

STRUKTURIRANJE I PRIMENA MATERIJALA NA OSNOVU BIOPOLIMERA HITOZANA

Vesna Teofilović¹, Jelena Pavličević¹, Ayse Aroguz², Mirjana Jovičić¹, Ljiljana Tanasić³, Vojislav Aleksić⁴, Jaroslava Budinski-Simendić¹

Izvod: Hitozan je jedinstveni biopolimer koji, pored biokompatibilnosti i biodegradabilnosti, pokazuje i odlična adsorpciona svojstva. Sloj po sloj tehnika (layer-by-layer, (LBL)) se zasniva na naizmeničnoj adsorpciji materijala sa komplementarno naelektrisanim ili funkcionalnim grupama, u vodenoj sredini. Polikatjonska priroda hitozana omogućava njihovu primenu u LBL procesima, i zbog toga se filmovi na osnovu hitozana koriste kao senzori, nosači lekova i u inženjerstvu tkiva. Cilj rada je strukturiranje inovativnih nanokompozitnih granula na osnovu hitozana, alginata i Fe₂O₃ primenom LBL tehnike radi njihove primene kao magnetnih adsorbenata za uklanjanje boja iz rastvora i iz suspenzija.

Ključne reči: adsorpcija, hitozan, magnetit, alginat

Uvod

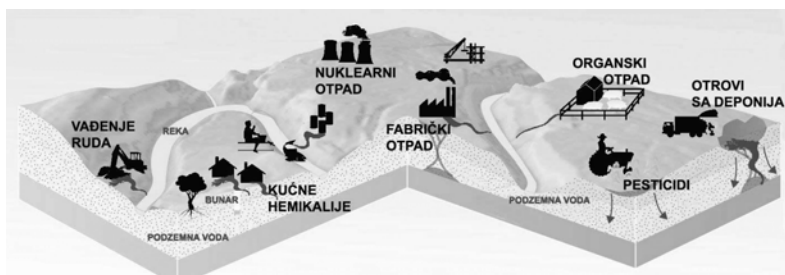
Danas vodu zagađuje vodeni saobraćaj, đubriva i pesticidi sa obradivih površina, rastvarači i deterdženti iz domaćinstava i fabrika, kao i metali iz industrijskih procesa (npr. olovo i živa). Svi ovi zagađivači nalaze svoj put do reka i preko njih dolaze do mora (Slika 1). Poslednjih decenija razvijen je veliki broj fizičko-hemijskih metoda koje se mogu koristiti za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda. Hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, elektrohemijski tretmani i adsorpcija samo su neke od metoda koje se mogu koristiti za rešavanje problema zagađenja vodenih sistema. Visoka cena instrumenata i materijala, niska efikasnost, loša selektivnost i problem rukovanja sa otpadnim materijalom koji nastaje u procesu prečišćavanja voda, samo su neki od nedostataka pomenutih metoda. U poređenju sa ostalim prethodno navedenim metodama, adsorpcija se izdvaja zbog jednostavnosti, fleksibilnosti i lakog izvođenja, kao i mogućnosti upotrebe jeftinih, alternativnih materijala čime se doprinosi sniženju cene celokupnog procesa prečišćavanja (Sharma 2014). U cilju što jeftinijeg i efikasnijeg rešavanja problema prečišćavanja otpadnih voda, naučnici su posebnu pažnju posvetili izučavanju biopolimera poput hitozana, alginata i drugih adsorbenata, koje odlikuje veliki kapacitet adsorpcije i lokalna raspoloživost, ali i niža cena u odnosu na aktivni ugljenik (Navarro i Tatsumi 2001; Juang i Shao 2002; Babel i Kurniawan 2003). Ovi materijali pokazali su izuzetnu moć adsorpcije kada su određeni metalni joni u pitanju.

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, Srbija (vesnateofilovic@uns.ac.rs);

²Univerzitet u Istanbulu, Fakultet inženjerstva, Istanbul, Turska;

³Visoka poljoprivredna škola strukovnih studija, Šabac;

⁴Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina.



Slika 1: Prikaz putanja zagađivanja vodenih tokova u prirodi
 Fig. 1: Pathways of water contamination in the nature

Biopolimeri su prirodni organski polimeri koji se dobijaju od živih organizama. Za njihovu proizvodnju ne koriste se štetni toksini. Sastoje se od kovalentno vezanih monomernih jedinica koje grade veće strukture. Jeftini su, biorazgradivi i imaju nisku otpornost. Biopolimeri su podeljeni u dve glavne grupe. U prvu grupu spadaju oni koji su proizvedeni od strane mikroorganizama, biljaka i životinja, a u drugu grupu hemijski sintetisani biopolimeri dobijeni iz bioloških početnih materijala kao što su aminokiseline, šećeri, prirodne masti ili ulja.

Hitozan je linearni, polukristalni polisaharid sastavljen iz jedinica (1,4) – 2 – acetamido – 2 – dezoksi – b – D – glukana (N – acetil D – glukozamin) i (1,4) – 2 – amino – 2 – dezoksi b – D - glukana (D-glukozamin). U takvom obliku, hitozan nije previše prisutan u prirodi, ali se na jednostavan način može dobiti delimičnim deacetilovanjem prirodnog polimera hitina. Zbog prisustva amino grupa, hitozan uspešno pravi komplekse sa različitim česticama, kao što su metalni joni, i zbog toga se često koristi za tretman otpadnih voda, prečišćavajući ih uklanjanjem teških metala. Kako bi se objasnila biorazgradivost hitozana. Hitozan se pokazao kao izvrstan adsorbent Hg(II), Cr(VI) i Cd(II), čiji je kapacitet adsorpcije moguće povećati hemijskim modifikacijama. Takođe, hitozan se koristi za uklanjanje obojenja iz vode, zahvaljujući primarnim amino grupama na polimernom lancu. Istraživanja su pokazala da se efektivnost uklanjanja obojenja povećava ukoliko se lanac hitozana oblikuje u granule, koje povećavaju aktivnu površinu (Chiou i Li 2003). Adsorpcioni mehanizam je elektrostatička interakcija između molekula boje i granula hitozana. Hitozan ima potencijal da ukloni kontaminante iz vode, uključujući i mikrobe. Neke laboratorijske studije pokazuju uspešnost uklanjanja bakterija i virusa iz vode čak i do 99% (Fisher i ostali 2012).

Slično hitozanu, alginat je takođe prirodni polimer rastvorljiv u vodi koji se dobija iz bogatih prirodnih resursa (Imeson 1997). Najčešće se dobija ekstrakcijom iz smeđih algi. Alginat je polisaharid, sastavljen od linearnih lanaca α -L-glukuronske kiseline i β -D-manuronske kiseline. Kao polimerna kiselina, alginat može da formira nerastvorljive soli sa metalnim jonima, taložeći jone teških metala iz vodenih rastvora. Alginat u svojoj hemijskoj strukturi sadrži polarne grupe, poput –OH i –COO⁻, koje omogućavaju adsorpciju molekula boje (Qin i ostali 2007).

Kao i svi drugi procesi namenjeni prečišćavanju vode, i adsorpcioni procesi imaju svoje suštinske prednosti i nedostatke. Prednosti se ogledaju u visokoj efikasnosti uklanjanja polutanata, posebno organskih, mogućnosti regeneracije adsorbovane materije, jednostavnoj instalaciji i održavanju, mogućnosti potpunog automatskog upravljanja i dostupnosti velikog broja adsorbenasa. Nedostaci podrazumevaju da adsorbensi vremenom gube adsorpcioni kapacitet, zahtevaju regeneraciju koja je skupa ili odlaganje što stvara čvrst otpad, moguće je spaljivanje nekih organskih jedinjenja prilikom procesuiranja (Inglezakis i ostali 2006). Za razliku od drugih metoda, odnosno hemijskog taloženja, membranske filtracije i dr. adsorpcija se može koristiti i za prečišćavanje otpadnih voda u kojim je koncentracija teških metala ispod 100 ppm. Efikasnost, ekonomičnost, jednostavnost, mogućnosti izvođenja serijskih procesa, regenerisanje i ponovna upotreba adsorbenasa samo su neke od prednosti ove metode (Mohanty i ostali 2006).

Materijali i metode rada

Kao adsorbat korišćena je boja krezol crvena (Merck). Za dobijanje granula adsorbenta korišćene su sledeće supstance: so natrijum alginatne kiseline i hitozan (Sigma-Aldrich), magnetit (Aldrich) i NaOH i HCl (Merck). Obojeni rastvor adsorbata je pripremljen dodavanjem 1 g krezol crvene u 1 l destilovane vode. Takav rastvor je dalje razblaživan kako bi se dobile zadate koncentracije od 50ppm; 25ppm; 12.5ppm krezol crvene. Adsorbent je dobijen metodom sloj po sloj (eng. Layer by layer – LbL). U 10 ml destilovane vode rastvoreno je 0,3 g natrijum alginata. U rastvor je umešan 1 mas.% Fe₃O₄. Kapljice tako dobijenog rastvora su ubacivane špricom u rastvor CaCl₂ (2 mas.%). Dobijene granule su filtrirane i isprane destilovanom vodom, a nakon toga ubačene u rastvor hitozana u sirćetnoj kiselini (1 mas.%) pri pH 5. Granule su nakon toga filtrirane i oprane destilovanom vodom, a zatim sušene u sušnici na 60 °C do konstantne mase. Adsorpcija je praćena korišćenjem spektrofotometra na talasnim dužinama λ_{max}=376, 440 and 574 nm za pH 6, 8 i 10, respektivno.

Efikasnost uklanjanja (1), maksimalna efikasnost uklanjanja (2) i adsorpcioni kapacitet q (mg g⁻¹) (3), odnosno količina krezol crvene adsorbovane pri ravnoteži (q=q_e) i u vremenu t (min) (q=q_t), po jedinci mase ispitivanog materijala izračunati su korišćenjem sledećih jednačina:

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

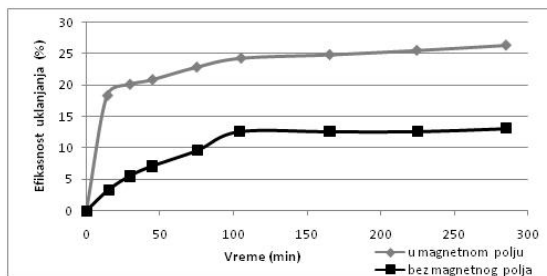
$$E_{\max} (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{W} \times V \quad (3)$$

gdesu C₀, C_e i C_t koncentracije krezol crvene u rastvoru u početnom (t=0), ravnotežnom trenutku t, (mg dm⁻³), V je zapremina rastvora (dm³), a W je masa adsorbenta (g). Adsorpcija je ispitivana u i van magnetnog polja. Za ispitivanje uticaja magnetnog polja na adsorpciju korišćen je magnetometar.

Rezultati i diskusija

Uticaj magnetnog polja na adsorpciju krezol crvene u funkciji vremena prikazan je na slici 2. Delovanjem magnetnog polja prilikom adsorpcije, efikasnost adsorpcije je povećana sa 12 % na 24 %. Takođe prilikom delovanja magnetnog polja, adsorpcija je ubrzana i do ravnoteže dolazi za 100 min (Graf. 1).



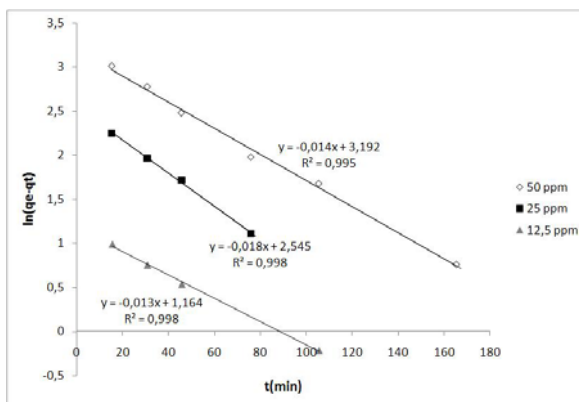
Graf.1. Poređenje adsorpcije sa i bez uticaja magnetnog polja.

Graph 1. Comparing the adsorption with and without the influence of the magnetic field

Kako bi se odredio mehanizam adsorpcije i brzina procesa adsorpcije krezol crvene, izračunati su kinetički parametri po Lagergrenovom modelu pseudo-prvog reda (Lagergren 1898) korišćenjem sledeće jednačine (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Veličina k_1 (min^{-1}) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda, a t (min) je vreme kontakta rastvora i adsorbenta. Konstanta k_1 se dobija sa grafika zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ od t (Graf. 2).



Graf.2: Grafički prikaz kinetičkog modela pseudo prvog reda za uklanjanje krezol crvene magnetnim granulama (T= 298K)

Graph. 2: Pseudo First order kinetic model plot for the removal of cresol red by magnetic beads (T= 298K)

Iz ovih rezultata može se uočiti da koeficijenti korelacija, R^2 , imaju visoke vrednosti, 0,995, 0,998 i 0,998 za koncentracije od 50 ppm, 25 ppm i 12,5 ppm, respektivno. Ovi rezultati ukazuju na primenljivost kinetičke jednačine na proces adsorpcije. Izračunate vrednosti ($q_{e,cal}$) za sve 3 koncentracije krezol crvene su mnogo bliže eksperimentalnim vrednostima ($q_{e,exp}$) primenom jednačine pseudo prvog reda (Tabela 1), u odnosu na jednačinu pseudo drugog reda (Ho i McKay 1999), čiji rezultati imaju male vrednosti R^2 .

Tabela 1: Kinetički parametri adsorpcije krezol crvene u odnosu na koncentraciju (25 °C)
Table 1. Kinetic parameters for cresol red adsorption obtained at 25 °C for solutions with different concentration.

Parametri	50 ppm	25 ppm	12,5 ppm
$q_{e,cal}$	24,47	12,75	3,24
$q_{e,exp}$	28,36	12,71	4,45
K_1	0,0149	0,0188	0,0133

Zaključak

Prilikom primene magnetnog polja, efikasnost uklanjanja rastvorjene boje u odnosu na adsorpciju van magnetnog polja. Procenat adsorpcije povećava se sa povećanjem koncentracije boje. Prilikom adsorpcije u magnetnom polju, ravnotežna adsorpcija dostignuta je za 100 minuta. Kinetički model pseudo prvog reda dobro objašnjava proces adsorpcije.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekata III45022, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije BAP-37192, koji finansira Univerzitet u Istanbulu

Literatura

- Babel S, Kurniawan TA. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 97:219–243.
- Chiou M., Li H. 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50:1095–1105.
- Fisher MB, Iriarte M, Nelson KL. 2012. Solar water disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 coliphage: Effects of additives and alternative container materials. *Water Res.* 46:1745–1754.
- Ho Y., McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34:451–465.

- Imeson AP. 1997. Thickening and Gelling Agents for Food. Springer US.
- Inglezakis VJ, Pouloupoulos SG, Inglezakis VJ, Pouloupoulos SG. 2006. 2 – Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. U: Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. str. 31–56.
- Juang R-S, Shao H-J. 2002. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Res.* 36:2999–3008.
- Lagergren S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl.* 24:1–39.
- Mohanty K, Das D, Biswas MN. 2006. Preparation and characterization of activated carbons from *Sterculia alata* nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater. *Adsorption* 12:119–132.
- Navarro RR, Tatsumi K. 2001. Improved performance of a chitosan-based adsorbent for the sequestration of some transition metals. *Water Sci. Technol.* 43.
- Qin Y, Cai L, Feng D, Shi B, Liu J, Zhang W, Shen Y. 2007. Combined use of chitosan and alginate in the treatment of wastewater. *J. Appl. Polym. Sci.* 104:3581–3587.
- Sharma S, urednik. 2014. *Heavy Metals In Water.* Cambridge: Royal Society of Chemistry.

DESIGN AND APPLICATION OF MATERIALS BASED ON CHITOSAN BIOPOLYMER

Vesna Teofilović¹, Jelena Pavličević¹, Ayşe Aroguz², Mirjana Jovičić¹, Ljiljana Tanasić³, Vojislav Aleksić⁴, Jaroslava Budinski-Simendić¹

Abstract

Derived from chitin, chitosan is a unique biopolymer that exhibits, beside biocompatibility and biodegradability, outstanding adsorption properties. The layer-by-layer (LBL) deposition technique is based on the alternated adsorption of materials bearing complementary charged or functional groups, in aqueous medium. As a consequence of the polycationic nature of chitosan, chitosan-based films can be used as sensors, drug delivery systems and in tissue engineering. The goal of work was to obtain innovative nano-composites beads based on chitosan, alginate and iron-oxide prepared using LBL deposition method, as magnetic adsorbents used for the separation of dyes from solutions and suspensions.

Key words: adsorption, chitosan, magnetite, alginate

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Novi Sad, Serbia (vesnateofilovic@uns.ac.rs);

²Istanbul University, Engineering Faculty, Chemistry Department, Avcilar, Istanbul, Turkey;

³High Agricultural School of Vocational Studies, Vojvode Putnika 56, Šabac, Serbia;

⁴University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Zvornik, Republic of Srpska.