

Mikrovalna sinteza čestica aluminijevog oksida uz različite eksperimentalne uvjete

Štavlić, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:272560>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

MIKROVALNA SINTEZA ČESTICA ALUMINIJEVOG OKSIDA UZ
RAZLIČITE EKSPERIMENTALNE UVJETE

DIPLOMSKI RAD

NIKOLA ŠTAVLIĆ

Matični broj: 116

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE
ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA

MIKROVALNA SINTEZA ČESTICA ALUMINIJEVOG OKSIDA UZ
RAZLIČITE EKSPERIMENTALNE UVJETE

DIPLOMSKI RAD

NIKOLA ŠTAVLIĆ

Matični broj: 116

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY
ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

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

DIPLOMA THESIS

NIKOLA ŠTAVLIĆ

Parent number: 116

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski sveučilišni studij Kemija, smjer: Organska kemija i Biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

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

MIKROVALNA SINTEZA ČESTICA ALUMINIJEVA OKSIDA UZ RAZLIČITE EKSPERIMENTALNE UVJETE

Nikola Štavlić, 116

Sažetak: Aluminijev oksid (Al_2O_3) ima široku primjenu u anorganskoj industriji zbog svojim izrazito povoljnih kemijskih i termičkih svojstava. Najpoznatija uporaba Al_2O_3 je u procesu proizvodnje keramike (čisti Al_2O_3 ili smjesa Al_2O_3 i ZrC , ZnO_2 , SiC i dr.). Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava Al_2O_3 se upotrebljava i kao abraziv te u staklenoj industriji kao vatrostalni materijal. Cilj ovog diplomskog rada je ispitati eksperimentalne uvjete sinteze (temperatura, utjecaj surfaktanta, vrijeme) čestica Al_2O_3 . U radu su primijenjene temperature sinteze u rasponu od 130°C do 250°C (130°C , 200°C i 250°C) za različito vrijeme sinteze od 20, 30 i 40 min i uz prisutnost miješanja ili bez miješanja tijekom mikrovalne sinteze. Od surfaktanata koji su korišteni, ispitan je utjecaj cetiltrimetilamonijeva bromida (CTAB) u količinama od 0,4 g i 1,0 g, polietilen glikola (PEG) u količinama 2 g, 1 g i 0,4 g, natrijva dodecil-sulfata (SDS) u količini od 1 g te N-gvanilurea sulfat u količini od 1 g. Svi uzorci snimljeni su IR-spektrometrom (FTIR). Odabrane uzorke, koji su pokazivali najbolje FTIR rezultate, žareni su pri temperaturama 400°C , 800°C i 1100°C . Duljina žarenja iznosila je 2 h odnosno 4 h.

Ključne riječi: mikrovalna sinteza, aluminijev oksid, FTIR

Rad sadrži: 51 stranicu, 17 slika, 6 tablica, 0 priloga i 35 referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić - član-mentor

Datum obrane: 9. listopada 2020

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemistry, course: Organic chemistry and Biochemistry

Scientific area: Natural sciences
Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology 28th session held on September 25th 2019.

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

MICROWAVE SYNTHESIS OF ALUMINUM OXIDE PARTICLES WITH DIFFERENT EXPERIMENTAL CONDITIONS

Nikola Štavlić, 116

Abstract: Due to its extremely favourable chemical and thermal properties, aluminum oxide has wide application in the inorganic industry. The most well-known use of Al_2O_3 is in the process of ceramics production (as a pure Al_2O_3 or as a mixture of Al_2O_3 and ZrC , ZnO_2 , SiC etc.). Due to its good mechanical properties it is also used as an abrasive, but also in the glass industry as a refractory material. The goal of this master thesis is to examine the experimental conditions (synthesis temperature, annealing temperature, surfactant effect, synthesis time, mixing effect etc.) that would be most optimal for obtaining Al_2O_3 particles. The thesis uses synthesis temperatures ranging from 130°C to 250°C (130°C , 200°C and 250°C) for different synthesis times (20 min, 30 min, 40 min) and the presence or the absence of mixing during microwave synthesis. Of the surfactants that were used, the influence of cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) in quantities of 0,4 g and 1,0 g, polyethylene glycol in quantities of 2,0 g, 1,0 g and 0,4 g, sodium dodecyl sulfate in quantities of 1,0 g and N-guanylurea sulfate in quantities of 1,0g was examined. All sample were analyzed by FTIR. Selected samples, which had showed the best FTIR results, were subjected to the annealing process at respective temperatures of 400°C , 800°C and 1100°C . The annealing length was 2 h at 400°C and 4 h for annealing at 800°C and 1100°C , respectively.

Keywords: microwave synthesis, aluminum oxide, FTIR

Thesis contains: 51 pages, 17 figures, 6 tables, 0 supplements, 35 references

Original: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person
2. Vesna Sokol – PhD, associate professor
3. Ante Prkić – PhD, associate professor – supervisor

Defence date: October 9th, 2020

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, u razdoblju od veljače do kolovoza 2020. godine.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću što mi je omogućio izradu diplomskog rada pod njegovim mentorstvom, kao i doc. dr. sc. Ivani Mitar i Andrei Paut, mag. chem., na pomoći pri izradi eksperimentalnog rada, savjetima i strpljivošću.

Nikola Štavlić

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

- 1) odrediti optimalne eksperimentalne uvjete sinteze (temperatura sinteze, vrijeme sinteze, utjecaj surfaktanata) za dobivanje čestica aluminijevog oksida (Al_2O_3).
- 2) potvrditi prisutnost čestica aluminijevog oksida infracrvenom spektrofotometrijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).

SAŽETAK:

Aluminijev oksid (Al_2O_3) ima široku primjenu u anorganskoj industriji zbog svojim izrazito povoljnih kemijskih i termičkih svojstava. Najpoznatija uporaba Al_2O_3 je u procesu proizvodnje keramike (čisti Al_2O_3 ili smjesa Al_2O_3 i ZrC , ZnO_2 , SiC i dr.). Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava Al_2O_3 se upotrebljava i kao abraziv te u staklenoj industriji kao vatrostalni materijal. Cilj ovog diplomskog rada je ispitati eksperimentalne uvjete sinteze (temperatura, utjecaj surfaktanta, vrijeme) čestica Al_2O_3 . U radu su primijenjene temperature sinteze u rasponu od 130°C do 250°C (130°C , 200°C i 250°C) za različito vrijeme sinteze od 20, 30 i 40 min i uz prisutnost miješanja ili bez miješanja tijekom mikrovalne sinteze. Od surfaktanata koji su korišteni, ispitan je utjecaj cetiltrimetilamonijeva bromida (CTAB) u količinama od 0,4 g i 1,0 g, polietilen glikola (PEG) u količinama 2 g, 1 g i 0,4 g, natrijva dodecil-sulfata (SDS) u količini od 1 g te N-gvanilurea sulfat u količini od 1 g. Svi uzorci snimljeni su IR-spektrometrom (FTIR). Odabrane uzorke, koji su pokazivali najbolje FTIR rezultate, žareni su pri temperaturama 400°C , 800°C i 1100°C . Duljina žarenja iznosila je 2 h odnosno 4 h.

Ključne riječi: *mikrovalna sinteza, aluminijev oksid, FTIR*

SUMMARY:

Due to its extremely favourable chemical and thermal properties, aluminium oxide has wide application in the inorganic industry. The most well-known use of Al_2O_3 is in the process of ceramics production (as a pure Al_2O_3 or as a mixture of Al_2O_3 and ZrC , ZnO_2 , SiC etc.). Due to its good mechanical properties it is also used as an abrasive, but also in the glass industry as a refractory material. The goal of this master thesis is to examine the experimental conditions (synthesis temperature, annealing temperature, surfactant effect, synthesis time, mixing effect etc.) that would be most optimal for obtaining Al_2O_3 particles. The thesis uses synthesis temperatures ranging from 130°C to 250°C (130°C , 200°C and 250°C) for different synthesis times (20 min, 30 min, 40 min) and the presence or the absence of mixing during microwave synthesis. Of the surfactants that were used, the influence of cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) in quantities of 0,4 g and 1,0 g, polyethylene glycol in quantities of 2,0 g, 1,0 g and 0,4 g, sodium dodecyl sulfate in quantities of 1,0 g and N-guanylurea sulfate in quantities of 1,0g was examined. All sample were analyzed by FTIR. Selected samples, which had showed the best FTIR results, were subjected to the annealing process at respective temperatures of 400°C , 800°C and 1100°C . The annealing lenght was 2 h at 400°C and 4 h for annealing at 800°C and 1100°C , respectively.

Keywords: *microwave synthesis, aluminium oxide, FTIR*

Sadržaj

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Temelji mikrovalne sinteze..... | 3 |
| 1.1.1. Uvod | 3 |
| 1.1.2. Elektromagnetsko zračenje..... | 3 |
| 1.1.3. Ukupna energija molekule | 5 |
| 1.1.4. Mikrovalno zagrijavanje..... | 6 |
| 1.1.5. Dielektrična svojstva | 9 |
| 1.1.6. Mikrovalni efekti..... | 11 |
| 1.1.7. Specifični mikrovalni efekti..... | 11 |
| 1.1.8. Netermalni efekti..... | 12 |
| 1.2. Aluminijev oksid..... | 13 |
| 1.2.1. Kristalne strukture aluminijeva oksida..... | 13 |
| 1.2.2. Konvencionalna metoda sinteze Al_2O_3 i $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 14 |
| 1.2.3. Primjena Al_2O_3 i $\text{Al}(\text{OH})_3$ | 15 |
| 1.3. Infracrvena spektroskopija..... | 16 |
| 1.3.1. FTIR spektar modificiranih faza aluminijeva oksida..... | 19 |
| 1.4. Aluminijev hidroksid..... | 20 |
| 1.4.1. FTIR spektar aluminijeva hidroksida | 21 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 23 |
| 2.1. Oprema i reagensi | 24 |
| 2.2. Postupak rada..... | 25 |
| 2.3. Rezultati | 27 |
| 2.3.1. Tablični prikaz eksperimentalnih rezultata..... | 27 |
| 2.3.2. Grafički prikaz eksperimentalnog rada | 28 |
| 3. RASPRAVA | 29 |
| 4. ZAKLJUČAK | 29 |
| 5. LITERATURA..... | 29 |

UVOD

Mikrovalna sinteza je metoda kemijske sinteze potpomognuta mikrovalnim zračenjem¹. Nagli porast uporabe ovakvog tipa sinteze javio se prije tri desetljeća kada su provedeni mnogi eksperimenti, ponajviše iz organske kemije, koji su uključivali primjenu mikrovalnog zračenja i njen utjecaj na određene parametre eksperimenta. Prvi znanstveni rad o utjecaju mikrovalnog zračenja u organskoj sintezi objavljen je 1986. godine¹. U počecima se mikrovalna sinteza odvijala pomoću kuhinjskih mikrovalni peći no zbog nemogućnosti kontrole tlaka i temperature te sigurnosti rada, zamijenjene su profesionalnim mikrovalnim reaktorima¹. Osim u organskoj kemiji, metoda mikrovalne sinteze koristi se i u biokemiji, medicinskoj kemiji, farmaceutskoj industriji, industriji sinteze polimera i nanomaterijala, a zadnjih godina sve više se koristi i u anorganskim sintezama različitih materijala.

Prednost mikrovalne sinteze nad konvencionalnom sintezom ponajviše se očituje u vremenu sinteze. Primjerice, za neke Diels-Alderove reakcije vrijeme sinteze iznosi 6 sati, a djelovanjem mikrovalova, vrijeme sinteze skraćuje se na samo 6 minuta. Mikrovalna sinteza ima brojne prednosti, primjerice bolje iskorištenje reakcija, manji broj nusprodukata te homogenost krajnjeg produkta reakcije¹.

1. OPĆI DIO

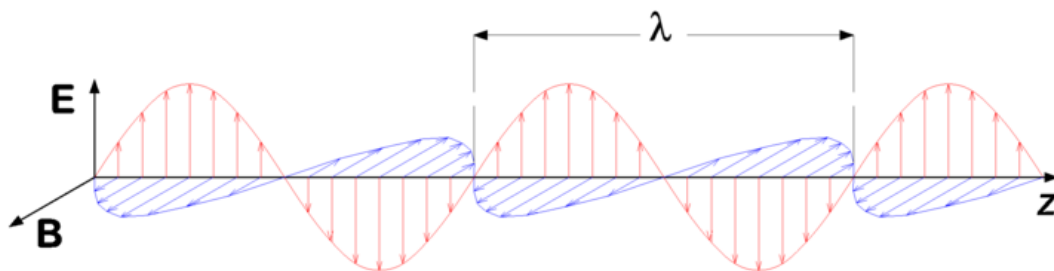
1.1. Temelji mikrovalne sinteze

1.1.1. Uvod

Povijest uporabe mikrovalova je opširna. Zanimljivost u vezi s mikrovalovima je činjenica koju je otkrio američki znanstvenik i inovator Percy Spencer (1894.-1970.). Percy Spencer je tijekom rada na magnetronu iz radara, koji je emitirao mikrovalno zračenje, uočio da mu se čokolada koju je držao u džepu počela topiti. Shvativši da mikrovalno zračenje ima djelovanje na hranu, Spencer je 1946. predložio i patentirao nacrt prve mikrovalne pećnice¹.

1.1.2. Elektromagnetsko zračenje

Elektromagnetsko zračenje je kombinacija oscilirajućeg električnog i magnetskog polja koji zajedno putuju kroz prostor brzinom svjetlosti (u vakuumu). Električno polje inducira magnetsko polje, a promjene magnetskog toka, uzrokuje nastajanje električnog polja² (*Slika 1*). Mikrovalno zračenje je područje elektromagnetskog zračenja čija valna duljina odgovara od 1 mm do 1 m.³ Širenje elektromagnetskog zračenja kroz prostor objašnjava se valnom teorijom, dok se interakcija elektromagnetskog zračenja s materijom objašnjava kvantnom teorijom.



Slika 1: Elektromagnetski val⁴

a) Valna teorija

Zračenjem kroz prostor, val ima svoju: amplitudu (duljina električnog ili magnetskog vektora u maksimumu ili minimumu vala), valnu duljinu λ (udaljenost između dva valna maksimuma ili minimuma), frekvenciju ν (broj valnih maksimuma u jedinici vremena) te brzinu gibanja (umnožak frekvencije i valne duljine)²

$$c = \nu \cdot \lambda \rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow \nu = \frac{const.}{\lambda} \quad [1]$$

Matematički odnos između frekvencije i valne duljine, prikazan jednačbom [1], izražava obrnuto proporcionalan odnos tih dviju veličina.

b) Kvantna teorija

Prema kvantnoj teoriji, elektromagnetsko zračenje je snop fotona (čestica koja ima energiju proporcionalnu $h \cdot \nu$, pri čemu je h – Planckova konstanta ($6,62608 \times 10^{-34}$ Js; “kvant energije”)².

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad [2]$$

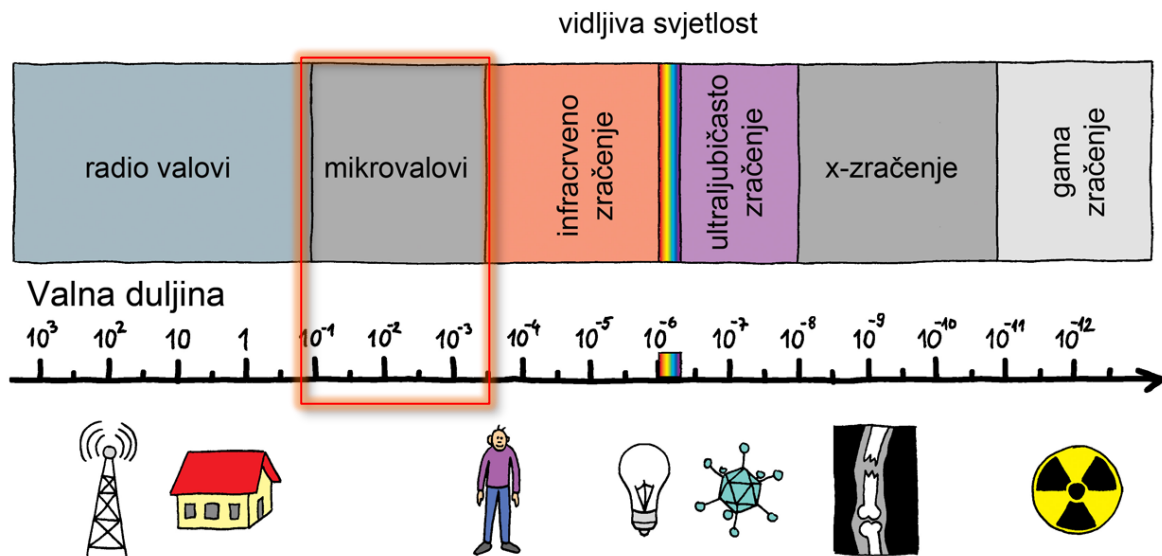
Jednačbom [2] prikazan je proporcionalan odnos između fizikalnih veličina energije zračenja i frekvencije. Budući da je odnos između frekvencije i valne duljine obrnuto proporcionalan, energija zračenja je obrnuto proporcionalna valnoj duljini – što veća valna duljina to je manja energija zračenja i obrnuto.

Elektromagnetsko zračenje kao kvant energije, u interakciji s materijom može predati energiju zračenja. Tada dolazi do apsorpcije energije². Suprotno apsorpciji, materija može potpuno reflektirati elektromagnetsko zračenje ili uzrokovati pojavu transparencije – elektromagnetski val prolazi kroz materiju ne uzrokujući nikakve fizikalne ili kemijske promjene materije.

U elektromagnetsko zračenje, osim mikrovalova, ubrajaju se i radiovalovi, infracrveno zračenje, vidljiva svjetlost, ultraljubičasto zračenje, rendgenske te gama zrake. Svi dijelovi elektromagnetskog zračenja mogu se podijeliti na ionizirajuće zračenje i neionizirajuće s obzirom na mogućnost izbijanja elektrona iz atoma. Ionizirajuće zračenje jest, zračenje koje može izbiti elektron iz atoma, a to su rendgenske i gama zrake dok u neionizirajuće se ubrajaju ultraljubičasto zračenje, vidljivi svjetlost, infracrveno zračenje, radiovalovi i mikrovalovi⁵.

Područje mikrovalnog zračenja (ili mikrovalovi) nalazi se u djelu spektra elektromagnetskog zračenja između infracrvenog zračenje i radiovalova (*Slika 2.*). Dakle, mikrovalovi su valovi s

višim valnim duljinama i manje energije od infracrvenog zračenja, ali manje valne duljine i veće energije od radiovalova.



Slika 2: Spektar elektromagnetskog zračenja⁶

1.1.3. Ukupna energija molekule

Jednadžbom [3] prikazana je matematička formula³ koji prikazuje ukupnu energiju molekule, E .

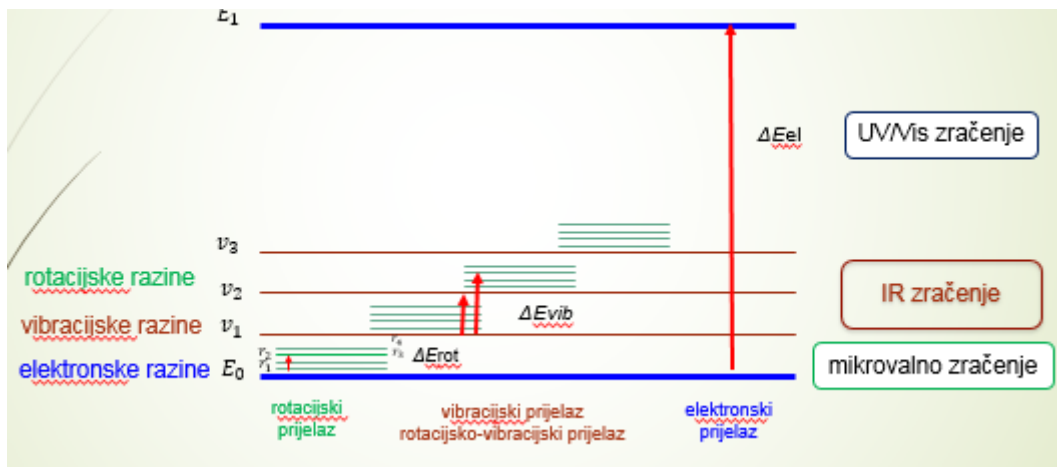
$$E = E_{elektronska} + E_{vibracijska} + E_{rotacijska} + E_{translacijska} \quad [3]$$

$E_{elektronska}$ – predstavlja energiju koja je potrebna za pobudu/skok elektrona s osnovnog stanja u prvo pobuđeno stanje. Obično za ovaj skok potrebno je najviše energije, stoga veliki dio ukupne energije otpada na $E_{elektronska}$ (UV/Vis elektromagnetsko zračenje može uzrokovati ovakav skok elektrona).

$E_{vibracijska}$ – predstavlja energiju koja uzrokuje vibraciju veza u molekuli (pr: savijanje veze, koje može biti simetrično ili asimetrično i istežanje veze). Dio elektromagnetskog zračenja koji može uzrokovati ovakve pobude je infracrveno zračenje.

$E_{rotacijska}$ – dio energije koji je odgovoran za razne rotacijske pokrete molekule. Mikrovalno zračenje može izazvati rotacije molekula.

$E_{translacijska}$ – energija koja je potrebna za gibanje molekule. Ova energija je gotovo zanemariva u odnosu na ostale energije.



Slika 3: Energetski dijagram molekule²

Sami mikrovalovi nemaju dovoljno energije da pokidaju veze među molekulama. Sva energija koji mikrovalovi nose troši se za rotaciju molekule tj. kinetiku molekule (Slika 3). Mikrovalovi mogu svoju energiju, u obliku fotona, predati molekuli koja je može iskoristiti jedino za rotaciju oko osi ili za neki drugi kinetički pomak.

Fotoni mikrovalnog zračenja imaju energiju od $6,6 \cdot 10^{-25}$ J do $6,6 \cdot 10^{-23}$ J što odgovara 0,004 meV do 0,4 meV; budući da je $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J. Za pucanje H-OH veze potrebna je energija od 5,2 eV dok za pucanje H-CH₃ veze 4,5 eV. Ni u jednom od prethodno navedena dva slučaja, mikrovalovi nemaju dovoljno energije da uzrokuju pucanje veze⁷.

1.1.4. Mikrovalno zagrijavanje

Svaka materija tj. svaka tvar sastoji se od različitih „gradivnih jedinica“ – atoma, molekula, iona i u ovisnosti o tome, različito može ući u interakciju s određenom vrstom elektromagnetskih valova (u ovom slučaju mikrovalovima)⁷.

Tri su načina interakcije valova i materija (Tablica 1):

- Transparencija – elektromagnetski val prolazi kroz materiju ne uzrokujući nikakve fizikalne ili kemijske promjene materije.
- Refleksija – elektromagnetski val se reflektira od površinu materije.

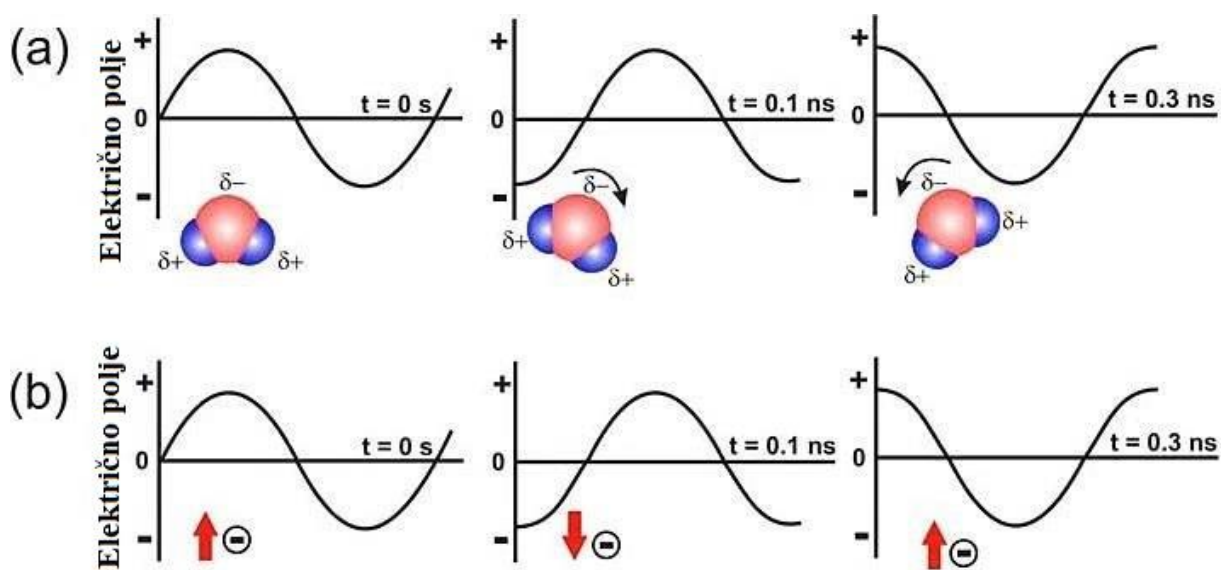
- c) Apsorpcija – elektromagnetski val ulazi u interakciju s materijom te kao posljedica toga dolazi do povećanja temperature sustava⁷.

Tablica 1: Vrsta materijala u odnos na interakciju s mikrovalovima i primjeri⁷.

| Vrsta materijala | Interakcija s mikrovalovima | Primjer |
|------------------|--|--------------------------------|
| Reflektivni | refleksija; bez zagrijavanja | metali |
| Transparentni | bez interakcije; bez zagrijavanja | PTFE, kvarc |
| Apsorpcijski | apsorpcija; dolazi do oslobodjenja energije u obliku topline | voda i ostale polarne molekule |

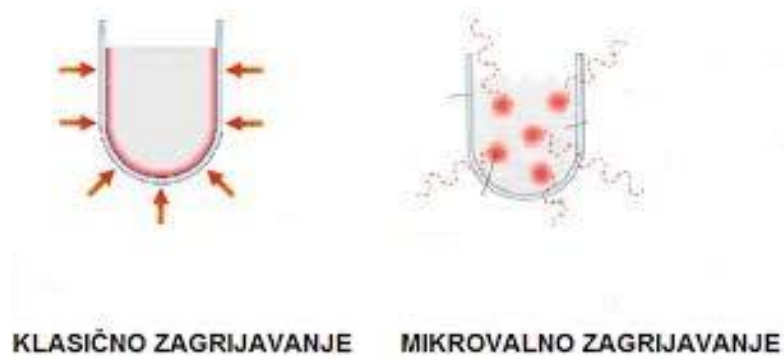
. Prisutnost iona i molekula uzrokuju dvije pojave:

- Indukcijska vodljivost (kondukcijski mehanizam) – proces (Slika 4.b) u kojem se ioni orijentiraju u ovisnosti o prolasku mikrovalova kroz otopinu, što uzrokuje mikrotrenje među česticama što vodi prema oslobađanju energije u obliku topline⁷.
- Dipolarna polarizacije – proces (Slika 4.a) sličan kao i indukcijska vodljivost samo što u ovom slučaju mikrovalovi djeluju na polarne molekule. Električna komponenta mikrovalnog zračenja potiče rotaciju molekula, no njihovo kretanje nije dovoljno brzo te ne slijede dovoljno dobro izmjene električnog polja. Dolazi do slučajnog gibanja molekula što uzrokuje pretvorbu elektromagnetskog zračenja u toplinsku energiju⁷.



Slika 4: (a) Dipolarna polarizacija i (b) Indukcijska vodljivost (kondukcijski mehanizam)⁷

Kod konvencionalnog načina zagrijavanja otopine najprije se zagrijava posuda te se toplina kondukcijskim putem prenosi na otopinu (*Slika 5*). Kondukcijski mehanizam prijenosa topline je izrazito spor (temperatura posude mnogo viša nego same otopine). Kada se cijela otopina zagrijava mikrovalnim zračenjem, prijenos topline se odvija bez kondukcije, što znači puno brži rast temperature (stvaranje lokaliziranih mjesta pregrijavanja) a time i bržu sintezu.



Slika 5: Usporedba klasičnog i mikrovalnog zagrijavanja¹

Ono što je još karakteristično za mikrovalno zagrijavanje, u odnosu na klasično, je to da se mikrovalnim zagrijavanjem postiže idealni temperaturni profil (temperaturno kontroliran proces, vrlo precizno se može kontrolirati i energija i njena raspodjela te aktivno i kontrolirano hlađenje reakcijske smjese)¹.

1.1.5. Dielektrična svojstva

Utjecaj mikrovalova, na povećanje temperature materijala ili otopine, u vezi je s dielektričnim svojstvom materijala ili otopine. Sposobnost materijala da pretvori energiju koju nose elektromagnetski valovi u toplinu pri određenoj frekvenciji i temperaturi određuje konstanta $\tan\delta$ (eng: loss factor ili loss tangent).

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad [4]$$

gdje je: ε'' - pokazatelj učinkovitosti s kojom elektromagnetsko zračenje se pretvara u toplinu (eng. dielectric loss) a ε' - dielektrična konstanta koja opisuje sposobnost molekula da budu polarizirane pod djelovanjem električnog polja³.

Jednadžba [4] pokazuje da je faktor $\tan\delta$ obrnuto proporcionalan s dielektričnom konstantom otapala.

Za apsorpcijske materijale konstanta $\tan\delta$ trebala bi biti što veća, odnosno dielektrična konstanta materijala trebala biti manja. Primjerice: voda, s dielektričnom konstantom pri sobnoj temperaturi 80,4, sporije će se zagrijavati (pod djelovanjem mikrovalova) nego etanol, koji ima dielektričnu konstantu pri sobnoj temperaturi 24,3 [$\tan\delta$ (voda) = 0,123 dok je $\tan\delta$ (etanol) = 0,941]³.

Različite vrijednosti faktora $\tan\delta$ dane su u *Tablica 3*.

Tablica 2: Odnos otapala i $\tan\delta$ ³

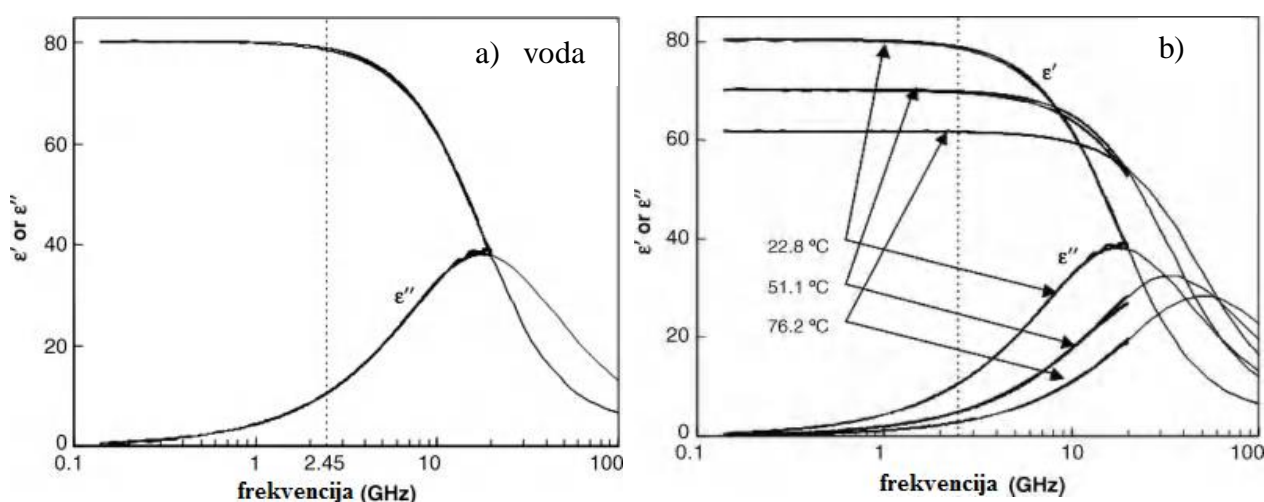
| Otapalo | Tanδ |
|-------------------|-------|
| Etilen-glikol | 1,350 |
| Dimetil-sulfoksid | 0,825 |
| Metanol | 0,659 |
| 1,2-diklorbenzen | 0,280 |
| Octena kiselina | 0,174 |
| 1,2-dikloretan | 0,127 |
| Voda | 0,123 |
| Aceton | 0,054 |
| Toulen | 0,040 |
| Heksan | 0,020 |

Tablica 3: Odnos otapala i $\tan\delta$ ³

Podjela otapala s obzirom na moć apsorpcije elektromagnetskog zračenja¹:

- Visoko apsorbirajuća otapala ($\tan\delta > 0,5$) – etilen-glikol, dimetil-sulfoksid, metanol itd.
- Srednje apsorbirajuća otapala ($0,1 < \tan\delta < 0,5$) – 1,2-diklorbenzen, octena kiselina, 1,2-dikloretan, voda itd.
- Nisko apsorbirajuća otapala ($\tan\delta < 0,1$) – aceton, toluen, heksan itd.

Grafički prikaz ovisnosti ϵ' i ϵ'' , za destiliranu vodu, pri različitim vrijednostima frekvencije i temperaturi od 25°C prikazan je na *Slici 6*.



Slika 6: Ovisnost dielektrične konstante o frekvenciji¹

Iz Slike 6. vidi se da ϵ'' ima najveću vrijednost kada vrijednost dielektrične konstante ϵ' drastično počinje opadati. Zagrijavanje, mjereno ϵ'' , doseže svoj maksimum pri 18 GHz. Međutim, većina mikrovalnih pećnica i kemijskih reaktora koji koriste mikrovalno zračenje za zagrijavanje materijala, radi pri frekvenciji od 2,45 GHz. Razlog što doseže svoj maksimum pri 18 GHz jest u penetraciji mikrovalnog zračenja u materijal. Kod većine organskih molekula i vode (*Slika 6. pod a*) dubina penetracije mikrovalnog zračenja obrnuto je proporcionalna $\tan\delta$ a samim time i sa ϵ'' . Dakle, što veći $\tan\delta$ i ϵ'' to će dubina penetracije biti manja^{1,8}. Najbolji primjer je voda. Iako ima vrlo veliku dielektrična svojstva dubina penetracije mikrovalnog zračenja je svega 1,4 cm, dok je primjerice vrijednost dubine penetracije za staklo, koji ima vrlo slaba dielektrična svojstva, 35 cm., (*Tablica 3*).

Tablica 4: Ovisnost materijala o duljini penetracije¹

| Materijal | Temperatura/°C | Duljina penetracije/cm |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Voda | 25 | 1,4 |
| Voda | 95 | 5,7 |
| Led | -12 | 1100 |
| Polivinil-klorid (PVC) | 20 | 210 |
| staklo | 25 | 35 |
| teflon | 25 | 9200 |
| Kvarcno staklo | 25 | 16000 |

1.1.6. Mikrovalni efekti

Svaki način zagrijavanja, bio on klasičan ili pod utjecajem mikrovalova, ima utjecaj na brzinu kemijskih reakcija. Već su spomenute neke od prednosti mikrovalnog zagrijavanja (precizna kontrola i raspodjela energije, predvidljiv i lako kontroliran temperaturni profil, aktivno hlađenje itd.). Sve ove prednosti, ali i mnoge druge, mogu se podijeliti u dvije kategorije, a to su: specifični mikrovalni efekti i netermalni mikrovalni efekti.

1.1.7. Specifični mikrovalni efekti

Pod pojmom specifični mikrovalni efekti podrazumijevaju se makroskopske toplinske promjene (događaje) koje se razlikuju od ostalih toplinskih promjena zbog utjecaja mikrovalnog zračenja. Specifični mikrovalni efekti su često teško izvedivi bez djelovanja mikrovalnog zračenja⁹.

Primjeri specifičnog mikrovalnog zagrijavanja su:

1. Spojevi koje bolje provode mikrovalno zračenje u toplinu brže zagrijavaju volumen smjese/otopine (primjer; zagrijavanje 2 mL vode, od sobne temperature do 100 °C, brže je nego zagrijavanje 2 mL toulena (od sobne temperature do 100°C) pod istom jačinom mikrovalnog zračenja (2,45 GHz; $\epsilon''(\text{vode}) = 9,89$ a $\epsilon''(\text{toulena}) = 0,096$)⁹.

2. Mikrovalnim zračenjem postiže se idealni temperaturni profil tj. u samom volumenu otopine, pod djelovanjem mikrovalnog zračenja javljaju se lokalizirana pregrijavanja pomoću kojih se postiže ravnomjerno zagrijavanje. Kod klasičnog zagrijavanja temperatura na vanjskoj strani posude je viša nego unutar nje, prijenos topline ovisi o kondukciji što rezultira sporijim zagrijavanje volumena otopine⁹.
3. Fenomen makroskopskog super-zagrijavanja. Pojava u kojoj se pod djelovanjem mikrovalnog zračenja može zagrijati otapalo preko njegove normalne (atmosferske) točke ključanja, ali da ne ključaju (primjer: acetonitril se može zagrijati do 100 °C, iako mu je temperatura vrenja 82 °C)⁹.
4. Selektivno zagrijavanje uz različite heterogene reakcijske uvjete (primjerice, sinteza nanočestica kadmijevog selenida i kadmijevog telurida koristeći nepolarna ugljikovodična otapala: heptan, oktan i dekan. Prekursor supstrata na taj način različito apsorbira mikrovalno zračenje što dovodi do bolje morfologije nanomaterijala⁹.

1.1.8. Netermalni efekti

Netermalni efekti su efekti koji se ne odnose na makroskopski termalne efekte. U tekućinama su gotovo nepostojeći tj. neznatni su⁹.

1.2. Aluminijev oksid

Najstabilniji i najvažniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modifikacija (α - Al_2O_3). Dobiva se žarenjem hidroksida ili γ - Al_2O_3 na temperaturi višoj od 1100°C . Tali se pri 2045°C te je kemijski i toplinski izuzetno inertan. Upotrebljava se kao abraziv ili vatrostalni materijal u staklenoj industriji a posebice za dobivanje visokovrijednih keramika¹⁰.

Za dobivanje aluminijeva oksida najčešće se koriste sljedeće dvije metode.

- a) prva metoda se temelji na H. Le Chatelier-ovoj metodi – taljenjem boksita s Na_2CO_3 u rotacijskim pećinama na temperaturi od 1200°C . Nakon tog postupka smjesa se luži vodom i uz pomoć CO_2 izdvaja se čista glinica (Al_2O_3)¹⁰.
- b) druga metoda zasnovana je na Bayerovu postupku – fino samljevena ruda raščinjava se 6-8 sati u autoklavu pri temperaturi 160 - 170°C i tlaku 5-7 atm s pomoću 35-50%-tne natrijeve lužine. Neraščinjeni ostatak, koji tvore uglavnom željezovi oksidi i nastali netopljivi spoj natrijeva aluminijeva silikata ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), otpad je poznat pod nazivom crveni mulj, koji se odlaže na posebna, samo za to izgrađena odlagališta. Iz vrućeg filtrata kristalizira aluminijev hidroksid cijepanjem otopine kristalima hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Aluminijev hidroksid žarenjem se u rotacijskim pećima na temperaturi iznad 1200°C prevodi u glinicu (Al_2O_3)¹⁰.

1.2.1. Kristalne strukture aluminijeva oksida

Aluminijev oksid ima nekoliko metastabilnih faza, a neke od najznačajniji faza su: α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 i δ - Al_2O_3 (Slika 7.).

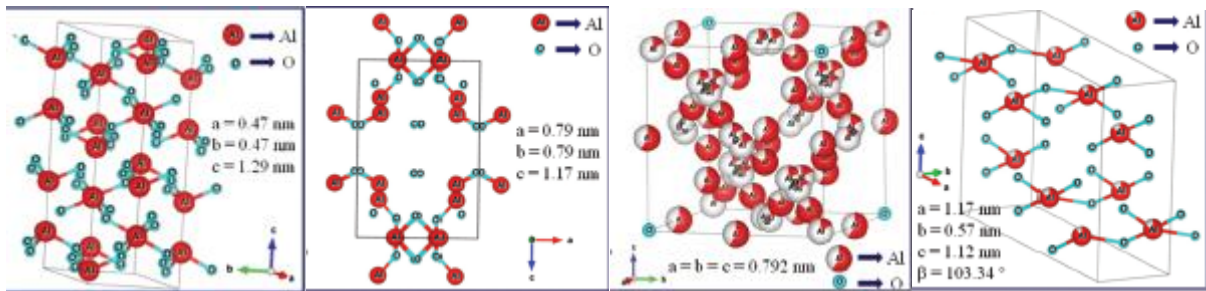
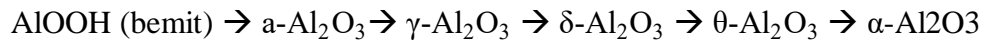
γ - Al_2O_3 – jedna je od najvažnijih metastabilnih faza aluminijevog oksida. Ova faza aluminijeva oksida najviše se koristi u proizvodnji keramike i katalizatora. Nastaje zagrijavanjem amornog aluminijevog oksida pri temperaturi od 400°C – 700°C [amorfni aluminijev oksid nastaje žarenjem bemita, $\text{AlO}(\text{OH})$.]

δ - Al_2O_3 – prijelazni oblik aluminijevog oksida koji se nalazi između γ - Al_2O_3 i θ - Al_2O_3 . Dobiva se kalcinacijom γ - Al_2O_3 pri temperaturi od 600°C do 900°C .

θ - Al_2O_3 - prijelazni oblik između δ - Al_2O_3 i α - Al_2O_3 . Pokazuje izvrsna optička fotoluminiscencijska svojstva¹⁰.

α - Al_2O_3 - najdominantnija i termalno najstabilnija metastabilna faza. Nanokristali α - Al_2O_3 koriste se u izradi tankih filmova u mikroelektronici. Zbog svojih odličnih mehaničkih, termalnih, fizikalnih i kemijskih svojstva ima široku primjenu u industriji i znanosti¹⁰.

Shema od amornog aluminijskoga oksida do α - Al_2O_3 :



Slika 7: Kristalne strukture različitih metastabilnih faza (redosljedom od lijeva prema desno: (alfa, sigma, gama i theta) aluminijev oksid¹¹

1.2.2. Konvencionalna metoda sinteze Al_2O_3 i $\text{Al}(\text{OH})_3$

Konvencionalna metoda sinteze čestica aluminijskoga oksida temelji se na precipitaciji tj. taloženju. Hidrolizom aluminijske soli, primjer: aluminijskoga klorida uz podešavanje pH vrijednosti otopine (od 8,0 do 9,0). Tako pripremljena otopina se zatim miješa pomoću magnetske miješalice određeno vrijeme. Nakon nekog vremena otopina sve više poprima bijelu boju i postaje sve gušća. To ukazuje na stvaranje čestica aluminijskoga hidroksida. Dobiveni talog se suši u peći pri određenoj temperaturi 24 h. Tako osušeni talog izlaže se procesu kalciniranja pri vrlo visokim temperaturama (<1000°C) gdje se u konačnici dobiva talog čestica aluminijskoga oksida.

1.2.3. Primjena Al_2O_3 i $\text{Al}(\text{OH})_3$

Aluminijev hidroksid, najčešće se koristi kao dodatak za izradu vatrootpornog filtera koji je načinjen od polimernog materijala. Nekoliko su razloga za dodatak čestica aluminijevog hidroksida – aluminijev hidroksid je bezbojan (kao i većina polimera), nije skup i ima vrlo dobra vatrootporna svojstva. Aluminijev hidroksid najpoznatiji je po tome što služi kao prekursor za dobivanje ostalih aluminijevih spojeva, kao što su – kalcinirani aluminij, aluminijev sulfat, polialuminijev klorid, aluminijev klorid, zelolit, aluminijev nitrat itd. Jedna od zanimljivih primjena aluminijevog oksida je i u farmaceutskoj industriji gdje se koristi kao antacid (supstanca koja neutralizira želučanu kiselinu)¹².

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike s obzirom na izrazito široku primjenu. Najznačajnija svojstva keramike na bazi aluminijevog oksida visoka su čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na abraziju, otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama) i korozijska postojanost pri povišenim temperaturama. Zbog navedenih se svojstava keramika na bazi aluminijevog oksida upotrebljava se u: industriji sanitarija za brtvene elemente, elektrotehnici za izolacijske dijelove, za izradu elektroničkih podloga, strojogradnji i graditeljstvu za dijelove otporne na trošenje, kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku, mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama, medicini za implantate te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike te nosače grijača. Aluminijev oksid (Al_2O_3) javlja se u više kristalnih struktura (α , β i γ)¹⁰.

1.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (eng. infrared, IR) jedna je od spektroskopskih metoda. Spektroskopija je znanstvena disciplina koja se temelji na interakciji elektromagnetskog zračenja s materijom, a kao rezultat te interakcije dolazi i do energijskih promjena unutar atoma ili molekule. Te promjene bilježe se instrumentom, a prikazuju spektrom. Ova znanstvena disciplina danas je od velikog značenja, posebice za organsku kemiju i biokemiju pri čemu se, kombinirajući masenu spektroskopiju (eng. mass spectroscopy, MS), NMR - C^{13} i H^1 (C^{13} i H^1 nuklearna magnetna rezonancija) te IR (eng. infrared) dobivaju svi potrebni podatci za potpuni strukturni prikaz organske molekule. MS spektar daje podatke o molekulskoj masi molekule, C^{13} -NMR spektar o strukturi ugljikova skeleta u molekuli, H^1 -NMR spektar o rasporedu vodikovih atoma unutar molekule, a IR spektar o funkcijskim skupinama.

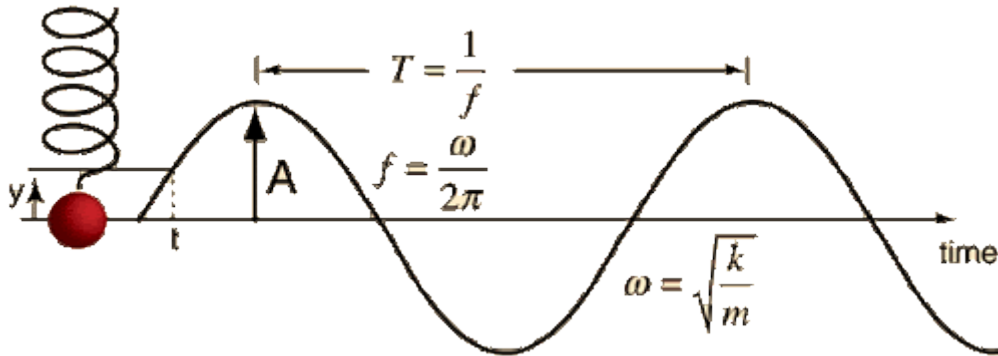
Infracrvena spektroskopija, najčešće Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom, FTIR (eng. Fourier transform infrared spectroscopy) odnosi se na interakciju infracrvenog zračenja s materijom. Prilikom interakcije infracrvenog zračenja s materijom dolazi do vibracijskih prijelaza unutar molekule. Svaka kemijska veza, ovisno o jačini i duljini veze, vibrira pri različitim frekvencijama tj. valnim duljinama. Infracrveno zračenje nema dovoljnu energiju da izazove skok elektrona iz osnovnog stanja u prvo pobuđeno stanje no ima dovoljno energije za vibracijske i rotacijske prijelaze.

Kod IR spektra na osi apscisa nalazi se valni broj, izražen u cm^{-1} . Valni broj izražava se kao recipročna vrijednost valne duljine. Na osi ordinata nalazi se podatak o transmitaciji ili apsorpciji pojedine veze unutar molekule. Da bi se odredilo o kojoj je frekvenciji riječ koristi se Hookov zakon iz kojeg se izvodi izraz za frekvenciju.



Slika 8: Shematski prikaz Hookovog zakona¹³

Na *Slici 8.* su prikazana dva atoma, atom 1 i atom 2 - koji su međusobno povezani kovalentnom kemijskom vezom. Budući da veza može vibrirati, onda je ovakav sustav najlakše opisati pomoću Hookovog zakona - zakon koji opisuje odnos frekvencije i mase tijela te duljine veze



Slika 9: Grafički prikaz Hookovog zakona¹⁴

Iz Hookovog zakona je jasno vidljivo da je (*Slika 9.*) kutna frekvencija ω proporcionalna konstanti k (koja predstavlja mjeru za snagu veze) te je frekvencija f proporcionalna ω . Kombinirajući te dvije formule sa formulom za period (recipročna vrijednost frekvencije) dobiva se izraz za frekvenciju vibracije veze:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [5]$$

gdje je $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ reducirana masa.

Iz izraza [5] uočeno je da je vibracijska frekvencija veća što je jačina veze veća, odnosno manja što je masa dvaju atoma veća¹³.

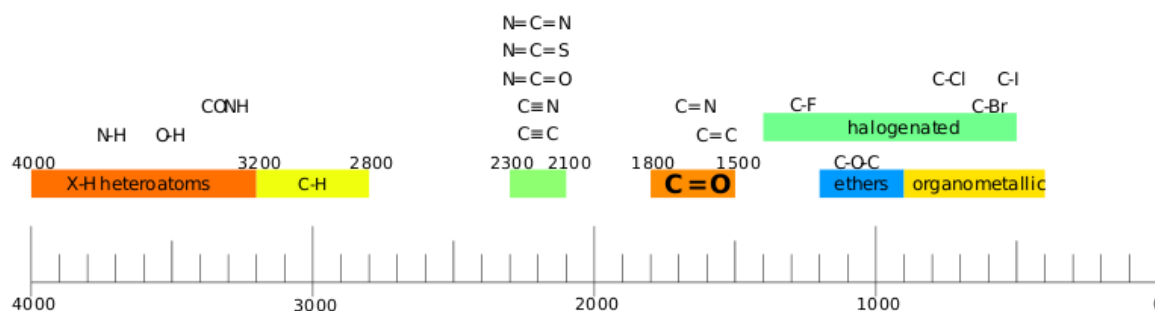
Ukoliko se frekvencija (v) poveže sa izrazom [6] i [7] dobiva se izraz za valni broj [8].

$$c = f \cdot \lambda \quad [6]$$

$$\lambda = \frac{1}{f} \quad [7]$$

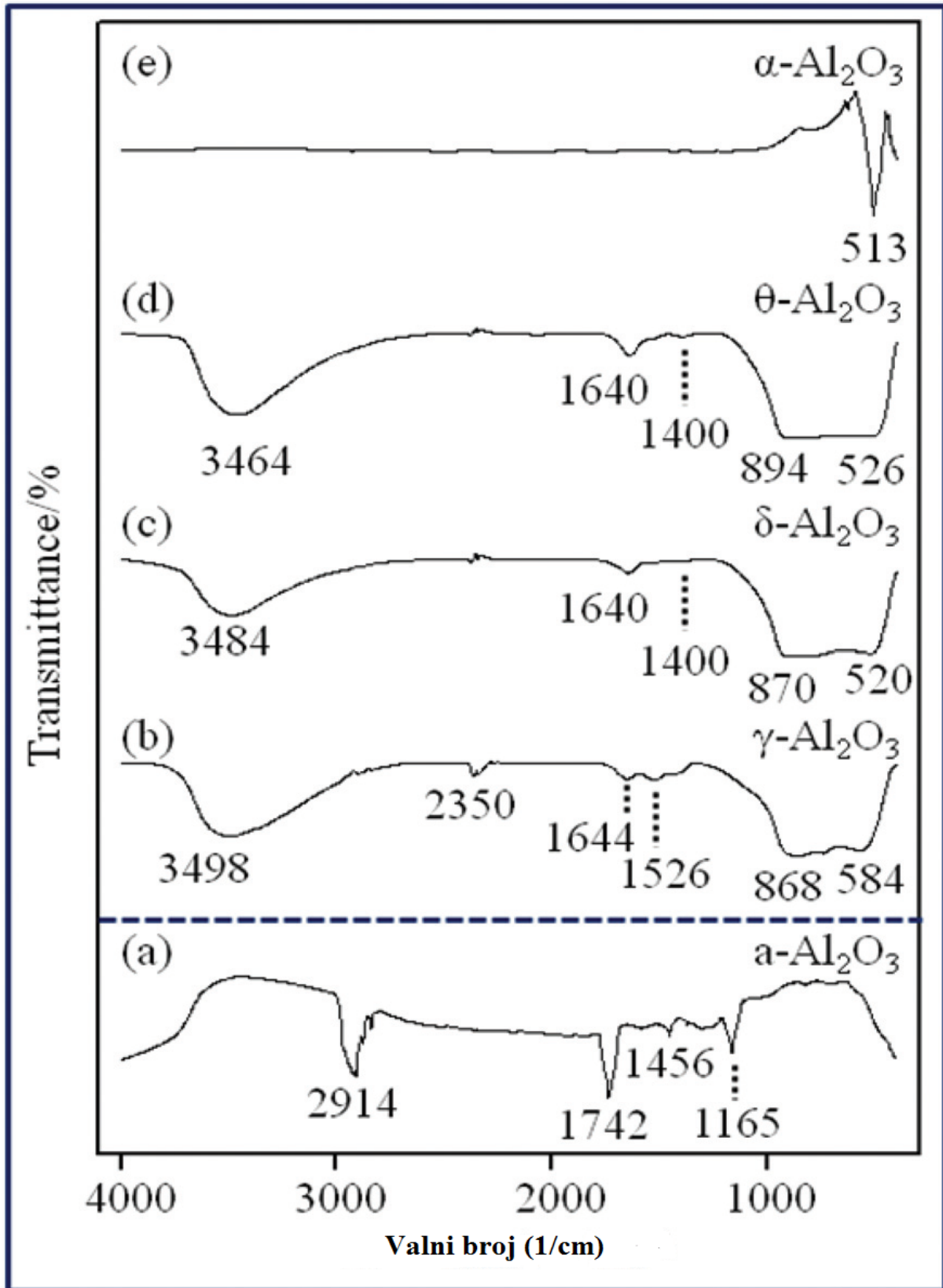
$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [8]$$

Na *Slici 10.* prikazana su područja IR-spektra gdje se očekuje pik za određenje veze unutar molekule. Iz slike se vidi da će se pik za N-H vezu pojaviti na većem valnom broju od pika za O-H vezu što odgovara Hookovu zakonu. Naime O-H veza je jača nego N-H veza (teže je vodik odcijepiti s kisika jer je elektronegativniji) što bi značilo da je valni broj veći. Isto tako, ako se uspoređuju veze C-F, C-Cl, C-Br i C-I uočava se da je jod najteži od svih halogenih atoma a samim time onda je i valni broj za takvu vibraciju veze najmanji.



Slika 10: Položaj veza u IR spektru¹⁵

1.3.1. FTIR spektar modificiranih faza aluminijeva oksida



Slika 11: Apsorpcijski spektri najvažnijih metastabilnih faza aluminijevog oksida¹¹

Na *Slici 11.* prikazane su apsorpcijske vrpce najvažnijih metastabilnih faza aluminijevih oksida¹¹ prema kojima se identificiraju.

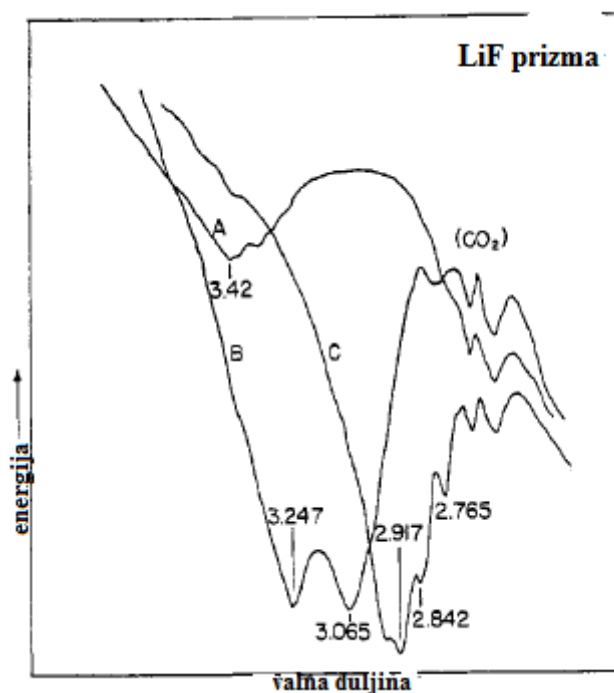
- a) amorfni aluminijev oksid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) – najintenzivnije IR apsorpcijske vrpce su pri: 2914 cm^{-1} koja odgovara istezanju veze -OH, 1456 cm^{-1} odgovara istezanju veze Al=O, 1714 cm^{-1} i 1165 cm^{-1} posljedica su apsorpcije atmosferskog ugljikova dioksida i ostalih plinova u atmosferi.
- b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – najintenzivnije IR apsorpcijske vrpce su pri: 3498 cm^{-1} (-OH istezanje veze, -OH veza povezana s aluminijem, Al-OH), 1644 cm^{-1} H-O-H kutno savijanje molekule vode, 868 cm^{-1} istezanje veze Al-O-Al, 584 cm^{-1} istezanje veze Al-O, 2350 cm^{-1} i 1526 cm^{-1} najvjerojatnije odgovaraju apsorpciji IR zračenja od ugljikova dioksida i ostalih plinova u atmosferi.
- c) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – FTIR spektar sličan kao i kod $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samo što je u ovom spektru uočen tzv. plavi pomak (hipsokromni pomak – pomak prema manjim valnim duljinama). Dakle, pomak sa 584 cm^{-1} i 520 cm^{-1} .
- d) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – u ovom slučaju, s obzirom na prethodni spektar, uočava se i crveni pomak i plavi pomak. Crveni pomak (batokromni pomak) u odnosu na 520 cm^{-1} (iz prethodnog spektra) – u ovom spektru taj pik iznosi 526 cm^{-1} . Plavi pomak je u odnosu na pik 870 cm^{-1} (iz prethodnog spektra) - 894 cm^{-1} .
- e) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – karakterističan je samo jedan pik pri 513 cm^{-1} . Taj pik odgovara istezanju veze O-Al-O.

1.4. Aluminijev hidroksid

Aluminije hidroksid, kao i aluminijev oksid, formira nekoliko metastabilnih faza a to su: α – monohidrat (bemit, najčešće se javlja u europskom boksitu) α -trihidrat (eng: „gibbsite“, najčešće se javlja u boksitu Južne Amerike i SAD-a), β -trihidrat (eng: „bayerite“, nema ga u prirodnom okruženju ali se dobiva taloženjem iz otopine natrijeva aluminata) i β -monohidrat (dijaspor, najviše nađen u ležištima u Massachusetts-u)¹⁶.

1.4.1. FTIR spektar aluminijeva hidroksida

Aluminijev hidroksid, ovisno o broju -OH skupina, formira 4 metastabilne faze. Broj -OH skupina je promjenjiv te se vibracijske apsorpcijske vrpce, pri 3000 cm^{-1} mogu razlikovati. Na *Slici 12*. izdvojeni su pikovi koji odgovaraju -OH skupini za različite metastabilne faze aluminijeva hidroksida (FTIR spektar rađen kroz LiF prizmu)¹⁶.

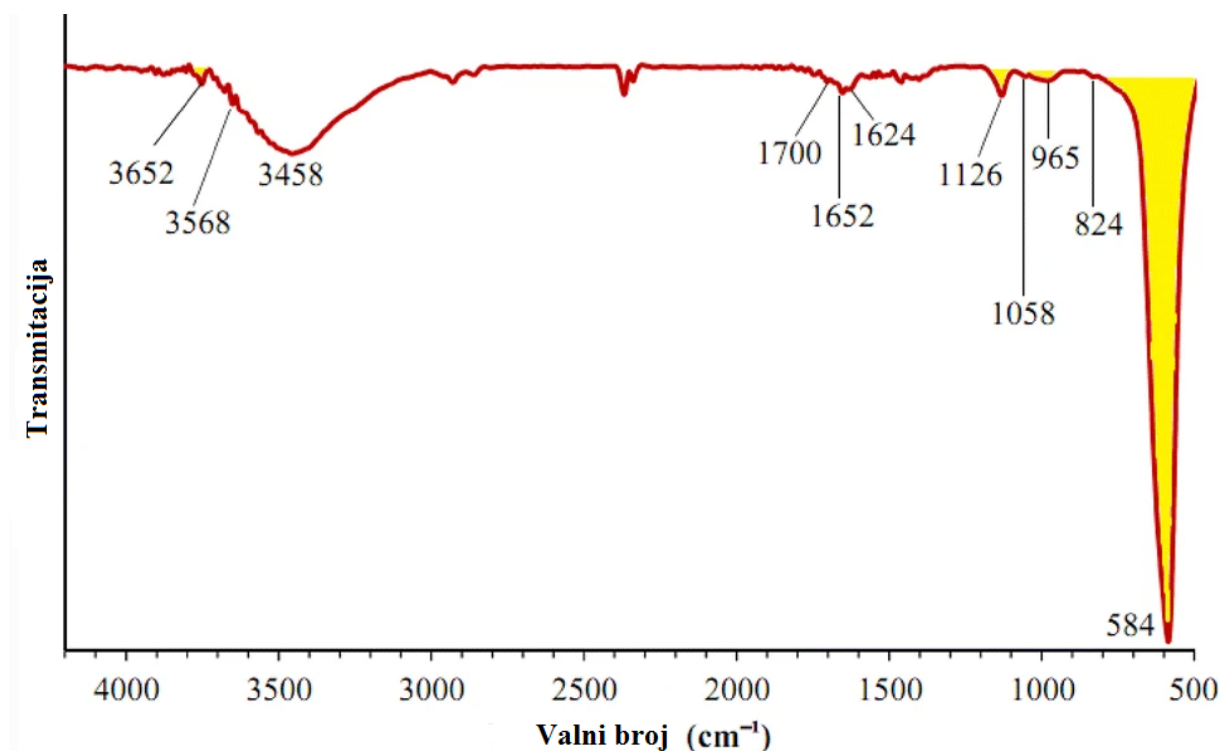


Slika 12: Apsorpcijske IR vrpce za -OH skupinu različitih metastabilnih faza aluminijeva hidroksida: A) beta-monohidrat, B) alfa-monohidrat, C) alfa-trihidrat¹⁶

Tablica 5: Odnos između faze i frekvencije za različite modifikacije aluminijeva oksida¹⁶

| faza | λ, μ | Frekvencija (cm^{-1}) |
|---|----------------|----------------------------------|
| OH-istezanje veze (2-3-Mikron Regija) LiF prizma | | |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monohidrat | 3,247 | 3079 |
| | 3,065 | 3262 |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ trihidrat | 2,975 | 3361 |
| | 2,960 | 3378 |
| | 2,917 | 3428 |
| | 2,842 | 3518 |
| | 2,765 | 3616 |
| $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ monohidrat | 3,42 | 2900 |
| $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ trihidrat | 2,940 | 3401 |
| | 2,895 | 3454 |
| | 2,842 | 3518 |
| | 2,830 | 3533 |

Cijeli FTIR spektar aluminijevog oksida prikazan je na *Slici 13*. Ono što je karakteristično za spektar je pik na 584 cm^{-1} koji predstavlja oktaedralnu strukturu AlO_6 . Ostali značajni pikovu su: pik na 824 cm^{-1} koji predstavlja prisutnost grupe AlO_4 , pik na 965 cm^{-1} koji predstavlja istežanje veze Al-O-Al , pik na 1126 cm^{-1} i 1058 cm^{-1} odgovara istežanju veze Al-O-H , pik na 1652 cm^{-1} i 1624 cm^{-1} odgovara savijanju veze $-\text{OH}$ iz vode koja hidratizira spoj, pik na 1700 cm^{-1} odgovara istežnim vibracijama intermolekularnih interakcija kao npr: OH-O , pik na 3568 cm^{-1} i 3458 cm^{-1} odgovara istežanju veze $-\text{OH}$ te pik na 3652 cm^{-1} odgovara istežanju veze Al-OH ¹⁷.



Slika 13: FTIR spektar re-taloženog aluminijeva hidroksida¹⁷

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Oprema i reagensi

Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- Mikrovalni reactor, FlexiWAVE, 220V, 50Hz, sa infracrvenim senzorom (p/n IRT0500) i automatskom magnetskom miješalicom (p/n LC00516), Milestone, Italija
- superbrza centrifuga, Beckman – Avanti J-25
- Vakuum sušionik Thermo scientific
- Peć za žarenje
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom, Shimadzu, 8400S
- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT 261 ($\pm 0,1$ mg), Švicarska
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) $\mu\text{L}/(1 - 5)\text{ml}$
- Odmjerna tikvica (100ml), laboratorijske čaše, stakleni štapići, propipete, epruvete, PTFE posude

Reagensi (p.a.) i otapala korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- aluminijev sulfat oktadeka hidrat - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- polietilen-glikol (PEG)
- cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB)
- N-gvanilurea sulfat (NGS)
- Natrijev dodecil-sulfat (SDS)
- KBr
- apsolutni etanol
- destilirana voda

2.2. Postupak rada

Priprema otopine

Za mikrovalnu sintezu čestica aluminijevog oksida pripravljena je 0,1 M otopina aluminijevog sulfata.

- Priprema 100 ml otopine zadane aluminijeve soli:

$$M (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 666,407 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 100 \text{ ml}$$

$$c (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c = \frac{n (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)}{V (otopine)} = \frac{m (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)}{V (otopine) \cdot M (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)} \rightarrow m = c \cdot V \cdot M$$

$$m (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 666,407 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ dm}^{-3}$$

$$m (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 6,66407 \text{ g}$$

Prema podacima iz tablice 6. pripremljeni su svi uzorci. pH otopine uzoraka podešen je na 9 pomoću 25%-tne otopine amonijaka.

Nakon miješanja 1 h na magnetskoj mješalici uzorci su prebačeni u teflonske kivete za mikrovalni reaktor te je programom kontrolirana temperatura i vrijeme sinteze. Uzorci su isprani 5 puta destiliranom vodom te jednom apsolutnim etanolom. Uzorci su sušeni u vakuum sušioniku na temperaturi od 100 °C preko noći. Određeni uzorci su žareni na 400 °C, 800 °C i 1100 °C od 2 h do 4 h.

Svi instrumentalni uređaji kao i oprema korištena pri izradi diplomskog rada prikazani su na *Slici 14*.



Slika 14: a) mikrovalni reaktor, b) magnetna miješalica, c) FTIR, d) teflonske kivete, e) pH-metar, f) vakuum sušionik, g) centrifuga

2.3. Rezultati

2.3.1. Tablični prikaz eksperimentalnih rezultata

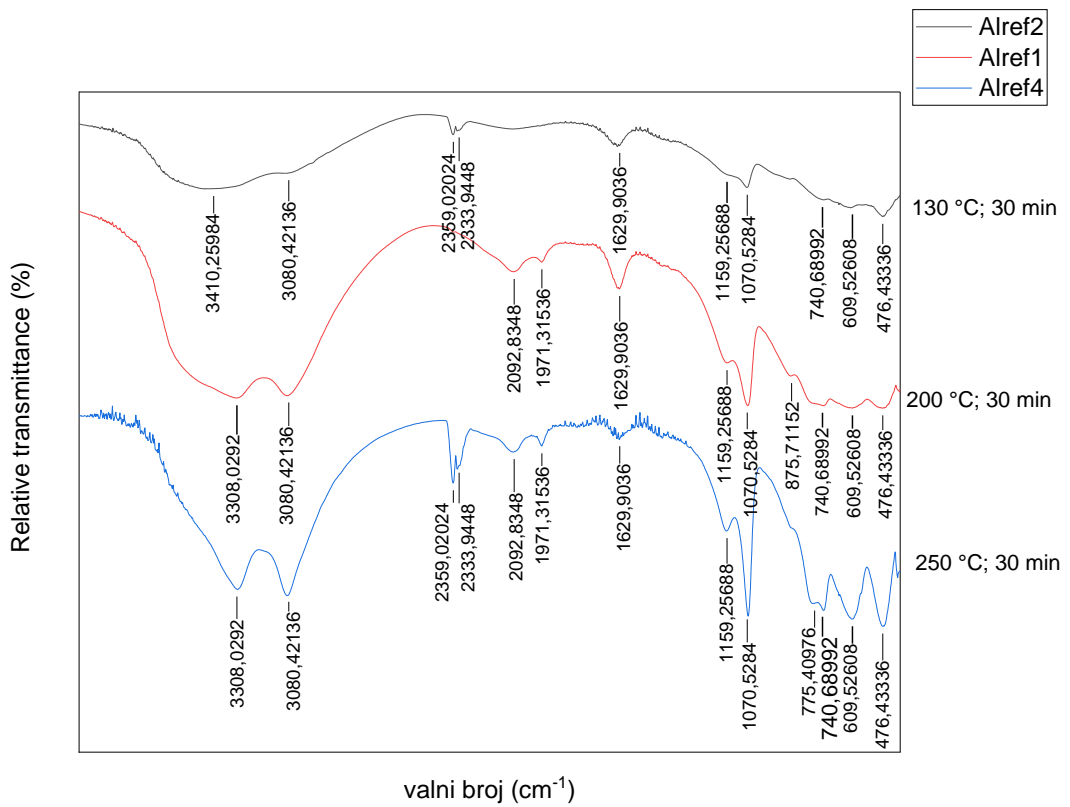
Ukupno su sintetizirana 11 uzoraka. Svi uvjeti sinteze i imena uzoraka dani su u *Tablici 6*.

Tablica 6: popis uzoraka i eksperimentalnih podataka pri kojim su uzorci pripremljeni

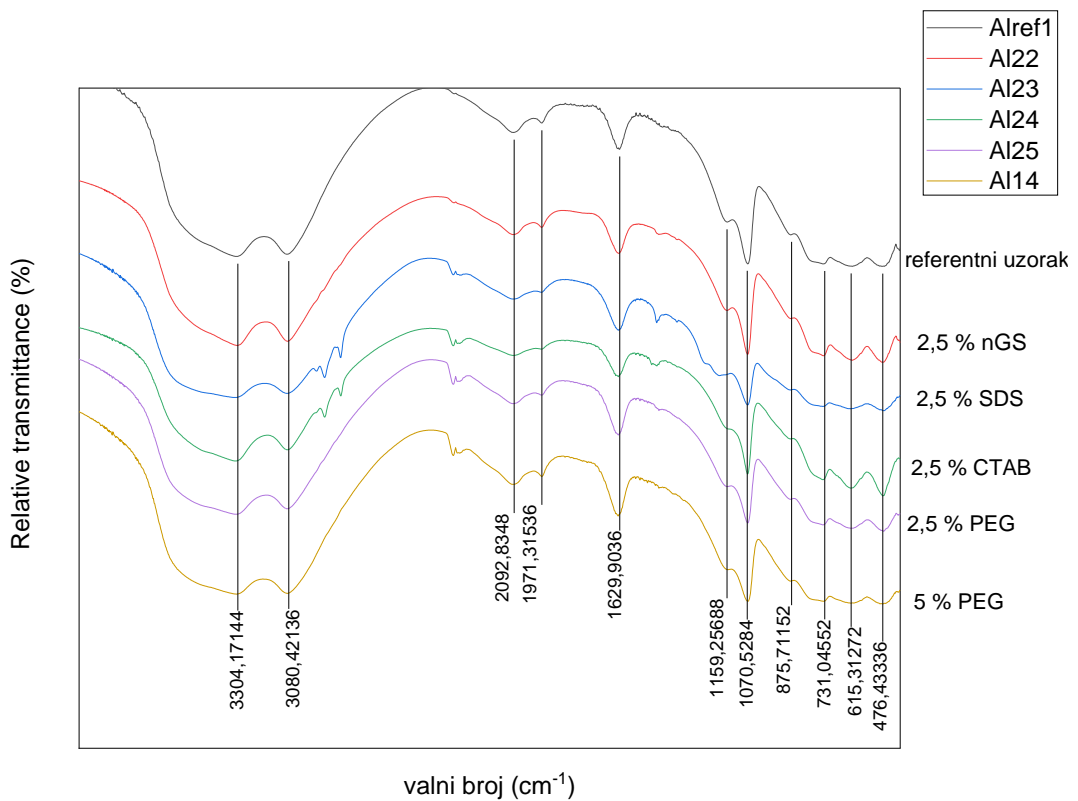
| Uzorak | 0,1M Al ₂ (SO ₄) ₃ /mL | H ₂ O/mL | Surfaktant/g | T/°C | Vrijeme/min | pH |
|---------------------|--|---------------------|--------------|------|-------------|------|
| Al14 | 24 | 16 | PEG/2,0 | 200 | 30 | 8,97 |
| Al _{ref} 1 | 24 | 16 | / | 200 | 30 | 8,99 |
| Al _{ref} 2 | 24 | 16 | / | 130 | 30 | 8,99 |
| Al22 | 24 | 16 | NGS/1,0 | 200 | 30 | 8,97 |
| Al23 | 24 | 16 | SDS/1,0 | 200 | 30 | 8,99 |
| Al24 | 24 | 16 | CTAB/1,0 | 200 | 30 | 8,99 |
| Al25 | 24 | 16 | PEG/1,0 | 200 | 30 | 8,98 |
| Al _{ref} 4 | 24 | 16 | / | 250 | 20 | 8,98 |

| Žareni uzorci | |
|-----------------------|-----------------|
| Uzorak | T (žarenja)/ °C |
| Alref1zar | 400 |
| Alref1zar800 | 800 |
| Alref1zvj400-800-1100 | 1100 |

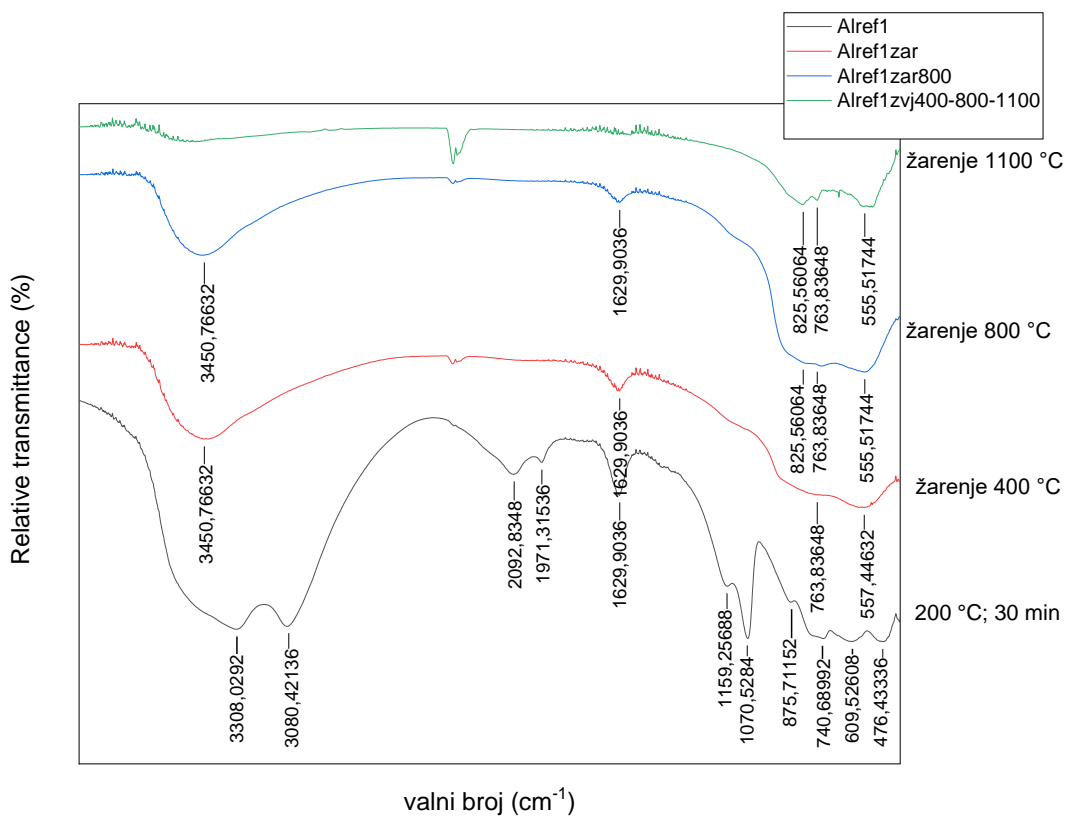
2.3.2. Grafički prikaz eksperimentalnog rada



Slika 15: FTIR spektar referentnih uzoraka



Slika 16: FTIR spektar uzoraka s različitim udjelom surfaktanata



Slika 17: FTIR spektar odabranih žarenih uzoraka

3. RASPRAVA

3. Rasprava

Na *Slici 15.* prikazani su uzorci pripremljeni mikrovalnom hidrotermičkom metodom pri temperaturama od 130 °C, uzorak Alref2, 200 °C, uzorak Alref1 te 250 °C, uzorak Alref4 u jako lužnatom mediju, pH=9. Vrijeme trajanja mikrovalne sinteze je 30 min i određeno je programski za sve uzorke. Kod svih prikazanih uzoraka uočavamo IR vrpce pri istim valnim brojevima ili s laganim pomakom od nekoliko valnih brojeva. Literaturni podaci navode da IR vrpce u području valnih brojeva od 3016 do 3174 cm^{-1} odgovaraju simetričnim savijanjima ili rastezanjima NH_4^+ skupine¹⁸. IR vrpce unutar te skupine uočavamo kod svih uzoraka prikazanih na *Slici 15.* budući da se kod svih uzoraka koristio amonijak za postizanje lužnatog medija (pH~9). Pacewska i sur.¹⁹ navode IR vrpce pri valnom broju od 3029 cm^{-1} kao karakterističnu vrpce vibracija rastezanja OH skupine kod boehmita i pseudoboehmita te da je ista vrpca puno intenzivnija ako se radi o boehmitu te slabiju IR vrpce pri 1155 cm^{-1} . IR vrpce pri 3080 cm^{-1} i vrpce slabog intenziteta pri 1159 cm^{-1} uočavaju se kod svih prikazanih uzoraka, samo što su kod uzorka Alref2, koji je sintetiziran pri najnižoj temperaturi, vrlo slabog intenziteta. Spomenute IR vrpce, pri 3080 cm^{-1} i pri 1159 cm^{-1} , su najintenzivnije kod uzorka sintetiziranog pri 250 °C, uzorak Alref4. Kao jasnu potvrdu prisutnosti boehmita i/ili pseudoboehmita kod svih uzoraka jasno pokazuje vrlo intenzivna IR vrpca pri ~1070 cm^{-1} i rame pri 1163 cm^{-1} koja se u literaturi navodi kao vrpca uzrokovane različitim vibracijama Al-O veza, kao i vrpce valnih brojeva u području od 480 cm^{-1} do 750 cm^{-1} ²⁰⁻²². Ove IR vrpce u literaturi se pripisuju AlO_6 oktaedru²³⁻²⁶, a različiti intenzitet vrpce objašnjava se starenjem uzoraka pri povišenim temperaturama¹⁹. Zhuravlev i sur. navode IR vrpce pri 1131 cm^{-1} kao posljedicu vibracija Al-OH veze²¹.

IR vrpce pri 476, 615 i 731 cm^{-1} mogu se jasno vidjeti kod svih uzoraka, a znatno su intenzivnije kod uzoraka sintetiziranih pri višim temperaturama, što je u skladu sa svim navedenim literaturnim podacima.

Kod uzorka koji je sintetiziran pri 130 °C, Alref2, osim slabe IR vrpce pri 3080 cm^{-1} , možemo uočiti i dodatnu IR vrpce pri 3410 cm^{-1} . Također, u literaturi se mogu naći podaci da vibracije valnih brojeva od 3400 cm^{-1} do 3450 cm^{-1} odgovaraju vibracijama površinskih OH skupina te od 3300 do 3500 cm^{-1} O-H istezanju strukturnih OH skupina²². IR vrpce pri 3403 i 3128 cm^{-1} posljedica su vibracija istezanja $\gamma(\text{H-O-H})$ i $\delta(\text{O-H})$ ²¹. Općenito, pomak IR vrpce pri 3128 cm^{-1} prema nižim valnim brojevima može se uglavnom objasniti jačim vodikovim vezama ($\text{OH}\cdots\text{O}$) što je povezano s porastom kristalnosti čestica²⁷⁻²⁸. Kod uzoraka Alref1 i Alref4, sintetiziranih pri višim temperaturama, uočava se jasan pomak IR vrpce pri 3410 cm^{-1} prema

nižim valnim brojevima, $\sim 3308\text{ cm}^{-1}$. Budući da su ti uzorci sintetizirani pri većim temperaturama, možemo zaključiti da su veće kristalnosti. IR vrpca pri 1630 cm^{-1} koja se uočava u svim spomenutim uzorcima može se objasniti vibracijama OH skupine adsorbirane vode među kristalima²². Vrpce pri valnim brojevima od $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ uzrokovane su vibracijama CO_2 iz zraka prilikom snimanja spektara²⁹.

Slika 16. prikazuje IR spektre uzoraka pripremljenih mikrovalnom hidrotermičkom metodom pri $200\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min uz dodatak različitih površinski aktivnih tvari u reakcijsku smjesu. Snimljeni FTIR spektri prikazani na *Slici 16.* su izabrani uzorci u kojima se dodavalo 2,5% površinski aktivnih tvari (nGS, SDS, CTAB, i PEG) osim kod uzorka A114 gdje je u reakcijsku smjesu dodano 5% površinski aktive tvari (PEG) i referentnog uzorka (Alref1) koji ne sadrži površinski aktivne tvari. Svi IR spektri izabranih uzoraka pokazuju identične IR spektre. Budući da je IR spektar referentnog uzorka, Alref1, prethodno objašnjen i prikazan na *Slici 15.*, i ostali spektri prikazani na *Slici 16.* također imaju isto objašnjenje.

Ovim eksperimentom pokušalo se objasniti efekt površinski aktivnih tvari na konačan produkt, sastav, kristalnost čestica ili bilo koju promjenu koja bi utjecala na IR spektar nastalih produkata korištenjem mikrovalne hidrotermičke metode sinteze. Budući da promjene IR spektra nije bilo, korištenjem spomenutih površinskih tvari, kod uzorka A114, dodana je veća količina izabranog surfaktanta (PEG), prema *Tablici 6.* Time se dokazalo da ni veća koncentracija PEG u reakcijskoj smjesi nema utjecaja na karakteristike konačnog produkta. Pretraživanjem znanstvene literature može se pronaći brojne radove u kojima se dodaje površinski aktivne tvari u reakcijsku smjesu sinteza metalnih oksida pa tako i sinteze aluminijevih oksida te se dokazuje različit utjecaj na sastav produkta ili na morfološke karakteristike produkta³⁰. Kuang i suradnici su koristili CTAB za sintezu čestica boehmita, AlOOH , konvencionalnom hidrotermičkom metodom³¹. Zhang i suradnici, također navode korištenje CTAB-a za sintezu aluminijevog oksida i to mikrovalnom metodom³². Ren i suradnici su mikrovalnom hidrotermičkom metodom koristili surfaktant za sintezu boehmita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ³³. Površinski aktivnu tvar u postupku sinteze navodi i Park u svom radu za kontrolu veličine nastalih čestica³⁴.

Boehmite (aluminijev oksohidroksid, AlOOH) je glavni prekursor za nastanak aluminijevog oksida, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ različitih karakteristika. Transformacija boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$ u bayerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ moguća je žarenjem u atmosferi zraka pri $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ i pH-vrijednosti većim od 9²⁰. *Slika 17.* prikazuje IR spektre uzorka Alref1, koji je sintetiziran mikrovalnom hidrotermičkom metodom pri $200\text{ }^\circ\text{C}$, nakon žarenja od 4 h pri različitim temperaturama: $400\text{ }^\circ\text{C}$ (uzorak

Alref1), 800 °C (uzorak Alref1zar800) te pri temperaturi od 1100 °C (uzorak Alref1zv400-800-1100). IR spektar referentnog uzorka objašnjen je i prikazan na *Slici 15*. Kod uzoraka koji su žareni na temperaturi od 400 °C (uzorak Alref1) i 800 °C (uzorak Alref1zar800) uočavamo iste IR vrpce te gubitak vrpce koje dokazuju prisutnost boehmita i pseudoboehmita. IR vrpca pri 3080 cm⁻¹ i vrpca pri 1159 cm⁻¹ ne uočavaju se kod uzoraka koji su podvrgnuti žarenju. Također, vrlo intenzivna IR vrpca pri ~1070 cm⁻¹ i rame pri 1163 cm⁻¹ koja se jasno uočava kod referentnog uzorka, a u literaturi se navodi kao vrpca uzrokovane različitim vibracijama Al-O veza, ne uočavaju se na IR spektrima žarenih uzoraka. Vrpce valnih brojeva u području od 480 cm⁻¹ do 750 cm⁻¹ koje se u literaturi pripisuju AlO₆ oktaedru²³⁻²⁶, doživjele su pomak i vrlo su slabog intenziteta kod uzoraka žarenih pri 400 °C i 800°C.

Kod uzorka koji je žaren pri temperaturi od 1100 °C uočavaju se dodatne IR vrpce pri valnom broju od ~ 826 cm, a u literaturi se IR vrpce pri valnim brojevima od 800 do 890 cm pripisuju se AlO₄^{22,35}.

Ovim je dokazana transformacija boehmita u γ -Al₂O₃ koja ovisi o temperaturi žarenja.

Ispitivanje morfološke karakteristike (oblika, dimenzije) produkata, nastalih zbog homogenog zagrijavanja mikrovalnom metodom i postupkom žarenja potrebne su daljnje analize uzoraka kojima se uobičajeno karakteriziraju čestice metalnih oksida (XRD analiza, SEM i TEM mikroskopija) što nije bio cilj ovog diplomskog rada.

4. ZAKLJUČAK

4. Zaključak

Na osnovu provedenog rada mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- a) Utjecaj surfaktanata na sintezu čestica aluminijskog oksida je od malog značaja (za daljnju analizu moglo bi se ispitati detaljnije utjecaj CTAB-a na sintezu čestica aluminijskog oksida) ili potvrditi neke strukturne promjene na česticama uzrokovane dodatkom surfaktanta.
- b) Mikrovalnu sintezu treba vršiti pri većim temperaturama, 250 °C.
- c) Dobiveni eksperimentalni rezultati ukazuju da je sintezom dobiven aluminijev hidroksid, AlOOH a žarenjem aluminijev oksid, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5. LITERATURA

Literatura:

1. *Marijana Hranjc*, Sinteze potpomognute mikrovalovima – nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
2. *Ivana Mitar*, IR-spektroskopija (PP prezenatcija), Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2020.
3. *C.O.Kappe*, Comprehensive Medicinal Chemistry – Chapter 3.36 – Microwave assisted Chemistry, Karl-Franzens University Graz, Graz, Austria, 2007.
4. http://www.theochem.ru.nl/~pwormer/Knowino/knowino.org/wiki/Electromagnetic_wave.html (22.07.2020)
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_radiation (29.03.2020)
6. https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/a743968a-901e-4aa4-9117-d7d5dedac0d5/html/14444_Razlaganje_svjetlosti_na_boje.html (29.03.2020)
7. *Erico Marlon, Moraes Flores*, Microwave assisted sample preparation for trace element determination, Universidade Federal de Santa Maria, Brazil, 2014.
8. *C.O.Kappe, Alexander Stadler, Doris Dallinger*, Microwaves in Organic and Medical Chemistry, Volume 52, Germany, 2012.
9. *N.E.Leadbeater*, Comprahensive Organic Synthesis II (Second Edition) – Chapter 9.10. – Organic synthesis using microwave heating, University of Connecticut, CT, USA, 2014.
10. *S. Hoda i suradnici*, Priprava aluminij-oksidge ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) keramike visoke čvrstoće za oblikovanje ekstrudiranjem, Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjise, Kosovo, 2014.
11. *Jitendra Gangwar i suradnici*, Phase dependent thermal and spectroscopic response of Al_2O_3 nanostructures with different morphogenesis, Department of Physic, Panjab University, India, 2015.
12. https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_hydroxide (23.07.2020)
13. <http://www.ochempal.org/index.php/alphabetical/g-h/hooks-law/> (14.08.2020)
14. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/shm2.html> (14.08.2020)
15. https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy (14.08.2020)
16. *L.D. Frederickson*, Characterization of Hydrated Aluminas by Infrared Spectroscopy, Aluminum Research Laboratories, Kensington, UK, 1954.
17. <https://link.springer.com/article/10.1007/s40089-018-0247-1/figures/8> (29.03.2020)

18. He, X. M.; Li, G. J.; Liu, H.; Li, J. Q.; Zhu, Z. F., Thermal Behavior of Alumina Microfibers Precursor Prepared by Surfactant Assisted Microwave Hydrothermal. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95* (11), 3638-3642.
19. Pacewska, B.; Kluk-Ploskonska, O.; Szychowski, D., Influence of aluminium precursor on physico-chemical properties of aluminium hydroxides and oxides. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90* (3), 783-793.
20. Potdar, H. S.; Jun, K. W.; Bae, J. W.; Kim, S. M.; Lee, Y. J., Synthesis of nano-sized porous gamma-alumina powder via a precipitation/digestion route. *Appl Catal a-Gen* **2007**, *321* (2), 109-116.
21. Zhuravlev, V. D.; Bamburov, V. G.; Beketov, A. R.; Perelyaeva, L. A.; Baklanova, I. V.; Sivtsova, O. V.; Vasil'ev, V. G.; Vladimirova, E. V.; Shevchenko, V. G.; Grigorov, I. G., Solution combustion synthesis of alpha-Al₂O₃ using urea. *Ceram. Int.* **2013**, *39* (2), 1379-1384.
22. Parida, K. M.; Pradhan, A. C.; Das, J.; Sahu, N., Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113* (1), 244-248.
23. Hasanpoor, M.; Nabavi, H. F.; Aliofkhazraei, M., Microwave-Assisted Synthesis of Alumina Nanoparticles Using Some Plants Extracts. *J Nanostruct* **2017**, *7* (1), 40-46.
24. Chandradass, J.; Kim, K. H., Synthesis of Nanocrystalline-Al₂O₃ Powder Using Acetylacetone. *Mater. Manuf. Processes* **2009**, *24* (5), 541-545.
25. Laishram, K.; Mann, R.; Malhan, N., A novel microwave combustion approach for single step synthesis of alpha-Al₂O₃ nanopowders. *Ceram. Int.* **2012**, *38* (2), 1703-1706.
26. Sivadasan, A. K.; Selvam, I. P.; Potty, S. N., Microwave assisted hydrolysis of aluminium metal and preparation of high surface area gamma Al₂O₃ powder. *Bull. Mater. Sci.* **2010**, *33* (6), 737-740.
27. Schwertmann, U.; Cambier, P.; Murad, E., Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays Clay Miner.* **1985**, *33* (5), 369-378.
28. Dudkin, B. N.; Krivoshapkin, P. V.; Luksha, V. G., Synthesis of aluminum oxide nanoparticles in an aqueous ammonium-formaldehyde solution. *Colloid J.* **2006**, *68* (1), 40-44.
29. Qu, L. H.; He, C. Q.; Yang, Y.; He, Y. L.; Liu, Z. M., Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. *Mater. Lett.* **2005**, *59* (29-30), 4034-4037.

30. Schutz, M. B.; Xiao, L. S.; Lehnen, T.; Fischer, T.; Mathur, S., Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides. *Int. Mater. Rev.* **2018**, *63* (6), 341-374.
31. Kuang, D. B.; Fang, Y. P.; Liu, H. Q.; Frommen, C.; Fenske, D., Fabrication of boehmite AlOOH and gamma-Al₂O₃ nanotubes via a soft solution route. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (4), 660-662.
32. Zhang, L.; Zhu, Y. J., Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of AlOOH Hierarchically Nanostructured Microspheres and Their Transformation to gamma-Al₂O₃ with Similar Morphologies. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (43), 16764-16768.
33. Ren, T. Z.; Yuan, Z. Y.; Su, B. L., Microwave-assisted preparation of hierarchical mesoporous-macroporous boehmite AlOOH and gamma-Al₂O₃. *Langmuir* **2004**, *20* (4), 1531-1534.
34. Park, Y. K.; Tadd, E. H.; Zubris, M.; Tannenbaum, R., Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40* (9), 1506-1512.
35. Prabhakar, R.; Samadder, S. R., Low cost and easy synthesis of aluminium oxide nanoparticles for arsenite removal from groundwater: A complete batch study. *J. Mol. Liq.* **2018**, *250*, 192-201.