

# Strukturna i morfološka karakterizacija alginatnih gelova umreženih ionima $\text{Ca}^{2+}$ i $\text{Fe}^{3+}$ te njihovih čvrstih pirolitičkih produkata

---

Čoklica, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:637725>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, prosinac 2024.

Ana Čoklica

**STRUKTURNA I MORFOLOŠKA  
KARAKTERIZACIJA ALGINATNIH GELOVA  
UMREŽENIH IONIMA  $\text{Ca}^{2+}$  I  $\text{Fe}^{3+}$  TE  
NJIHOVIH ČVRSTIH PIROLITIČKIH  
PRODUKATA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu na Zavodu za kemiju i biokemiju Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta pod mentorstvom prof. dr. sc. Damira Ivekovića te uz pomoć Egona Rešetara, mag. ing.

## ZAHVALA

*Ovu zahvalu posvećujem svojoj obitelji koja mi je pružila bezuvjetnu ljubav, podršku i strpljenje tijekom izrade ovog diplomskog rada. Vaša vjerovanja u mene i stalna motivacija bili su moj temelj.*

*Zahvaljujem i svom zaručniku na nesebičnoj podršci, razumijevanju i ohrabrenju. Hvala ti što si uvijek bio uz mene, osobito u trenucima kad je bilo najteže.*

*Ovaj rad ne bi bio moguć bez vas.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za kemiju i biokemiju  
Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

STRUKTURNA I MORFOLOŠKA KARAKTERIZACIJA ALGINATNIH GELOVA UMREŽENIH IONIMA  $\text{Ca}^{2+}$  I  $\text{Fe}^{3+}$  TE NJIHOVIH ČVRSTIH PIROLITIČKIH PRODUKATA

Ana Čoklica, univ. bacc. ing. techn. aliment., 058213228

**Sažetak:** Alginat i alginatni hidrogelovi dobiveni umrežavanjem alginata s dvovalentnim kationima (najčešće  $\text{Ca}^{2+}$ ) već se desetljećima široko primjenjuju u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. U novije vrijeme intenzivno se istražuju alginatni hidrogelovi dobiveni ionotropnim geliranjem alginata viševalentnim kationima metala te njihovi pirolitički produkti, koji su se pokazali kao obećavajući materijali za primjenu u katalizi, adsorpciji, spremnicima energije te remedijaciji okoliša. U ovom radu istraženo je geliranje alginata u otopinama koje sadrže acetatne i citratne komplekse željeza(III), kako bi se utvrdilo može li se zakiseljavanjem otopine utjecati na koordinacijsku ravnotežu između iona  $\text{Fe}^{3+}$ , karboksilatnog liganda i alginata na način da se kontroliranom promjenom pH postigne umrežavanje alginata. Također, istražene su strukturne i morfološke razlike između alginatnih gelova umreženih ionima  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  te čvrstih produkata njihove visokotemperaturne pirolize, s ciljem dobivanja informacija o morfološkim specifičnostima pirolitičkih ugljika dobivenih iz željezova(III) alginata.

**Ključne riječi:** alginat, ionotropno geliranje, željezo(III), acetato kompleks

**Rad sadrži:** 43 stranice, 20 slika, 5 tablica, 29 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkoga fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** prof. dr. sc. Damir Iveković

**Pomoć pri izradi:** Egon Rešetar, mag. ing

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. prof. dr. sc. Ivone Jakaša (predsjednik)
2. prof. dr. sc. Damir Iveković (mentor)
3. izv. prof. dr. sc. Tomislava Vukušić Pavičić (član)
4. izv. prof. dr. sc. Antonela Ninčević Grassino (zamjenski član)

**Datum obrane:** 19. prosinca 2024.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Laboratory for General and Inorganic Chemistry and Electroanalysis

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Food Technology

**Graduate university study programme:** Food Engineering

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ALGINATE GELS CROSS-LINKED WITH  $\text{Ca}^{2+}$  AND  $\text{Fe}^{3+}$  IONS AND THEIR SOLID PYROLYTIC PRODUCTS

Ana Čoklica, univ. bacc. ing. techn. aliment., 058213228

**Abstract:** Alginate and alginate hydrogels obtained by cross-linking of alginate with divalent cations (typically  $\text{Ca}^{2+}$ ) have been widely used in the food and pharmaceutical industry for decades. Recently, alginate hydrogels obtained by ionotropic gelation of alginate with multivalent metal cations and biochars derived from them have been intensively investigated due to their potential use as catalysts, adsorbents or in energy storage and environmental remediation. In this work, the gelation of alginate in solutions containing acetate and citrate complexes of iron(III) was investigated, in order to determine whether the acidity of the solution can affect the coordination equilibrium between the  $\text{Fe}^{3+}$  ions, carboxylate ligand and alginate in such a way that the cross-linking of alginate can be achieved by a controlled change of solution pH. Structural and morphological differences between alginate gels cross-linked with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions, as well as their pyrolytic products, were also investigated, with the aim of gaining insight into the specific morphological characteristics of pyrolytic carbons prepared from iron(III) alginate.

**Keywords:** alginate, ionotropic gelation, iron(III), acetato complex

**Thesis contains:** 43 pages, 20 figures, 5 tables, 29 references

**Original in:** Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in the Library of the University of Zagreb Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

**Mentor:** Damir Iveković, PhD, Associate professor

**Technical support and assistance:** Egon Rešetar, mag. Ing.

**Reviewers:**

1. Ivone, Jakaša, PhD, Full professor (president)
2. Damir, Iveković, PhD, Full professor (mentor)
3. Tomislava, Vukušić Pavičić, PhD, Associate professor (member)
4. Antonela, Ninčević Grassino, PhD, Associate professor (substitute)

**Thesis defended:** December 19<sup>th</sup>, 2024

## Sadržaj

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. ALGINAT .....</b>	<b>2</b>
2.1.1.  Kemijska struktura i svojstva alginata .....	2
2.1.2.  Upotreba alginata .....	4
2.1.3.  Stvaranje hidrogelova.....	5
2.1.4.  Načini pripreme hidrogelova.....	9
<b>2.2. PIROLIZA ALGINATA.....</b>	<b>10</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1. KEMIKALIJE .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2. INSTRUMENTACIJA.....</b>	<b>12</b>
<b>3.3. METODE .....</b>	<b>13</b>
3.3.1.  Standardizacije otopina potenciometrijskom titracijom.....	13
3.3.2.  Preliminarni eksperimenti pripreme alginatnih gelova u otopinama kompleksa željeza(III).....	14
3.3.3.  Određivanje stehiometrije acetatnog kompleksa Fe <sup>3+</sup> , aktivnog pri geliranju alginata .....	15
3.3.4.  Priprema kuglica alginatnog gela.....	15
3.3.5.  Piroliza kuglica alginatnog gela .....	16
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1. PRELIMINARNI EKSPERIMENTI PRIPREME ALGINATNIH GELOVA U OTOPINAMA CITRATNOG I ACETATNOG KOMPLEKSA ŽELJEZA(III) .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2. ODREĐIVANJE STEHIOMETRIJE ACETATNOG KOMPLEKSA ŽELJEZA(III), AKTIVNOG PRI GELIRANJU ALGINATA.....</b>	<b>20</b>
<b>4.3. KARAKTERIZACIJA ALGINATNIH GELOVA UMREŽENIH IONIMA Ca<sup>2+</sup> I Fe<sup>3+</sup> ....</b>	<b>23</b>
4.3.1.  Morfološka svojstva pripremljenih alginatnih gelova .....	24
4.3.2.  Strukturna karakterizacija pripremljenih gelova infracrvenom spektroskopijom...	30
4.3.3.  Usporedba pirolitičkih ugljika dobivenih iz alginata umreženog ionima Ca <sup>2+</sup> i Fe <sup>3+</sup> .....	34
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>40</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>41</b>



## 1. UVOD

Alginat se zbog svoje biokompatibilnosti, netoksičnosti i niske cijene široko primjenjuje u različitim industrijama, naročito kao zgušnjivač u prehrambenoj industriji. Značajna je i primjena alginata u obliku hidrogelova koji nastaju umrežavanjem alginata dvovalentnim kationima (najčešće  $\text{Ca}^{2+}$ ), primjerice za inkapsuliranje bioaktivnih tvari u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te kao biokompatibilni materijal u biomedicini (Narayanan i sur., 2012). U novije vrijeme, alginatni gelovi istražuju se i kao ishodišne sirovine za dobivanje naprednih materijala za primjenu u katalizi, spremnicima energije i remedijaciji okoliša (Tafjord i sur., 2022; L. Liu i sur., 2022; S. Liu i sur., 2022).

Iako je većina istraživanja povezanih s alginatnim gelovima dosad bila vezana uz alginatne hidrogelove umrežene ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , zadnjih godina raste interes za alginatne gelove umrežene ionima  $\text{Fe}^{3+}$ . Razlozi tome su specifična kemija željezovih kationa (katalitička, redoks i fotokemijska svojstva) te specifičan mehanizam umrežavanja iona  $\text{Fe}^{3+}$  s alginatnim polimerom, koji daje nova i drugačija svojstva dobivenih gelova, u odnosu na alginatne gelove umrežene dvovalentnim kationima. Gelovi željezova(III) alginata pokazuju sposobnost odgovora na svjetlosne pobude, redoks-svojstva, poboljšanu mehaničku stabilnost, povećanu hidrofobnost i poboljšanu sposobnost adsorpcije, što je jedinstvena kombinacija kemijskih i fizikalnih svojstava, koja se ne susreće kod drugih alginatnih gelova te ionotropnih gelova općenito (Roquero i sur., 2022). Visokotemperaturnom pirolizom željezova(III) alginata dobivaju se ugljični materijali koji se odlikuju dobrom katalitičkom aktivnošću, velikom specifičnom površinom te dobrim elektrokemijskim svojstvima (Tafjord i sur., 2022).

S obzirom na visok afinitet alginata prema kompleksiranju s ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , metode pripreme gelova na bazi željezova(III) alginata redovito se svode na izravno dodavanje vodene otopine alginata u otopinu iona  $\text{Fe}^{3+}$  (npr. u obliku kapljica), reakciju filma alginata s vodenom otopinom iona  $\text{Fe}^{3+}$  ili polaganu oksidaciju smjese alginata s ionima  $\text{Fe}^{2+}$ . Kako bi se mogućnosti sinteze alginatnih gelova s ionima  $\text{Fe}^{3+}$  proširile i na druge medije, u ovom radu provedena su preliminarna istraživanja vezana uz mogućnost dobivanja alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  iz otopina koje sadrže karboksilatne komplekse željeza(III) (acetatne i citratne), u kojima je zakiseljavanjem otopine moguće utjecati na koordinacijsku ravnotežu između iona  $\text{Fe}^{3+}$  i liganda te posljedično postići umrežavanje alginata kontrolirano promjenom pH. Također, istražene su strukturne i morfološke razlike između alginatnih gelova umreženih ionima  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  te produkata njihove visokotemperaturne pirolize, s ciljem dobivanja informacija o mogućnostima pripreme pirolitičkih ugljika na bazi željezova(III) alginata specifičnih morfoloških karakteristika.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. ALGINAT

Alginat je prirodno prisutan polimer koji je najčešće dobiva iz smeđih algi ili nekih vrsta bakterija. Zbog svojih povoljnih svojstava često se upotrebljava u prehrambenoj, biomedicinskoj i farmaceutskoj industriji. To je biomaterijal kojeg odlikuju biokompatibilnost, jednostavnost geliranja, netoksičnost te niska cijena. Alginat je moguće prevesti u oblik gela pomoću različitih viševalentnih kationa kao što su kationi kalcija, željeza, aluminija, itd., čime se dobiva materijal drugačijih svojstava i šire mogućnosti upotrebe (Lee i Mooney, 2012).

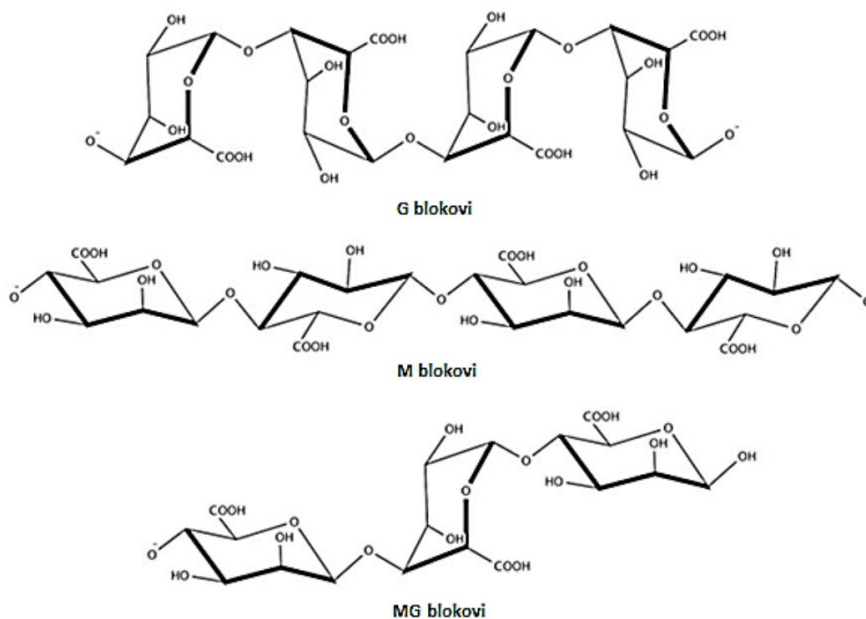
Alginat se obično ekstrahira iz smeđih algi kao što su *Ascophylum nodosum* i *Laminarea hyperborea*, *Laminarea digitata*, *Saccharina latisima* i *Macrocystis pyrifera*. Proces ekstrakcije započinje pretvaranjem alginata u natrijevu sol dodatkom natrijeva karbonata. Daljnji proces ekstrakcije uključuje dodatne procese ekstrakcija, taloženja i konvertiranja u čišći oblik natrijeva alginata (Ross i sur., 2011).

Alginat može biti dobiven i iz bakterija *Azotobacter* i *Pseudomonas* te kao takav pokazuje definiraniju kemijsku strukturu i fizikalna svojstava od alginata dobivenog iz algi. Stanični proces bakterijske sinteze alginata uključuje nekoliko koraka: sintezu prekursora supstrata, polimerizaciju i citoplazmatski membranski prijenos, periplazmatski prijenos i modifikaciju te eksportiranje kroz vanjsku membranu. Alginat s točno definiranim svojstvima ima velik potencijal i široku upotrebu u različitim industrijama (Lee i Mooney, 2012).

#### 2.1.1. Kemijska struktura i svojstva alginata

Pojam „alginat“ označava sol alginatne kiseline. Stanična stijenka algi sadrži anionske polimerne lance alginata čija se električna neutralnost postiže ugradnjom iona natrija, kalcija ili magnezija, pa se može reći da alge sadrže nekoliko različitih alginata: natrijev, kalcijev i magnezijev alginat. Udjeli Ca-alginata i Na-alginata ovise o sezoni, metodi sušenja i vrsti algi (Ross i sur., 2011). Alginatna kiselina je poliuronid linearnog nerazgranatog polimera sastavljenog od dva heksuronska kiselinska ostataka:  $\beta$ -D-manuronske kiseline i  $\alpha$ -L-guluronske kiseline i sadrži 1,4-glikozidnom vezom povezane ostatke D-manuronske kiseline (M) i 1,4-glikozidnom vezom povezane ostatke L-guluronske kiseline (G) (slika 1). Polimerni lanac može biti orijentiran na različite načine ovisno o povezanosti dvije kiseline (Hu i sur., 2021; Ross i sur., 2011). Monomerne jedinice M i G mogu biti grupirane u izmjeničnom redoslijedu (MGMG-MGM...) ili kao sekvence istoznačnih blokova (GGGG...; MMM-MMM...) (Reis i sur., 2006). Uslijed različitih omjera G i M ostataka mijenja se kemijski sastav alginata što ovisi o biološkom izvoru ekstrakcije, rastu biljke i sezonskim uvjetima. Velika

raznolikost kemijskog sastava alginata prema tome znatno utječe na njegova svojstva geliranja što je bitno za industrijske svrhe i primjenu (Hu i sur., 2021).



**Slika 1.** Kemijska struktura alginata i prikaz vezanja monomernih jedinica M i G (G: L-guluronska kiselina, M: D-manuronska kiselina) (prema Ching i sur., 2017).

Alginat je visoko negativno nabijeni polielektrolit u neutralnom ili lužnatom mediju zbog karboksilnih skupina u svakoj M ili G jedinici. Transformacija alginata u hidrogel moguća je u prisutnosti viševalentnih kationa kao što su kalcijev, cinkov, željezov ili aluminijev ion (Heng i sur., 2003). Općenito je uočeno da visok udio G jedinica u alginatu rezultira stvaranjem čvrstih i krutih gelova, dok visok udio M jedinica daje mekše i elastičnije gelove. Veća prisutnost MG blokova dovodi do skupljanja alginata i veće fleksibilnosti gela (Hu i sur., 2021).

Izvor alginata i proces ekstrakcije utječu na molekularnu masu alginata. Ona može znatno utjecati na svojstva geliranja alginata, njegovu mehaničku rigidnost i sposobnost otpora interferencijama monovalentnih kationa. Kod smanjene molekularne mase alginat gubi dio svojih bioloških aktivnosti što posljedično utječe na izvedbu i funkcionalne karakteristike. Alginat s većom molekularnom masom brže gelira, daje gel veće jačine, elastičnosti i viskoznosti (Hu i sur., 2021).

Alginat pokazuje dobru topljivost u vodi, no lošu u organskim otapalima. U vodi tvori viskozni sol sa sposobnošću bubrenja do 10 puta nakon apsorpcije vode. Viskoznost alginatne otopine ovisna je o koncentraciji i stupnju polimerizacije alginata. Topljivost je pod utjecajem raspodjele G i M blokova, pri čemu alginat s većim udjelom G blokova ima veću topljivost od onog s većim udjelom M blokova. Vrijednost pH otapala također utječe na topljivost jer da bi karboksilne skupine uronskih kiselina bile deprotonirane i alginat topljiv, pH

vrijednost medija mora biti iznad određene kritične vrijednosti. Općenito se topljivost alginata povećava s povećanjem ionske jakosti sustava (osim za ione geliranja), jer visoka ionska jakost dovodi do elektrostatskog odbijanja i posljedično stiskanja molekula lanaca smanjujući tako namotaje lanaca i viskoznost sustava. Također, alginat se mora otapati u otapalu bez gelirajućih iona zbog mogućnosti stvaranja gela u njihovoj prisutnosti (Hu i sur., 2021).

### 2.1.2. Upotreba alginata

Alginatne čestice često su korištene u prehrambenoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji zbog svoje biokompatibilnosti, netoksičnosti, biorazgradivosti, niske cijene i jednostavne proizvodnje. Mogućnost inkapsulacije alginatnim česticama cijenjeno je svojstvo alginata jer se time može ostvariti zaštita stanica, DNA, nutrijenata i mikroorganizama, te se može koristiti za sporo otpuštanje aroma, minerala ili lijekova (Ching i sur., 2017).

Naspram drugih komercijalnih zgušnjivača, alginat ima dokazane prednosti zbog bolje kohezivnosti i adhezivnosti te se često koristi kao agens za zgušnjavanje i stabiliziranje proizvoda. Koristi se s drugim dodatnim zgušnjivačima kako bi se poboljšala tekstura proizvoda, organoleptička svojstva i općenita prihvatljivost od strane potrošača. Također se koristi kao zaštitni sloj koji štiti hranu od oksidacije, rasta mikroorganizama, gubitka nutrijenata i radi sprječavanja raspadanja hrane tijekom skladištenja i transporta te radi produljenja roka trajnosti. Zbog svoje biokompatibilnosti, antioksidativne i protuupalne sposobnosti alginat se često koristi u biomedicini u pripravcima za zacjeljivanje rana gdje pokazuje prednosti naspram konvencionalnih formulacija (Hu i sur., 2021).

Ionotropni alginatni hidrogelovi predstavljaju materijal sa širokom mogućnošću upotreba. Zbog svoje biokompatibilnosti i biorazgradivosti savršeni su kandidati za biomedicinsku upotrebu, kod npr. inženjerstva tkiva i isporuku lijekova. Novija istraživanja su pokazala njihov potencijal u novim upotrebama, u znanosti o okolišu, forenzičkoj znanosti, nanotehnologiji itd. (Roquero i sur., 2022).

Alginat može poslužiti za ubrzavanje izlučivanja i/ili kao apsorpcijski inhibitor za različite toksične metalne ione. Također, svakodnevni unos natrijevog alginata dao bi zaštitu od štete prouzrokovane radioaktivnim tvarima jer ih veže na sebe i time smanjuje njihovu apsorpciju u organizmu (Idota i sur., 2016).

Postoji interes za izradom različitih materijala temeljenih na alginatu, kao npr. u tekstilnoj industriji (vlakna i sredstva za završnu obradu), prehrambenoj industriji (aditivi, zgušnjivači, materijali za pakiranje), kemijskoj industriji (emulzije, disperzije, tretman otpadnih voda, odvajanja ulja od vode). Također, istražuje se i uporaba alginata u biorafinerijskim postrojenjima, u kojima bi se visokotemperaturnom pirolizom ili pirolizom pomoću

mikrovalova, kao temeljnim principom obrade, dobivala biouljna goriva te druge kemikalije temeljene na aromatima i šećerima (Tafjord i sur., 2022).

Najnovija istraživanja uporabe alginata vezana su uz njihovu primjenu kao prekursora za proizvodnju visokoporoznih ugljičnih materijala i hibridnih kompozitnih materijala ugljika s metalima, odn. oksidima metala, koji su se pokazali interesantnima za primjenu u spremnicima energije (super-kondenzatori i litijeve baterije) te kao adsorbensi, katalizatori i materijali za apsorpciju mikrovalova (Tafjord i sur., 2022).

Zbog uklopljenih viševalentnih iona, alginatni gelovi pokazali su se kao dobri retardanti (usporivači) gorenja, iako je čista alginatna kiselina, kao i većina drugih polisaharidnih materijala kao što su pamuk i celuloza, vrlo zapaljiva (Tafjord i sur., 2022; Xu i sur., 2021).

### 2.1.3. Stvaranje hidrogelova

Hidrogelovi su čvrste trodimenzionalne polimerne mreže koje u strukturi sadrže veliku količinu vode (10 % ili više), koja vodikovim vezama i drugim interakcijama omogućuje održavanje rigidne strukture gela. Hidrogelovi su podložni sol-gel transformaciji uslijed kemijskog ili fizikalnog stimulansa (Roquero i sur., 2022).

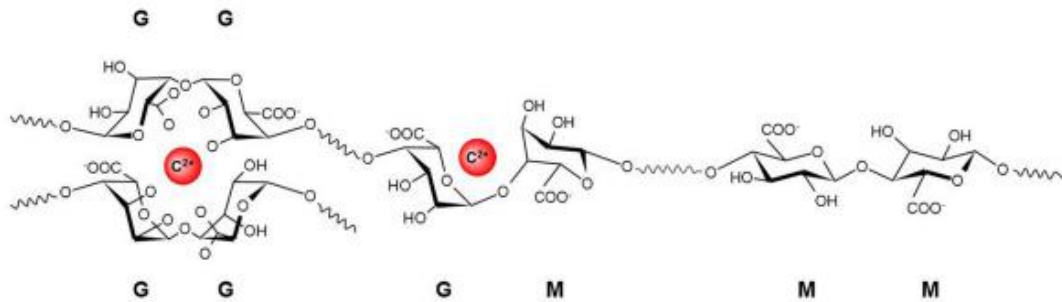
U prisutnosti viševalentnih kationa alginat se pretvara u ionski gel. Vezanje kationa na alginat selektivan je proces, odnosno alginat ima određeni afinitet za katione:  $Mn^{2+} < Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ . Afinitet prema određenim kationima direktno ovisi o udjelu G jedinica u strukturi alginata (Ching i sur., 2017). Gel se formira uslijed elektrostatskih interakcija između negativno nabijenih karboksilnih skupina monomernih jedinica alginata i pozitivno nabijenih kationa te tako nastaje polielektrolitni kompleks. Različiti kationi dovode do stvaranja gelova različitih fizikalno-kemijskih karakteristika, uključujući i mehanička svojstva gela (Hu i sur., 2021).

Općenito, dvovalentni kationi zemnoalkalijskih metala (kalcij, stroncij, barij) tvore ionske veze s alginatom, dok dvovalentni kationi prijelaznih metala (mangan, kobalt, bakar, cink) i viševalentni kationi metala kao što su aluminij, željezo i kositar tvore kompleks s alginatom preko koordinacijskih kovalentnih veza, koje mogu biti kontrolirane količinom metalnih iona i vrijednošću pH medija u kojem se umrežavanje alginata zbiva (Xu i sur., 2021).

#### *Mehanizam umrežavanja alginata dvovalentnim kationima – $Ca^{2+}, Fe^{2+}$*

Dvovalentni kationi izazivaju geliranje alginata tako što se povezuju s G jedinicama polimera, odnosno dovode do dimerizacije G ostataka (slika 2). Uslijed dodatka kalcijevih iona, dva G lanca sa suprotnih strana se povezuju, čime se polimerni lanci alginata dovode u fiksni položaj jedan prema drugome, što rezultira stvaranjem gela. Pritom dolazi do

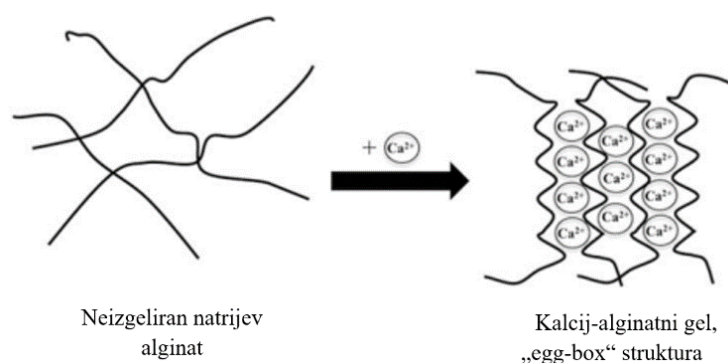
stvaranja praznine romboidnog presjeka, tj. hidrofilne šupljine koja multikoordinacijski povezuje kalcijeve ione koristeći atome kisika iz karboksilnih skupina polimera. Takav tijesan oblik polimera rezultira stvaranjem čvorišta oblikovanog kao tzv. „egg-box“. Svaki kation povezan je s 4 ostatka G jedinica u „egg-box“ obliku i oblikuje 3D mrežu. Poznato je da većina dvovalentnih kationa formira alginatni gel stvaranjem „egg-box“ strukture, no nije poznato je li mehanizam stvaranja jednak za sve dvovalentne kation. Kalcij je netoksičan te je stoga najčešće i najšire korišten kation za stvaranje alginatnog gela (Ching i sur., 2017).



**Slika 2.** Povezivanje dvovalentnih kationa s monomernim jedinicama alginatnog polimera (prema Hu i sur., 2021).

$\text{Ca}^{2+}$  - dvovalentni kation; G - L-guluronska kiselina; M - D-manuronska kiselina

Geliranje kalcija i alginata započinje interakcijom kalcijevih iona s jednom G jedinicom, pri čemu dolazi do formiranja monokompleksa. Zatim dolazi do uparivanja monokompleksa i stvara se „egg-box“ dimer (slika 3). „Egg-box“ dimeri se bočno povezuju i tvore više komplekse. Na bočno povezivanje dimera utječu također natrijevi ioni, molekule vode i vodikove veze između hidrosilnih i karboksilnih skupina uparenih G ostataka (Hu i sur., 2021).



**Slika 3.** „Egg-box“ struktura kao rezultat umrežavanja alginata kalcijevim ionima (prema Ching i sur., 2017).

Željezovi(II) kationi imaju slab afinitet za povezivanje s molekulama alginata, pri čemu se s polimernim lancem ne vežu samo preko G blokova, već i M blokovi sudjeluju u stvaranju gela. Pritom G blokovi pokazuju veću sposobnost povezivanja s ionima  $\text{Fe}^{2+}$  od M blokova i

lakše tvore gel pri niskim koncentracijama iona  $\text{Fe}^{2+}$ . Prema tome, alginat s većim udjelom M blokova zahtjeva veću koncentraciju iona  $\text{Fe}^{2+}$  za stvaranje mreže gela (Roquero i sur., 2022). Ioni  $\text{Fe}^{2+}$  imaju slabije izražena koordinacijska svojstva od iona  $\text{Fe}^{3+}$  i vežu se preferirano na neutralne ligande koji sadrže dušikove i sumporne atome (Tafjord i sur., 2022), stoga je interakcija željezovih(II) kationa s alginatom relativno slaba, što rezultira nastajanjem mekanijih gelova, i to tek pri relativno visokim koncentracijama iona  $\text{Fe}^{2+}$ . Starenjem na zraku, gelovi nastali umrežavanjem alginata s ionima  $\text{Fe}^{2+}$  značajno očvršnu, zbog oksidacije iona  $\text{Fe}^{2+}$  u ione  $\text{Fe}^{3+}$ , koji s alginatom daju značajno kruće gelove (Hu i sur., 2021), kako je opisano u nastavku.

### *Umrežavanje alginata trovalentnim kationima – $\text{Fe}^{3+}$*

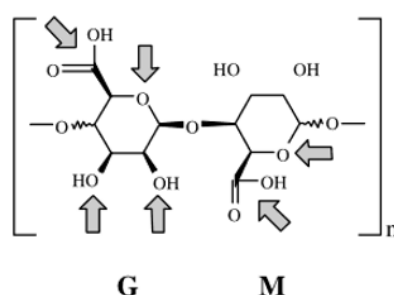
Unazad nekoliko godina, umrežavanje alginata sa željezovim(III) kationima privuklo je pažnju zbog dobivanja alginatnih gelova specijalnih svojstava, koja se ne susreću kod drugih alginatnih gelova. Razlog tome je specifična koordinacija iona  $\text{Fe}^{3+}$  s alginatom, koja utječe na čvrstoću i druga mehanička svojstva gela, njegovu poroznost i bubrenje te druga fizikalno-kemijska svojstva, kao što su npr. fotokemijska svojstva, koja se rijetko susreću kod ostalih ionotropnih alginatnih gelova (Roquero i sur., 2022).

Alginat umrežen ionima  $\text{Fe}^{3+}$  žućkaste je do smeđe boje. Pod elektronskim mikroskopom, hidrogel  $\text{Fe}^{3+}$ -alginata pokazuje grubu površinu s međupovezanim naborima, koja podsjeća na morfologiju mozga. Zbog trodimenzijski izdužene koordinacije iona  $\text{Fe}^{3+}$  s alginatom, hidrogelovi  $\text{Fe}^{3+}$ -alginata pokazuju širok raspon veličina pora s velikim brojem makro-pora, što je gotovo jedinstvena karakteristika  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatnog hidrogela u odnosu na druge alginatne hidrogelove (Roquero i sur., 2022).

Točan mehanizam umrežavanja i struktura kompleksa alginata s trovalentnim kationima, uključujući i ione željeza(III) još se uvijek istražuje (Roquero i sur., 2022). Interakcije između dvovalentnih iona i alginata su dobro proučene no one se ne mogu poistovjetiti s interakcijama trovalentnih kationa s alginatom. Ne samo da je jačina vezanja između alginata i trovalentnih kationa veća, nego je važno uzeti u obzir i radijuse kationa. Manji radijusi viševalentnih iona omogućavaju čvršće intermolekulske interakcije između alginatnih makromolekula (Tafjord i sur., 2022).

Željezovi(III) ioni preferiraju stvaranje kompleksa s kisikovim i negativno nabijenim ligandima kao što su karboksilne skupine, s time da jače koordiniraju s deprotoniranim, nego s protoniranim karboksilnim skupinama. Analize koje su proveli Tafjord i sur. (2022) pokazuju da željezovi(III) ioni u prosjeku koordiniraju sa 6 atoma kisika (slika 4). Međutim, kisik može dolaziti i iz karboksilne, i iz hidroksilne skupine alginata, što predstavlja teškoću kod određivanja točnog izvora atoma kisika (Tafjord i sur., 2022). Prema Hu i sur. (2021), ion

$\text{Fe}^{3+}$  preferencijalno tvori koordinacijske veze s 3 terminalne karboksilne skupine alginata, čime se ubrzava umrežavanje i formiranje duljih lanaca alginata. Veće koncentracije iona  $\text{Fe}^{3+}$  dovode do stvaranja koordinacije između iona  $\text{Fe}^{3+}$  i neterminalnih karboksilnih skupina, što rezultira pojavom zbijenijih i skrupčanih lanaca. Opisanim načinima koordinacije započinje daljnje stvaranje homogene strukture alginatnog gela (Hu i sur., 2021). Komplikacije do kojih dolazi prilikom istraživanja gelova alginata s ionima željeza(III) rezultat su izrazite sklonosti akva-kompleksa željeza(III) prema hidrolizi i stvaranju hidrokso- i oksovrsta u različitim stupnjevima polimerizacije, što je konkurentna reakcija umrežavanju iona  $\text{Fe}^{3+}$  s alginatom u svim uvjetima, osim u jako kiselom mediju ( $\text{pH} < 2$ ) (Roquero i sur., 2022).



**Slika 4.** Moguća mjesta vezanja željezovog(III) iona na molekulu alginata (Fuks i sur. 2006).  
G - L-guluronska kiselina; M -  $\beta$ -D-manuronska kiselina

Za razliku od prethodno opisanog mehanizma umrežavanja alginata s ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , Roquero i sur. (2022) predlažu dva drugačija mehanizma umrežavanja s  $\text{Fe}^{3+}$  ionima. Prvi pretpostavlja da je ion  $\text{Fe}^{3+}$  koordinacijski vezan s alginatom, što rezultira prostornim odvajanjem centara  $\text{Fe}^{3+}$  uzduž polisaharidnog lanca. Drugi model pretpostavlja da ioni  $\text{Fe}^{3+}$  hidrolizom daju oligomerne ili polimerne (oksi)hidrokside u formi koloidnih čestica na koje se vežu polisaharidni lanci alginata. Time alginat sprječava agregaciju koloida u veće čestice, dok koloidni (oksi)hidroksidi željeza(III) istovremeno povezuju polimerne lance alginata u formu gela.

Sposobnost iona  $\text{Fe}^{3+}$  da vežu i GG, i GM blokove alginata rezultira većom gustoćom umrežavanja od one kod  $\text{Ca}^{2+}$ -alginata. Stoga geliranjem alginata s ionima  $\text{Fe}^{3+}$  nastaju kompaktniji i gušći gelovi, s boljim mehaničkim svojstvima. Zbog čvršćih koordinacijskih veza između iona  $\text{Fe}^{3+}$  i lanaca alginata,  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatni hidrogelovi pokazuju manju brzinu bubrenja u otapalima u usporedbi s analognim gelovima s dvovalentnim kationima, bilo u kiselom, bilo u neutralnom mediju. Dodatno, brzina bubrenja povezana je s hidrofilnošću gela. Istraživanja su pokazala da  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatni gelovi imaju manje hidrofilnu površinu od gelova umreženih dvovalentnim kationima, što se manifestira u razlikama u kutu močenja površine gela vodom (Roquero i sur., 2022).



Zbog paramagnetičnosti iona  $\text{Fe}^{3+}$ , odgovarajući alginatni hidrogelovi su također paramagnetični, odn. privlači ih magnetsko polje. Ako se umrežavanje alginata s ionima  $\text{Fe}^{3+}$  provodi u prisutnosti laktata, dobiveni  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatni hidrogelovi bit će fotosjetljivi, u smislu da je moguća fotokemijska redukcija iona  $\text{Fe}^{3+}$  u ion  $\text{Fe}^{2+}$ . S obzirom da je  $\text{Fe}^{2+}$ -alginatni hidrogel manje stabilan od analognog hidrogela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , osvjetljavanjem  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatnog hidrogela s dodanim laktatom kroz prikladnu optičku masku, moguće je dijelove  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatnog hidrogela selektivno prevesti u  $\text{Fe}^{2+}$ -alginatni gel, koji se potom može otopiti u vodi (Hu i sur., 2021; Narayanan i sur., 2012). Na opisani je način filmove  $\text{Fe}^{3+}$ -alginatnog hidrogela moguće prevesti u složenije strukture. Slično se može postići i elektrokemijskom redukcijom filma  $\text{Fe}^{3+}$ -alginata, deponiranog na elektrodi prikladnih dimenzija.

#### 2.1.4. Načini pripreme hidrogelova

Naspram drugih polisaharida, npr. želatine i agara, alginat stvara gel neovisno o temperaturi. Postoje dvije metode uz koje se može stvarati alginatni gel, a to su ionsko povezivanje s kationima (ionski gel) i kiselinsko taloženje (kiseli gel). Morfologija i veličina čestica alginatnog gela ovisi o korištenoj metodi pripreme gela, pa o tome ovisi i njihova upotreba (Ching i sur., 2017).

Gel koji nastaje ionskim povezivanjem s kationima može se razlikovati ovisno o načinu dodavanja kationa alginatnom polimeru. Unutarnja metoda geliranja zahtjeva dodatak inaktivnih oblika određenog metalnog kationa (najčešće u obliku teško topljive soli ili oksida) u vodenu otopinu alginata, koja se potom dispergira u uljnoj fazi. Geliranje alginata inicira se tako da se u dobivenu emulziju doda reagens (najčešće kiselina) koji iz teško topljive soli ili oksida oslobađa kation metala, koji potom kompleksira s alginatom i prevodi ga u gel. Prednost unutarnjeg geliranja je što do geliranja dolazi istovremeno u cijelom volumenu dispergirane kapljice alginata, pa nastaje relativno homogeni gel. Metoda vanjskog geliranja provodi se dodavanjem vodene otopine alginata u vodenu otopinu iona za umrežavanje. Zbog razlike u koncentracijama iona u otopini i u alginatu, kationi iz otopine difundiraju prema unutrašnjosti čestica alginata. Formiranje gela odvija se najprije na površini kapljice alginata, a tek potom u unutrašnjosti kapljice. Stoga metodom vanjskog geliranja često nastaju nehomogeni alginatni gelovi (Ching i sur., 2017).

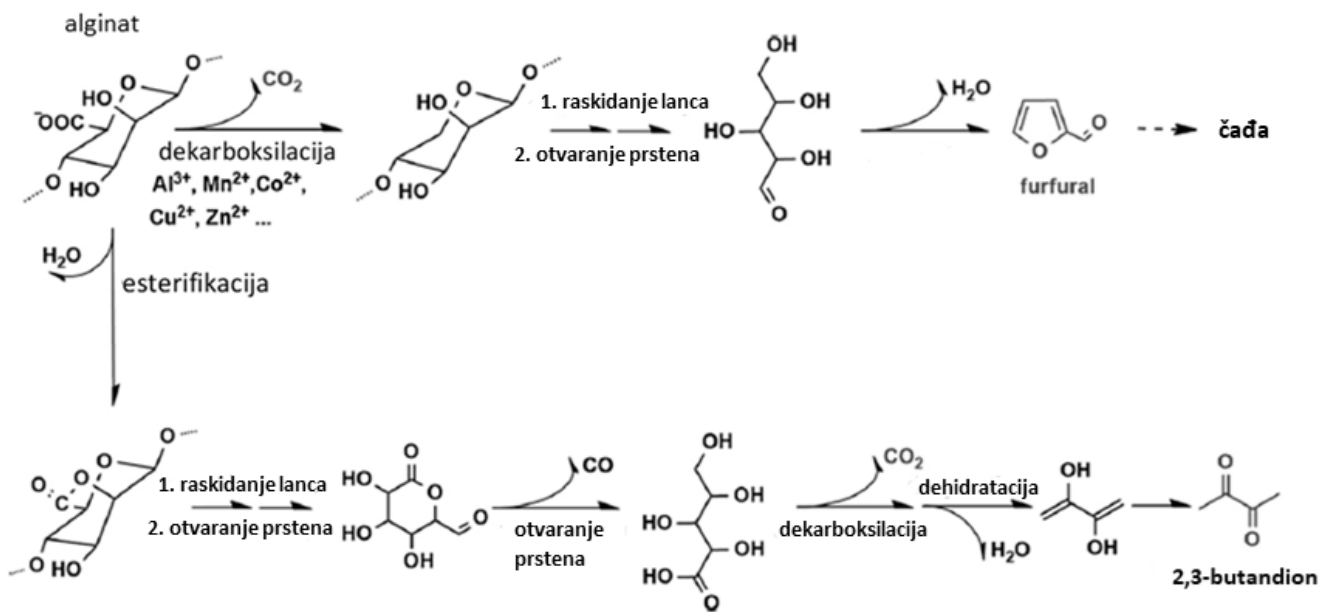
Alginatni kiseli gel nastaje snižavanjem pH otopine alginata na vrijednost koja je manja od  $\text{p}K_a$  alginata. Brzim snižavanjem pH dolazi do taloženja sitnih čestica alginatnog kiselog gela, dok sporim snižavanjem pH nastaje gel u obliku kontinuirane mase. Po mehaničkoj čvrstoći i krutosti, alginatni kiseli gel sličan je ionskom gelu, što je povezano s udjelom G blokova u polimernom lancu alginata (Ching i sur., 2017).

Ovisno o odabiru metode geliranja alginata, čestice alginatnog gela mogu se dobiti u različitim veličinama. Metodom vanjskog geliranja, uz jednostavno dokapavanje ("ekstruziju") otopine alginata u otopinu iona za geliranje, dobivaju se makrogelovi s česticama čija je veličina redovito veća od 1 mm. Manje čestice gela mogu se dobiti primjenom posebnih tehnika pripreme, kao što su ekstruzija lomljenjem mlaza, raspršivanje pomoću rotirajućeg diska i atomizacija. Za pripremu alginatnog gela s vrlo malim česticama prikladnije su metode unutarnjeg geliranja u emulziji, s obzirom da je u tom slučaju veličina čestice alginatnog hidrogela određena veličinom kapljica emulzije. Uporabom mikroemulzija ili uz pomoć nanovezikula moguće je proizvesti čestice alginatnog gela nanometarskih veličina (Ching i sur., 2017).

## 2.2. PIROLIZA ALGINATA

Piroliza podrazumijeva termički tretman organskog materijala u inertnoj atmosferi, kako bi se spriječilo izgaranje organske tvari i pogodovalo njenoj karbonizaciji. Tijekom pirolize dio organskog materijala prevodi se u plinovite i hlapljive produkte, a dio karbonizira u čvrsti ostatak u formi pirolitičkog ugljika, s većim ili manjim sadržajem anorganskog pepela. Pirolitički ugljik posebna je modifikacija ugljika, koja se strukturno sastoji od domena  $sp^2$  i  $sp^3$  hibridiziranog ugljika, najčešće nasumično raspoređenih. Uvjeti pirolize, kao što su temperatura, brzina zagrijavanja i vrijeme izloženosti, glavne su varijable za kontroliranje stupnja karbonizacije, tj. količine nastalog pirolitičkog ugljika u odnosu na hlapljive i plinovite produkte. Udio grafitnih,  $sp^2$  hibridiziranih domena u pirolitičkom ugljiku jako ovisi o molekularnoj strukturi i poroznosti organskog prekursora, a također i o prisutnosti nečistoća ili dodanih katalizatora grafitizacije, najčešće soli prijelaznih metala (Tafjord i sur., 2022).

Dosadašnja istraživanja pokazala su da pri pirolizi alginata dominiraju dva paralelna i međusobno kompetitivna reakcijska puta, koja već u početnom stupnju pirolize određuju konačne produkte pirolize (slika 5). Jedan reakcijski put u početnom stupnju pirolize obuhvaća dekarboksilaciju lanaca alginata, koju slijedi cijepanje polimernih lanaca na monomerne jedinice, otvaranje prstena šećera i njihova dehidratacija popraćena cikliziranjem uz nastajanje furfurala i njegovih derivata, koji daljnjom polimerizacijom i dehidratacijom daju čvrsti pirolitički ugljik (Xu i sur., 2021). Drugi reakcijski put započinje intramolekulskom esterifikacijom karboksilnih skupina alginata, praćenom cijepanjem lanaca alginata i otvaranjem prstena šećera uz nastajanje polihidroksikarboksilnih kiselina, koje se potom dekarboksiliraju i dehidratiziraju uz fragmentaciju u niskomolekulske hlapljive produkte (Xu i sur., 2021).



**Slika 5.** Predloženi put pirolize alginata s početnim stupnjema dekarboksilacije i esterifikacije (prema Xu i sur., 2021).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. KEMIKALIJE

Natrijev alginat (viskoznost 1 %-tne otopine, 350-550 mPa·s) dobavljen je od proizvođača Fisher Scientific. Sve ostale kemikalije korištene u radu bile su p.a. čistoće i korištene su bez daljnjeg pročišćavanja.

Otopina natrijeva alginata, masenog udjela  $w(\text{alginat}) = 1,5 \%$ , pripravljena je otapanjem natrijeva alginata u deioniziranoj vodi. Prije uporabe u eksperimentima, otopina alginata ostavljena je stajati preko noći, kako bi se alginat u potpunosti otopio i dobila homogena otopina. Otopina natrijeva alginata skladištena je pri temperaturi od 4 °C, uz maksimalni period skladištenja od 7 dana.

Otopina željezova(III) nitrata priređena je otapanjem željezova(III) nitrata nonahidrata u vodi ili odgovarajućoj jakoj kiselini. Otopina je prije uporabe profiltrirana kroz kvantitativni papir za filtriranje (plava vrpca), nakon čega je točna koncentracija iona  $\text{Fe}^{3+}$  u otopini određena potenciometrijskom kompleksometrijskom titracijom s EDTA.

#### 3.2. INSTRUMENTACIJA

Za potenciometrijske titracije korišten je automatski titrator Schott TitroLine 96 (Schott, Njemačka), opremljen s kombiniranom staklenom pH-elektrodom, platinskom elektrodom, odn.  $\text{Cu}^{2+}$  ionsko-selektivnom indikatorskom elektrodom (ovisno o vrsti titracije) te  $\text{Ag}|\text{AgCl}|3,5 \text{ M KCl}$  referentnom elektrodom s integriranim elektrolitskim mostom.

Za mjerenje pH i konduktometrijska mjerenja tijekom eksperimenata pripreme željezova(III) acetato-kompleksa korišteni su pH-metar Schott Lab850 s kombiniranom pH-elektrodom tvornički validiranom za mjerenje u području pH 0–14 te konduktometar Schott Lab970 s četveroelektrodom konduktometrijskom mjernom sondom (Schott, Njemačka).

Za pripremu alginatnih kuglica korištena je injekcijska pumpa NE-1000 (KF Technology, Italija) opremljena staklenom injekcijskom špicom volumena 10 mL i injekcijskom iglom veličine 21 G (vanjski promjer 0,83 mm), s ravnim vrhom i savinutom pod kutem od 90°.

Piroliza alginatnih mikrokuglica provedena je u laboratorijskoj cijevnoj peći konstruiranoj u Laboratoriju za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu, koja je omogućavala pirolizu u inertnoj atmosferi ( $\text{N}_2$ ), pri temperaturama do 900 °C, uz maksimalnu brzinu zagrijavanja uzorka od 100 °C/min. Za kontrolu protoka inertnog plina tijekom pirolize korišten je analogni maseni kontroler protoka Bronkhorst F-221M (Bronkhorst, SAD), s mogućnošću regulacije protoka plina 0–1 L/min.

Za snimanje UV-Vis spektara uzoraka korišten je dvoznačni UV-Vis spektrofotometar Specord 200 (AnalytikJena, Njemačka) s dualnim  $\text{D}_2/\text{W}$  izvorom. Vibracijski spektri uzoraka u srednjem infracrvenom području snimljeni su pomoću FT-IR spektrometra Spectrum 100

(PerkinElmer, SAD), opremljenim s dijamantnom ATR prizmom i temperaturno stabiliziranim DTGS detektorom.

Za mikroskopsku karakterizaciju uzoraka korišten je optički zoom-stereomikroskop STM 45B (Tavasco, Mađarska), opremljen digitalnim fotoaparatom Canon EOS 2000D (Canon, Japan) za snimanje optičkih mikrografija, te pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega3 LMH s termionskim izvorom (volframski filament), opremljen detektorom sekundarnih i povratno raspršenih elektrona te energijski-disperzivnim spektrometrom (EDS detektor) za elementnu analizu uzoraka.

### 3.3. METODE

#### 3.3.1. Standardizacije otopina potenciometrijskom titracijom

##### *Standardizacija otopine natrijeva acetata*

Otopine natrijeva acetata, nazivnih koncentracija  $c_{1,n}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1,5 \text{ mol/dm}^3$  i  $c_{2,n}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 3 \text{ mol/dm}^3$ , pripremljene su otapanjem odvagane mase bezvodnog natrijeva acetata u vodi. Za standardizaciju je u potenciometrijsku ćeliju pomoću precizne klipne birete ispušteno točno 0,250 mL otopine natrijeva acetata nazivne koncentracije 3 mol/dm<sup>3</sup>, odn. 0,500 mL otopine natrijeva acetata nazivne koncentracije 1,5 mol/dm<sup>3</sup> i razrijeđeno deioniziranom vodom iz koje je prethodno uklonjen CO<sub>2</sub>. Otopina je potenciometrijski titrirana sa standardnom otopinom perklorne kiseline, uz staklenu pH-elektrodu kao indikatorsku elektrodu, bilježenjem pH otopine u ovisnosti o volumenu dodanog titranta. Na dobivenim titracijskim krivuljama točka ekvivalencije određena je u programu Origin (OriginLab, SAD), iz ekstrema prve derivacije titracijske krivulje. Sve titracije izvedene su u triplicatu te je kao točna koncentracija korištenih otopina natrijeva acetata uzeta srednja vrijednost rezultata triju titracija.

##### *Standardizacija otopine Na<sub>2</sub>(EDTA)*

Otopina dinatrijeva edetata (dinatrijeve soli etilendiamintetraoctene kiseline) nazivne koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup> priređena je otapanjem odvagane mase Na<sub>2</sub>EDTA u vodi. Dobivena otopina standardizirana je kompleksometrijskom titracijom sa Ca<sup>2+</sup>, uz ionsko-selektivnu elektrodu osjetljivu na ione Cu<sup>2+</sup> (Cu-ISE) kao indikatorsku elektrodu. U tu je svrhu u potenciometrijsku ćeliju otpipetirano točno 1 mL standardne otopine iona Ca<sup>2+</sup>,  $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,2368 \text{ mol/dm}^3$ , priređene otapanjem izvagane mase osušenog CaCO<sub>3</sub> u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini,  $c(\text{HCl}) = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ . U ćeliju je potom dodano 50 mL 0,1 M amonijačnog pufera (pH 10,0) i 0,1 mL otopine CuCl<sub>2</sub>, približne koncentracije  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,25 \text{ mol/dm}^3$ . Dobivena otopina potenciometrijski je titrirana priređenom otopinom Na<sub>2</sub>EDTA uz

Cu-ISE indikatorsku elektrodu i Ag|AgCl|3,5 M KCl referentnu elektrodu, bilježenjem potencijala Cu-ISE u ovisnosti o volumenu dodanog titranta. Na dobivenim titracijskim krivuljama prvi skok potencijala odgovara utrošku EDTA za prevođenje iona  $\text{Cu}^{2+}$  u  $\text{Cu}^{2+}$ -EDTA kompleks, a drugi skok potencijala utrošku EDTA za prevođenje iona  $\text{Ca}^{2+}$  u  $\text{Ca}^{2+}$ -EDTA kompleks. Odgovarajuće točke ekvivalencije određene su u programu Origin, iz ekstrema prve derivacije titracijske krivulje. Razlika volumena EDTA u drugoj i prvoj točki ekvivalencije odgovara volumenu otopine EDTA potrebnom za prevođenje svih kalcijevih iona iz otopine u ćeliji u  $\text{Ca}^{2+}$ -EDTA kompleks. Titracija je provedena u triplikatu te je kao točna koncentracija pripremljene otopine  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  uzeta srednja vrijednost rezultata svih titracija.

### *Standardizacija otopine $\text{Fe}^{3+}$*

Otopina iona  $\text{Fe}^{3+}$ , nazivne koncentracije  $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ , priređena je otapanjem odvagane mase  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u razrijeđenoj perklornoj kiselini, nazivne koncentracije  $c(\text{HClO}_4) = 1 \text{ mol/dm}^3$ . U dobivenoj otopini točna koncentracija iona  $\text{Fe}^{3+}$  određena je potenciometrijskom titracijom s EDTA, dok je točna koncentracija  $\text{HClO}_4$  određena potenciometrijskom titracijom s NaOH. Za određivanje točne koncentracije iona  $\text{Fe}^{3+}$ , u potenciometrijsku ćeliju otpipetirano je točno 0,5 mL priređene otopine željezova(III) nitrata i razrijeđeno s 50 mL vode te je dobivena otopina titrirana sa standardnom otopinom  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  uz platinsku indikatorsku elektrodu. Za određivanje koncentracije  $\text{HClO}_4$ , uzeto je točno 0,5 mL priređene otopine željezova(III) nitrata i 25,00 mL standardne otopine NaOH,  $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol/dm}^3$ . Dobivena otopina je zagrijana do vrenja i ostavljena da se ohladi, kako bi nastali željezov(III) hidroksid koagulirao. U ohlađenoj otopini, suvišak NaOH potenciometrijski je retitriran sa standardnom otopinom perklorne kiseline, uz indikatorsku staklenu pH-elektrodu. Koncentracija perklorne kiseline u otopini izračunata je iz utroška NaOH za neutralizaciju titrirane otopine, uz korekciju za stehiometrijsku količinu NaOH utrošenu za taloženje  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Obje titracije izvedene su u triplikatu te je kao točna koncentracija iona  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{HClO}_4$  uzeta srednja vrijednost rezultata triju titracija.

### 3.3.2. Preliminarni eksperimenti pripreme alginatnih gelova u otopinama kompleksa željeza(III)

#### *Citratni medij*

Provedeni su preliminarni eksperimenti u kojima se isprobavalo geliranje alginata u citratnom mediju uz prisustvo iona  $\text{Fe}^{3+}$ . Pripremljene su otopine natrijeva citrata, limunske kiseline i  $\text{Fe}^{3+}$  iona koje su se miješale u omjerima od 1:1 do 1:2 (otopina  $\text{Fe}^{3+}$  : otopina natrijeva citrata, odn. otopina  $\text{Fe}^{3+}$  : otopina limunske kiseline). Smjese otopina pripremljene

su u laboratorijskim čašama od 20 mL te je u njih dodano 10-15 kapi vodene otopine natrijeva alginata pomoću injekcijske šprice s iglom veličine 18G, uz miješanje. Svakoj smjesi otopina izmjeren je pH. Vizualnim pregledom utvrđeno je dolazi li do geliranja alginata, kakva je konzistencija, boja i čvrstoća nastalog gela, odnosno morfologija čestica alginatnog gela.

#### *Acetatni medij*

Također su provedeni preliminarni eksperimenti u kojima se isprobavalo geliranje alginata u acetatnom mediju u prisutnosti  $\text{Fe}^{3+}$  iona. U tu su svrhu pripremljene otopine natrijeva acetata, octene kiseline i otopina željezova(III) perklorata, koje su pomiješane u različitim omjerima  $\text{Fe}^{3+}$  : acetat : octena kiselina. Smjese su pripremane u laboratorijskim čašama od 20 mL te je u njih dodano 10-15 kapi vodene otopine natrijeva alginata pomoću injekcijske šprice s iglom veličine 18G, uz miješanje. Vizualnim pregledom utvrđeno je dolazi li do geliranja alginata i kakva je konzistencija dobivenog gela te je ustanovljena morfologija čestica, u skladu s čime su utvrđene granice omjera koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  : acetat : octena kiselina, u kojima je dolazi do nastajanja čestica alginatnog gela prihvatljive konzistencije i definirane morfologije.

#### 3.3.3. Određivanje stehiometrije acetatnog kompleksa $\text{Fe}^{3+}$ , aktivnog pri geliranju alginata

Pripremljene su otopine natrijeva acetata u početnoj koncentraciji od 2 mol/L i željezovih(III) iona u perklornoj kiselini u početnoj koncentraciji od 0,47 mol/L, koje su se miješale u omjeru volumena koji je odgovarao omjeru množina iona  $\text{Fe}^{3+}$  i acetatnog iona od  $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 3 : 1$ , do  $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1 : 6$ . Svakoj otopini izmjeren je pH, električna provodnost i UV-Vis spektar. Otopine su pripremane u odmjernim tikvicama, koje su do mjerenja čuvane na tamnom mjestu zbog potencijalne fotosenzibilnosti acetatnog kompleksa željeza(III). Zbog izrazito intenzivne apsorpcije acetatnog kompleksa željeza(III), UV-Vis spektri snimani su u tankoslojnoj kiveti s duljinom optičkog puta od 0,05 cm, kako bi se izbjeglo razrjeđivanje otopine, a time i utjecaj na ravnotežu nastajanja kompleksa.

#### 3.3.4. Priprema kuglica alginatnog gela

Kuglice alginatnog gela pripremljene su dokapavanjem vodene otopine natrijeva alginata masenog udjela od 1,5 % u odgovarajuću otopinu iona za umrežavanje ( $\text{Fe}^{3+}$ , acetatni kompleks  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Tijekom dodavanja alginata otopina je lagano miješana. Za sintezu 150-200 kuglica utrošeno je otprilike 1,5-2 mL otopine natrijeva alginata. Po završetku dodavanja otopine natrijeva alginata, dobivena suspenzija kuglica alginatnog gela u otopini iona za umrežavanje držana je 1 sat na tamnom mjestu, kako bi se omogućilo bolje

prodiranje iona za umrežavanje u masu kuglice. Nakon opisane inkubacije, kuglice alginatnog gela su isprane vodom kako bi se odstranila otopina u kojoj su sintetizirane, namakane u deioniziranoj vodi tijekom 1 h, osušene na zraku i potom premještene u eksikator sa silika-gelom kako bi se u potpunosti osušile.

Morfološka karakterizacija dobivenih kuglica alginatnog gela provedena je optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Strukturna karakterizacija dobivenih alginatnih gelova provedena je FTIR spektroskopijom. U tu su svrhu osušene kuglice alginatnog gela usitnjene u tarioniku do finog praha, kojem je IR spektar snimljen u totalnoj refleksiji (ATR).

#### 3.3.5. Piroliza kuglica alginatnog gela

Osušene kuglice alginatnog gela pirolizirane su u cijevnoj peći u inertnoj atmosferi dušika, uz protok  $N_2$  od 100 mL/min. Brzina zagrijavanja iznosila je 100 °C/min, a temperatura pirolize 800 °C. Piroliza je provedena tijekom 2 sata. Nakon završetka pirolize, zagrijavanje peći je prekinuto i peć je ostavljena da se ohladi na sobnu temperaturu, uz konstantan protok inertnog plina. Morfološka karakterizacija dobivenih čvrstih pirolitičkih produkata provedena je optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. PRELIMINARNI EKSPERIMENTI PRIPREME ALGINATNIH GELOVA U OTOPINAMA CITRATNOG I ACETATNOG KOMPLEKSA ŽELJEZA(III)

Cilj preliminarnih eksperimenata bio je utvrditi može li se u citratnom i acetatnom mediju snižavanjem vrijednosti pH destabilizirati citratne i acetatne komplekse željeza(III) do te mjere da ioni željeza(III) iz citratnog ili acetatnog kompleksa počnu kompleksirati s alginatom i umrežavati ga u stabilan gel. Na taj način bi se promjenom pH vrijednosti medija u kojem se provodi geliranje omogućilo kontrolirano unutarnje ionotropno geliranje alginata ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , čime bi se otvorio put prema novim metodama pripreme alginatnih gelova umreženih ionima  $\text{Fe}^{3+}$ . U tu je svrhu varirana pH vrijednost smjese iona  $\text{Fe}^{3+}$  i citrata, odnosno acetata, na način opisan u pogl. 3.3.2., a u smjesu je potom iz injekcijske šprice dokapavana vodena otopina natrijeva alginata uz vizualno praćenje dolazi li do nastajanja alginatnog gela te vizualno određivanje morfologije i konzistencije nastalog gela. Rezultati provedenih preliminarnih eksperimenata sumirani su u tablicama 1 i 2.

**Tablica 1.** Geliranje alginata ionima  $\text{Fe}^{3+}$  u citratnom mediju, provedeno dokapavanjem vodene otopine natrijeva alginata,  $w(\text{Na-alginat}) = 1,0 \%$ , u otopinu sastava naznačenog u tablici. U stupcu "Opažanja" opisane su karakteristike dobivenih alginatnih gelova.

smjesa br.	$c(\text{H}_3\text{Cit})$	$c(\text{Cit}^{3-})$	pH	$c(\text{Fe}^{3+})$	Opažanje
	mol/dm <sup>3</sup>			mol/dm <sup>3</sup>	
1.	-	0,1	8,67	0,02	ne dolazi do geliranja
				0,01	ne dolazi do geliranja
2.	0,016	0,084	5,82	0,02	nastaje čvrst alginatni gel
				0,01	ne dolazi do geliranja
3.	0,033	0,066	5,10	0,02	nastaje čvrst alginatni gel
				0,01	ne dolazi do geliranja
4.	0,05	0,05	4,42	0,02	nastaje čvrst alginatni gel
				0,01	ne dolazi do geliranja
5.	0,066	0,033	3,66	0,02	nastaje čvrst alginatni gel
				0,01	nastaje vrlo slab gel
6.	0,084	0,016	2,85	0,02	nastaje čvrst alginatni gel
				0,01	nastaje gel slabije čvrstoće
7.	0,1	-	2,14	0,02	nastaje čvrst alginatni gel
				0,01	nastaje čvrst alginatni gel

$\text{Cit}^{3-}$  – citratni ion;  $\text{H}_3\text{Cit}$  – limunska kiselina

**Tablica 2.** Geliranje alginata ionima  $Fe^{3+}$  u acetatnom mediju, provedeno dokapavanjem vodene otopine natrijeva alginata,  $w(\text{Na-alginat}) = 1,0 \%$ , u otopinu sastava naznačenog u tablici. U stupcu "Opažanja" opisana su opažanja o nastajnju alginatnog gela te karakteristike dobivenih gelova.

smjesa br.	$c(Fe^{3+})$	$c(\text{NaAc})$	$c(\text{HAc})$	Opažanje
	mol/dm <sup>3</sup>			
1	0,1	-	-	nastaju pravilne kuglice alginatnog gela, žutonarančaste boje
2	0,1	0,2	-	nastaju pravilne kuglice alginatnog gela, žutonarančaste boje
3	0,1	0,2	0,2	
4	0,1	0,2	0,8	nastaju kuglice alginatnog gela, blijedožute boje, najprije slabije čvrstoće; stajanjem u otopini gel postaje rigidniji
5	0,1	0,2	1,0	ne dolazi do formiranja definiranih čestica alginatnog gela; polako nastaje gel u obliku bezlične, slabo povezane mase
6	0,1	0,5	-	nastaju nepravilne čestice alginatnog gela, narančastocrvene boje; sporo formiranje gela
7	0,1	0,5	0,5	nastaju pravilne kuglice alginatnog gela, narančastocrvene boje
8	0,1	1,0	-	ne dolazi do formiranja definiranih čestica alginatnog gela; polako nastaje gel u obliku bezlične, slabo povezane mase
9	0,1	1,0	1,0	
10	0,05	0,2	-	
11	0,05	0,2	0,2	nastaju pravilne kuglice alginatnog gela, crvene boje

NaAc – natrijev acetat; Hac – octena kiselina

Prema rezultatima preliminarnih eksperimenata sumiranih u tablici 1 može se zaključiti da do geliranja alginata ionima  $Fe^{3+}$  u citratnom mediju ne dolazi pri uvjetima u kojima u otopini dominiraju citratni ioni u suvišku u odnosu na ione  $Fe^{3+}$  (smjesa 1), tj. pri uvjetima u kojima su željezovi(III) kationi vezani u stabilan citratni kompleks (Silva i sur., 2009). Povećanjem omjera limunska kiselina / citrat do vrijednosti 1 : 1 (smjese 2-4) do geliranja alginata dolazi pri minimalnoj koncentraciji iona željeza(III) od 20 mmol/L, dok pri manjim koncentracijama geliranje izostaje. Daljnjim povećanjem omjera limunska kiselina / citrat (smjese 5 i 6) nastajanje gela opaža se i pri nižim koncentracijama iona  $Fe^{3+}$ , iako je nastali gel slabije definirane konzistencije i mehaničke čvrstoće. Do nastajanja čvrstog alginatnog gela pri svim korištenim koncentracijama iona  $Fe^{3+}$  dolazi tek u uvjetima kad u otopini nisu prisutne druge vrste, osim limunske kiseline (smjesa 7). Opaženo ponašanje može se objasniti činjenicom da djelomično protonirani citratni ioni (tj. hidrogencitratni i dihidrogencitratni ion) nisu tako dobri ligandi za kompleksiranje iona  $Fe^{3+}$ , kao što je to potpuno deprotonirani, citratni ion (Silva i sur., 2009). S obzirom da dodatkom limunske

kiseline u otopinu citrata dolazi do prijelaza iona  $H^+$  s kiseline na citrat, uz nastajanje stehiometrijske količine hidrogencitrata, odn. dihidrogencitrata (ovisno o količini dodane limunske kiseline), u smjesama 2-7 postupno se smanjuje koncentracija citratnog liganda, zbog čega se u otopini počinju pojavljivati slobodni, nekompleksirani ioni  $Fe^{3+}$ , dostupni za umrežavanje s alginatom. Umrežavanju pogoduje viša koncentracija slobodnih iona  $Fe^{3+}$  u otopini, kako je i opaženo u preliminarnim eksperimentima.

Rezultati preliminarnih eksperimenata provedenih u citratnom mediju ukazuju kako je unutarne ionotropno geliranje alginata uz uporabu citratnog kompleksa željeza(III) u načelu moguće postići, ako se kao ishodišna otopina za pripremu gela koristi smjesa iona željeza(III) sa suviškom citratnih iona, čiji je pH otprilike 8 ili veći (odgovara smjesi 1 iz tablice 1). U tim uvjetima otopina alginata zadržava stanje sola i ne dolazi do umrežavanja alginata ionima  $Fe^{3+}$  jer su ti ioni vezani u stabilniji citratni kompleks. Geliranje alginata moguće je inicirati protoniranjem citratnog liganda, pri čemu je za formiranje čvrstog i konzistentnog alginatnog gela potrebno sav citrat prevesti u limunsku kiselinu, što se može postići snižavanjem pH otopine na vrijednost 2,1-2,1 (odgovara smjesi 7 u tablici 1). S obzirom da je ta vrijednost pH manja od  $pK_a$  alginatne kiseline ( $pK_a \approx 3,5$ ) (Chan i sur., 2008), takav način pripreme alginatnog gela umreženog ionima  $Fe^{3+}$  ocijenjen je neprikladnim, s obzirom da bi pri tim uvjetima moglo doći do formiranja kiselog alginatnog gela, kao konkurentne reakcije (Draget i sur., 2006). Zbog toga se istražilo i geliranje alginata u mediju koji sadrži acetatni kompleks željeza(III).

Iz rezultata preliminarnih eksperimenata provedenih u acetatnom mediju, sumiranih u tablici 2, vidljivo je da je do nastajanja alginatnog gela došlo u svim slučajevima, osim u sljedećim:

- 1) u otopinama koje su sadržavale suvišak acetatnog iona, a nisu sadržavale dodanu octenu kiselinu (smjese 6, 8 i 10),
- 2) u otopini zakiseljenoj octenom kiselinom, u kojoj je postojao veliki suvišak acetatnog iona u odnosu na ione  $Fe^{3+}$  (smjesa 9, u kojoj je omjer  $Fe^{3+}$  : acetat iznosio 1 : 10),
- 3) u otopini u kojoj je octena kiselina bila u velikom suvišku u odnosu na acetatne ione (smjesa 5).

U prvom slučaju radilo se o otopinama čiji je pH bio relativno visok ( $pH > 7$ ) zbog hidrolize acetatnog iona, pa je u takvim otopinama došlo do taloženja željezova(III) hidroksida. U drugom slučaju riječ je otopini koja je sadržavala visoku koncentraciju iona  $Na^+$  (jer je kao izvor acetatnih iona u pokusima korišten natrijev acetat), zbog čega je došlo do taloženja slabo definiranog alginatnog gela, u kojem su lanci alginata međusobno povezani elektrostatskim interakcijama s natrijevim kationima. U trećem slučaju riječ je o otopini u kojoj

se octena kiselina nalazi u suvišku, pa u njoj dolazi do taloženja kiselog alginatnog gela slabe čvrstoće.

U acetatnom mediju također je primjećeno da boja nastalog alginatnog gela varira s promjenom sastava medija. U otopinama u kojima nije postojao značajan suvišak acetata u odnosu na ione  $\text{Fe}^{3+}$  (smjese 2-4 u tablici 2) nastajale su čestice alginatnog gela žute do žutonarančaste boje, karakteristične za alginatni gel umrežen ionima  $\text{Fe}^{3+}$  (kontrolna smjesa br. 1 u tablici 2). Pri višim koncentracijama acetata boja čestica nastalog alginatnog gela mijenja se u narančastocrvenu do crvenu, koja je karakteristična za acetatne komplekse željeza(III) (Abrahamson i sur., 1994). To opažanje upućuje na zaključak da u nastajanju alginatnog gela pri spomenutim uvjetima sudjeluje neki od acetatnih kompleksa željeza(III), a ne slobodni ioni  $\text{Fe}^{3+}$ . S obzirom da alginatni gelovi s takvom strukturom u literaturi još nisu opisani, u nastavku istraživanja pokušala se odrediti stehiometrija acetatnog kompleksa koji je aktivna kemijska vrsta pri umrežavanju alginata u dobivene hidrogelove.

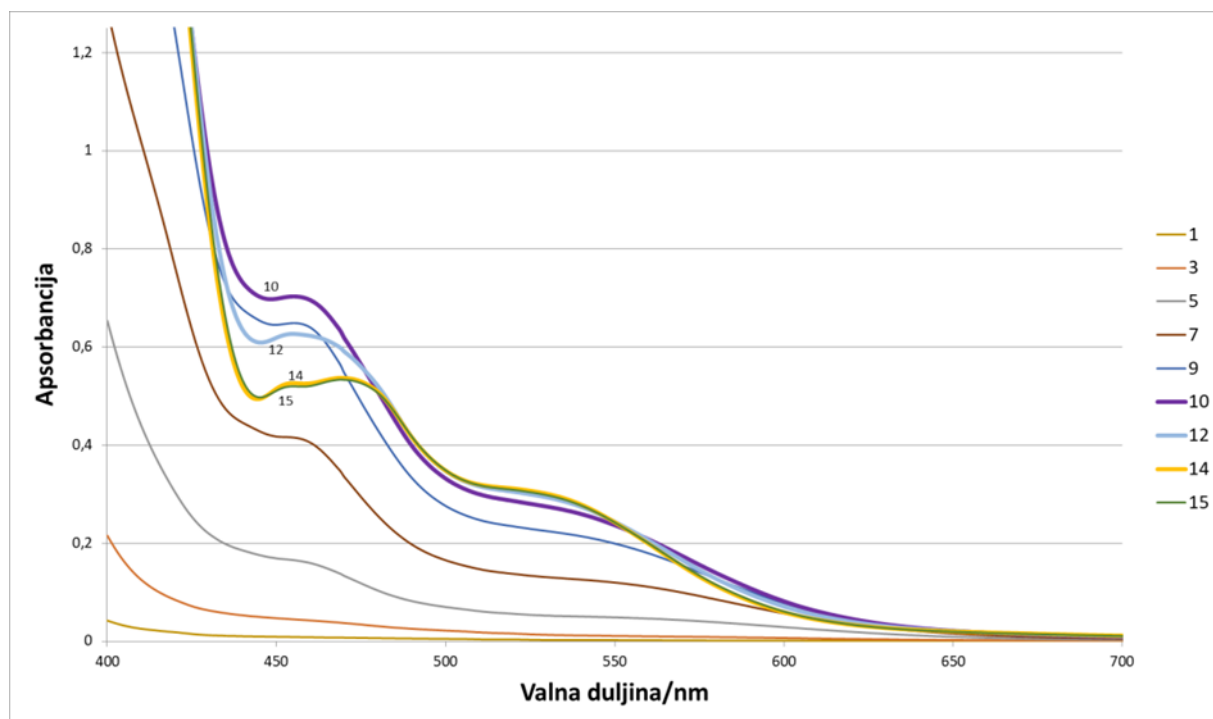
#### **4.2. ODREĐIVANJE STEHIOMETRIJE ACETATNOG KOMPLEKSA ŽELJEZA(III), AKTIVNOG PRI GELIRANJU ALGINATA**

S obzirom da željezo(III) s acetatnim ionom daje seriju mono-, di- i triacetato kompleksa, provedeni su ekperimenti s ciljem utvrđivanja stehiometrije acetatnog kompleksa željeza(III) koji je odgovoran za umrežavanje alginatnog gela pri uvjetima opisanim u prethodnom poglavlju. U tu je svrhu priređena serija otopina u kojima je variran množinski omjer acetatnih iona i iona  $\text{Fe}^{3+}$ , kako je opisano u pogl. 3.3.3. Kako bi se izbjegla hidroliza iona  $\text{Fe}^{3+}$  u otopinama čiji je pH veći od 1, kao izvor iona  $\text{Fe}^{3+}$  u svim je eksperimentima korištena vodena otopina željezova(III) perklorata pripremljena u perklornoj kiselini nominalne koncentracije 1 mol/L. Neposredno prije provedbe eksperimenta, otopina iona  $\text{Fe}^{3+}$  neutralizirana je dodatkom čvrstog natrijeva hidrogenkarbonata, čime je koncentracija perklorne kiseline u otopini smanjena na 0,4693 mol/L. Ta je otopina postupno neutralizirana dodavanjem natrijeva acetata, uz nastajanje slabo disocirane octene kiseline u prvim fazama dodavanja acetata, dok nije neutralizirana skoro sva  $\text{HClO}_4$ , te uz porast omjera  $[\text{Ac}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  u kasnijim fazama dodavanja acetata. Sastavi pripremljenih otopina prikazani su u tablici 3, u kojoj su navedene početne koncentracije pojedinih ionskih vrsta i njihove koncentracije uz pretpostavku potpunog protoniranja dodanih acetatnih iona. Ukupna koncentracija iona  $\text{H}^+$  izračunata je kao suma koncentracija perklorne kiseline i heksaakvaželjeza(III),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , tj. pretpostavljena je potpuna disocijacija perklorne kiseline te potpuna disocijacija akva-kompleksa željeza u prvome stupnju.

**Tablica 3.** Sastav smjesa korištenih pri određivanju stehiometrije acetatnog kompleksa željeza(III), aktivnog pri umrežavanju alginata.

	$c_0(\text{Fe}^{3+})$	$c_0(\text{H}^+)$	$c_0(\text{Ac}^-)$	$c^*(\text{Fe}^{3+})$	$c^*(\text{H}^+)$	$c^*(\text{Ac}^-)$	$c^*(\text{HAc})$	$c^*(\text{Ac}^-)/c^*(\text{Fe}^{3+})$	pH	$\kappa / \text{mS cm}^{-1}$
	mol/L			mol/L						
1.	0,1879	0,3756	0,0624	0,1879	0,3132	0	0,0624	-	0,53	104,3
2.	0,1879	0,3756	0,1248	0,1879	0,2508	0	0,1248	-	0,63	91,9
3.	0,1879	0,3756	0,1873	0,1879	0,1884	0	0,1873	-	0,8	84,2
4.	0,1875	0,3749	0,2497	0,1875	0,1252	0	0,2497	-	0,94	80,1
5.	0,1879	0,3756	0,3121	0,1879	0,0635	0	0,3121	-	1,06	78
6.	0,1875	0,3749	0,3745	0,1875	0,0003	0	0,3745	-	1,16	77,7
7.	0,1883	0,3764	0,4370	0,1883	-	0,0606	0,3745	0,3217	1,25	75,1
8.	0,1879	0,3756	0,4994	0,1879	-	0,1238	0,3745	0,6585	1,35	74,1
9.	0,1879	0,3756	0,5618	0,1879	-	0,1862	0,3745	0,9907	1,5	72,4
10.	0,1879	0,3756	0,6242	0,1879	-	0,2486	0,3745	1,3229	1,71	71,3
11.	0,1879	0,3756	0,6539	0,1879	-	0,2783	0,3745	1,4808	1,63	71,2
12.	0,1879	0,3756	0,6896	0,1879	-	0,3139	0,3745	1,6706	2,13	69,7
13.	0,1879	0,3756	0,7252	0,1879	-	0,3496	0,3745	1,8604	2,99	69,2
14.	0,1879	0,3756	0,7609	0,1879	-	0,3853	0,3745	2,0502	3,33	70,6
15.	0,1879	0,3756	0,8917	0,1879	-	0,5161	0,3745	2,7461	3,95	73,3
16.	0,1879	0,3756	1,1295	0,1879	-	0,7538	0,3745	4,0115	4,48	78,4

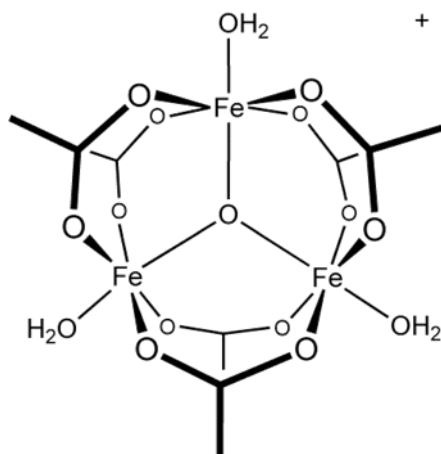
Ac<sup>-</sup> – acetatni ion; HAc – octena kiselina;  $c_0$  – početne koncentracije ionskih vrsta;  $c^*$  – koncentracije vrsta uz pretpostavku potpunog protoniranja dodanih acetatnih iona



**Slika 6.** Apsorpcijski spektri smjesa 1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 14 i 15 iz tablice 3.

Slika 6 prikazuje apsorpcijske spektre otopina 1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 14 i 15 čiji su sastavi prikazani u tablici 3. Na spektrima je uočljiva pojava širokog apsorpcijskog maksimuma pri valnoj duljini od 455 nm, te snažan porast apsorpcije prema granici UV područja (<400 nm). Po svom položaju, apsorpcijski maksimum pri 455 nm odgovara monoacetatnom kompleksu  $\text{Fe}^{3+}$  (Pandey i Smith, 1972). Navedeni kompleks je relativno nestabilan i njegovo je nastajanje otežano u jako kiselom mediju zbog protoniranja acetatnog iona i prelaska acetata u nedisociranu octenu kiselinu (Pandey i Smith, 1972; Ciavatta i sur., 1969). Stoga do značajnijeg porasta koncentracije kompleksa dolazi tek u trenutku kad je gotovo sva perklorna kiselina neutralizirana dodanim acetatnim ionima (smjesa 5), kako je i vidljivo na spektrima prikazanim na slici 6. Nakon što se u otopini postigne omjer koncentracija acetatnih iona i iona  $\text{Fe}^{3+}$  od otprilike 1:1 (smjesa 9), promjena apsorbcije kompleksa pri 455 nm ne mijenja se značajno s povećanjem koncentracije acetata (smjesa 10), što ukazuje da u nastajanju kompleksa sudjeluje jedan acetatni ligand po svakom ionu  $\text{Fe}^{3+}$ , tj. da spektri smjesa 1-10 odgovaraju monoacetatnom kompleksu željeza(III),  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$ . U trenutku kad se omjer koncentracija acetata i iona  $\text{Fe}^{3+}$  počne približavati vrijednosti 2:1 (smjese 12 i 14), dolazi do nagle promjene u izgledu apsorpcijskog spektra otopine, koji se očituje u smanjenju intenziteta apsorbcije pri 455 nm i pojavi novog apsorpcijskog maksimuma pri 470 nm. Taj spektar odgovara apsorpcijskom spektru bazičnog

acetatnog kompleksa željeza(III),  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , specifične strukture u kojem su tri iona željeza međusobno spojena u triangularnu strukturu, s centralnim atomom kisika zvjezdasto povezanim sa sva tri atoma željeza, te acetatnim ligandima koji premošćuju ione  $\text{Fe}^{3+}$ , čija je koordinacijska sfera dopunjena vezanim molekulama  $\text{H}_2\text{O}$  (slika 7) (Shova i sur., 1998).



**Slika 7.** Bazični triacetatni kompleks željeza(III),  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  (prema Wikipedia contributors, 2024).

Iz opisanih rezultata može se zaključiti da je upravo trinuklearni acetatni kompleks željeza(III) vrsta odgovorna za geliranje alginata u stabilne gelove. Navedeni zaključak dodatno je potvrđen uspješnom sintezom kuglica alginatnog hidrogela iz otopina čiji je sastav odgovarao otprilike smjesama 12-14 u tablici 3.

#### 4.3. KARAKTERIZACIJA ALGINATNIH GELOVA UMREŽENIH IONIMA

##### $\text{Ca}^{2+}$ I $\text{Fe}^{3+}$

U nastavku rada sintetizirani su alginatni gelovi koji sadrže ione  $\text{Fe}^{3+}$ , a koji su nastali umrežavanjem alginata nekompleksiranim ionima  $\text{Fe}^{3+}$  i trinuklearnim acetatnim kompleksom željeza(III),  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Morfološka svojstva dobivenih gelova karakterizirana su optičkom i transmisijom elektronskom mikroskopijom, a detaljnije informacije o strukturi gelova pokušalo se dobiti FTIR spektroskopijom. Pripravljene gelovi s ionima  $\text{Fe}^{3+}$  uspoređeni su s najčešće korištenim alginatnim gelom, odnosno alginatnim gelom dobivenim umrežavanjem alginata u prisutnosti iona  $\text{Ca}^{2+}$ . Obje vrste gela pripravljene su polaganim dokapavanjem (brzinom od 0,5 mL/min) vodene otopine natrijeva alginata, masenog udjela  $w(\text{Na-alginat}) = 1,0 \%$ , kroz injekcijsku iglu unutarnjeg promjera 0,6 mm u vodenu otopinu odgovarajućeg kationa, uz polagano miješanje otopina.

#### 4.3.1. Morfološka svojstva pripremljenih alginatnih gelova

Preliminarna morfološka karakterizacija pripremljenih alginatnih gelova izvršena je optičkom mikroskopijom. Optičke mikrografije kuglica alginatnog gela umreženog s ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , ionima  $\text{Fe}^{3+}$  i acetatnim kompleksom željeza(III),  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  prikazane su na slikama 8-10.



**Slika 8.** Optička mikrografija čestica alginatnog gela dobivenog umrežavanjem vodene otopine natrijeva alginata,  $w(\text{Na-alginat}) = 1,0 \%$ , ionima  $\text{Ca}^{2+}$ . Oznaka na slici odgovara duljini od 1 mm.

**Tablica 4.** Prosječne vrijednosti promjera čestica alginata dobivenih umrežavanjem ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , ionima  $\text{Fe}^{3+}$  i acetatnim kompleksom  $\text{Fe}^{3+}$ .

	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
<b>prosječni promjer (mm)</b>	$1,0 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,06$	$1,03 \pm 0,02$





**Slika 9.** Optička mikrografija čestica alginatnog gela dobivenog umrežavanjem vodene otopine natrijeva alginata,  $w(\text{Na-alginat}) = 1,0 \%$ , ionima  $\text{Fe}^{3+}$ . Oznaka na slici odgovara duljini od 1 mm.



**Slika 10.** Optička mikrografija čestica alginatnog gela dobivenog umrežavanjem vodene otopine natrijeva alginata,  $w(\text{Na-alginat}) = 1,0 \%$ , ionima  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Oznaka na slici odgovara duljini od 1 mm.

Iz snimljenih mikrofotografija uočava se da su čestice alginatnog gela dobivene umrežavanjem ionima  $\text{Ca}^{2+}$  nepravilnog oblika i neujednačene veličine s vidljivim izbočinama na površini (slika 8), dok su čestice alginatnog gela dobivene umrežavanjem ionima  $\text{Fe}^{3+}$  gotovo sferičnog oblika, ujednačenije veličine i vidljivo glatke površine bez izbočina (slika 9). Umrežavanjem alginata s trinuklearnim acetatnim kompleksom željeza(III) dobivene su čestice vidljivo pravilnog oblika i ujednačene veličine te glatke površine (slika 10). Također se mogu uočiti udubljenja na česticama koje sugerira da su sferične čestice nastale geliranjem u otopini bile šuplje te da je tijekom njihova sušenja došlo do deformacija (slike 9 i 10). Može se uočiti da čestice alginatnog gela umrežene ionima  $\text{Fe}^{3+}$  pokazuju zaravnanje na dijelu površine koji je bio u kontaktu s dnom posude nakon što je čestica sedimentirala (slika 9) što nije vidljivo kod čestica gela nastalih umrežavanjem s acetatnim kompleksom željeza(III), iz čega se može zaključiti da je potonji gel rigidniji od gela dobivenog umrežavanjem alginata sa ionima  $\text{Fe}^{3+}$ .

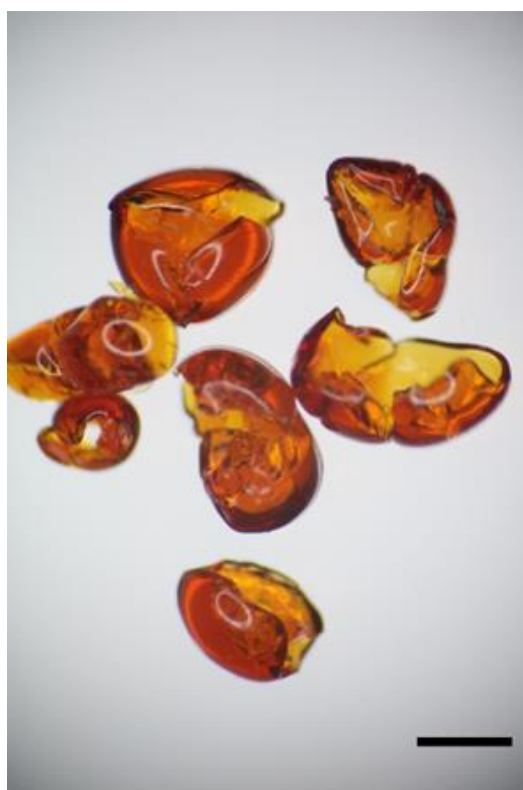
Prosječna veličina čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , ionima  $\text{Fe}^{3+}$  i acetatnim kompleksom željeza(III) prikazana je u tablici 4. Prosječne vrijednosti promjera čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$  i acetatnim kompleksom željeza(III) su usporedive, dok su umrežavanjem alginata ionima  $\text{Fe}^{3+}$  dobivene čestice nešto manjih dimenzija. Standardna devijacija promjera čestica alginatnog gela pokazuje da čestice dobivene umrežavanjem alginata s acetatnim kompleksom željeza(III) pokazuju najužu raspodjelu veličina, tj. najhomogenijeg su promjera.

Kako bi se potvrdila pretpostavka o šupljoj unutarnjoj strukturi kuglica alginatnog gela dobivenog umrežavanjem s ionima  $\text{Fe}^{3+}$  i  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , kuglice su neposredno nakon pripreve prerezane skalpelom i pregledane pod optičkim mikroskopom. Tipičan izgled kuglica alginatnog gela umreženog acetatnim kompleksom željeza(III) prikazan je na slici 11. Na prerezanim kuglicama jasno je vidljiva šuplja unutrašnjost koja je omeđena stijenkom debljine otprilike 0,20 mm (slika 12.).

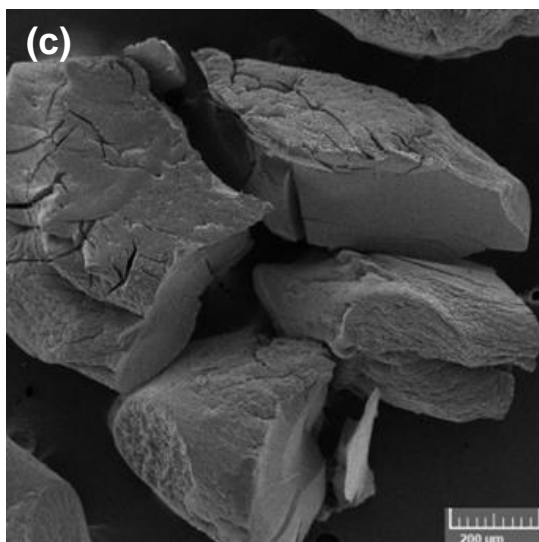
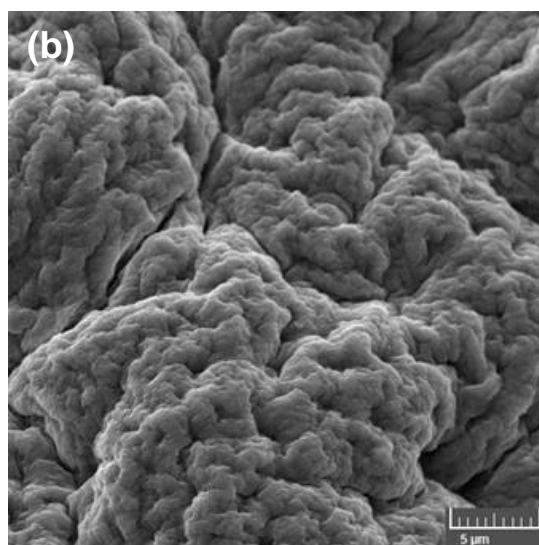
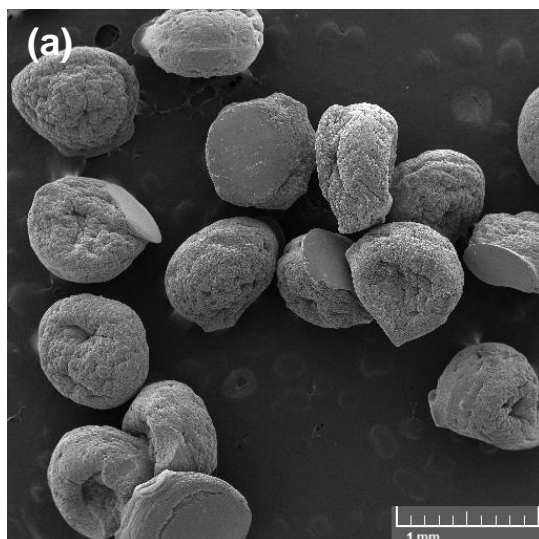
Priređeni gelovi alginata umreženi ionima  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  karakterizirani su i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Od SEM karakterizacije čestica alginatnog gela umreženog acetatnim kompleksom željeza(III) odustalo se jer je uočeno da prilikom zagrijavanja čestica dolazi do njihove eksplozivne dekompozicije, kako će kasnije biti detaljnije opisano. S obzirom da do značajnijeg zagrijavanja uzorka može doći i prilikom fokusiranja visokoenergetskog elektronskog snopa u komori pretražnog elektronskog mikroskopa, odlučeno je da se uzorci alginatnog gela umreženog acetatnim kompleksom željeza(III) karakteriziraju samo svjetlosnom mikroskopijom.



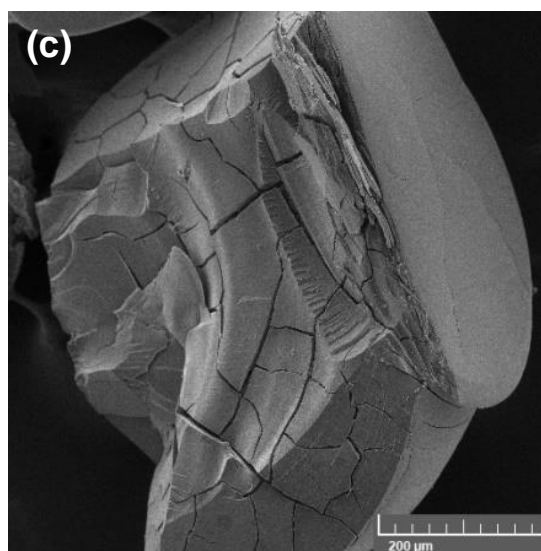
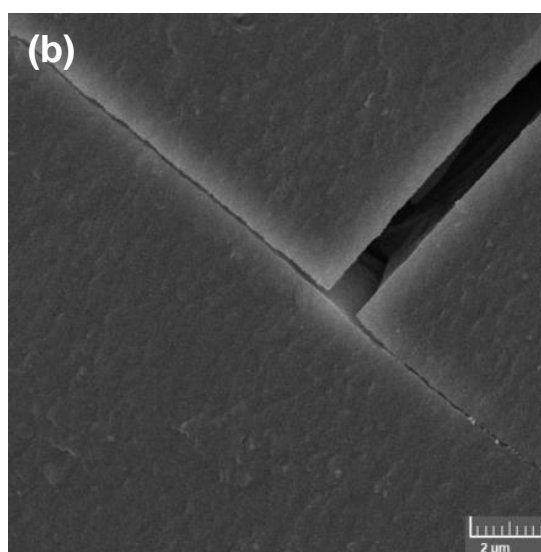
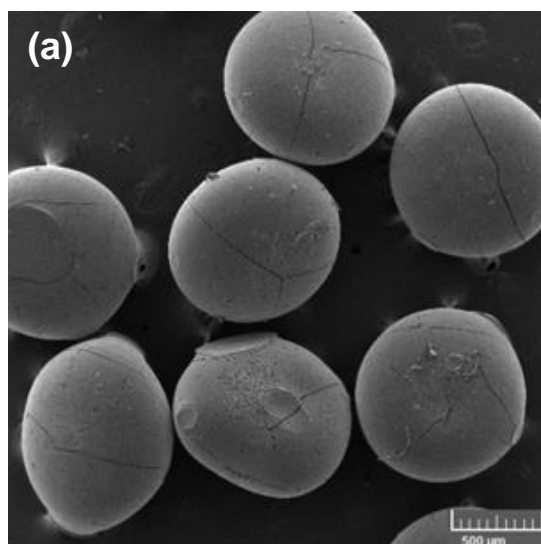
**Slika 11.** Optička mikrografija kuglica alginatnog gela umreženog ionima  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , neposredno nakon sinteze. Oznaka na slici: 2 mm.



**Slika 12.** Optička mikrografija prerezanih kuglica alginatnog gela umreženog ionima  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , neposredno nakon sinteze. Oznaka na slici: 2 mm.



**Slika 13.** SEM mikrografije čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ . Slika (c) prikazuje česticu nakon njena mehaničkog loma.



**Slika 14.** SEM mikrografije čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ . Slika (c) prikazuje česticu nakon njena mehaničkog loma.

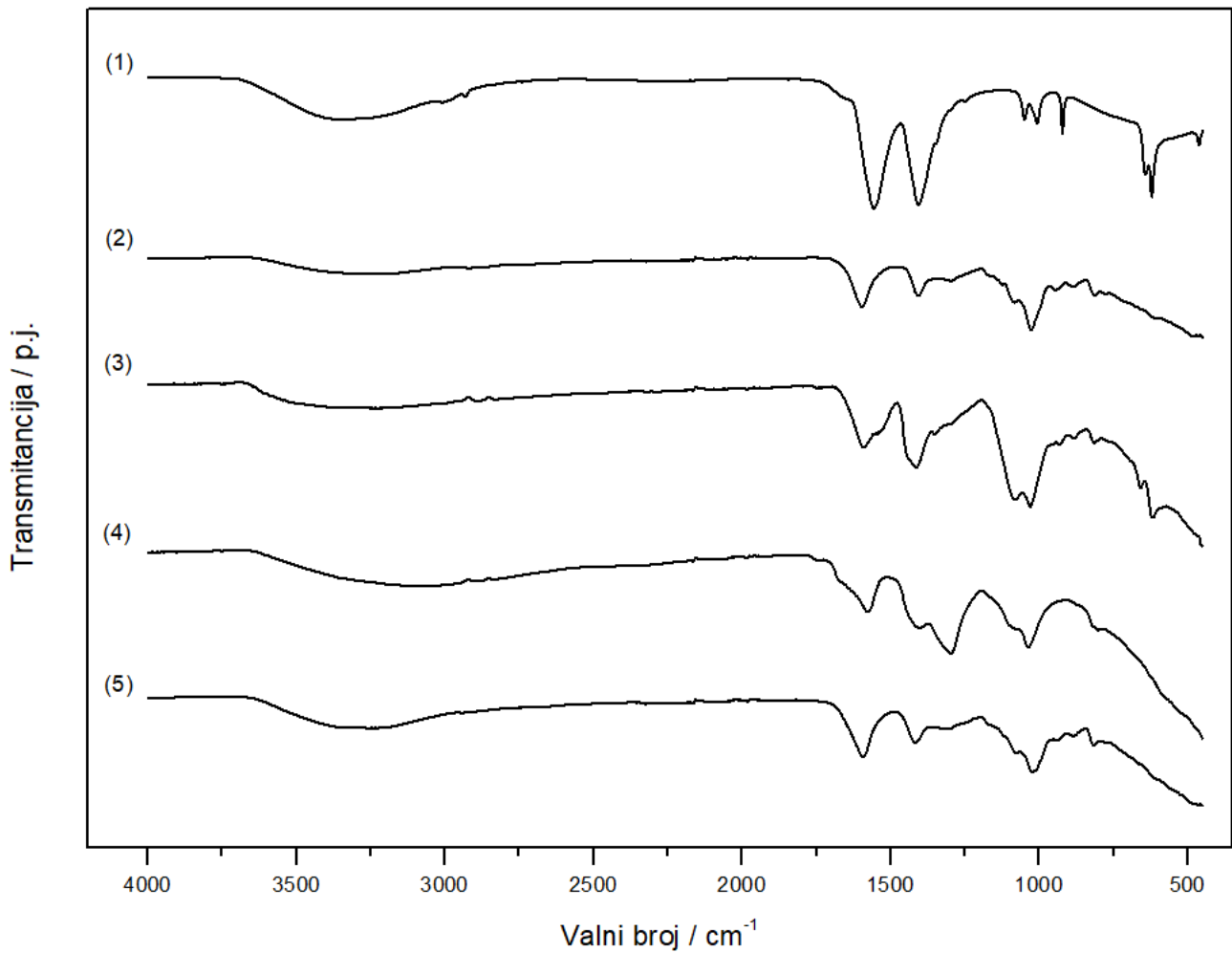
Prilikom SEM karakterizacije čestica alginatnog gela (slike 13 i 14) uočilo se da su čestice nešto manje nego na odgovarajućim optičkim mikrografijama (slike 8 i 9). Može se pretpostaviti da je do kontrakcije čestica alginatnog gela došlo zbog potpune dehidratacije gela u visokom vakuumu elektronskog mikroskopa (otprilike  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa).

Kako je uočeno i na optičkim mikrografijama, čestice alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$  nepravilnog su oblika (slika 13.a). Površina čestica izrazito je naborana (slika 13.b), dok su same čestice po svom volumenu homogene i bez šupljina (slika 13.c). Čestice alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  pravilnijeg su, sferičnog oblika (slika 14.a) i glatke površine (slika 14.b). Na prijelomu čestice (slika 14.c) jasno se uočava centralna šupljina, a debljina stijenke čestice može se procijeniti na otprilike 0,2 mm, slično kao i kod čestica alginatnog gela umreženog kompleksom  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ .

Razlika u homogenosti presjeka između šupljih čestica gelova dobivenih umrežavanjem alginata s ionima  $\text{Fe}^{3+}$  i  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  te punih čestica gela dobivenog umrežavanjem alginata s ionima  $\text{Ca}^{2+}$  može se povezati s razlikom u rigidnosti alginatnih gelova dobivenih umrežavanjem dvovalentnim i trovalentnim ionima. Umrežavanjem alginata trovalentnim ionima dobiva se rigidniji gel koji otežava difuziju iona kroz gel i daljnje umrežavanje unutrašnjosti čestica gela, što može rezultirati stvaranjem šupljina, dok umrežavanje dvovalentnim ionima rezultira manje rigidnim gelom kroz koji ioni mogu lakše difundirati u unutrašnjost čestica i stvoriti kuglice alginata homogenije ispunjenosti. Također, na brzinu difuzije kroz alginatni gel utječe i relativna veličina iona, pri čemu je ion  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  značajno veći od iona  $\text{Ca}^{2+}$ , što doprinosi njegovoj sporijoj difuziji u unutrašnjost čestice alginata kroz prethodno formiranu, geliranu stijenku čestice.

#### 4.3.2. Strukturna karakterizacija pripremljenih gelova infracrvenom spektroskopijom

Strukturna karakterizacija pripremljenih alginatnih gelova provedena je infracrvenom (FTIR) spektroskopijom. Infracrveni spektri natrijeva acetata, natrijeva alginata, acetatnog kompleksa željeza(III), željezova(III) alginata i kalcijeva alginata prikazani su na slici 15. Asignacije karakterističnih vibracijskih vrpca prikazane su u tablici 5. Asignacije su izvršene u skladu s literaturnim podacima danim u Laurikénas i sur. (2016), Papageorgiou i sur. (2010), Fuks i sur. (2006), Ibrahim i sur. (2005) te Ito i Bernstein (1956).



**Slika 15.** FTIR spektri (1) natrijeva acetata, (2) natrijeva alginata te alginatnih gelova dobivenih umrežavanjem alginata (3) acetatnim kompleksom željeza(III), (4) ionima Fe<sup>3+</sup> i (5) ionima Ca<sup>2+</sup>.

**Tablica 5.** Asignacije glavnih vibracijskih vrpca u FTIR spektarima natrijeva alginata.

asignacije	valni broj (cm <sup>-1</sup> )			
	natrijev alginat	alginatni gel umrežen acetatnim kompleksom Fe <sup>3+</sup>	alginatni gel umrežen ionima Fe <sup>3+</sup>	alginatni gel umrežen ionima Ca <sup>2+</sup>
$\nu_s$ (COO <sup>-</sup> )	1594	1588; 1540	1670; 1630	1591
$\nu_a$ (COO <sup>-</sup> )	1404	1442; 1413	1574	1411
$\delta$ (CCH) + $\delta$ (OCH)	1296	-	-	1306
$\nu$ (CO)	1123; 1027	1083; 1026	1103; 1080; 1031	1119; 1078; 1015
$\nu$ (OCO)	1085	-	-	-
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	-	1349	-	-
$\delta$ (COO <sup>-</sup> )	-	657; 614	-	-

$\nu$  – vibracije istezanja (simetrične (s) / asimetrične (a)),  $\delta$  – deformacijske vibracije.

Najizraženije vibracijske vrpce u spektru natrijeva alginata odgovaraju simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja COO veza u karboksilnoj skupini, koje se javljaju pri 1594 cm<sup>-1</sup>, odnosno 1404 cm<sup>-1</sup>. Pri 1296 cm<sup>-1</sup> javlja se vibracijska vrpca koja odgovara kombinaciji deformacijskih vibracija CCH i OCH veza. Vibracijske vrpce koje odgovaraju istezanjima različitih C–O veza u polimernom lancu alginata prisutne su pri 1123, 1027 i 1085 cm<sup>-1</sup> (O–C–O veze u prstenu). Široka vrpca prisutna u području 3700-2500 cm<sup>-1</sup> odgovara rasteznim vibracijama O–H veza u OH skupinama povezanim vodikovim vezama i prisutna je u istom području valnih brojeva i kod spektra drugih alginatnih gelova.

U spektru kalcijeva alginata vibracijske vrpce koje odgovaraju simetričnim i asimetričnim rasteznim vibracijama karboksilne skupine prisutne su pri 1591 cm<sup>-1</sup> i 1411 cm<sup>-1</sup> te su neznatno pomaknute u odnosu na natrijev alginat. Vrpce rasteznih vibracija C–O veza javljaju se također pri sličnim valnim brojevima od 1119, 1078 i 1015 cm<sup>-1</sup>, pri čemu se vrpce pri 1119 i 1015 cm<sup>-1</sup> javljaju kao izbočine na spektru.

Kompleksiranje alginata s ionima Fe<sup>3+</sup> rezultira značajnijom promjenom u IR spektru nastalog alginatnog gela u odnosu na ostale gelove. U tom se spektru vibracijske vrpce simetričnog istezanja COO veza u karbosilnoj skupini javljaju pri 1670 i 1630 cm<sup>-1</sup>, pri čemu se posljednja vrpca na spektru pojavljuje kao izbočina. Asimetrične rastezne vibracije COO veze javljaju se pri 1574 cm<sup>-1</sup>. Vrpce koje odgovaraju različitim C–O rasteznim vibracijama pojavljuju se pri 1103 cm<sup>-1</sup> u obliku izbočine i pri 1080 i 1031 cm<sup>-1</sup>. Za spektar alginatnog gela umreženog ionima Fe<sup>3+</sup> karakterističan je jak porast intenziteta vibracijskih vrpca koje se u



natrijevom alginatu javljaju pri 1296 i 1085  $\text{cm}^{-1}$ , a koje se pripisuju deformacijskim vibracijama C–OH i C–O–C veza, što upućuje na koordinacijsku interakciju između iona  $\text{Fe}^{3+}$  i OH skupina manuronata i/ili guluronata u polimernom lancu alginata. Navedeno nije opaženo u spektrima drugih alginatnih gelova priređenih u ovom radu.

Opaženo je povećanje razlike u frekvencijama vrpce koje odgovaraju simetričnim i asimetričnim rasteznim vibracijama karboksilne skupine kod žljezova(III) alginata u odnosu na natrijev alginat. Prisutna razlika je u skladu s uobičajenim trendom porasta separacije spomenutih vrpce pri kompleksiranju s kationima prijelaznih metala, kako je opisano u literaturi (Fuks i sur., 2006). Pojava dviju vibracijskih vrpce simetričnog istezanja COO veza u karboksilnim skupinama Fe-alginata može se objasniti postojanjem različitih načina kompleksiranja karboksilne skupine i kationa  $\text{Fe}^{3+}$ , u kojima karboksilna skupina funkcionira kao monodentatni ili bidentatni ligand, odnosno kao prenosni ligand. Međutim, izbočina pri 1630  $\text{cm}^{-1}$  može ukazivati i na prisutnost nedisocirane karboksilne skupine u gelu Fe-alginata jer se vibracijska vrpca koja je povezana s istezanjem COO veza u nedisociranoj karboksilnoj skupini alginatne kiseline javlja pri 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Naime, gel Fe-alginata dobiven je dokapavanjem vodene otopine natrijeva alginata u zakiseljenu (1 M  $\text{HClO}_4$ ) vodenu otopinu željezova(III) nitrata, kako bi se spriječila hidroliza željezova(III) kationa. Pri uvjetima niskog pH može doći do protoniranja karboksilnih skupina u alginatu čime bi se objasnilo nastajanje nedisocirane COOH skupine.

Spektar alginatnog gela umreženog acetatnim kompleksom željeza(III) pokazuje najviše specifičnosti. Vibracijske vrpce simetričnog istezanja COO veza u karboksilnoj skupini se javljaju pri 1588  $\text{cm}^{-1}$  i pri 1540  $\text{cm}^{-1}$  u obliku izbočine kao dva preklapljena maksimuma, dok se vrpce povezane s asimetričnim vibracijama istezanja karboksilnih skupina javljaju pri 1442  $\text{cm}^{-1}$  u obliku izbočine i pri 1413  $\text{cm}^{-1}$ , akođer kao dva preklapljena maksimuma. Kod drugih se gelova opažaju samo dvije vibracijske vrpce, u području valnih brojeva 1597–1577  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrično COO istezanje) i 1416–1400  $\text{cm}^{-1}$  (simetrično COO istezanje). Navedeno se može pripisati postojanju dviju strukturno različitih karboksilnih skupina u gelu: karboksilnim skupinama iz alginata i karboksilnim skupinama acetatnog liganda u kompleksu  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Pritom se vrpce pri 1540 i 1414  $\text{cm}^{-1}$  mogu pripisati istezanjima karboksilne skupine u acetatnim ionima koordiniranim s ionom  $\text{Fe}^{3+}$ , s obzirom da se opažene pozicije vrpce dobro poklapaju s pozicijama odgovarajućih vrpce u bazičnom željezovom(III) acetatu objavljenima u literaturi (Laurikėnas i sur., 2016), a vrpce pri 1588 i 1443  $\text{cm}^{-1}$  karboksilnim skupinama acetatnog liganda vezanog na ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Navedeno potvrđuje da je upravo ion  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  ugrađen u strukturu alginatnog gela. Vrpce povezane s vibracijama istezanja C–O veza na spektru se pojavljuju kao dvije intenzivne vrpce pri 1083 i 1026  $\text{cm}^{-1}$ . Na spektru se pojavljuju i nove vibracijske vrpce pri

1349, 657 i 614  $\text{cm}^{-1}$ , koje se ne uočavaju kod Na-alginata te alginatnih gelova umreženih ionima  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Vibracijska vrpca pri 1349  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati deformacijskim vibracijama metilne skupine u acetatnom ionu i izravan je dokaz ugrađivanja acetatnog kompleksa željeza(III) u strukturu alginatnog gela. Odgovarajuća vrpca u natrijevom acetatu javlja se kao izbočina pri 1348  $\text{cm}^{-1}$  (slika 15, spektar 1). Vibracijske vrpce pri 657 i 614  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati karakterističnim deformacijama COO veza u acetatnom ionu, što je još jedan dokaz ugrađivanja acetatnog kompleksa željeza(III) u strukturu alginatnog gela. Odgovarajuće vrpce u natrijevom acetatu javljaju se pri 643 i 619  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.3. Usporedba pirolitičkih ugljika dobivenih iz alginata umreženog ionima $\text{Ca}^{2+}$ i $\text{Fe}^{3+}$

Kako bi se morfološki i strukturno usporedili čvrsti produkti dobiveni pirolizom alginatnih gelova priređenih u ovom radu, uzorci su podvrgnuti visokotemperaturnoj pirolizi pri 850 °C, u inertnoj atmosferi dušika, tijekom 2 h. Pritom je primijećeno da se alginatni gelovi dobiveni umrežavanjem alginata s acetatnim kompleksom željeza(III) eksplozivno raspadaju pri temperaturama 140-180 °C. Takvo ponašanje pripisano je ugrađivanju perkloratnog aniona iz otopine za sintezu gela u njegovu strukturu, s obzirom da je perkloratni ion u čvrstom stanju izuzetno snažan oksidans, koji pri zagrijavanju burno reagira s većinom organskih tvari.

Slika 16. prikazuje optičku mikrografiju čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , prije i nakon pirolize. Uočljivo je značajno smanjenje veličine čestica alginatnog gela tijekom pirolize: čestice dobivenog pirolitičkog ugljika otprilike su 2 do 2,2 puta manje od polaznih čestica alginatnog gela. Također je uočljivo da su čestice uglavnom zadržale svoj pravilan oblik te da se ostale individualne (tj. nisu se sinterirale).

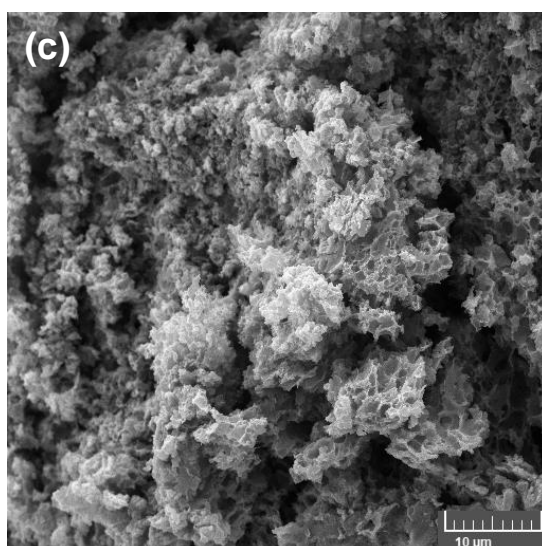
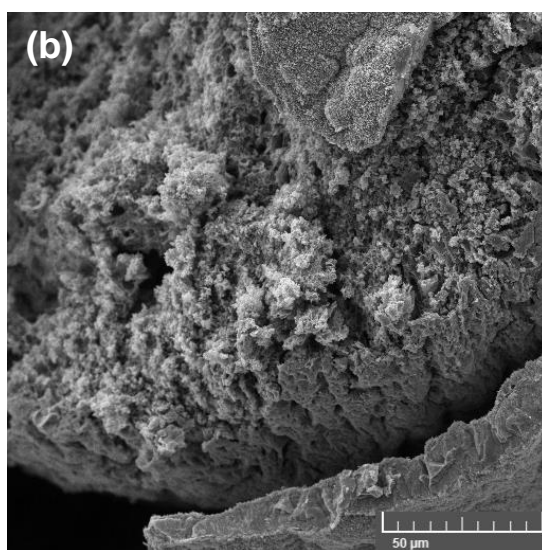
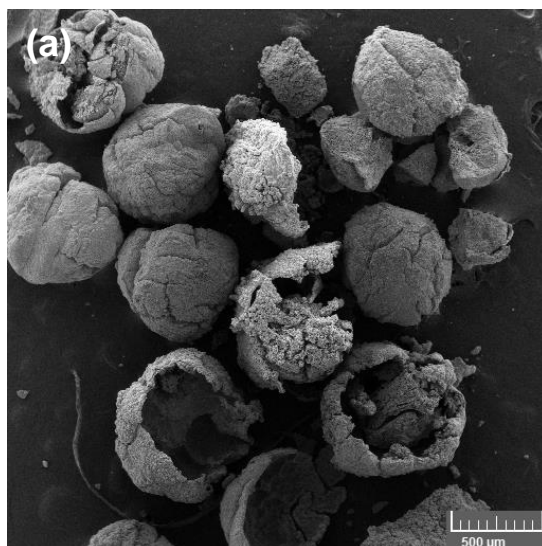
Više informacija o morfološkim karakteristikama dobivenih pirolitičkih ugljika dobiveno je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Slika 17 prikazuje SEM mikrografije pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ . Pri malom povećanju (slika 17.a) uočavaju se čestice pirolitičkog ugljika nepravilnog oblika, koji podsjeća na oblik izvornih čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$  (slika 13.a). Na česticama koje su slomljene uočava se da se sastoje od jezgre i omotača, koji su labavo povezani. Pri većim povećanjima uočava se da je omotač po presjeku kompaktan te da mu debljina iznosi otprilike 15-25  $\mu\text{m}$  (slika 17.b), dok je jezgra izrazito porozne strukture (slike 17.b i 17.c). Elementna analiza uzorka izvršena je energijski disperzivnom spektroskopijom (EDS) u SEM-u. Na slici 18 prikazan je EDS spektar odabrane regije uzorka, na kojem se uočavaju maksimumi koji



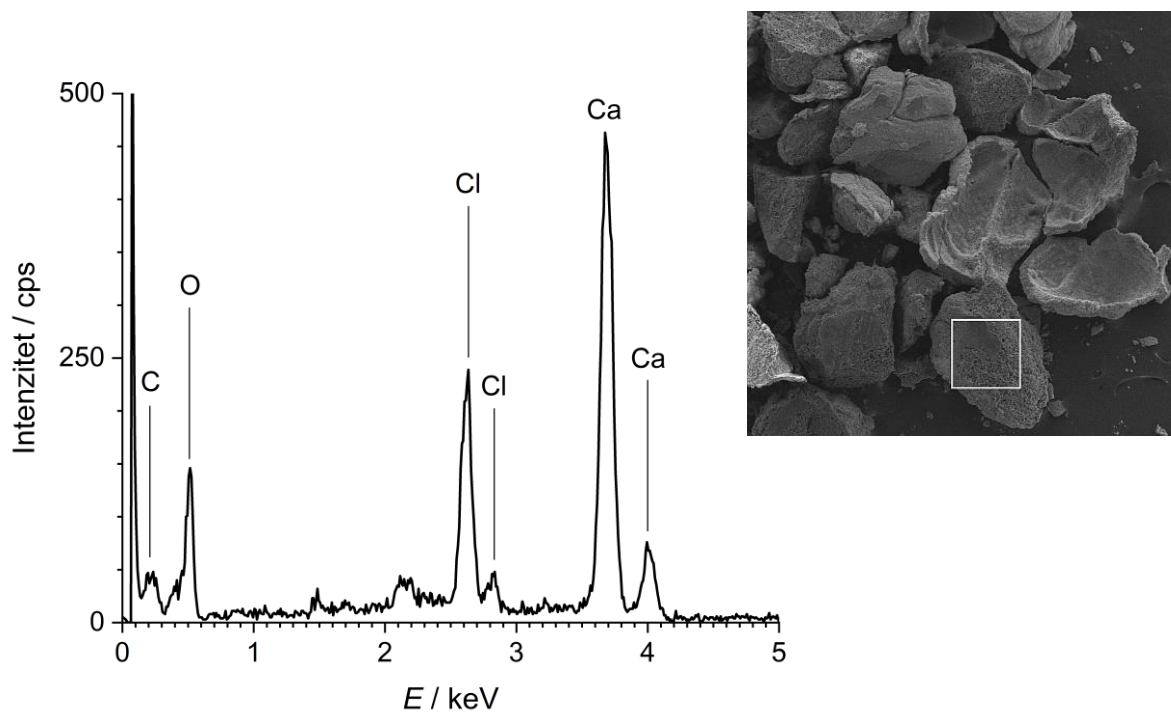
**Slika 16.** Optička mikrografija čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  prije pirolize (desno) te nakon pirolize (lijevo).

odgovaraju karakterističnim energijama rendgenskog zračenja  $K_{\alpha}$ -linija ugljika pri 0,282 keV i kisika pri 0,526 keV te  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$ -linija klora pri 2,62 i 2,82 keV, odn. kalcija pri 3,69 i 4,01 keV. Signal kisika i kalcija može se pripisati postojanju kalcijeva oksida u uzorku. Naime, tijekom pirolize oslobođeni ugljikov(IV) oksid može reagirati s kalcijevim ionima iz alginatnog gela dajući kalcijev karbonat, koji se pri maksimalnoj temperaturi pirolize od 850 °C raspao na kalcijev oksid. Prisutnost signala klora sugerira da je u alginatni gel došlo do ugrađivanja kloridnih iona iz otopine kalcijeva klorida korištene za umrežavanje gela. U dobivenom pirolitičkom ugljiku klor može biti vezan na ugljik, ili na kalcij, u obliku kalcijeva klorida.

Na slici 19 prikazane su SEM mikrografije pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ . Pri malom povećanju (slika 19.a) uočava se da su čestice pravilnog oblika (blago spljoštene sfere) i jednolike veličine te da je većina čestica cjelovita (neslomljena). Na slomljenim česticama uočava se da su, slično kao i kod čestica pirolitičkog ugljika dobivenog iz alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , sastavljene od jezgre

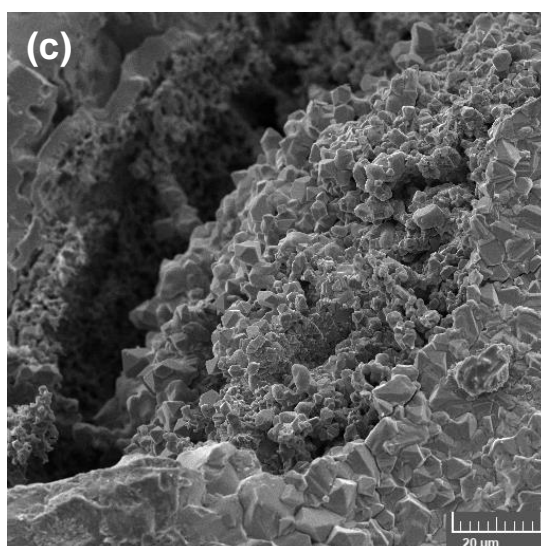
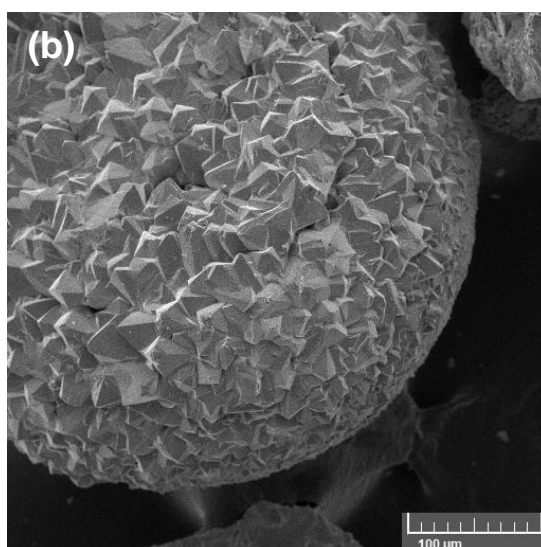
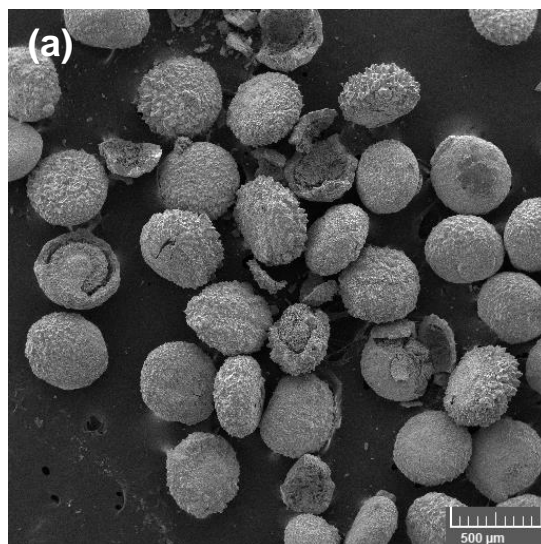


**Slika 17.** SEM mikrografije pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ .

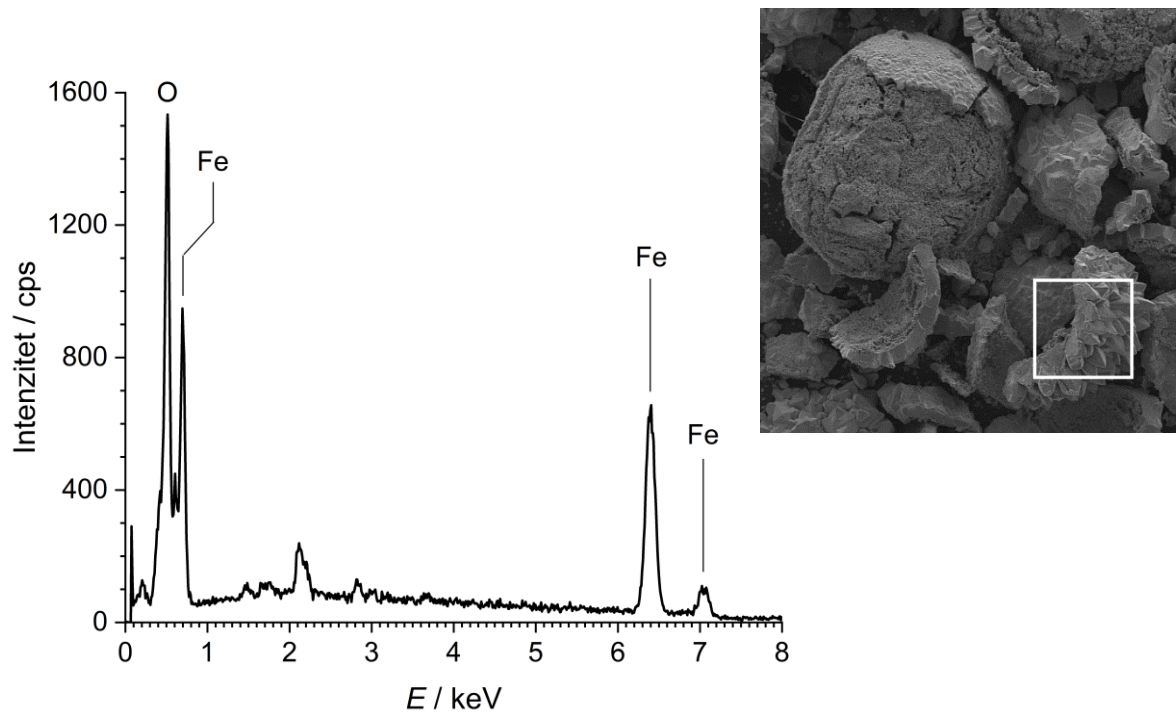


**Slika 18.** Energijski disperzivni spektar područja uzorka pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , označenog na umetnutoj mikrografiji. Na spektru su označeni maksimumi koji odgovaraju karakterističnim linijama emitiranog rendgenskog zračenja atoma ugljika, kisika, klora i kalcija.

i omotača debljine otprilike  $50 \mu\text{m}$ . Pri većim povećanjima uočava se da je površina čestica pirolitičkog ugljika dobivenog iz alginata umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  izrazito strukturirana i sastavljena od velikog broja međusobno povezanih poliedara čiji oblik podsjeća na nepravilne četverostrane piramide, često s odsječenim vrhom, duljine baze između  $20$  i  $30 \mu\text{m}$  (slika 19.b). Slične poliedarske strukture uočavaju se i u jezgri čestica pirolitičkog ugljika (slika 19.c), pri čemu im je veličina manja nego u omotaču čestice. Pravilan geometrijski oblik opaženih struktura upućuje na njihovu kristalnu uređenost, što sugerira da je riječ o anorganskom spoju željeza prisutnog u strukturi alginatnog gela. U načelu, pirolizom organske tvari koja sadrži željezo može se očekivati nastajanje željezova karbida ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) ili nekog oksida željeza. Na slici 20 prikazan je EDS spektar snimljen na fragmentu omotača čestice pirolitičkog ugljika dobivenog iz alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ . Na spektru se uočavaju jaki maksimumi koji odgovaraju karakterističnim energijama rendgenskog zračenja  $\text{K}_\alpha$ -linije kisika pri  $0,526 \text{ keV}$ ,  $\text{K}_\alpha$  i  $\text{K}_\beta$ -linija željeza pri  $6,40$  i  $7,06 \text{ keV}$  te preklopljenih  $\text{L}_\alpha$  i  $\text{L}_\beta$ -linija željeza pri  $0,70$  i  $0,72 \text{ keV}$ .  $\text{K}_\alpha$ -linija ugljika pri  $0,282 \text{ keV}$  izrazito je slabo izražena, što upućuje na zaključak da su opažene pravilne geometrijske tvorbe sačinjene samo od željeza i kisika, odn. da je riječ o nekom od željezovih oksida.



**Slika 19.** SEM mikrografije pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Slika 20.** Energijski disperzivni spektar područja uzorka pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$ , označenog na umetnutoj mikrografiji. Na spektru su označeni maksimumi koji odgovaraju karakterističnim linijama emitiranog rendgenskog zračenja atoma kisika i željeza.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju istraživanja provedenih u sklopu ovog rada može se zaključiti sljedeće:

1. Alginatne ionotropne gelove koji sadrže ione  $\text{Fe}^{3+}$  moguće je sintetizirati umrežavanjem alginata ionima  $\text{Fe}^{3+}$  u citratnom i acetatnom mediju, kontroliranom promjenom pH medija. Pritom nastajanju kompaktnog i mehanički stabilnog gela u citratnom mediju pogoduje snižavanje pH na vrijednost 2,0-2,2, dok u acetatnom mediju najkompaktniji i mehanički najstabilniji gelovi nastaju u otopinama koje sadrže octenu kiselinu i acetatne ione u množinskom omjeru 1:1 te u barem dvostrukom množinskom suvišku u odnosu na ione  $\text{Fe}^{3+}$ , uz uvjet da koncentracija acetatnih iona ne premašuje  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ .
2. Pri gore opisanim uvjetima, aktivna ionska vrsta koja dovodi do umrežavanja alginata u mehanički stabilan gel najvjerojatnije je trinuklearni acetato kompleks željeza(III), tzv. bazični željezov(III) acetat,  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Geliranje alginata metalnim kompleksima takve strukture dosad nije opisano u literaturi.
3. Geliranjem alginata nekompleksiranim ionima  $\text{Fe}^{3+}$  ili trinuklearnim acetato kompleksom željeza(III) dobivaju se čestice alginata pravilne kuglaste strukture i glatke površine. Zbog povećane gustoće i rigidnosti gela, difuzija iona  $\text{Fe}^{3+}$  i  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  kroz primarno formiranu stijenkicu čestice je usporena, zbog čega su nastale čestice šuplje, za razliku od čestica alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$  pri sličnim uvjetima, koje po presjeku pokazuju jednoliku strukturu.
4. Visokotemperaturnom pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  pri  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  dobivaju se pravilne sferične čestice pirolitičkog ugljika, čija se površina sastoji od tankog ( $50 \text{ }\mu\text{m}$ ) mikrokristaliničnog omotača željezova oksida i jezgre sastavljene od ugljika i željezova oksida. Morfološki se pirolitički ugljik dobiven iz alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  značajno razlikuje od pirolitičkog ugljika dobivenog iz alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Ca}^{2+}$ , čije su čestice značajno nepravilnije i većinom razlomljene, te sastavljene od tankog omotača ( $15\text{-}25 \text{ }\mu\text{m}$ ) i porozne jezgre koji u svojoj strukturi sadrže kalcijev oksid.
5. Zbog visokog sadržaja mikrokristaliničnog željezova oksida razvedene i velike specifične površine, pirolitički ugljici dobiveni pirolizom alginatnog gela umreženog ionima  $\text{Fe}^{3+}$  potencijalno su zanimljivi kao materijali za primjenu u katalizi.



## 6. LITERATURA

- Abrahamson HB, Rezvani AB, Brushmiller JG (1994) Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, **226**, 117-127. DOI: /10.1016/0020-1693(94)04077-X
- Ciavatta L, Nunziata G, Sillen LG (1969) Iron(III) Acetate Complexes in Aqueous 3 M (Na<sup>+</sup>)ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> Medium, *Acta Chemica Scandinavica*, **23**, 1637-1652. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-1637
- Chan AW, Whitney RA, Neufeld RJ (2008) Kinetic Controlled Synthesis of pH-Responsive Network Alginate, *Biomacromolecules*, **9**. DOI: 10.1021/bm800594f
- Ching SH, Bansal N, Bhandari B (2017) Alginate gel particles – A review of production techniques and physical properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **57**, 1133-1152. DOI: 10.1080/10408398.2014.965773
- Draget KI, Skjåk-Bræk G, Stokke BT (2006) Similarities and differences between alginic acid gels and ionically crosslinked alginate gels, *Food Hydrocolloids*, **20**, 170-175. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2004.03.009
- Fuks L, Filipiuk D, Majdan M (2006) Transition metal complexes with alginate biosorbent, *Journal of Molecular Structure* **792-793**, 104-109. DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.12.053
- Heng PWS, Chan LW, Wong TW (2003) Formation of alginate microspheres produced using emulsification technique, *Journal of Microencapsulation* **20**, 401-413. DOI: 10.3109/02652040309178078
- Hu C, Lu W, Mata A, Nishinari K, Fang Y (2021) Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *International Journal of Biological Macromolecules* **177**, 578-588. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086
- Ibrahim M, Nada A, Kamal DE (2005) Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **43**, 911-917.  
<http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/8906>
- Idota Y, Kogure Y, Kato T, Yano K, Arakawa H, Miyajima C i sur. (2016) Relationship between physical parameters of various metal ions and binding affinity for alginate, *Biological and Pharmaceutical Bulletin* **39**, 1893-1896. DOI: 10.1248/bpb.b16-00127

Ito K, Bernstein HJ (1956) The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions, *Canadian Journal of Chemistry* **34**, 170-178. DOI: 10.1016/0016-7037(90)90430-S

Laurikėnas A, Barkauskas J, Reklaitis J, Niaura G, Baltrūnas D, Kareiva A (2016) Formation Peculiarities Of Iron (Iii) Acetate: Potential Recursor For Iron Metal-Organic Frameworks (Mofs), *Lithuanian Journal of Physics* **56**, 35-41. DOI: 10.3952/physics.v56i1.3274

Lee KY, Mooney DJ (2012) Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science* **37**, 106-126. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003

Liu L, Lu Y, Qiu D, Wang D, Ding Y, Wang G i sur. (2022) Sodium alginate-derived porous carbon: Self-template carbonization mechanism and application in capacitive energy storage, *Journal of Colloid and Interfacial Science* **620**, 284-292. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.04.022

Liu S, Yang S, Bao X, Li Y, Wang M, Zhao D (2022) Carbon-modified/embedded zero-valent aluminum microparticles will control electron release for efficient adsorption and degradation of aqueous pollutants, *Journal of Cleaner Production* **366**, 133013. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133013

Liu Y, Wang JS, Zhu P, Zhao JC, Zhang CJ, Guo Y i sur. (2016) Thermal degradation properties of biobased iron alginate film, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **119**, 87-96. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.014

Narayanan RP, Melman G, Letourneau NJ, Mendelson NL, Melman A (2012) Photodegradable Iron(III) Cross-Linked Alginate Gels, *Biomacromolecules* **13**, 2465–2471. DOI: 10.1021/bm300707a

Pandey RN, Smith WM (1972) Carboxylate Complexing of Iron(III). I. The Formation of Monoacetatoiron(III) in Aqueous Solution: Equilibria and Kinetics, *Canadian Journal of Chemistry* **50**, 194-200. DOI: 10.1139/v72-029

Papageorgiou SK, Kouvelos EP, Favvas EP, Sapidis AA, Romanos GE, Katsaros FK (2010) Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Research* **345**, 469-473. DOI:10.1016/j.carres.2009.12.010

Reis CP, Neufeld RJ, Vilela S, Ribeiro AJ, Veiga F (2006) Review and current status of emulsion/dispersion technology using an internal gelation process for the design of alginate particles. *Journal of Microencapsulation* **23**, 245–257. DOI: 10.1080/02652040500286086

Ross AB, Hall C, Anastasakis K, Westwood A, Jones JM, Crewe RJ (2011) Influence of cation on the pyrolysis and oxidation of alginates, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **91**, 344–351. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.03.012

Roquero DM, Othman A, Melman A, Katz E (2022) Iron(III)-cross-linked alginate hydrogels: a critical review, *Materials Advances* **3**, 1849–1873. DOI: 10.1039/d1ma00959a

Shova SG, Cadelnic IG, Gdaniec M, Simonov YA, Jovmir TC, Meriacre VM i sur. (1998) Syntheses and structural study of trinuclear iron acetates  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] [\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , *Structural Chemistry* **39**, 747-761. DOI: 10.1007/BF02903548

Silva AMN, Kong X, Parkin MC, Cammack R, Hider RC (2009) Iron(III) citrate speciation in aqueous solution, *Dalton Transactions* **40**, 8616-8625. DOI: 10.1039/B910970F

Sreeram KJ, Yamini Shrivastava H, Nair BU (2003) Studies on the nature of interaction of iron(III) with alginates, *Biochimica et Biophysica Acta* **1670**, 121–125. DOI: 10.1016/j.bbagen.2003.11.001

Tafjord J, Regli SK, Dugulan AI, Rønning M, Rytter E, Holmen A, Myrstad R, Yang J (2022) Influence of temperature during pyrolysis of Fe-alginate: Unraveling the pathway towards highly active Fe/C catalysts, *Applied Catalysis A – General* **644**, 118834. DOI: 10.1016/j.apcata.2022.118834

Wikipedia contributors (2024) Iron(III) acetate. Wikipedia, The Free Encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Iron\(III\)\\_acetate&oldid=1248703157](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Iron(III)_acetate&oldid=1248703157). Pristupljeno 18. listopada 2024.

Xu YJ, Qu LY, Liu Y, Zhu P (2021) An overview of alginates as flame-retardant materials: Pyrolysis behaviors, flame retardancy, and applications, *Carbohydrate Polymers* **260**, 117827. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117827

Zhang J, Ji Q, Shen X, Xia Y, Tan L, Kong Q (2011) Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre, *Polymer Degradation and Stability* **96**, 936-942. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.029

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, Ana Čoklica, izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

---

Vlastoručni potpis