

# Utjecaj ekstrakta i eteričnog ulja kore limuna na sintezu željezovih oksida

---

Žužić, Nina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:311316>

*Rights / Prava:* [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-21**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Nina Žužić

**Utjecaj ekstrakta i eteričnog ulja kore limuna  
na sintezu željezovih oksida**

Završni rad

Split, 2023.

University in Split

Faculty of Science

Department of Chemistry

Nina Žužić

**The influence of lemon's peel essential oils and  
extract on iron oxides synthesis**

Undergraduate thesis

Split, 2023.

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

Sveučilište u Splitu

Završni rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

## Utjecaj ekstrakta i eteričnog ulja kore limuna na sintezu željezovih oksida

Nina Žužić

Čestice željezovih oksida imaju široku primjenu u području znanosti i industrije. Brojni su načini kojima se mogu pripremiti, a najučinkovitija i najčešće korištena metoda je mikrovalna hidrotermička sinteza. Riječ je o jednostavnoj i brznoj metodi koja omogućava laku i preciznu kontrolu eksperimentalnih uvjeta važnih za sintezu. U ovom radu izvršena je mikrovalna hidrotermička sinteza željezovih oksida iz kloridnih otopina Fe(III) soli u lužnatom mediju pri 200 °C u trajanju od 20 minuta. Ispitan je utjecaj dodatka eteričnog ulja i ekstrakta kore limuna u reakcijsku smjesu, što predstavlja koncept zelene sinteze, budući da se biljni metaboliti koriste kao reagensi u sintezi. Dodatak eteričnog ulja u sintezu doveo je do nastanka čistog produkta, hematita, umjesto smjese željezovih oksida, getita i hematita, dok dodatak ekstrakta dovodi do nastanka čistog magnetita.

**Ključne riječi:** hematit, magnetit, mikrovalna sinteza, limunova kora, eterično ulje, ekstrakt

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

**Rad sadrži:** 30 stranica, 7 slika, 1 tablica i 22 literaturna navoda.

Izvornik je na hrvatskom jeziku.

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

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

Dr. sc. Ivica Ljubenković, izv. prof.

Dr. sc. Marina Kranjac, docent

**Rad prihvaćen:** 22. rujna, 2023.

University of Split

B. Sc. Thesis

Faculty of Science

Department of Chemistry

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

## **The influence of lemon's peel essential oils and extracts on iron oxides synthesis**

Nina Žužić

Particles of iron oxides have a wide range of applications in science and industry. There are numerous methods by which they can be produced. The most efficient and widely used method is hydrothermal microwave synthesis. It is a simple and rapid method that allows easy and precise control of the experimental conditions crucial for synthesis. In this study, hydrothermal microwave synthesis of iron oxides from chloride solutions of Fe(III) salts in an alkaline medium was carried out at 200°C for a period of 20 minutes. The effect of adding essential oil and lemon peel extract to the reaction mixture was investigated, which is in line with the concept of green synthesis, as plant metabolites were used as reagents in the synthesis. The addition of essential oil to the synthesis resulted in the formation of a pure product, haematite, instead of a mixture of iron oxides, goethite and haematite, while the addition of extract resulted in the formation of pure magnetite.

**Ključne riječi:** hematite, magnetite, microwave synthesis, lemon's peel, essential oil, extract

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

**Thesis consists of:** 30 pages, 7 figures, 1 table and 22 references.  
Original language is Croatian.

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

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

Ph. D. Ivica Ljubenkov, Associate Professor

Ph. D. Marina Kranjac, Assistant Professor

**Thesis accepted:** September 22<sup>th</sup>, 2023

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. RAZRADA TEME.....	2
2.1. Željezovi oksidi.....	2
2.1.1. Getit.....	2
2.1.2. Magnetit.....	3
2.1.3. Hematit.....	4
2.2. Metode sinteze nanočestica željezovih oksida.....	6
2.2.1. Mikrovalna hidrotermička sinteza.....	7
2.3. Karakterizacija čestica željezovih oksida.....	8
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	8
2.3.2. Difrakcija X-zrakama.....	9
2.3.3. Elektronska mikroskopija.....	9
2.4. Ekstrakti biljnih materijala i njihova priprema.....	10
2.4.1. Eterična ulja biljnih materijala i njihova priprema.....	11
2.5. Eksperimentalni rad.....	13
2.5.1. Oprema i reagensi.....	13
2.5.2. Materijali i metode.....	14
2.6. Rezultati i rasprava.....	19
2.6.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.....	19

3. ZAKLJUČAK .....	21
4. LITERATURA.....	22



# 1. UVOD

Nanočestice željezovog oksida su u posljednje vrijeme postale predmet velikog interesa u području medicine, agronomije, geologije i znanosti okoliša. Željezovi oksidi u prirodi dolaze u različitim formama u obliku oksida, hidroksida i oksohidroksida. Zahvaljujući pravilnom razmještaju atoma unutar kristalnih rešetki, poprimaju razne geometrijske oblike. Željezovi (III) oksidi slabo su topljivi, intenzivnih su boja, imaju veliku energiju kristalizacije te pokazuju katalitička svojstva. Njihova kemijska svojstva mijenjaju se ukoliko se atom željeza zamijeni s nekim drugim metalom iste veličine. Uvjeti sinteze prirodnim putem ili u laboratoriju, koji utječu na fizikalno-kemijske karakteristike željezovih oksida su: tlak, temperatura, pH vrijednost i otopina prekursora željezovih soli. Neke od najčešće korištenih metoda za sintezu željezovih oksida su: metoda koprecipitacije, sol-gel metoda, hidrotermička i solvotermička metoda kao i mikrovalna hidrotermička sinteza koja je korištena u ovom radu. Korištenjem mikrovalne hidrotermičke sinteze brzim i jednostavnim kontroliranjem uvjeta sinteze (temperatura, pH vrijednost, tlak) mogu se dobiti željene karakteristike željezovih oksida koje su prigodne za određene primjene. Posljednje desetljeće značajno su se razvile zelene sinteze željezovih oksida pri čemu biljni materijali imaju značajnu ulogu reagensa u sintezi. Na taj način smanjuje se korištenje štetnih kemikalija, a biljni metaboliti mogu imati funkciju i oblaganja čestica što uvelike koristi prilikom primjene čestica u medicini jer su takve čestice sigurne za korištenje u organizmima budući da ih imunološki sustav ne prepoznaje kao strano tijelo. [1]

U ovom radu koristilo se eterično ulje i ekstrakt limunove kore (lat. *Rutaceae*) kako bi se ispitao njihov utjecaj na sintezu nanočestica. Eterično ulje i ekstrakt limuna dobiveni su postupkom mikrovalne ekstrakcije iz kore limuna. Dobiveni uzorci željezovih nanočestica, analizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR).

Cilj ovog završnog rada je ispitati utjecaj ekstrakta i eteričnog ulja limunove kore na sintezu hematita, getita i magnetita mikrovalnom hidrotermičkom metodom iz kloridnih otopina željezova(III) iona u lužnatim uvjetima.

## 2. RAZRADA TEME

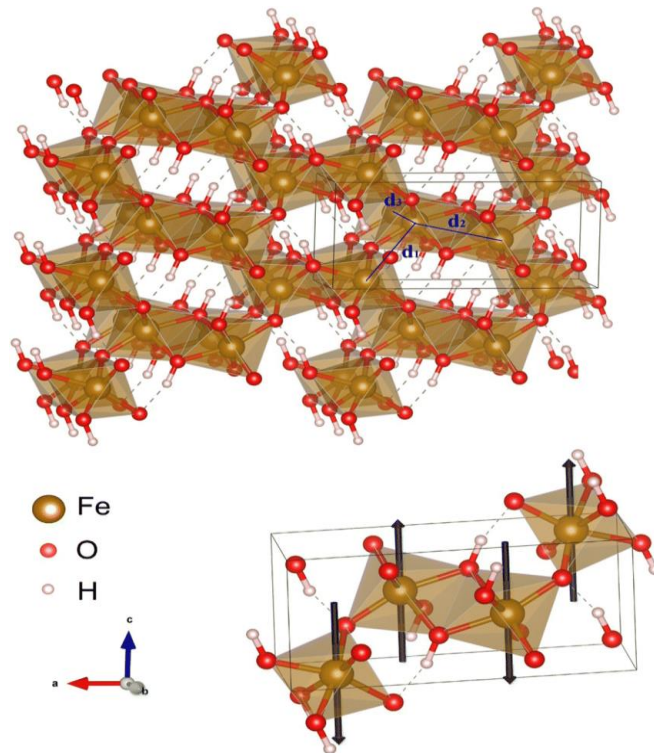
### 2.1. Željezovi oksidi

Kemijski spojevi u kojima se željezo nalazi u obliku oksida, hidroksida ili oksohidroksida zajedničkim imenom označavamo kao željezove okside budući da sadržavaju željezo u spoju s atomom kisika (O) i/ ili OH skupinom. Postoji 16 vrsta željezovih oksida koji dolaze u kristaliničnim strukturama koje se odlikuju visokim temperaturama tališta i vrelišta, katalitičkom aktivnošću i specifičnim bojama. Način pakiranja željezovih oksida u kristale i njihova veličina ovisi o uvjetima u kojima se formiraju. Najčešće dolaze u obliku heksagonskih i kubičnih slagalina, a to ovisi o rasporedu kisikovih atoma i hidroksidnih aniona unutar strukture. [2] [2] Temelj strukture željezovih(III) oksida je oktaedar u kojemu je željezov(III) ion okružen sa 6 kisikovih atoma i hidroksidnim anionima. Mogu se naći u prirodi ili se sintetizirati u laboratoriju. Spojevi nastali u prirodnim uvjetima nemaju jasno izraženu kristalnu strukturu jer nastaju pri niskim temperaturama i u prisutstvu onečišćenja iz okoliša za razliku od onih sintetiziranih u laboratoriju. U laboratoriju je omogućena potpuna kontrola uvjeta sinteze te se na taj način mogu dobiti čestice točno određenih veličina, oblika, odnosno fizikalno-kemijskih svojstava, potrebnih za određene primjene. Željezov(III) ion u strukturi željezovog oksida može biti djelomično zamijenjen nekim kationima slične veličine, primjerice  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  što uzrokuje potpuno mijenjanje fizikalno-kemijskih svojstava. Svojstva željezovih oksida najčešće se određuju uz pomoć tehnika poput difrakcije X zraka (engl. *X-Ray Diffraction*, XRD), infracrvene spektroskopije (engl. *Infrared spectroscopy*, IR) i elektronske mikroskopije (engl. *Electron microscopy*, EM). [3] Željezovi oksidi imaju značajnu ulogu u svim znanstvenim granama, primjerice u biologiji, medicini, geologiji, mineralogiji i kemiji okoliša.

#### 2.1.1. Getit

*Goethite* ( $\alpha$ -FeOOH), je jedan od termodinamički najstabilnijih minerala koji se najčešće u prirodi može naći u tlu i stijenama. Prirodnim putem nastaje trošenjem minerala koji sadrže željezo ili kao derivat pirita različitim fizikalno-kemijskim procesima. U laboratoriju je jedan od najkorištenijih željezovih oksida upravo zbog svoje kristalne morfologije i kemijskih svojstava. Može se sintetizirati iz  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$  soli u kiselom i lužnatom mediju. [2] Boja mu može varirati od smeđe i crne, a u praškastom stanju je žute boje. Njegova kristalinična struktura,

prikazana na Slika 1. temelji se na gustoj heksagonskoj slagalini kisikovih ( $O^{2-}$ ) i hidroksidnih aniona ( $OH^-$ ) s  $Fe^{3+}$  kationima u oktadearskom središtu. Zahvaljujući svojoj širini u nanometrima, a duljini u mikronima ima veliku površinu pa se često koristi kao adsorbens, primjerice za katione i teške metale u onečišćenim vodama. [2]

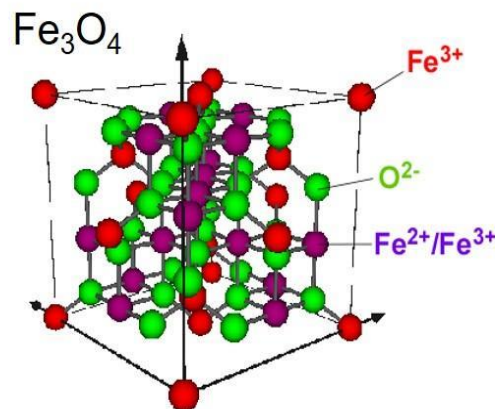


Slika 1. Kristalna struktura getita [3]

### 2.1.2. Magnetit

Magnetit,  $Fe_3O_4$  je mineral crne boje kojeg nalazimo u metamorfnim i sedimentnim stijenama. Osim nastanka prirodnim putem poput hlađenja magme, može se sintetizirati u laboratoriju najčešće koprecipitacijskom metodom, taloženjem  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  soli pri lužnatim uvjetima, sol-gel metodom ili hidrotermičkom metodom sinteze. [2] U svojoj strukturi pored kisikovih iona ( $O^{2-}$ ) sadrži  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  ione stoga nije termodinamički stabilan pri atmosferskim uvjetima. Kao što i samo ime govori, ima magnetska svojstva zahvaljujući složenom ponašanju elektrona između navedena dva oblika iona. Kubična struktura koja se sastoji od tetraedalnih i oktaedralnih šupljina, prikazana je na Slika 2. Tetraedalnu šupljinu zauzimaju kisikovi i  $Fe^{3+}$  ioni, a oktaedralnu kisikovi ioni te  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$  ioni. [5] Kao rezultat toga, oktaedralna i tetraedalna

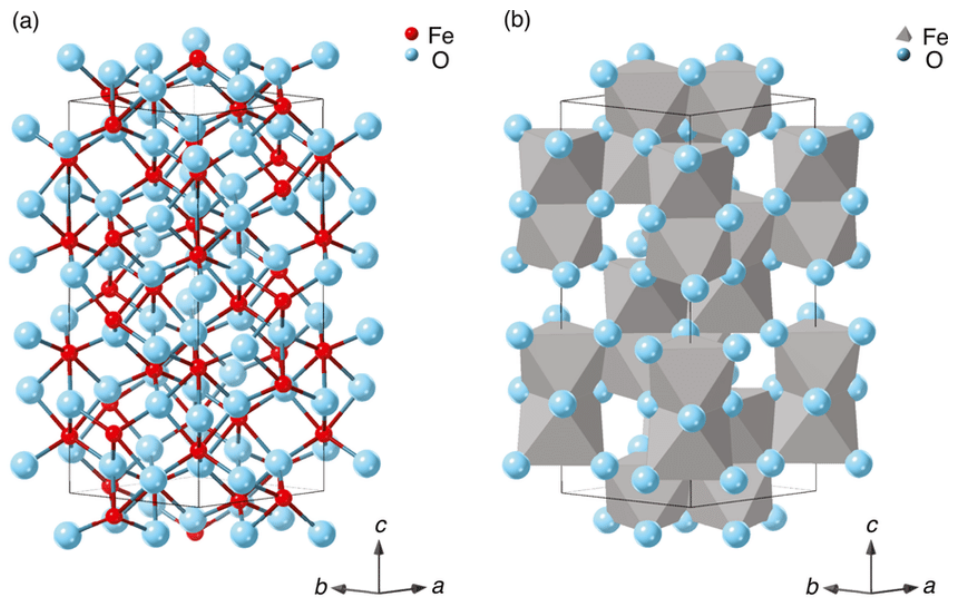
šupljina sadržavaju elektrone sa suprotnim spinovima što rezultira snažnim ferimagnetizmom. Magnetit kao najvažnija željezna ruda, sadrži oko 70% željeza. U današnje se vrijeme jako puno istražuje njegova uloga u medicini, primjerice u dijagnostici (MRI) i liječenju kao nosioc lijekova ili liječenju tumora hipertermijskim postupkom što mu omogućavaju upravo njegova magnetska svojstva.



Slika 2. Kristalna struktura magnetita [4]

### 2.1.3. Hematit

Hematit,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se smatra najvažnijim željezovim oksidom, a možemo ga pronaći u tlu i metamorfnim stijenama. Dolazi u širokom rasponu boja, od crne, sive, smeđe i crvene koja je najčešća. Čisti hematit ima strukturu heksagonske guste slagaline koja sadrže kisikove ione ( $\text{O}^{2-}$ ) dok su željezovi kationi ( $\text{Fe}^{3+}$ ) smješteni u središtu oktaedralnih šupljina što vidimo na Slika 3. Čvrste je i kompaktne strukture čija gustoća iznosi  $5,26 \text{ g/cm}^3$ , a pokazuje svojstvo paramagnetičnosti. U laboratoriju se može pripremiti termalnom dehidracijom kristalnih željezovih soli, hidrolizom kiselih  $\text{Fe}^{3+}$  soli i transformacijom ferihidrita u vodenoj suspenziji. [6] Hematit ima široku primjenu, primjerice može se koristiti u proizvodnji željeza i čelika, kao pigment, adsorbens za uklanjanje teških metala iz vode, sredstvo za poliranje stakla i u izradi nakita. [7]



Slika 3. Kristalna struktura hematita [7]

## 2.2. Metode sinteze nanočestica željezovih oksida

Željezovi oksidi mogu se sintetizirati u laboratoriju različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim metodama. Kemijske metode koriste se najviše zbog jednostavnosti izvedbe, učinkovitosti i takvim metodama je moguće kontrolirati veličinu pa čak i oblik čestica. Fizikalna svojstva čestica ovisit će o uvjetima tijekom izvedbe metode kao što su: temperatura, pH vrijednost otopine, ionska jakost otopine, tlak, vrsti soli prekursora, itd. [8, 9] Među najpoznatijim kemijskim metoda su:

1. **Metoda koprecipitacije** – radi se o jednostavnoj i brzjoj metodi koja se temelji se na reakciji otopine koja sadrži željezove(II) i (III) katione te oksidansa pri čemu se sintetizira magnetit, pri visokim pH vrijednostima. Na veličinu i oblik, odnosno na fizikalno-kemijska svojstva čestica značajno utječe: koncentracija kationa soli (prekursora), temperatura, tlak, pH i ionska jakost otopine. Nedostatak ove metode predstavlja otežanu kontrolu veličine kristala. [9]
2. **Sol-gel metoda** – temelji se na postupcima hidrosilacije i kondenzaciji molekularnih prekursora u otopini. Kao prekursori najčešće se koriste metalo – organske komponente ili anorganske metalne soli. Polimerizacijska reakcija formira koloidnu suspenziju fino raspršenih čestica tj. sol koji se prevodi u gel. Isparavanjem otapala nastaje tanki film poroznih nanočestica, najčešće hematita. [9]
3. **Hidrotermička i solvotermička metoda** – obuhvaća reakcije koje se provode u vodenom i organskom mediju pri visokim temperaturama (>200 °C) i visokim tlakovima u autoklavu ili reaktoru. S obzirom na vrstu otapala razlikujemo hidrotermičku (voda) i solvotermičku metodu (organsko otapalo). Za sintezu magnetita koristi se smjesa otopina  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{NaOH}$  koja se zagrijava u teflonskim posudama u autoklavu pri visokoj temperaturi. Na samu morfologiju kristala najviše utječe koncentracija soli prekursora koji ponekad poprimaju romboidni oblik, što je najveći nedostatak ove metode.[10]
4. **Mikroemulzija** – ova metoda koristi izotropne, homogene i termodinamički stabilne otopine koje se sastoje od dviju faza i tankog sloja surfaktanta (različite površinsko aktivne tvari) između njih. Mikroemulzije sastoje se od polarne faze (voda) i nepolarne faze (ulje) na način da su vodene nanočestice raspršene u uljnoj fazi, a između njih nalazi se tanki sloj molekula surfaktanta koji ima ulogu stabilizatora. [13] Odabir

surfaktanta ovisi o vrsti molekula koje su prisutne u vodenoj i uljnoj fazi. Prve magnetske nanočestice, magnetit i maghemit, pripremljeni su uz pomoć navedene metode u obliku micela nastalih oksidacijom  $\text{Fe}^{3+}$  soli.

5. **Poliolna metoda** – obuhvaća reakcije termalne dekompozicije željezovih prekursora u poliolnom otapalu koje može biti dietilen glikol ili polietilen glikol. Oni služe kao stabilizirajući i reducirajući agensi, a zahvaljujući visokim temperaturama vrelišta, omogućuju odvijanje reakcije u širokom temperaturnom rasponu i nastanak krupnijih kristala. Ova metoda najčešće se koristi za sintezu maghemita i hematita. Uz temperaturu također važnu ulogu igra i pH vrijednost otopine. [9]

Neke od ostalih metoda koje valja istaknuti su: metoda pirolize, sonolize i plin/aerosolna metoda. [10]

### 2.2.1. Mikrovalna hidrotermička sinteza

Mikrovalna hidrotermička sinteza zasniva se na kemijskim reakcijama u vodenom mediju koje se odvijaju pri visokim temperaturama ( $T \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i visokom tlaku, a za zagrijavanje koristi se elektromagnetsko zračenje, frekvencije 300 MHz (mikrovalovi). [11] Zagrijavanje otopine mikrovalovima temelji se na mikrovalnom dielektričnom zagrijavanju, odnosno sposobnosti materijala da mikrovalnu energiju pretvori u toplinu. Uzorak mora imati dipolni moment kako bi došlo do pretvorbe energije u toplinu. Polarno otapalo poput vode, ima visoku dielektričnu konstantu ( $\epsilon = 80,4$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zbog čega dobro apsorbira mikrovalno zračenje i dovodi do bržeg zagrijavanja otopina. U usporedbi s konvencionalnim zagrijavanjem pomoću peći, mikrovalno zagrijavanje omogućuje brzo i jednoliko zagrijavanje te se vrlo često koristi za dobivanje nanočestica svih metalnih oksida pa tako i željezovih oksida. Postupak mikrovalne sinteze odlikuje se jednolikim zagrijavanjem reakcijske smjese do željene temperature čime omogućava dobivanje homogenog produkta, čestica jednakih veličina i oblika. Podešavanjem pH vrijednosti, temperature i tlaka možemo utjecati na količinu i svojstva nastalog produkta. Mikrovalne peći imaju ugrađene miješalice, a uz pomoć sonde i senzora moguće je pratiti temperaturu i tlak unutar reakcijske posude. Reakcijske posude izrađene su od materijala koji podnose visoke temperature i tlakove, primjerice kvarc ili teflon. [14] Korištenje ove metode je u posljednjih nekoliko godina uzelo maha prvenstveno zbog brzine, lake i točne mogućnosti kontroliranja uvjeta sinteze koji znatno utječu na svojstva nastalih produkata reakcije.

## 2.3. Karakterizacija čestica željezovih oksida

Postoje brojne metode koje služe za identifikaciji i karakterizaciju željezovih oksida i njihovih svojstava, a najčešće se koriste:

- Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR)
- Difrakcija uz pomoć X-zraka (engl. *X-ray diffraction*, XRD)
- Mikroskopija: pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM) i transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *Transmission electron microscopy*, TEM).

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija jedna je od najčešće korištenih tehnika za kvalitativno određivanje željezovih oksida. Ova metoda temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja koje pobuđuje vibracijska i rotacijska stanja molekula. Ono što treba istaknuti jest da svaka kemijska veza u molekuli ne apsorbira infracrveno zračenje već samo one s dipolnim ili induciranim dipolnim momentom. Temelji se na propuštanju infracrvenog zračenja kojeg uzorak djelomično apsorbira i djelomično propušta. Mjerenjem transmisije/apsorpcije uz pomoć Fourierove transformacije, dobijemo spektar iz kojeg je moguće iščitati istezanje ili savijanje veza pri određenoj frekvenciji uzrokovano transmisijom/apsorpcijom IR zračenja. Očitavanjem maksimuma apsorpcijskih vrpci pri određenim frekvencijama možemo utvrditi koja veza je prisutna u uzorku željezovog oksida. FTIR spektroskopija je osjetljivija i brža metoda od disperzijske infracrvene spektroskopije jer se njome mogu izmjeriti frekvencije svih kemijskih veza istovremeno upravo koristeći interferogram i Fourierove matematičke transformacije. Koristi se najčešće za identifikaciju organskih i polimernih spojeva, ali omogućava i analize anorganskih materijala. Većinom služi za kvalitativne analize te se koristiti u svrhu otkrivanja nečistoća prisutnih u uzorku. FTIR metoda predstavlja brz i jednostavan način za identifikaciju i pregled sastava kristala željezovih oksida. [15]



### 2.3.2. Difrakcija X-zrakama

Difrakcija X-zrakama temelji se na elektromagnetskom zračenju valne duljine ( $\lambda$ ) približno 0,1 nm. Vrlo je česta metoda koja nam pruža uvid u veličinu kristala, strukturu parametara kristalne rešetke i stupanj supstitucije atoma željeza. Osnovna jedinica građe kristala jest kristalna rešetka koju čine atomi razmješteni na određenoj udaljenosti. Ukoliko udaljenost atoma kristalne rešetke odgovara valnoj duljini upadne X-zrake, tada će doći do pojave difrakcije odnosno ogiba X-zrake. Zahvaljujući pravilnoj i simetričnoj strukturi kristalnih rešetki, X-zrake nastale ogibom međusobno interferiraju te dolazi do pojave konstruktivne interferencije. Ona se temelji na Braggovom zakonu koji mora biti zadovoljen:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta_{hkl}$$

gdje je:  $n$  cijeli broj,  $\lambda$  valna duljina upadne X-zrake,  $d_{hkl}$  udaljenost između susjednih ravnina unutar kristala ( $hkl$ ),  $\Theta$  kut upada X-zrake i ravnina unutar kristala ( $hkl$ ).

Analiza se provodi na praškastom uzorku pri čemu se ogibne X – zrake uz pomoć softverskog programa prepoznaju kao pikovi. Uz pomoć pikova i Braggove jednadžbe moguće je odrediti  $d_{hkl}$ , a samim time identificirati uzorak usporedbom s difrakcijskom karticom pojedinog željezova uzorka. [16]

### 2.3.3. Elektronska mikroskopija

U proteklih 30 godina pojačao se interes za istraživanjem nanočestica pa je sukladno tome došlo do snažnog razvoja mikroskopije. Elektronska mikroskopija koristi se za analizu i proučavanje strukture željezovih oksida. Može biti pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i transmisijska elektronska mikroskopija (TEM). Snop elektrona izbacuje se iz elektronskog topa, prolazi kroz set leća i odbija se o površinu uzorka. Prilikom odbijanja nastaju tzv. sekundarni elektroni, raštrkani elektroni i X-zrake. Detektor prikuplja sekundarne elektrone te na temelju njih stvara sliku. [14] TEM mikroskopija također koristi snop elektrona koji prolazi kroz seriju leća do uzorka koji je u obliku veoma tankog sloja od kojeg se dio elektrona odbija, a dio prolazi kroz uzorak. Elektroni koji prođu kroz uzorak dolaze do fluorescentnog ekrana koji ih detektira i nastaje slika. [15] Rezultat ovih dviju metoda jesu slike koje nam pružaju detaljan uvid građe i strukture uzorka. SEM mikroskop daje 3D slike slabije razlučivosti nego TEM mikroskop kojim dobijemo 2D slike, ali veće razlučivosti.

## 2.4. Ekstrakti biljnih materijala i njihova priprema

Već od davnih vremena biljke se koriste u medicinske i kozmetičke svrhe. Zbog svojih ljekovitih učinaka i ekološki prihvatljivog odabira, biljnim materijalom koriste se ponajviše farmaceutska i kozmetička industrija. Najčešća metoda iskorištavanja biljnih blagodati i ljekovitih svojstava je ekstrakcija koja izolira primarne i sekundarne biljne metabolite. Primarni metaboliti ključni su za rast i razvoj biljke te sudjeluju u važnim metaboličkim procesima poput fotosinteze i oksidativne fosforilacije. Primarni metaboliti uključuju aminokiseline, ugljikohidrate, nukleotide, masne kiseline, itd. Sekundarni metaboliti uključuju terpenoide, voskove, lipide, itd. Kako bi se povećala učinkovitost ekstrakcije potrebno je homogenizirati biljni materijal prije upotrebe. Najviše se koriste listovi i plodovi biljaka jer je u njima najveći udio sekundarnih metabolita. Odabir otapala u procesu ekstrakcije ovisi o vrsti biljke, kemijskoj prirodi sekundarnih metabolita i dostupnosti otapala. Najčešće se koriste voda, etanol i metanol za ekstrakciju polarnih komponenti, a za ekstrakciju nepolarnih komponenti heksan i diklormetan. [17] Korištenjem konvencionalnih metoda ekstrakcije, možemo dobiti:

- macerate – dobivaju se jednostavnom ekstrakcijskom metodom koja uključuje natapanje biljnog materijala u otapalu nazvano menstrum najmanje 3 dana pri sobnoj temperaturi. Natapanje se odvija u zatvorenoj posudi kako bi se spriječilo hlapljenje otapala. Nakon toga smjesa se filtrira kako bi se odvojio ekstrakt od biljnog materijala. Ono što se može smatrati nedostatkom ovog postupka jest dugotrajnost jer se zasniva na principu molekularne difuzije. [18]
- hidrolate – predstavljaju vodene otopine ili suspenzije dobivene u istom postupku kao i esencijalna ulja te sadrže gotovo iste komponente kao i eterična ulja, ali u znatno manjoj koncentraciji. Nestabilniji su od eteričnih ulja i brže se razgrađuju. Niske su pH vrijednosti pa se mogu koristiti u kozmetici, ali i u medicinske svrhe.
- infuzije – opisuju se kao razrijeđene otopine biljnih metabolita. Najbolji primjer pripreme infuzija je priprema čajeva. Proizvode se na način da se biljni materijal natapa u toploj ili hladnoj vodi neko vrijeme, a zatim se otopina odvoji i upari rotavaporom. Prije upotrebe infuzije je potrebno razrijediti u omjeru 1:10 s vodom. Za dobivanje infuzija kao otapalo koristi se voda [18] za razliku od tinktura kod kojih se kao ekstrakcijsko sredstvo koristi etanol ili smjesa etanola i vode.

- tinkture – predstavljaju hidroalkoholne ekstrakte obogaćene biljnim metabolitima. Pripremaju se u 40-60% etanolu, ovisno koji dio biljke se koristi u postupku. Smjesu je potrebno promiješati nekoliko puta i zatim se otopina odvoji od biljnog materijala i filtrira. Tinkture se koriste kao protuupalni, antioksidativni biljni pripravci, a najpoznatija je tinktura propolisa. [19]

#### **2.4.1. Eterična ulja biljnih materijala i njihova priprema**

Eterična ulja su koncentrirani biljni pripravci koji imaju snažna i učinkovita svojstva na ljudsko tijelo. Njihova popularnost i upotreba u posljednje vrijeme rastu posebice u području aromaterapije zahvaljujući svojim protuupalnim i antioksidativnim svojstvima. Ovi biljni pripravci koriste se za jačanje imuniteta, bolesti probavnog sustava, a u novije vrijeme za liječenje depresije i nesanicu. Mogu se dobiti iz listova, cvjetova i plodova biljke. Specifičan miris eteričnih ulja potječe od hlapljivih organskih komponenti od kojih su najčešći aldehidi, ketoni, monoterpenski alkoholi, eteri pa je njihova pH vrijednost u kiselom području (pH= 4,5 - 5,5). [20] Eterična ulja mogu se pripremiti sljedećim metodama:

- Destilacija parom i hidrodestilacija - obje vrste destilacija zasnivaju se zagrijavanju reakcijske smjese do vrelišta. Destilacija parom koristi vodenu paru kao izvor zagrijavanja biljnog materijala dok u hidrodestilaciji biljni materijal dolazi u kontakt s vodom i zagrijava se. Pare koje nastanu prilikom zagrijavanja prolaze kroz kondenzator koji ih hladi i pretvara u tekući oblik pa u konačnici dolazi do razdvajanja dviju tekućih faza. Gornju fazu čine eterična ulja manje gustoće dok donju fazu čine hidrolati koji sadrže vodu s malom količinom organskih komponenti. Prilikom izvođenja ovih metoda potrebno je paziti na temperaturu kako ne bi došlo do pregrijavanja biljnog materijala. Destilacija parom je povoljnija i koristi se za dobivanje eteričnih ulja i hidrolata iz vrlo termolabilnih dijelova biljke. [21]
- Soxhlet metoda - za ovu metodu uzorak je potrebno usitniti nakon čega se stavlja u celulozni tuljak koji se umetne u Soxhlet-ov ekstraktor. Zagrijavanjem otapala u tikvici na dnu aparature nastaju pare koje putuju prema kondenzatoru. Kondenzirano otapalo ispire biljni materijal iz celuloznog tuljka te se putem sifonske ručice vraća natrag u tikvicu s otapalom. Nedostatak ove metode je utrošak velike količine biljnog materijala i dugotrajnost metode, ali Soxhlet metoda omogućuje višestruku ekstrakciju uzorka što omogućava veće iskorištenje. [18]

- Mikrovalna ekstrakcija - uključuje korištenje mikrovalnih reaktora koji služe kao izvor mikrovalnog zračenja. Otapalo visoke dielektrične konstante snažno će apsorbirati mikrovalove i omogućiti zagrijavanje reakcijske smjese. Žljezdano tkivo prisutno u biljkama sadrži brojne polarne komponente koje apsorbiraju mikrovalove te dolazi do pucanja stanica i oslobađanja ulja u otapalo. Za mikrovalnu ekstrakciju potrebna je mala količina otapala, ekološki je potpuno prihvatljiva te je trajanje ekstrakcije samo 5-30 minuta. Također, važan parametar je količina vode u biljnom materijalu. Ukoliko ima dovoljno vode koja će apsorbirati mikrovalove tada otapalo može biti niske dielektrične konstante. Ekstrakcija neće biti uspješno izvedena korištenjem dehidriranih i suhih uzoraka uz otapalo niske dielektrične konstante poput heksana. [22]
- Superkrična tekućinska ekstrakcija - zasniva se na korištenju superkričnog otapala. Svaka tekućina definirana je sa superkričnom točkom tj. vrijednosti temperature i tlaka iznad kojih pokazuje svojstva tekućine i plina. Postoji više vrsta superkričnih tekućina, ali najviše se koristi ugljikov dioksid zbog visoke stope difuzije u membrane biljnih dijelova, nije toksičan i korozivan te se lako uklanja iz konačnog produkta. Ugljikov dioksid propušta se u ekstraktor gdje se ponaša kao otapalo i otapa biljne metabolite. Nakon toga u separatoru dolazi do razdvajanja plina i esencijalnih ulja pri čemu se ugljikov dioksid regenerira i ponovno ulazi u novi ciklus reakcije, a biljni ekstrakti se sakupljaju iz separatora. [23]

Od ostalih metoda valja spomenuti turbo ekstrakciju, ekstrakciju potpomognutu ultrazvukom te ekstrakciju potpomognuta visokim hidrostatskim tlakom.

## 2.5. Eksperimentalni rad

Eksperimentalni dio ovog završnog rada odrađen je u laboratorijima Odjela za kemiju i Odjela za biologiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta te u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

### 2.5.1. Oprema i reagensi

Korišteni reagensi tijekom eksperimentalnog rada:

- Ultračista voda (tzv. *mili Q* voda)
- Natrijev hidroksid (NaOH), p.a. T.T.T. d.o.o. , Hrvatska
- Željezov (III) klorid (FeCl<sub>3</sub>), bezvodni, p.a. Sigma-Aldrich GmbH, Njemačka
- Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), p.a. Gram mol d.o.o., Hrvatska
- Kalijev bromid (KBr), FTIR grade, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Njemačka

Korištena oprema tijekom eksperimentalnog rada:

- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT 261 ( $\pm 0,1$  mg), Švicarska
- pH metar, Metrohm 827, Njemačka
- Uređaj za mikrovalnu sintezu, Milestone, Flexwave SK15, Italija
- Centrifuga, ThermoScientific, Sorvall Lynx 6000
- Hidraulična preša, Camilla 1995
- FTIR spektroskop, Alpha II, Bruker, Njemačka
- Mikropipete, Dragon Med, (100-1000)  $\mu$ l/ (1-5 ml)
- Vakuum sušionik, ThermoScientific, 3608-1CE, SAD
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, MiliporeSimplicity 185, SAD
- Eksikator, SP Scienceware Bel Art
- Büchnerov lijevak
- Falcon epruvete, stakleni štapići, laboratorijske čaše, odmjerne tikvice, plastične žličice, mikropipete, kapaljke

## **2.5.2. Materijali i metode**

Uzorci limuna prikupljeni su u Trogiru, u lipnju 2023. godine i korišteni su svježi uzorci kore za pripravu eteričnog ulja i ekstrakta.

### **2.5.2.1. Dobivanje eteričnog ulja limuna**

Eterično ulje limuna (lat. *Rutaceae*) dobiveno je procesom mikrovalne ekstrakcije na način da se kora limuna, uključujući i bijeli dio koji sadrži žlijezde s uljnim kanalima, izvaže na tehničkoj vagi do mase 80 g. Kora limuna zatim se prebaci u veliku okruglu tikvicu i u nju se doda smjesu pentana i dietil – etera i ultračista voda. Smjesa pentana i dietil – etera ima nisko vrelište u odnosu na vodu pa se koristi za ekstrakciju hlapljivih komponenti. Zagrijavanjem sadržaja pomoću mikrovalova, hlapljive komponente u obliku para putuju do hladila koje kondenzira pare i one skupljaju se u cijevi prikazano na Slika 4. Ako se program namjesti na 97 °C tada se prva kap eteričnog ulja pojavljuje nakon 10 minuta međutim temperatura i vrijeme trajanja mikrovalne ekstrakcije ovisi o biljnom materijalu. Kao konačan produkt dobije se smjesa s dvije različite faze, eterično ulje u gornjoj fazi i hidrolat u donjoj fazi. Hidrolat sadržava malu količinu hlapljivih komponenti, a glavninu njegova sadržaja čini voda.



Slika 4. Unutrašnjost mikrovalnog uređaja za ekstrakciju eteričnog ulja smješten na Odjelu za biologiju

#### **2.5.2.2. Dobivanje vodenog ekstrakta kore limuna**

Kora limuna ispere se ultračistom vodom te se stavi na sušenje. Nakon sušenja materijal se usitni te se 20 g prebaci u posudu u koju se doda 200 ml vode. Smjesa se zagrijava pri 60 °C tijekom 20 minuta nakon čega se filtrira kroz Büchnerov lijevak i centrifugira. Filtrat predstavlja vodeni ekstrakt kore limuna.

### 2.5.2.3. Postupak mikrovalne sinteze željezovih nanočestica

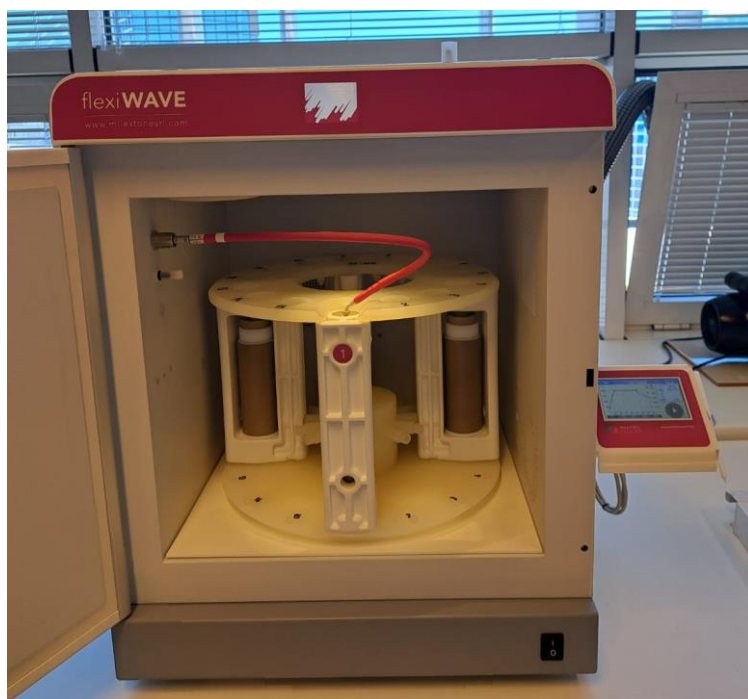
Za sinteze željezovih spojeva koristila se 1M otopina željezovog(III) klorida ( $\text{FeCl}_3$ ), 8M otopina natrijevog hidroksida ( $\text{NaOH}$ ), eterično ulje limuna, vodeni ekstrakt limuna te ultračista voda. Otopina željezovog(III) klorida služi kao prekursor željezovih kationa dok se otopinom natrijevog hidroksida osigurava lužnati medij ( $\text{pH} \approx 12$ ). U kivetama se pripreme uzorci na način prikazan u Tablica 1., nadopune se ultračistom vodom do volumena 40 ml nakon čega se prebace u teflonske posude namijenjene za proces mikrovalne sinteze prikazane na Slika 5.

Program mikrovalnog reaktora bio je pri  $200\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 20 minuta, snage 850 W. Postupak uključuje postupno podizanje temperature na  $200\text{ }^\circ\text{C}$  u vremenu od 8 minuta dok sam postupak sinteze traje 20 minuta. Nakon hlađenja mikrovalnog reaktora i završetka sinteze, uzorci se iz teflonskih posuda prebace u kivete koje se centrifugiraju 6 minuta pri 10 000 okretaja. Centrifugiranjem se osigurava taloženje čestica dobivenih željezovih oksida, a izoliranim matičnicama se izmjeri pH vrijednost. Uzorci se zatim ispiru vodom tri puta, a nakon svakog ispiranja se centrifugiraju. Prije odlaganja uzoraka u vakuum sušionik, potrebno je ukloniti nečistoće što se postiže ispiranjem pomoću etanola. Uzorci se zatim stave u vakuum sušionik preko noći pri temperaturi od  $60\text{ }^\circ\text{C}$  i nakon toga se čuvaju u vakuum komori prikazanoj na Slika 6. kako bi se spriječilo upijanje vlage.

Tablica 1. Eksperimentalni uvjeti pri sintezi željezovih spojeva

Uzorak	1M $\text{FeCl}_3$ / ml	8M $\text{NaOH}$ / ml	Eterično ulje / ml	Ekstrakt kore limuna / ml
R1	4	4	/	/
N1	4	4	0,4 (1%)	/
N2	4	4	1,8 (4,5%)	/
N3	4	4	/	do 40





Slika 5. Mikrovalni reaktor smješten na Kemijsko-tehnološkom fakultetu na Zavodu za analitičku kemiju

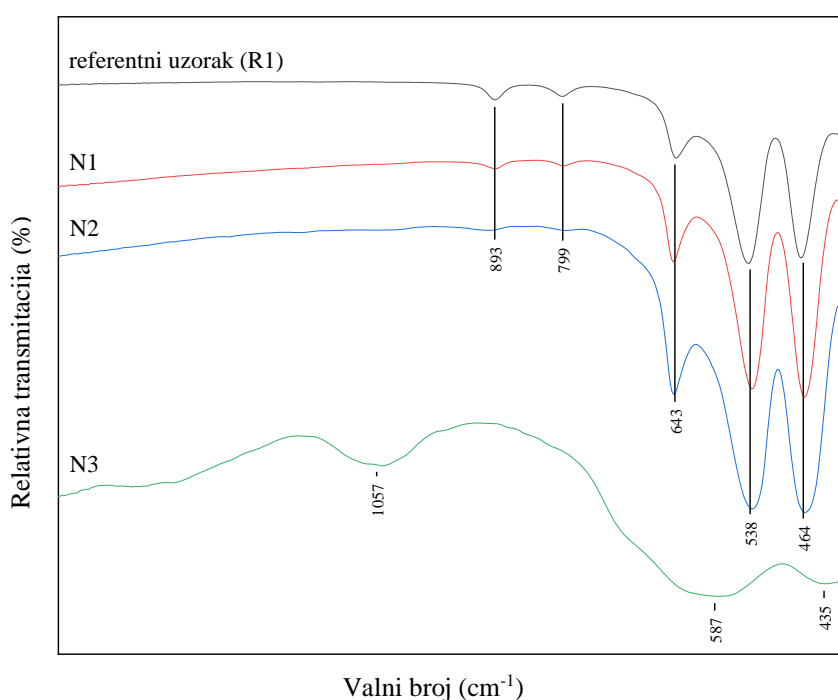


Slika 6. Vakuum komora smještena na Kemijsko-tehnološkom fakultetu na Zavodu za analitičku kemiju

## 2.6. Rezultati i rasprava

### 2.6.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom

Dobiveni uzorci analizirani su se pomoću FTIR spektrometra. Prvi korak se sastoji od snimanja pozadinskog spektra uz pomoć kalijeva bromida (KBr) koji se usitni u tarioniku. Nakon toga se uz pomoć hidraulične preše oblikuje u prozirnu pastilu koja se postavi u nosač za pastile i zatim u uređaj za FTIR te snimi pozadinski spektar. Na isti način pripremi se i snimi uzorak. Program u računalu automatski oduzme pozadinski spektar od spektra ispitivanog uzorka i dobije se IR spektar uzorka.



Slika 7. FTIR spektar uzorka na 200 °C tijekom 20 minuta

Na Sliku 7. prikazani su IR vrpce čestica željezovih oksida dobiveni mikrovalnom sintezom uz dodatak eteričnog ulja limuna te ekstrakta kore limuna.

Referentni uzorak R1 pripremljen je kao slijepa proba, bez dodatka ekstrakata i eteričnog ulja kore limuna te prikazuje apsorpcijske vrpce iz kojih je moguće iščitati da se radi o smjesi getita ( $\alpha$ -FeOOH) i hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Getit ima karakteristično istežanje OH-veze pri 899 cm<sup>-1</sup> i 799 cm<sup>-1</sup> dok se istežanje pri 538 i 464 cm<sup>-1</sup> pripisuje Fe-O vezi hematita. S obzirom da je kao prekursor korištena otopina FeCl<sub>3</sub>, zaostali Cl<sup>-</sup> ioni također ulaze u interakciju s Fe-OH grupama čime se može objasniti postojanje signala pri 643 cm<sup>-1</sup>. U uzorak N1 dodalo se 1 %

eteričnog ulja limuna, a u uzorak N2 4,5 %. Krajnji produkt oba uzorka sadrži čestice hematita na što ukazuje istežanje veze Fe-O pri  $\approx 540$  i  $460 \text{ cm}^{-1}$ . U uzorak N2 dodan je veći postotak eteričnog ulja limuna pa su njegove vrpce izraženije dok su vrpce koje prikazuju istežanje karakteristično za getit gotovo neprimjetne. Uzorak N3 napravljen je uz dodatak vodenog ekstrakta kore limuna i ima istežanje veze pri  $587 \text{ cm}^{-1}$  što pripisujemo Fe-O vezi magnetita. Vrpca na  $1030 \text{ cm}^{-1}$  govori o postojanju C-O-C veze koja potječe od organskih tvari prisutnih u biljnom materijalu.

### 3. ZAKLJUČAK

Ovaj završni rad proveden je u svrhu istraživanja utjecaja eteričnog ulja i ekstrakta kore limuna na sintezu željezovih oksida. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti:

- brzom i jednostavnom mikrovalnom hidrotermičkom metodom, iz 0,1 M otopine željezova(III) klorida pri 200 °C i 20 minuta, sintetizirana je smjesa željezovih oksida, hematita i getita,
- dodatkom eteričnog ulja u količini od 1 i 4,5% u reakcijsku smjesu, pri istim eksperimentalnim uvjetima promovirana je sinteza čistog hematita,
- dodatkom vodenog ekstrakta kore limuna umjesto vode, pri istim eksperimentalnim uvjetima nastaju čestice magnetita.

## 4. LITERATURA

[1] Petrov, K.D. and A.S. Chubarov, Magnetite Nanoparticles for Biomedical Applications. Encyclopedia, 2022. 2(4): p. 1811-1828.

[2] Schwertmann, U. and Cornell, R. M. (2000). Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, Wiley VCH.

[3] Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses. Weinheim; New York, John Wiley & Sons.

[4] Yang, H., et al., *Goethite,  $\alpha$ -FeO(OH), from single-crystal data*. Acta Crystallographica Section E-structure Reports Online, 2006. **62**.

[5] Damiri, F., et al. (2020). A Novel Drug Delivery System Based on Nanoparticles of Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Embedded in an Auto Cross-Linked Chitosan: 1-24.

[6] [Hematite](#), pristupljeno: 27. srpnja, 2023.

[7] Roberts, A. P., et al. (2021). Magnetic Domain State and Anisotropy in Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) From First-Order Reversal Curve Diagrams. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 126(12).

[8] Ajinkya, N., et al. (2020). Magnetic Iron Oxide Nanoparticle (IONP) Synthesis to Applications: Present and Future. *Materials* (Basel) 13(20).

[9] Ali, A., et al. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol Sci Appl* 9: 49-67.

[10] F. Hasany, S., et al., *Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles*. Nanosci. Nanotechnol., 2013. 2(6): p. 148-158.

[11] Bilecka, I. and M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2010. 2(8): p. 1358-74.

[12] Drmota, A., Drogenik, M., Koselj, J., Nidari, A. (2012). Microemulsion Method for Synthesis of Magnetic Oxide Nanoparticles. *InTech*.

[13] Meng, L.-Y., et al. (2016). The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry* 1-2: 63-83.

[14] Schmidt, R., Prado-Gonjal, J., Morán, E. (2022). Microwave assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles. arXiv preprint arXiv:2203.02394.

- [15] [FTIR spectroscopy](#), pristupljeno: 20. kolovoza, 2023.
- [16] Smyth, M. S. and J. H. Martin (2000). x ray crystallography. *Mol Pathol* 53(1): 8-14.
- [17] Abubakar, A. R. and M. Haque (2020). Preparation of Medicinal Plants: Basic Extraction and Fractionation Procedures for Experimental Purposes. *J Pharm Bioallied Sci* 12(1): 1-10.
- [18] Fongang Fotsing Yannick, S.; Bankeu Kezetas Jean, J.; Gaber El-Saber, B.; Iftikhar, A.; Lenta Ndjakou, B., Extraction of Bioactive Compounds from Medicinal Plants and Herbs. In *Natural Medicinal Plants*, Hany, A. E.-S., Ed. IntechOpen: Rijeka, 2021; p Ch. 9.
- [19] [Tincture-Herbal Recipes, Uses, Benefits, and Precautions](#), pristupljeno: 25. kolovoza, 2023.
- [20] Acimovic, M., et al. (2020). Hydrolates: By-products of essential oil distillation: Chemical composition, biological activity and potential uses. *Advanced Technologies* 9: 54-70.
- [21] Sharma, S. and S. K. Gupta (2020). Comparison of microwave assisted hydro distillation with steam distillation for the extraction of rosemary essential oil. *International Research Journal of Engineering and Technology*; 7: 166-171.
- [22] Destandau, E., Michel, T., Elfakir, C. (2013). Microwave-assisted extraction, chapter 4:113-156. In *Natural Product Extraction: Principles and Applications*, ed. Mauricio A. Rostagno, Juliana M. Prado,; *The Royal Society of Chemistry*. London, UK.
- [23] Lili Xu<sup>1</sup>, X. Z., Zhaowu Zeng, Rong Chen, Haifeng Li, Tian Xie and Shuling Wang (2020). Recent advances on supercritical fluid extraction of essential oils. *International Scholars Journals* 10 (1): 16.

## Popis slika

Slika 1. Kristalna struktura getita .....	3
Slika 2. Kristalna struktura magnetita .....	4
Slika 3. Kristalna struktura hematita .....	5
Slika 4. Unutrašnjost mikrovalnog uređaja za ekstrakciju eteričnog ulja smješten na Odjelu za biologiju .....	15
Slika 5. Mikrovalni reaktor smješten na Kemijsko-tehnološkom fakultetu na Zavodu za analitičku kemiju .....	17
Slika 6. Vakuum komora smještena na Kemijsko-tehnološkom fakultetu na Zavodu za analitičku kemiju .....	18
Slika 7. FTIR spektar uzoraka na 200 °C tijekom 20 minuta .....	19

## Popis tablica

Tablica 1. Eksperimentalni uvjeti pri sintezi željezovih spojeva .....	16
--	----