči N-tipa nastaju kada se poluvodič onečisti ili dozira s peterovalentnim nečistoćama dok se poluvodiči P-tipa onečiste ili doziraju s trovalentnim nečistoćama. Hematit spada u poluvodiče N- tipa a magnetit se ubraja i u N-tip i u P-tip poluvodiča.

1.3.4 Magnetska svojstva

Za karakterizaciju magnetskih svojstava krutih tvari koriste se tri parametra, magnetska osjetljivost, permeabilnost ili propusnost i magnetski moment. Magnetska osjetljivost konstanta je koja pokazuje stupanj magnetizacije materijala u magnetskom polju. Težnja magnetskih linija sile da prolaze kroz medij u odnosu na težnju da prolaze kroz vakuum naziva se magnetska permeabilnost. To je jedan od parametara koji razlikuje dijamagnetski materijal od paramagnetske tvari. Magnetski moment, izraz je koji se koristi za kvantificiranje magnetskih svojstava tvari i ne mjeri se izravno. Vrste magnetizma su: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, ferimagnetizam, metamagnetizam, elektromagnetizam i antiferomagnetizam.

3

Jedan od oblika magnetizma koji se javlja samo uz prisustvo vanjskog magnetskog polja naziva se dijamagnetizam. Magnetsko polje utječe na gibanje elektrona oko jezgre i proizvodi dodatnu električnu struju. U slučaju paramagnetizma, vanjsko magnetsko polje utječe na svaki atomski dipol nezavisno, te interakcije između atomskih dipola ne postoje. Paramagnetizam je najčešći oblik magnetizma u prirodi. Feromagnetski materijali kao što su željezo, kobalt i nikal mogu pokazivati magnetizaciju kada vanjsko magnetsko polje nije prisutno. Feromagnetizam nastaje jer feromagnetične tvari sadrže mala područja u kojima su magnetski momenti pojedinačnih atoma orijentirani u istom smjeru. Prema mikroskopskoj strukturi razlikuju se feromagnetski i antiferomagnetski materijali. Antiferomagneti, u koje spadaju željezov sulfid, manganov sulfid i oksid, su tvari kojima magnetska permeabilnost na kritičnoj temperaturi prolazi kroz maksimum. Kod ferimagnetizma magnetski momenti susjednih atoma materijala su različitog intenziteta i suprotno orijentirani.

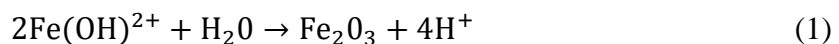
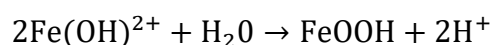
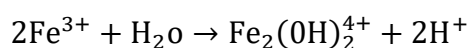
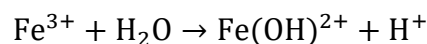
Glavna vrsta magnetske interakcije između željezovih iona na susjednim mjestima u krutim tvarima je interakcija elektrostatske izmjene. Željezovi (III) kationi okruženi su s O^{2-} ili OH^- ionima, tako da se izmjena odvija putem intervenirajućeg liganda. Taj proces naziva se super izmjena. Utvrđeno je da konstante izmjene ovise o duljini veze između željeza i kisika, ali prije svega i o kutu veze. Što je kut veći, interakcija izmjene je snažnija. ³

1.4 Metode sinteze željezovih oksida

Svi željezovi oksidi mogu se sintetizirati na razne načine. Koju će se metodu odabrati za njihovu sintezu ovisi o njenoj brzini i ponovljivosti. Također je važno ako se radi pri visokim temperaturama da se odabrana metoda može provesti na siguran način. Odabir odgovarajuće metode je važan jer dolazi do promjena svojstva proizvoda, a posebno kristalne morfologije, zatim površine uzorka i sadržaja vode. Neke od važnijih metoda sinteze opisane su u nastavku.

1.4.1 Hidroliza željezovih (III) soli

Fe³⁺ ioni postoje kao ljubičasti heksaakva željezovi(III) ioni pri vrlo niskoj vrijednosti pH. Hidroliza uključuje eliminaciju protona iz šest molekula vode koje okružuju središnji Fe kation kako bi formirale mononuklearne i binuklearne vrste. Jedna i druga vrsta dalje stupaju u interakcije kako bi proizvele vrste više nuklearnosti, a to dovodi do polimerizacije i do taloženja produkta, što je i prikazano u dalje navedenim reakcijama (1).



Za poticanje hidrolize u laboratoriju koriste se dvije metode: zagrijavanje otopine i adicija baze. S obzirom da se hidrolizom oslobađaju protoni, pH sustava se smanjuje već u prvim fazama hidrolize što je jako važno jer nepotpuna hidroliza smanjuje prinos proizvoda. Najvažnije primjene metode hidrolize su proizvodnja hematita i akaganeita, dok se i getit također može sintetizirati na ovaj način. U kloridnom sustavu akaganeit može biti prekursor hematita. Glavni nedostatak ove metode je relativno nizak prinos proizvoda.³

1.4.1.2 Hidroliza željezovih (II) soli

Ovom metodom mogu se proizvesti: getit, lepidokrocit, magnetit, feridrit i feroksihit. Kako bi se osiguralo dobivanje čistog proizvoda važno je paziti na uvjete u reakcijskom sustavu kao što su kontrola pH, stupanj oksidacije, temperatura i koncentracija.

Reakcija se može provesti u slabokiselom, odnosno lužnatom mediju pri pH vrijednosti između 6 – 14. Pri pH većoj od 8 dobije se magnetit, dok se čisti getit dobije pri pH vrijednosti 14. Dodavanjem lužine održava se pH vrijednost kako bi se u konačnici dobio veći prinos relativno dobrog kristalnog proizvoda, a reakcija je završena kada više nije potrebno dodavanje lužine. Značajka ove hidrolize željezovog sustava je da se kristalni proizvod može dobiti u samo nekoliko sati pri sobnoj temperaturi. ²

1.4.3 Sol–gel metoda

Ultra fine čestice sintetiziraju se obradom sol-gela. Proces započinje polimerizacijskim reakcijama kojima se tvori koloidni ovjes ili "sol" odvojene, fino raspršene čestice, a za daljnju obradu suspenzija se tretira kako bi se izdvojile čestice. Prednosti sol-gel metode su obrade pri niskim temperaturama, precizna mikrostrukturna i kemijska kontrola. Sol-gel metoda temelj je za različite materijale poput kozmetike, keramike, deterdženata i mnogih drugih materijala. Ova metoda temelji se na hidroksilaciji i kondenzaciji molekularnih prekursora u otopini. Dobivena "sol" se zatim suši ili "gelira" uklanjanjem otapala kemijskom reakcijom za dobivanje trodimenzionalne mreže metalnog oksida. Kao otapalo koristi se voda, ali prekursori se mogu hidrolizirati koristeći i kiselinu ili bazu. Osnovna kataliza daje koloidni gel dok kiselim katalizom nastaje polimerni gel. ¹

1.4.4 Hidrotermalno taloženje

Hidrotermalno taloženje odnosi se na reakcije u vodenim otopinama koje se odvijaju pri određenim uvjetima, temperaturi većoj od 100 °C te tlaku od 1000 do 3000 bara (100-300 MPa). Mnoge tvari koje su na sobnoj temperaturi netopive u vodi upravo pri tim uvjetima pokazuju veliku topljivost. Ovaj postupak izvodi se u autoklavu. Hidrotermalna kristalizacija omogućuje dobivanje proizvoda u daleko kraćem vremenu od drugih metoda. Željezov oksid dobije se oksidacijom željeza u hidrotermalnim uvjetima. U hidrometalurškoj industriji otopine željeza

su često otpadni proizvodi, stoga se hidrotermalne metode proučavaju kao moguća opcija za zbrinjavanje tih otopina. ²

1.4.5 Mikrovalna sinteza

Od prve primjene za kuhanje, mikrovalne pećnice koriste se u mnoge svrhe uključujući kemijsku sintezu organskih i anorganskih tvari, u industrijskim procesima, u bioznanosti, prehrambenoj industriji i okolišu. Korištenje mikrovalova kao izvora grijanja ima određene prednosti a to su: lokalizirano grijanje koje dovodi do većih brzina zagrijavanja pa automatski i brzih obrada, selektivno grijanje s neznatnim gubicima topline, jednostavno korištenje i uključivanje aparata i vrlo precizna kontrola samog procesa. ¹⁰

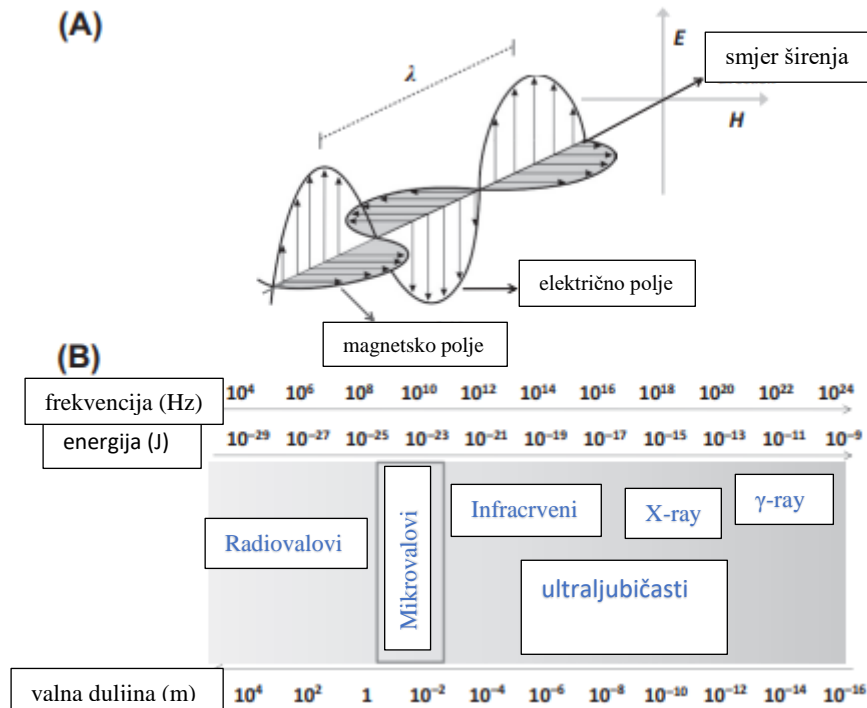
Elektromagnetski valovi (slika 7.(A)) imaju stalnu brzinu u vakuumu koja se sastoji od odnosa između frekvencije i valne duljine. Moguće je predvidjeti energiju koju provodi određena frekvencija elektromagnetskog vala pomoću Planckove jednadžbe (2):

$$f = \frac{c}{\lambda}$$
$$E = h \cdot f \quad (2)$$

Planckova konstanta, $h = 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} / \text{ s}$

Učinak elektromagnetskog zračenja i njegove interakcije s elektromagnetskim valom izravno je povezan s frekvencijom vala. Prema tom odnosu zračenje se može klasificirati kao ionizirajuće i neionizirajuće. Ionizirajuće zračenje omogućuje energiju koja je dovoljna za izvlačenje elektrona iz atoma, a neionizirajuće energije mogu djelovati na molekularnoj razini i stoga nisu u mogućnosti promijeniti sastav tvari. Mikrovalovi su klasificirani kao neionizirajuća energija (fotonske energije u rasponu od $6,6 \cdot 10^{-25} - 6,6 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ ili $0,004 - 0,4 \text{ meV}$; $1 \text{ meV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) koja je nedovoljna za razbijanje kemijskih veza (npr. energija veze H – OH je $5,2 \text{ eV}$, H – CH₃ je $4,5 \text{ eV}$)

Mikrovalovi se nalaze u području elektromagnetskog spektra između infracrvenog zračenja i radio frekvencije koje se sastoje od frekvenzijskog raspona od približno 300 do 300 000 MHz. (Slika 7.(B)).¹⁰



Slika 7. (A) Shematski prikaz elektromagnetskog vala (B) Područja elektromagnetskog spektra¹⁰

Prijelaz elektromagnetske energije u toplinsku energiju opisuje se rotacijom dipola i ionskom vodljivošću. Prilikom rotacije dipola polarne molekule rotacijom slijede smjer izmjeničnog električnog polja, a jakost rotacije ovisi o njihovoj polarnosti. Ako su u mediju prisutni slobodni ioni ili ionske vrste i kreću se zbog djelovanja izmjeničnog električnog polja, javlja se ionska vodljivost.¹²

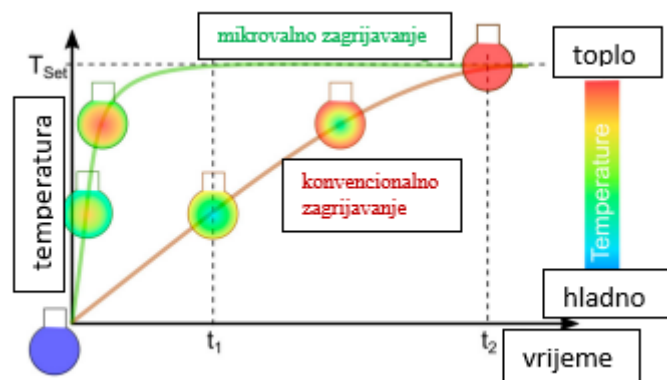
Dielektrična svojstva materije koja određuju jakost interakcije s izmjeničnim električnim poljem visokofrekventnog mikrovalnog zračenja su: dielektrična konstanta (ϵ'), dielektrični gubitak (ϵ'') i tangens gubitka ($\tan\delta$). Mogućnost molekule da se polarizira naziva se dielektrična konstanta dok se dielektrični gubitak odnosi na količinu mikrovalne energije koja

se troši u toplinu unutar uzorka. Sposobnost materije da pretvara elektromagnetsku energiju u toplinsku energiju pri određenoj temperaturi i frekvenciji naziva se tangens gubitka. Jednadžba Debyeve relaksacijske teorije (3) glasi:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \tau &\approx \frac{3V\eta}{k \cdot T}\end{aligned}\quad (3)$$

1.4.5.1 Usporedba mikrovalnog i konvencionalnog zagrijavanja

Korištenjem moderne znanstvene mikrovalne pećnice moguće je koristiti povišene temperature na jednostavan, siguran i ponovljiv način. Za razliku od konvencionalnih načina zagrijavanja, dokazano je da se pomoću mikrovalnog zagrijavanja može povećati prinos proizvoda te povećati čistoća.¹¹



Slika 8. Usporedba mikrovalnog i konvencionalnog zagrijavanja¹¹

Konvencionalno zagrijavanje nije dovoljno brz način zagrijavanja jer ovisi o termičkoj provodljivosti različitih materijala. Temperatura reakcijske smjese u konačnici bude niža od temperature stijenke reakcijske posude. Toplinska energija se prvo prenosi na stijenke

reakcijske posude. Utrošak energije i vremena kako bi se održala termička ravnoteža je puno veći. Nejednoliko zagrijavanje može uzrokovati temperaturno lokalizirano pregrijavanje što dovodi do smanjenja iskorištenja reakcije.¹³



Slika 9. Usporedba klasičnog i mikrovalnog zagrijavanja¹³

Prilikom konvencionalnog zagrijavanja reakcijska posuda je u direktnom kontaktu s izvorom topline koji uvijek ima višu temperaturu. Zagrijavanje se vrši uz pomoć električnih ili termalnih izvora topline poput uljne, vodene i pješčane kupelji ili plina. Što se tiče kondukcijskog mehanizma zagrijavanja, toplinska energija prvo se prenosi na stijenke reakcijske posude a zatim sa stijenki na reakcijsku smjesu, pa je iz tog razloga temperatura na vanjskoj strani reakcijske posude viša nego unutar. (Slika 9.) Svi sastavni dijelovi reakcijske smjese zagrijavaju se jednoliko, a temperaturom vrelišta reakcijske smjese određena je najviša temperatura koja se može postići u procesu. Brzina zagrijavanja je manja u odnosu na mikrovalno zagrijavanja.

Nasuprot konvencionalnom zagrijavanju jedna od karakteristika mikrovalnog zagrijavanja je da reakcijska posuda nije u direktnom kontaktu s izvorom topline koji se nalazi u kućištu mikrovalnog reaktora. Mehanizmi zagrijavanja su rotacija dipola ili ionska vodljivost, a zagrijavanje reakcijske smjese je direktno pod utjecajem mikrovalnog zračenja. Stijenke

reakcijske posude su propusne a dijelovi reakcijske smjese koji imaju bolje dielektrične karakteristike mogu se zagrijavati specifično. Za razliku od konvencionalnog zagrijavanja, najviša temperatura koja se može postići može biti viša od temperature vrelišta reakcijske smjese. Brzina zagrijavanja je puno veća od brzine prilikom konvencionalnog zagrijavanja.¹³

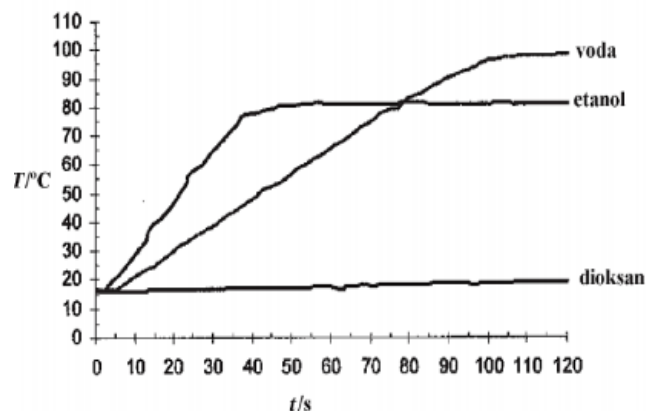
1.4.5.2 Otapala u mikrovalnoj sintezi

U mikrovalnoj organskoj sintezi veliku ulogu ima odabir otapala i njegova mogućnost apsorpiranja mikrovalne energije. Vrelište otapala nije bitan faktor zbog toga što se sva otapala zagrijavaju do temperature vrelišta u svega par sekundi a i učinak pregrijavanja prilikom mikrovalne sinteze rezultira višim vrelištima nego inače.

Otapala se dijele na:

1. Visoko apsorpirajuća otapala ($\tan \delta$ veći od 0,5) ; etilen-glikol, propan-2-ol, mravlja kiselina, butan-1-ol, metanol (MeOH).
2. Srednje apsorpirajuća otapala ($\tan \delta=0,1-0,5$) ; butan-2-ol, dikloretnan, voda, klorbenzen, octena kiselina.
3. Nisko apsorpirajuća otapala ($\tan \delta$ manji od 0,1) ; kloroform, aceton, toluen, heksan.

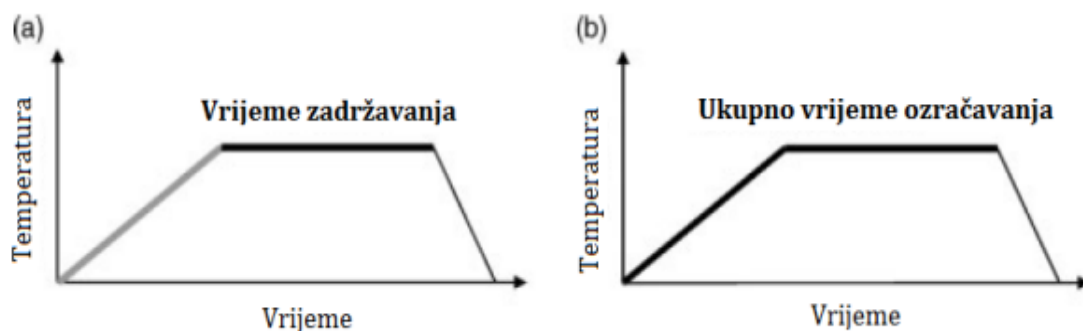
Što je tangens δ veći to je sposobnost apsorpiranja mikrovalova veća što znači da otapalo djelotvornije pretvara energiju mikrovalnog zračenja u toplinsku energiju. $\tan \delta$ ovisi o frekvenciji, a i o temperaturi. Na slici 10. je uspoređeno zagrijavanje etanola, vode i dioksana. Dioksan uopće ne apsorpira mikrovalno zračenje, dok se voda sporije zagrijava od etanola.¹²



Slika 10. Usporedba zagrijavanja otapala¹³

1.4.5.3 Optimizacija reakcijskih uvjeta mikrovalne sinteze

Nakon odabira otapala, optimiziraju se ostali reakcijski uvjeti poput temperature, vremena trajanja reakcije i snage mikrovalnog zračenja. Kao prva temperatura uzima se ona koja je za 30 do 40 stupnjeva niža od temperature vrelišta otapala koje se koristi. Ako neka kemijska reakcija ne završi za vrijeme od 60 min treba mijenjati neke od reakcijskih uvjeta. Najbrža reakcija apsorpcije mikrovalnog zračenja trajala je samo šest sekundi. Razlikuje se vrijeme zadržavanja i ukupno vrijeme ozračivanja. (Slika 11.) Vrijeme zadržavanja podrazumijeva vrijeme potrebno da se postigne željena temperatura a vrijeme ozračivanja se odnosi i na to, ali i na vrijeme potrebno da se kemijska reakcija završi.¹³



Slika 11. Usporedba vremena zadržavanja i ozračivanja¹³

Također važan parametar prilikom procesa mikrovalne sinteze je snaga. Ukoliko otapalo ima visoku apsorpcijsku moć onda je potrebno koristiti nižu snagu kako bi se postigla željena temperatura.

Prilikom optimizacije mikrovalne sinteze mogu se javiti određeni problemi. Ukoliko reakcija ne ide trebalo bi mijenjati neke od uvjeta. Može se povisiti temperatura ili produžiti vrijeme trajanja reakcije. Također se može pokušati s povećanjem koncentracije reakcijske smjese, promjenom molarnih omjera reaktanta i reagensa ili povećanjem inicijalne snage. Promjena otapala, katalizatora ili reagensa bi također mogla rezultirati pokretanjem reakcije. Ako dolazi do dekompozicije ili raspadanja produkta trebalo bi sniziti temperaturu reakcije, skratiti vrijeme trajanja reakcije ili zamijeniti reagens s onim koji je temperaturno stabilniji. Također se može smanjiti koncentracija ili smanjiti inicijalna snaga reaktora. U slučaju završetka reakcije trebalo bi smanjivati vrijeme trajanja reakcije sve dok je i dalje postignuta potpuna interkonverzija i isto iskorištenje produkata.¹³

1.5 Surfaktanti u mikrovalnoj sintezi

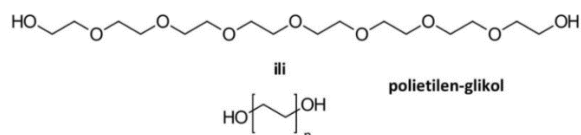
Da bi smanjile svoju površinsku energiju, čestice željezovih oksida teže aglomeraciji. Surfaktanti, stabilizatori ili površinski aktivne tvari dodaju se kako bi spriječili aglomeraciju. Prilikom sinteze, surfaktanti utječu na morfologiju čestica, stupanj agregacije, raspodjelu veličine čestica te na poliformne transformacije. Izbor surfaktanta vrlo je važan kako bi dobili čestice željenih svojstava i mogu se dodati tijekom, ali i nakon procesa sinteze. Razlikuju se sljedeći stabilizatori čestica željezovih oksida.¹⁴

- I. Organske tvari – Polimeri
- II. Anorganske tvari
- III. Plemeniti metali
- IV. Metalni oksidi – Sulfidi

Najviše se koriste organski materijali koji ne utječu na magnetska svojstva željezovih oksida. Zbog funkcionalnih skupina u svojoj strukturi poput karboksilne, aldehidne, hidroksidne mogu se vezati na biosupstance poput antitijela, DNA te proteina. Neki od njih su: alkil benzensulfonat, oktadeciltriklorsilan i natrijev dodecil sulfat.¹⁵

Polimeri su jedna od najvažnijih skupina organskih surfaktanata. Dijelev se na prirodne i sintetske. Sintetski se proizvode iz naftnog ulja i u njih spadaju: polietilen glikol (PEG), polivinil alkohol (PVA), poliakrilna kiselina (PAA), polietilenimin (PEI) i polimetil metakrilat (PMMA). Adsorbiraju se na površinu čestica u jednom ili dva sloja na način da ih potpuno prikrivaju i tako ih čine biokompatibilnima. U prirodne polimere ubrajamo: želatinu, celulozu, škrob, kitozan, dekstran i agar. ¹⁵

Polietilen glikol (PEG) (Slika 12.) pripada skupini neionskih surfaktanata jer nema neto naboj. Ima široku primjenu, od medicine do industrijske proizvodnje zbog topivosti u vodi. Također je poznat po imenima polietilen oksid (PEO), polioksietilen (POE) i polioksiran. Unatoč relativno inertnim kemijskim svojstvima, pokazuje izvanredan potencijal u poboljšanju topljivosti i biokompatibilnosti nanočestica.



Slika 12. Strukturna formula PEG-a ¹⁶

1.6 Metode karakterizacije željezovih oksida

Sintetički željezovi oksidi sastoje se od vrlo malih kristala veličine od 3 nanometara do nekoliko pikometara. Razne analitičke metode koriste se za karakterizaciju, a one najvažnije su difrakcija rendgenskog praha i elektronska mikroskopija.

Željezovi oksidi pojavljuju se u vrlo izraženim bojama poput ljubičaste, crvene, smeđe, narančaste, žute, zeleno-plave i crne boje. Vrstu minerala, kristalnu veličinu i oblik a isto tako i nečistoće unutar kristalnih struktura razlikujemo po boji. Čak se i vrlo male razlike u boji mogu uočiti golim okom pomoću grafikona boja (npr. Munsellova knjiga boja), što ukazuje na to da je boja vrlo bitan alat kod sinteze minerala. Ipak, nešto pouzdanije metode su FTIR (eng. Fourier-transform infrared spectroscopy) , XRD (eng. X-ray powder diffraction) i Mössbauerova spektroskopija. ^{2,3}

Boja je uzrokovana apsorpcijom svjetlosti u vidljivom rasponu elektromagnetskog spektra odnosno između 400 nm (crvena) i 700 nm (ljubičasta). Odgovarajuće fotonske energije su od 1,8 eV do 3,1 eV.²

1.6.1 Rendgenska difrakcija u prahu (XRD)

Mineral je definiran svojom strukturom, odnosno rasporedom atoma u prostoru. Stoga samo metode koje odražavaju strukturu minerala mogu dati nedvosmislenu identifikaciju određenog oksida. Općenito, difrakcijske metode služe za identifikaciju a rendgenska difrakcija uz to također za kontrolu čistoće proizvoda. Minimalna veličina kristala koji bi difraktirao rendgenske zrake je po redosljedju nekoliko jedinica stanica (2 – 3 nm). Osim fazne identifikacije, XRD pruža informacije o veličini kristala (a time i površini) i kristalnom savršenstvu, strukturnim parametrima (duljine ruba stanica) i stupanj zamjene željeza drugim kationima. Izomorfna zamjena može biti utvrđena kemijskom analizom pod uvjetom da se uzorak sastoji od samo jedne faze.²

1.6.2 Mikroskopija

Metoda mikroskopije koristi se za promatranje veličine kristala i morfologiju. Elektronski mikroskopi stvaraju sliku na temelju pada snopa elektrona na uzorak koji promatramo, za razliku od svjetlosnih mikroskopa koji za stvaranje slike koriste snop svjetlosti. Svjetlosna mikroskopija se ne koristi ukoliko su čestice uzorka premalene. U tom slučaju bolja opcija je elektronska mikroskopija koja omogućuje uvećanja bolje rezolucije te može prikazati rubove rešetki zbog toga što je duljina vala elektrona čak do 100 000 puta manja od duljine vala svjetlosti.¹⁷

Prvi transmisijski elektronski mikroskop konstruiran je 1931. godine, a za to je zaslužan dr. Ernst Ruska. S vremenom su mikroskopi napredovali toliko da se od uvećanja od 17 puta prvog mikroskopa došlo do uvećanja od čak milijun puta. Postoje 2 tipa elektronskog mikroskopa a to su transmisijski i pretražni. Skeniranje elektronske mikroskopije (SEM) daje trodimenzionalnu sliku pri umjerenom uvećanju, dok transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) daje dvodimenzionalnu sliku kristala u rasponu od nekoliko nm do 1 ili 2 pm. Od svih metoda TEM se rutinski koristi za ispitivanje željezovih oksida. Kap suspenzije uzorka u

dvostruko destiliranoj vodi (raspršena ultrazvučnim tretmanom ukoliko je potrebno) stavlja se na bakrenu mrežu koja je obložena ugljikom.^{2,17}

Skenirajući elektronski mikroskop koristi se češće u mjerenjima zbog vrlo dobre rezolucije, mogućnosti da uzorci različitih visina budu u fokusu te mogućnosti analiziranja sastava uzorka tj. mikroanaliza. Kod ovog mikroskopa nikada se ne formira stvarna slika, već ona virtualna pomoću signala iz uzorka. Pobuda signalu je energija koju snop elektrona predaje uzorku.¹⁷

1.6.3 Infracrvena spektroskopija

Kao posljedica interakcije krutih tvari s elektromagnetskim zračenjem u rasponu od 1 – 300 μm (valni broj od 10000-33 cm^{-1}) nastaju infracrveni spektri. Te interakcije uključuju vibracije ili rotacije molekula i povezane su s deformacijama istezanja atomskih veza i savijanjem međusobnih veza. Ukupna energija zbroj je rotacijske energije, vibracijske, translacijske i elektronske. Apsorbiranjem IR zračenja molekule počinju jače vibrirati i iz tog razloga se infracrvena spektroskopija zove i vibracijska spektroskopija.

Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom (FTIR) ima široki spektar i pruža bolji odziv buke i signala, a također i povećanu osjetljivost u odnosu na konvencionalnu IR spektroskopiju. FTIR također omogućuje brže prikupljanje podataka.

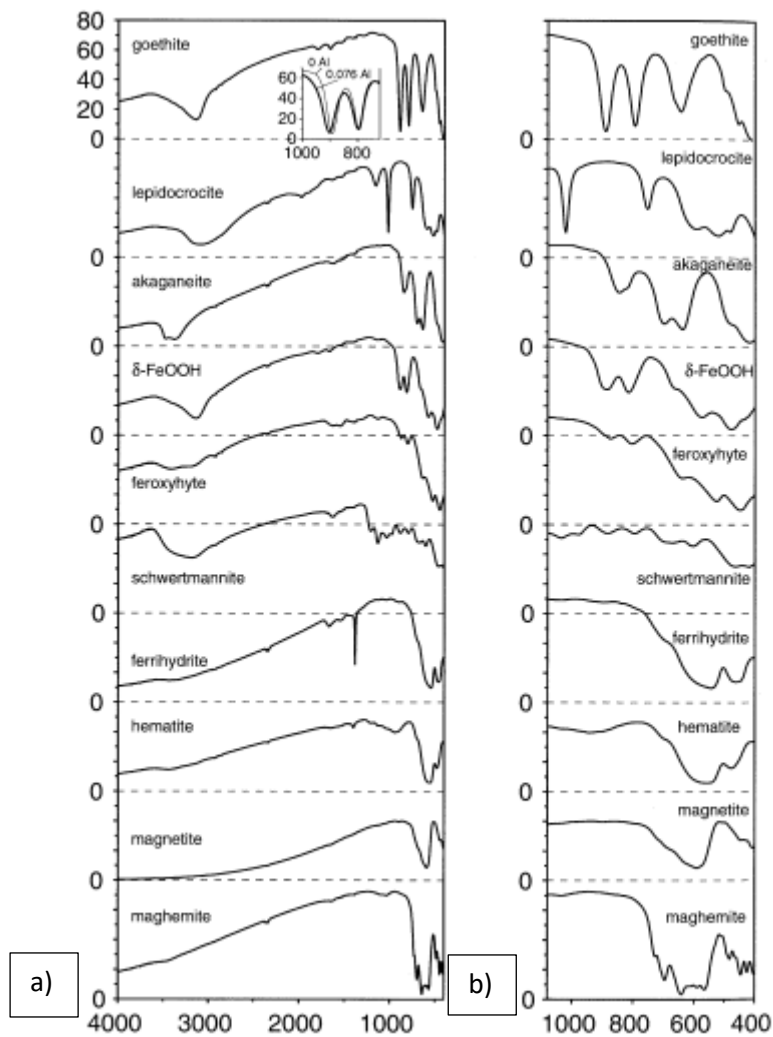
Spektroskopija refleksije je metoda koja može biti vanjska (DR FTIR), koja se koristi za uzorke s lošom propusnošću ili unutarnja (ATR FTIR), koja je pogodna za ispitivanje suspenzija oksida i korištena za proučavanje površine getita.

Pomoću FTIR spektroskopije željezovi oksidi se mogu vrlo brzo identificirati. Mogu se otkriti tragovi (1-2%) getita u uzorku hematita, kao i vrlo niske razine nečistoća poput karbonata u getitu. Kada se apsorpcijske vrpce širi radi se o smanjenju savršenstva kristala. Frekvencija apsorbiranog zračenja ovisi o rotacijskim razinama energije i konstantama sile međuatomskih veza. FTIR metoda pruža informacije o morfologiji kristala, stupnju kristalnosti i opsegu supstitucije metala budući da ta svojstva izazivaju pomake apsorpcijskih vrpca.²

Tipične IR vrpce različitih željezovih oksida prikazani su na slici 13. (400 - 4000 cm^{-1}). Valni brojevi od 1000-4000 cm^{-1} prikazani su na slici a, dok su na slici b prikazani u području od 400 - 1000 cm^{-1} .³

Istezanja pri $3400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ karakteristična su zbog površinskih OH skupina koje su vezane na čestice željezovih oksida. Kod getita su to IR vrpce pri $3140, 3484 \text{ i } 3660 \text{ cm}^{-1}$. Karakteristične vrpce getita su pri 893 cm^{-1} što predstavlja Fe-OH savijanje u ravnini (δ_{OH}), te pri 796 cm^{-1} Fe-OH savijanja izvan ravnine (γ_{OH}).³

U slučaju hematita, znanstvenici Rochester i Topham tvrde da su otkrili 11 najvažnijih IR vrpca a to su: rame pri $3720 \text{ cm}^{-1}, 3700 \text{ cm}^{-1}, 3635 \text{ cm}^{-1}, 3490 \text{ cm}^{-1}, 3435 \text{ cm}^{-1}$ i 3380 cm^{-1} . Sve vrpce su posljedica vibracije istezanja OH skupine. U vodenim sustavima intenzitet IR vrpce hematita pri 3400 cm^{-1} smanjuje se prilikom zagrijavanja na temperaturi od $200 \text{ do } 800 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁸



Slika 13. Tipične IR vrpce različitih Fe oksida³

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Aparatura i kemikalije

Korišteni reagensi i otapala:

- 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 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), p.a. Gram mol d.o.o, Hrvatska
- Kalijev bromid (KBr), p.s. Alfa Aesar GmbH & Co KG, Njemačka
- Polietilen-glikol (PEG), Alfa Aesar GmbH & Co KG, Njemačka

Korištena aparatura:

- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT 261 ($\pm 0,1$ 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-ICE, SAD
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity 185, SAD
- Falcon epruvete, laboratorijske čaše, stakleni štapići, mikropipete, kapaljke

Svi instrumentalni uređaji kao i oprema korištena pri izradi diplomskog rada prikazani su na slikama 14. – 19.



Slika 14. Mikrovalna peč



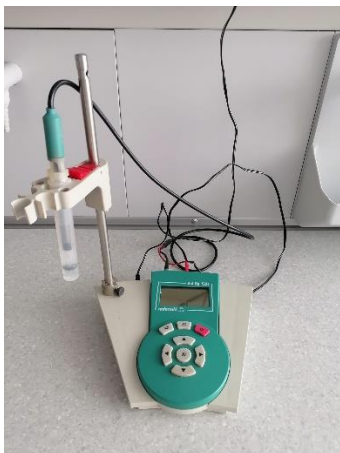
Slika 15. FTIR



Slika 16. Vakuum sušionik



Slika 17. Centrifuga



Slika 18. pH-metar



Slika 19. Analitička vaga

2.2 Postupak rada

2.2.1 Priprema otopine željezovog (III) klorida

Masa željezovog (III) klorida od 16,221 g otopi se u 100 ml ultračiste vode. S obzirom da se radi o egzotermnoj reakciji i dolazi do oslobađanja topline te dolazi do pojave dima, priprema otopine se odvija u digestoru. Pripremljena 1 M otopina FeCl_3 pospremi se u tamnu bocu.

Račun:

$$c(\text{FeCl}_3) = 1 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{FeCl}_3) = 100 \text{ ml}$$

$$M(\text{FeCl}_3) = 162,21 \text{ g/mol}$$

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m(\text{FeCl}_3) = c(\text{FeCl}_3) \cdot V(\text{FeCl}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3)$$

$$m(\text{FeCl}_3) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.1 \text{ L} \cdot 162,21 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = 16,221 \text{ g}$$

2.2.2 Priprava uzoraka

Otopine su pripravljene miješanjem odgovarajućih volumena vodene otopine FeCl_3 , ultračiste vode i natrijevog hidroksida sukladno podacima u Tablici 2. Za sintezu su korišteni autoklavi s teflonskim uloškom koji su grijani pri 150, 200, i 250°C u vremenu od 20 minuta pri snazi mikrovalnog zračenja od 850 W. Nakon što su autoklavi ohlađeni, nastali produkti su izolirani centrifugiranjem 7-10 minuta pri brzini od 7000 okretaja/minuti pomoću stolne centrifuge. (Beckman Avanti J-25, slika 17.). Uzorci su isprani 3 puta ultračistom vodom i jedanput etanolom kako bi se uklonili "neutralni" elektroliti iz otopine. Uzorci su sušeni pri temperaturi 60°C u vakuum sušioniku (slika 16.) te ostavljeni preko noći. Nakon sušenja su pospremljeni u eksikator kako bi se izbjeglo vlaženje uzoraka.

Praškasti uzorci miješani su sa spektroskopski čistim kalijevim bromidom te usitnjeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku. Nakon toga su sprešani u pastile pomoću preše pod tlakom od 400 MPa. Uzorci su zatim spremni za FTIR analizu. (slika 15.)

Tablica 2. Eksperimentalni uvjeti pripreve uzorka

Uzorak	1 M FeCl₃ /mL	H₂O /mL	8 M NaOH /mL	PEG* /g	T /°C	t /min	pH matičnice
Referentni uzorak 1	4	32	4		150	20	13,53
Uzorak 2	4	32	4	0,4	150	20	13,55
Referentni uzorak 3	4	32	4		200	20	13,51
Uzorak 4	4	32	4	0,4	200	20	13,52
Referentni uzorak 5	4	32	4		250	20	13,48
Uzorak 6	4	32	4	0,4	250	20	13,48
Uzorak 7	4	32	4	0,4	200	20	13,35
Uzorak 8	4	32	4	0,2	200	20	13,34
Uzorak 9	4	32	4	1	250	20	13,37
Uzorak 10	4	32	4	0,1	200	20	13,37
Uzorak 11	4	32	4	0,8	200	20	13,15

*PEG-polietilenglikol



Slika 20. Pripremljeni uzorci prije centrifuge

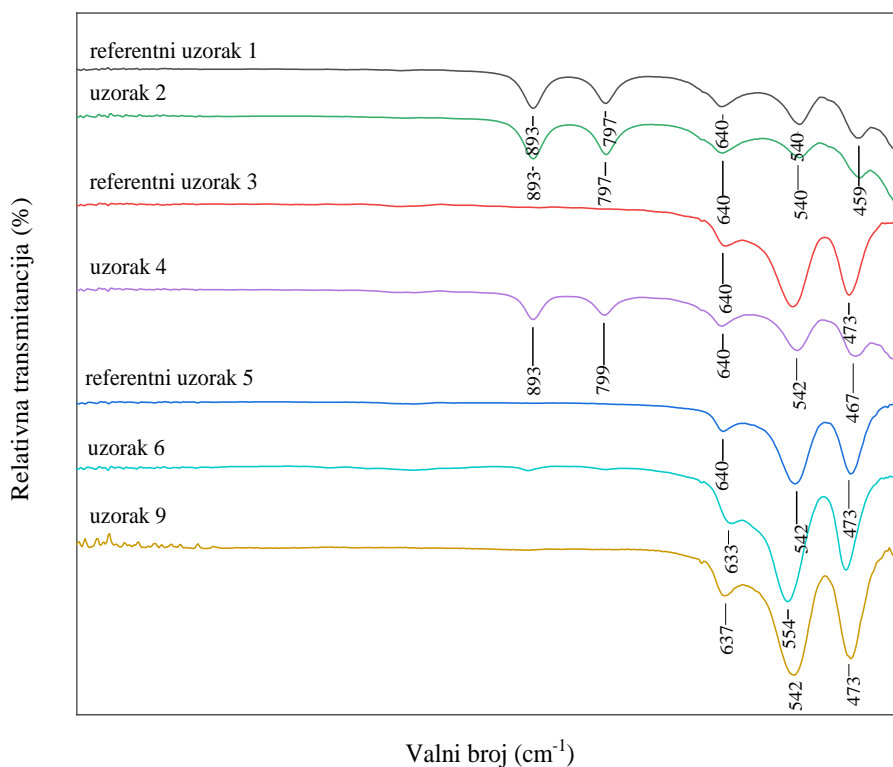


Slika 21. Uzorci spremljeni u eksikatoru

3. REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci dobiveni mikrovalnom metodom, analizirani su pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

Slika 22. prikazuje IR spektre referentnih uzoraka 1, 2 i 3, te uzoraka 2, 4, 6 i 9 koji su pripremljeni iz vodenih otopina željezovog(III) klorida u lužnatom mediju u jednakom vremenu od 20 minuta ali pri različitim temperaturnim uvjetima. Referentni uzorak 1 i uzorak 2 pripremljeni su pri temperaturi od 150 °C, gdje je referentni uzorak sintetiziran bez dodatka PEG-a, a uzorak 2 sintetiziran uz dodatak 1% PEG-a. Referentni uzorak 3 je sintetiziran na temperaturi od 200 °C, dok je uzorak 4 sintetiziran pri istim temperaturnim uvjetima uz dodatak 1% PEG-a. Prikazani su još i referentni uzorak 5 i uzorci 6 i 9 koji su sintetizirani pri 250 °C, od kojih je uzorak 6 sa dodatkom 1%, a uzorak 9 s 2.5% PEG-a.



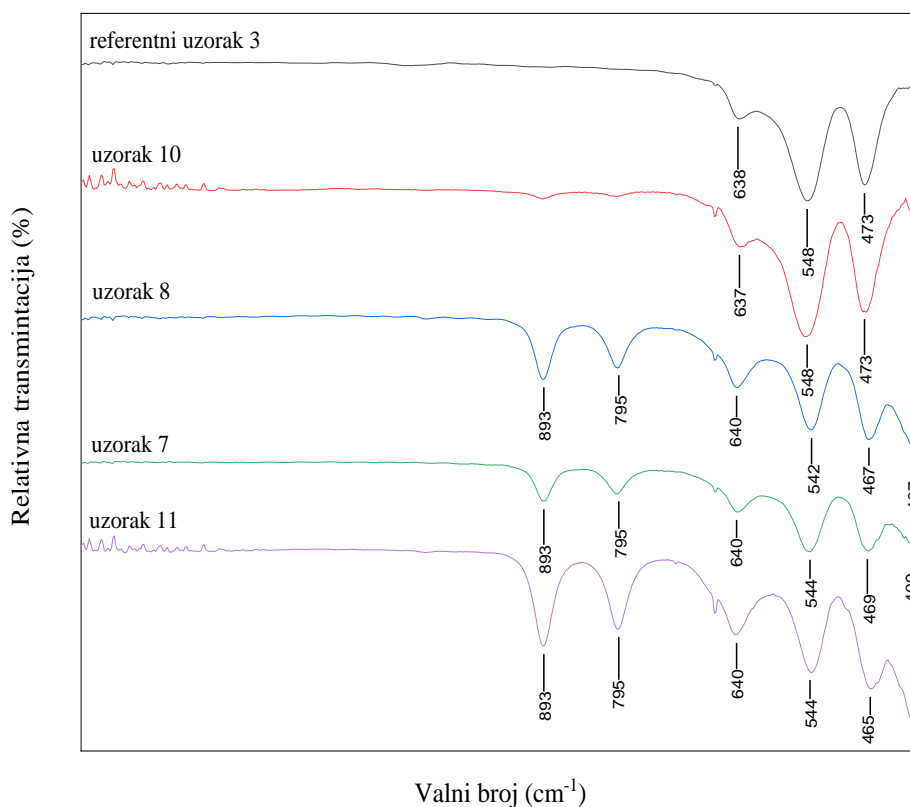
Slika 22. FTIR spektri uzoraka

Karakteristične IR vrpce hematita koje su posljedica vibracije Fe-O veze pojavljuju se pri 430 cm^{-1} i 530 cm^{-1} . Obzirom da na intenzitet i odmak IR vrpce utjecaj imaju veličina i oblik čestica, kod referentnog uzorka 1 i uzorka 2 pri 469 cm^{-1} , odnosno 466 cm^{-1} kod referentnog uzorka 2 i uzorka 4, te 472 cm^{-1} kod referentnog uzorka 3, uzoraka 6 i 9 može se pripisati istežanje Fe-O veze hematita. Također, vrijednosti od 636 cm^{-1} za uzorak 9, 632 cm^{-1} uzorka 6, 644 cm^{-1} uzorka 4 te 640 cm^{-1} referentnog uzorka 1 mogu se pripisati istežanju Fe-O veze hematita. IR spektri uzoraka bez dodatka surfaktanta na temperaturi od 200 °C i više pokazuju nastajanje hematita, također je uočljivo da na temperaturi od 250 °C bez obzira na dodanu količinu surfaktanta nastaje čisti hematit. Referentni uzorak 1 te uzorci 2 i 4 pokazuju dvije dodatne IR vrpce karakteristične IR vrpcoma getita, pri 893 cm^{-1} što predstavlja Fe-OH savijanje u ravnini (δ_{OH}), te pri 796 cm^{-1} Fe-OH savijanja izvan ravnine (γ_{OH}).¹⁹ Dakle ti uzorci su smjese getita i hematita. Daljnjom XRD analizom moguće je odrediti točan omjer smjese getita i hematita.

IR vrpce $\sim 540 \text{ cm}^{-1} - 547 \text{ cm}^{-1}$ kod svih uzoraka dokazuju prisutnost određene količine hematita u uzorcima i posljedica su Fe-O vibracija. Pomak ovih vrpca kod nekih uzoraka vjerojatno je zbog oblika čestica.²⁰

Na slici 22. možemo uočiti kako se pri različitim temperaturama pojavljuju različite vrpce. Pri nižim temperaturama imamo pojavu smjese getita i hematita, dok je povećanje temperature rezultiralo dobivanjem čistog hematita kao produkta.

Slika 23. prikazuje IR spektre referentnog uzorka 3, te uzoraka 7, 8, 10 i 11 koji su također pripremljeni od vodenih otopina željezovog(III) klorida u lužnatom mediju u jednakom vremenu od 20 minuta. Referentni uzorak 3 i uzorci 10 i 11 pripremljeni su pri temperaturi od 200 °C, gdje je referentni uzorak 3 sintetiziran bez dodatka PEG-a.. Uzorak 10 sintetiziran je s dodatkom 0,25% PEG-a, a uzorak 11 sa 2% PEG-a. Na slici su još prikazani uzorci 7 i 8 koji su sintetizirani su pri temperaturi pri 200 °C, uz različite dodatke PEG-a. Uzorak 7 sadrži 1% PEG-a, dok uzorak 8 sadrži 0,5% PEG-a.



Slika 23. FTIR spektri uzoraka

IR vrpce koje su karakteristične za hematit, kao posljedica vibracije Fe-O veze, pojavljuju se pri 430 cm^{-1} i 530 cm^{-1} . Kao što je već spomenuto, i ovdje imamo određeni odmak IR vrpce zbog veličine i oblika čestica. Kod referentnog uzorka 3 i uzorka 10 pri 472 cm^{-1} , uzorka 7 i 8 466 cm^{-1} , te 464 cm^{-1} kod uzorka 11 može se pripisati istezanju Fe-O veze hematita.

IR spektri s većom količinom dodanog surfaktanta pokazuju nastanak smjese getita i hematita. IR spektar kod uzorka 10 s dodatkom PEG-a u količini manjoj od 0,5 % ne pokazuje karakteristične IR vrpce getita, koje vidimo kod preostalih uzoraka. Radi se o IR vrpceama pri 893 cm^{-1} i 794 cm^{-1} .

Na slici 23. možemo uočiti da povećanjem količine PEG-a dolazi do nastanka smjese getita i hematita.

4. ZAKLJUČAK

Promjena temperaturnih uvjeta kao i dodatak surfaktanta ima utjecaj na sintezu hematita. Pri temperaturi od 150°C osim čestica hematita nastaju čestice getita, dok pri temperaturi od 200°C te 250°C kod referentnih uzoraka nastaju samo čestice hematita.

IR spektri uzoraka sa dodatkom različitih količina PEG-a pri temperaturi od 200°C razlikuju se od referentnog uzorka pripremljenog na istoj temperaturi. Promjene su uočljive pri dodatku PEG-a u količini od 0,5%, 1% te 2% gdje uz sintetizirani hematit nastaju i čestice getita, dok pri dodatku od 0,25 % PEG-a nastaju samo čestice hematita kao kod referentnog uzorka.

Mikrovalnom sintezom pri 250°C bez obzira na dodatak surfaktanta nastaju samo čestice hematita.

5. LITERATURA

1. R. Bhateria, R. Singh, A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal, 2019.
2. R. M. Cornell, U. Schwertmann, Iron Oxides in Laboratory: Preparation and Characterization, VCH, Weinheim, New York, 2000.
3. R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, VCH, Weinheim, New York, 2003.
4. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Getit> (20.07.2021.)
5. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Hematit> (20.07.2021.)
6. <https://geology.com/minerals/magnetite.shtml> (27.9.2021.)
7. <https://mineralexpo.hr/magnetit> (20.07.2021.)
8. <https://www.mineralatlas.eu/lexikon/index.php/MineralData?lang=en&mineral=Maghemite>
9. <https://hr.differencevs.com/6851844-difference-between-hexagonal-close-packing-and-cubic-close-packing> (25.07.2021.)
10. P. A. Mello, J. S. Barin, R. A. Guarnieri, Chapter 2 Microwave heating, Brazil
11. N. E. Leadbeater, Organic Synthesis Using Microwave Heating, University of Connecticut, Storrs, CT, USA, 2014.
12. I. Zrinski, M. Eckert-Maksić, Primjena mikrovalnog zračenja u organskoj sintezi, Kemija u industriji 54, 2005.
13. M. Hranjec, Sinteze potpomognute mikrovalovima-nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
14. W.Wu, Q. He, C. Jiang, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, China, 2008.
15. W. Wu, C. Jiang, V. Roy, Designed Synthesis and Surface Engineering Strategies of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Application, Nanoscale, China, 2016.
16. <https://imunizacija.hr/sto-je-to-polietilen-glikol-peg/> (26.07.2021.)
17. G. Mršić, S. Žugaj, Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa, 2007.
18. C. H. Rochester, S. A. Topham, Infrared study of surface hydroxyl groups on hematite., 1979.
19. J. G. Parsons i suradnici, Microwave-assisted synthesis of iron (III) oxyhydroxides/oxides characterized using transmission electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy, 2008.
20. I. Mitar i suradnici, Rapid Microwave Method for Synthesis of Iron Oxide Particles under Specific Conditions. 2021.