

The International
Year of the
Periodic Table

2019
IYPT



56. savetovanje
Srpskog hemijskog društva

KNJIGA RADOVA

56th Meeting of
the Serbian Chemical Society

PROCEEDINGS

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019



9 788671 320740

Srpsko hemijsko društvo



**56. SAVETOVANJE
SRPSKOG HEMIJSKOG
DRUŠTVA**

**KNJIGA
RADOVA**

**56th MEETING OF
THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

Proceedings

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019

54(082)(0.034.2)
577.1(082)(0.034.2)
66(082)(0.034.2)
66.017/.018(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво. Саветовање (56 ; 2019 ; Ниш)

Knjiga radova [Elektronski izvor] = Proceedings / 56. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, 7. i 8. juni 2019. = 56th Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, June 7-8, 2019 ; [urednici, editors Dušan Sladić, Niko Radulović, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2019 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Dostupno i na: www.shd.org.rs/56shd.pdf. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tekst ćir. i lat. - Tiraž 6. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts ; Apstrakti. - Registar.

ISBN 978-86-7132-074-0

a) Хемија -- Зборници б) Биохемија -- Зборници в) Технологија -- Зборници г) Наука о материјалима -- Зборници д) Животна средина -- Зборници

COBISS.SR-ID 276611852

56. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA

Niš, 7. i 8. juni 2019.

KNJIGA RADOVA

56th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Niši Sad, Serbia, June 7-8, 2019

PROCEEDINGS

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society

Karnegijeva 4/III, 11000 Beograd, Srbija

tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Vesna Mišković STANKOVIĆ, predsednik Društva

Urednici / Editors

Dušan SLADIĆ

Niko RADULOVIĆ

Aleksandar DEKANSKI

Dizajn korica, slog i kompjuterska obrada teksta

Cover Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar DEKANSKI

OnLine publikacija / OnLine publication

www.shd.org.rs/56shd.pdf

ISBN 978-86-7132-074-0

Naučni Odbor
Scientific Committee

Dušan Sladić, predsednik/chair
Vesna Mišković-Stanković
Niko Radulović
Gordana Stojanović
Snežana Tošić
Aleksandra Pavlović
Aleksandra Zarubica
Tatjana Anđelković
Miloš Đuran
Ljiljana Jovanović
Marija Sakač
Janoš Čanadi
Velimir Popsavin
Mirjana Popsavin
Katarina Anđelković
Dragica Trivić
Maja Gruden Pavlović
Tanja Ćirković Veličković
Maja Radetić



Organizacioni Odbor
Organising Committee

Niko Radulović, predsednik/chair
Aleksandar Dekanski
Danijela Kostić
Dragan Đorđević
Emilija Pecev Marinković
Marija Genčić
Ana Miltojević
Milan Stojković
Milan Nešić
Milica Nikolić
Marko Mladenović
Dragan Zlatković
Miljana Đorđević
Milena Živković
Sonja Filipović
Milica Stevanović
Jelena Aksi



Savetovanje podržalo / Supported by



Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije
Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia

*Ova knjiga sadrži **20 radova**
(obima od najmanje četiri stranice)
pojedinih saopštenja prezentovanih na
56. savetovanju Srpskog hemijskog društva.*

*This book contains **20 Proceedings**
of some of the contributions presented at
the 56th Meeting of the Serbian Chemical Society.*

SADRŽAJ : : CONTENTS

Saopštenja / Contributions

Analitička hemija / Analytical Chemistry

- Potentially toxic elements in cultivated rose hip - quantification by ICP-AES method** 3

Jelena M. Miladinović, Jelena B. Popović-Djordjević, Đurđa D. Krstić, Vibor G. Roje

Potencijalno toksični elementi u gajenom šipurku – određivanje sadržaja ICP-AES metodom

- Examination of antioxidant activity of different blackberry extracts by spectrophotometric assays** 8

Aleksandra N. Pavlović, Milena D. Nikolić, Jelena M. Mrmošanin, Snežana S. Mitić, Snežana B. Tošić, Emilija T. Pecev-Marinković

Испитивање антиоксидативне активности различитих екстраката купине спектрофотометријским тестовима

- Degradacija organofosfornog insekticida pomoću hlor-dioksida** 13

Igor D. Kodranov, Marija V. Pergal, Dragana M. Kuč, Dragan D. Manojlović

Degradation of organophosphorus insecticide by chlorine dioxide

Fizička hemija / Physical Chemistry

- Isoljavanje i sinergizam pri ekstrakciji salicilne kiseline iz vodenih rastvora** 19

Goran M. Nikolić, Jelena V. Živković, Kristina Pešić, Jovana Momčilović

Salting-out and synergism in the extraction of salicylic acid from aqueous solutions

- The influence of the low frequency magnetic field with scan regime from 10 Hz to 50 Hz on *Saccharomyces cerevisiae* respiration** 24

Branka Lončarević, Marija Lješević, Itana Nuša Bubanja, Vladimir Beškoski, Gordana Gojgić-Cvijović, Zoran Veliki, Dragomir Stanisavljev

Uticaj niskofrekventnog magnetnog polja (10-50 Hz) na respiracionu aktivnost ćelija kvasca *Saccharomyces cerevisiae*

Elektrohemijska / Electrochemistry

- Bimetalni nanokatalizatori kontrolisanog oblika za anodne reakcije u gorivnim galvanskim spregovima** 31

Mila N. Krstajić Pajić, Sanja I. Stevanović, Vuk V. Radmilović, Velimir R. Radmilović, Snežana Lj. Gojković, Vladislava M. Jovanović

Shape controlled bimetallic nanocatalysts for anodic reactions in fuel cells

Hemijsko inženjerstvo / Chemical Engineering**Experimental measurements and theoretical simulations of alcohol and hydrocarbon binary systems 38***Milana M. Zarić, Petra Imhof, Ivona R. Radović, Mirjana Lj. Kijevčanin*

Eksperimentalna merenja i teorijske simulacije binarnih sistema alkohola i ugljovodonika

Simultaneous modeling of density and viscosity of the systems with ethyl butyrate 45*Divna M. Majstorović, Emila M. Živković, Jovan D. Jovanović, Mirjana Lj. Kijevčanin*

Istovremeno modelovanje gustine i viskoznosti sistema sa etil butiratom

Volumetric properties modeling of binary mixtures by Prigogine-Flory-Patterson (PFP) and Extended Real Association Solution (ERAS) models 50*Nikola D. Grozdanić, Ivona R. Radović, Mirjana Lj. Kijevčanin*

Modelovanje volumetrijske osobina binarnih smeša korišćenjem Prigogine-Flory-Patterson (PFP) i Extended Real Association Solution (ERAS) modela

Ispitivanje dinamike granulacije praškastih materija u fluidizovanom sloju 55*Tatjana Kaluđerović Radoičić, Mihal Đuriš, Drako Jaćimovski, Zorana Arsenijević*

Investigation of the dynamics of fluidized bed granulation process

Tekstilno inženjerstvo / Textile Engineering**Naslojavanje TEMPO oksidisanim celuloznim nanofibrilima kao novi pred-tretman za poboljšanje antibakterijskih svojstava viskozne tkanine funkcionalizovane hitozanom 61***Matea Korica, Zdenka Peršin, Snežana Trifunović, Katarina Mihajlovski, Tanja Nikolić, Lidija Fras Zemljič, Mirjana Kostić*

Coating with TEMPO oxidized cellulose nanofibrils as novel pre-treatment for improving antibacterial properties of viscose fabric functionalized with chitosan

Effect of the alkali treatment on the structure, moisture sorption and volume electrical resistivity of woven jute fabrics 70*Aleksandra Ivanovska, Koviljka Asanović, Nenad Tadić, Dragana Cerović, Mirjana Kostić*

Uticaj alkalnog tretmana na strukturu, sorpciju vlage i zapreminsku električnu otpornost tkanina od jute

Uticaj oksidacije na strukturu i površinsko naelektrisanje pamučne pređe 78*Marina Knežević, Ana Kramar, Matea Korica, Tanja Nikolić, Andrijana Žekić, Mirjana Kostić*

Influence of oxidation on the structure and surface charge of cotton yarn

Medicinska hemija / Medical Chemistry**Molecular properties and bioactivity score of hydroxy-substituted hydrazones 85***Boryana I. Nikolova-Mladenova*

Hemija životne sredine / Environmental Chemistry

Kvalitet vazduha na teritoriji grada Šapca	91
<i>Jelena Avdalović, Igor Dragičević, Dušica Mijailović, Aleksandra Žerađanin, Nikoleta Lugonja, Snežana Spasić, Mila Ilić</i>	
Air quality in the territory of the town of Šabac	
Ispitivanje upotrebe otpadne biomase za uklanjanje naftnih ugljovodonika iz vodenog rastvora	98
<i>Jelena Avdalović, Zorica Lopičić, Nikoleta Lugonja, Kristina Joksimović, Jelena Milić, Vladimir P. Beškoski, Srđan B. Miletić</i>	
Investigations of possibility for petroleum hydrocarbons removal from aqueous solution by waste biomass	
Ispitivanje zagađenosti podzemnih voda organskim zagađujućim supstancama	104
<i>Mila Ilić, Jelena Avdalović, Srđan Miletić, Tatjana Šolević-Knudsen, Jelena Milić, Nikoleta Lugonja, Miroslav M. Vrvic</i>	
Investigation of groundwater polluted with organic pollutants	
Mikrobna gorivna ćelija – hemijska i mikrobiološka karakterizacija sedimenta	109
<i>Kristina Joksimović, Ana Nikolov, Aleksandra Žerađanin, Nikoleta Lugonja, Danijela Ranđelović, Gordana Gojgić-Cvijović, Vladimir Beškoski</i>	
Testing microbiological and chemical parameters of the sediment of microbial fuel cell	
Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on biopolymer chitosan	114
<i>Marija Egerić, Katarina Stanković, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Đorđe Petrović, Ksenija Kumrić</i>	
Uklanjanje šestovalentnog hroma iz vode primenom biosorpcije na hitozanu	
In situ bioremedijacija sedimenta kontaminiranog mineralnim uljem	120
<i>Aleksandra Žerađanin, Nikoleta Lugonja, Kristina Joksimović, Jelena Avdalović, Gordana Gojgić-Cvijović, Vladimir Beškoski, Miroslav M. Vrvic</i>	
In situ bioremediation of sediment contaminated with mineral oil	

Saopštenja

Contributions

Analitička hemija
Analytical Chemistry

Potentially toxic elements in cultivated rose hip - quantification by ICP-AES method

Jelena M. Miladinović*, Jelena B. Popović-Djordjević*, Đurđa D. Krstić**, Vibor G. Roje***

*University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Nemanjina 6, Belgrade, Serbia

**University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia

***University of Zagreb, Faculty of Forestry, Svetošimunska cesta 23, Zagreb, Croatia

Introduction

Rose hips (rose haw or rose hep) are the fruits of the rose plant (rose bush) belonging to *Rosa* genus (*Rosaceae* family). Color of edible fruit - rose hips is usually red to orange, and fruits consist of mesocarp (65–70 %) and seeds (30–35 %), Figure 1A. The rose hips are the most commonly used to make jams, jellies, pies, stews, tea and wine. On the other hand, the petals and leaves of dog rose (*Rosa canina*) may be brewed for tea, while the flowers make delicious syrup and can be eaten in salads or candied or preserved in vinegar, honey and brandy. Rose hips are a potential fruit commodity to be used for functional food and cosmo-nutraceutical preparations, which is mainly attributed to their rich profile of bioactive, especially antioxidant phenolics.¹ Rose hip has long been used for food and medicinal purposes due to be a rich source of bioactive compounds with potentially positive effects on human health. It is widespread in Europe (especially in the Mediterranean area), North America, Western and Northern Asia.²

Serbia is rich in wild (indigenous) species and some authors report over 100 wild fruit species classified in 15 families and 26 genera.³ The wild fruits such as dog rose (*Rosa canina*) are used as rootstocks for small- or large-scale organic or conventional fruit production.^{3,4} People in Serbia consume rose hip fruits for various purposes, especially in a healthy life diet. However, metal toxicity has attracted a growing concern for the safety of fruit consumption as an important aspect of health.⁵

In the scientific and professional practice there is a wide variety of how the term 'heavy metals' is defined. Still, a classification of chemical elements according to their toxicity⁶ is an appropriate one in the context of characterization of samples from the environment. According to literature⁶, the elements that have been selected for this study – namely, aluminium (Al), arsenic (As), boron (B), chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) – can be understood as 'toxic and relatively accessible' ones and their assessment in foodstuff is in the focus of our interest during the past few years.^{2,7} Literature reports on the content of toxic and potentially toxic elements in cultivated rosehip fruits from different areas in Serbia are scarce. Therefore, in the context of our interest in the naturally (wild) grown and cultivated rose hip in Serbia², this work on multi-elemental characterization of the rose hip samples from two areas (Valjevo and Prijepolje) has been undertaken.

Herein we present the results of the quantification of several selected potentially toxic metals (Al, As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) as well as one non-metal (B), by means of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

Experimental

Rose hip of cultivars Laksa and Polimerijana, were grown and harvested from two orchards near Valjevo and near Prijepolje (Republic of Serbia), Figure 1B. Rose hips were harvested at the stage of full physiological maturity (bright red color) from August to October 2018, and labelled as follows: **I-L** (cultivar "Laksa", Prijepolje), **II-L** (cultivar "Laksa", Valjevo), **III-P** (cultivar "Polimerijana", Prijepolje) and **IV-P** (cultivar "Polimerijana", Valjevo). Additionally, the seed and the mesocarp were labelled as S and M, respectively.

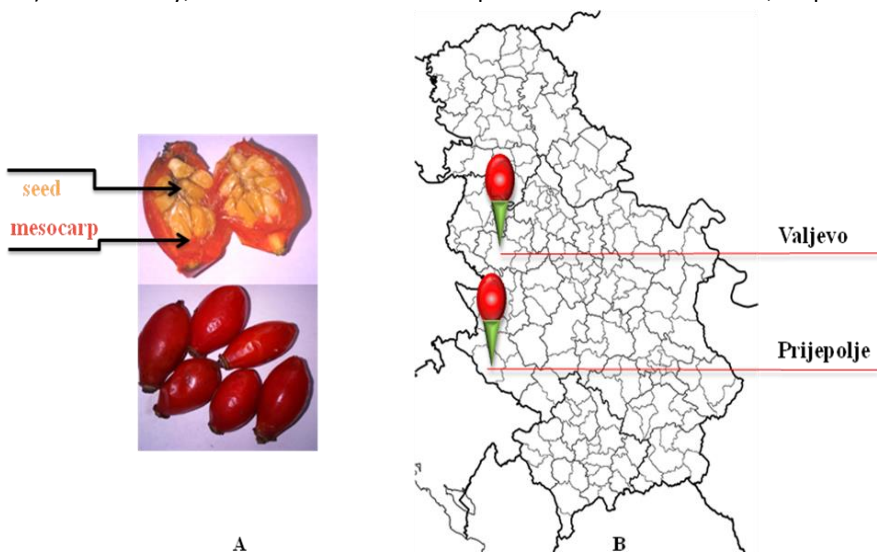


Figure 1. Cross-section of rose hip (A) and study area (B)

Multi-elemental characterization of the rosehip seed and mesocarp samples

The analysis for each variety and location was performed on 50 fruit sample. Seeds were separated from mesocarp and grounded in a mill. With the aim of transferring of the analytes into solution, microwave-enhanced wet digestion of the seeds and mesocarp samples taken from rosehips was carried out. Each sample (*ca.* 0.4 g) of seeds or mesocarp was digested by a reagent consisting of nitric acid (HNO₃, 65 %, *p.a.*) and hydrogen peroxide (H₂O₂, 30 %, *p.a.*), 5 mL and 2 mL, respectively. Microwave-enhanced wet digestion procedures were done using Anton Paar Multiwave 3000 digestion system equipped with XFS-100 rotor and Teflon cuvettes. Eight selected elements (Al, As, B, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn) were quantified in the prepared digestates by means of ICP-AES (Thermo Fischer iCAP 6300 Duo). Calibration curves were obtained by measuring a series of standard solutions, which were prepared by appropriate dilutions of commercial multi-elemental standards and acidified with nitric acid (*v/v* 1 %). The results are expressed as mean values of two measurements in fresh weight.

Statistical analysis

Descriptive statistics, t-Test: Paired Two Sample for Means and Correlation matrix were performed at significance level of $p = 0.05$ by using a SPSS statistical software (IBM SPSS Statistics 20).

Results and discussion

The content of microelements in rose hip can be affected by the characteristics of soil and the ability of plants to accumulate selectively certain elements. Other possible sources of potentially toxic metals in plants are rainfall, traffic density, use of oil or fossil fuels for heating, atmospheric dust, plant protection agents, and fertilizers.⁸ Elements such as As, Cd, Cr, and Pb are toxic and potentially carcinogenic to humans even at considerably low concentrations and pose a variety of health risks.⁵

"Laksa" and "Polimerijana" are the most widely grown cultivars in orchards in the Republic of Serbia. The results obtained for the concentrations of B, Cu, Ni, and Zn in the seed and the mesocarp of fresh rosehip samples of these two cultivars are shown in Figure 2.

Four elements, namely Al, As, Cr and Pb were below the method limit-of-detection (LOD) values in both seed and mesocarp of all studied samples. The exception was Al in the mesocarp of sample **IV-P** from Valjevo area. Still, the LOD values of these four elements (4.30, 1.07, 0.104, and 0.560 mg kg⁻¹, respectively) suggest that their content in the tested samples is not elevated and consumption of usual quantities of this fruit cannot pose a risk to human health.

The greatest amount of boron intake in general population is through food. The richest sources of B are fruits, vegetables, pulses, legumes, and nuts. The estimated mean level of intake of B in adult human population is 0.98 mg per day.⁹ The lowest mass fraction value of B was found in the sample **II-L** (cultivar "Laksa") from Valjevo area. On the other hand, the highest concentration of B was measured in sample **IV-P** (variety "Polimerijana") from the same orchard. The mesocarp of the sample **IV-P** had the highest concentration of B (15.9 mg/kg).

Food is a main source of Cu exposure for humans. Meat, seafood, nuts and seeds (whole grains) are good sources of dietary Cu. It is considered that the maximum of the acceptable range of oral intake of this metal for adults is assessed to be about 3 mg/day. 40 % of dietary copper comes from yeast breads, white potatoes, tomatoes, cereals, beef, dried beans and lentils.¹⁰

Ni is one of the 'heavy metals' that poses a health risk to humans. The levels of Ni in food are generally in the range 0.01–0.1 mg/kg, but also large variations have been noted. Daily dietary intakes of Ni are dependent upon various factors and, according to the data known up to now, are different in different countries; generally, it can be summarized in the range 0.08 to 0.4 mg per day.¹¹

Zinc is an essential element and it is found in food and water. Food which is rich in proteins (meat and marine organisms) contain high concentrations of zinc; 10–50 mg/kg, but grains, vegetables, and fruit contain zinc in low concentrations, usually <5 mg/kg.¹²

In the context of our study it has to be pointed out that the lowest mass fraction values of Cu, Ni, and Zn were found in the sample **II-L** (cultivar "Laksa") from Valjevo area. The highest mass fraction values of Cu and Zn were found in the seed of the sample **III-P** (cultivar "Polimerijana") from Prijepolje area (6.69 and 19.5 mg/kg, respectively). The highest mass fraction of Ni was found in the seed of **I-L** sample (4.05 mg/kg). The results obtained in our study for Ni and Zn were higher then reported in literature.^{11,12}

The mesocarp of sample **IV-P** had the highest concentration of B (15.9 mg/kg), whereas the highest content of Cu and Zn was found in the seed of **III-P** sample (6.69 and

19.5 mg/kg, respectively) and Ni in the seed of I-L sample (4.05 mg/kg), Figure 2. The results obtained in our study for Ni and Zn were higher then reported in literature.^{11,12}

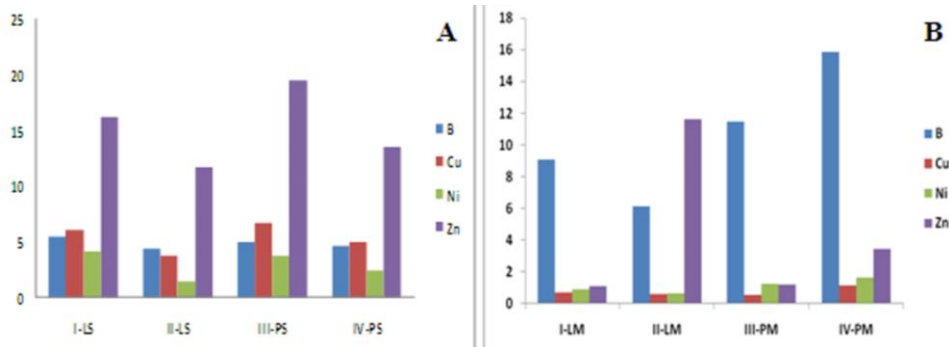


Figure 2. The metal content in seed (A) and mesocarp (B) of cultivated rose hip samples

Due to the normal distribution of the results, significant difference in the metal's content between seed and mesocarp samples was confirmed by t-Test: Paired Two-Sample for Means. The t-Test was used to determine whether the mean difference between two sets of observations is zero. It was found that content of Cu, Ni and Zn was significant higher in seed samples ($|t| > t_{crit}$; t values were respectively 12.62; 5.67 and 13.31 while $t_{crit}=2.20$), while the content of B was significantly higher in mesocarp samples of rose hip ($t = -5.38$, $t_{crit}=2.20$).

In general, the chemical composition of the plants reflects the elemental composition of the soil on which it is cultivated, and various factors impact their relations, as well as the ability of the plant to accumulate certain elements from the soil.^{2,13} The composition of potentially toxic elements in rose hip samples from Valjevo and Prijepolje areas can be attributed to variations in environmental, growth conditions and time of harvesting.

Conclusion

In the cultivated rose hips "Laksa" (Valjevo) and "Polimerijana" (Prijepolje) the lowest and the highest concentrations of Cu, Ni and Zn were measured. The results of the analysis revealed that As, Cr, and Pb in the tested samples were present in the mass fractions that are below method limit-of-detection values for these elements. Generally, the mass fraction values suggest that the seeds and mesocarps of the cultivated rose hips that were examined are not loaded with the elements analyzed in this study.

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Grant Nos. 46009 and 172017).

Potencijalno toksični elementi u gajenom šipurku – određivanje sadržaja ICP-AES metodom

Srbija je bogata divljim vrstama šipurka, a neke od njih, kao što su *Rosa canina*, koriste se kao podloge za konvencionalnu i organsku proizvodnju. Plod divlje ruže - šipurak se najčešće koristi za pravljenje džemova, želea, pita, variva, čaja i vina od divljeg voća. Cilj rada bio je određivanje sadržaja odabranih potencijalno toksičnih metala (Al, As, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn) kao i jednog nemetala (B), u uzorcima gajenog šipurka sa dve lokacije, tehnikom induktivno spregnuta plazma atomska emisija spektroskopija (ICP-AES). Elementi As, Cr i Pb bili su bili ispod granice detekcije u semenkama i mezokarpu ispitivanih uzoraka. Najveća i najmanja koncentracija, izražena kao maseni udeo, izmerena je za Zn (19,5 mg/kg) odnosno Cu (0,572 mg/kg). Mezokarp uzorka sa područja Valjeva imao je najveću koncentraciju B, dok je najveći sadržaj Cu, Ni i Zn detektovan u semenkama uzoraka sa područja Prijepolja. Statističkom analizom su utvrđene značajne razlike u masenim udelima elemenata između semena i mezokarpa u ispitivanim uzorcima šipurka ($p < 0,001$).

REFERENCES

1. N. Ahmad, F. Anwar, A. Gilani, *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2016, p. 667. (<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00076-6>)
2. D. Paunović, A. Kalušević, T. Petrović, T. Urošević, D. Djinović, V. Nedović, J. Popović-Djordjević, *Not. Bot. Horti. Agrobot. Cluj* **47** (2019) 108. (doi: 47.15835/nbha47111221)
3. Đ. Krstić, V. Vukojević, J. Mutić, M. Fotirić Akšić, V. Ličina, D. Milojković-Opsenica, J. Trifković, *J. Sci. Food Agric.* **99** (2019) (DOI 10.1002/jsfa.9213)
4. G. Werlemark, H. Nybom, *Reference Module in Life Sciences*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2017, p.1. (doi:10.1016/B978-0-12-809633-8.05046-9)
5. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, *EXS.* **101** (2012) 133 (http://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)
6. J. M. Wood, *Science* **183** (1974) 1049. (doi: 10.1126/science.183.4129.1049)
7. V. Roje, P. Šutalo, *J. Geochem. Explor.* **201** (2019)79 (<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.015>)
8. A. Levent, Ş. Alp, S. Ekin, S. Karagöz, *Rev. Anal. Chem.* **29** (2010) 13 (doi:10.1515/revac.2010.29.1.13)
9. *Boron in Drinking-water*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2003. (https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/boron.pdf)
10. *Copper in Drinking-water*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2004. (https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/copper.pdf)
11. *Nickel in Drinking-water*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2007. (https://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2ndadd.pdf)
12. *Zinc in Drinking-water*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2003. (https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/zinc.pdf)
13. A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, New York, NY, 2011., p.126

Examination of antioxidant activity of different blackberry extracts by spectrophotometric assays

Aleksandra N. Pavlović*, Milena D. Nikolić, Jelena M. Mrmošanin, Snežana S. Mitić, Snežana B. Tošić, Emilija T. Pecev-Marinković
University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, Department of Chemistry, Višegradska 33, 18000 Niš, Serbia, *e-mail: aleksandra.pavlovic@pmf.edu.rs

Introduction

Blackberry fruits are a rich source of nutrients: vitamins, fibers and ellagitannins and anthocyanins which have beneficial effect on human health. Because of their natural antioxidative properties and due to their high concentration and quality diversity, the people have a growing interest in the consumption of blackberries in diet as natural functional food. Antioxidant activity of blackberry fruits has been evaluated earlier¹⁻³.

The aim of this work was to determine the antioxidant activity of different extracts obtained from five cultivars of blackberry fruits (*Rubus spp.*) grown in Serbia. Because particular antioxidants have various contributions to the total antioxidant capacity, no single assay will accurately reflect all of the radical sources or all antioxidants in a complex system. Therefore, the total antioxidant capacities of extracts were measured using four in vitro spectrophotometric methods: 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl free radical (DPPH) scavenging activity, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) radical cation scavenging activity, ferric reducing-antioxidant power (FRAP) and reduction power (RP) Fe(III) to Fe(II).

Materials and method

Ethanol (96 % by vol.) methanol (HPLC grade) and acetone (HPLC grade) were from J.T. Baker (Deventer, The Netherlands). Purified water (18 MΩcm), prepared by a MicroMed purification system (TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, Niederelbert, Germany), was used to prepare all samples and standards.

The ultrasound-assisted extraction with different solvents (acidified 80 % methanol (0.01 %, v/v HCl), methanol, ethanol, 60 % ethanol, acetone and water) was used to prepare extracts from berry samples. Frozen berry fruits were milled in the blender to obtain fruit puree which was used for extraction. The ultrasonic extractions were performed at room temperature (25 °C) for 15 minutes and repeated for 3 times. Briefly, 2.0000 g ± 0.0001 g of each berry sample was weighed and the flask with a sample was put into the ultrasonic bath and sonicated for 15 min at 25 °C. After sonication, the solvent was removed by vacuum evaporation.

For DPPH method⁴, which is slightly modified, a solution of DPPH (1×10^{-4} mol L⁻¹) was prepared in methanol. 5.0 ml of this solution and 100 µL of berry extract were mixed in 10 ml volumetric flask and filled with methanol to the mark. The discoloration of the DPPH radical was measured at 520 nm, 30 min after the reaction started. The Trolox calibration curve was plotted as a function of the decrease in absorbance of DPPH radical scavenging activity. The final results were expressed as millimoles of Trolox equivalents (TE) per gram of fresh weight of berry samples (mmol TE g⁻¹ fw).

The ABTS radical scavenging activity was measured using the method of Re *et al.*⁵ and Arts *et al.*⁶. 100 μ L of berry extract was mixed with 3.9 ml of diluted ABTS radical cation solution. After reaction at room temperature for 6 min, the reduction in absorbance at 734 nm was measured. The Trolox calibration curve was plotted as a function of the decrease in absorbance of ABTS radical cation scavenging activity. The final results were expressed as millimoles of (TE) per gram of fresh weight of berry samples ($\text{mmol TE g}^{-1} \text{fw}$). Ferric reducing-antioxidant power (FRAP) assay was performed as previously described by Benzie and Strain⁷. In the FRAP assay, antioxidants in the sample reduce Fe^{3+} -TPTZ complex to the ferrous form at low pH (pH 3.6) with an increase in absorbance at 595 nm. FRAP values were expressed as millimoles of Fe^{2+} equivalents (FE) per gram of fresh weight of berry samples ($\text{mmol FE g}^{-1} \text{fw}$).

Reducing power (RP) assay Fe(III) to Fe(II) was determined as described by Oyaizu⁸. Reducing power was expressed in relation to the reducing power of ascorbic acid as a positive control (AEAC, Ascorbate Equivalent Antioxidant Capacity). RP values were expressed as millimoles of ascorbic acid equivalents (AAE) per gram of fresh weight of berry samples ($\text{mmol AAE g}^{-1} \text{fw}$).

An Agilent 8453 UV/Vis spectrophotometer (Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA) was used for absorbance measurements and spectra recording, using optical cuvettes of 1 cm optical path. The pH measurements were made with Hanna instrument pH-meter (Hanna Instruments, Smithfield, Rhode Island, USA) equipped with glass electrode.

Results and discussion

The final results of antioxidant activity determination have been given in Table 1. As it can be seen, the highest antioxidant activity was measured in acidified 80 % methanol extracts, which could be a consequence of anthocyanins extraction. According to Mertz *et al.*⁹, ellagitannins and anthocyanins represent main classes of phenolic compounds in blackberries. The anthocyanin structure contains multiple hydroxyl groups and a formal charge of the oxygen on the pyran ring, providing polar characteristic, suggesting polar solvents would provide greater extraction efficiency. In addition, a slightly acidic environment provides favorable environment for the anthocyanin to be solubilized and hydrolyzed to anthocyanidins¹⁰. The use of acidified methanol for anthocyanin extraction from strawberries, raspberries, blackberries and sour cherries was reported¹¹⁻¹³. Also, extracts obtained with pure ethanol have shown lower antioxidant activity comparing to 60 % ethanol, but both higher than aqueous extracts and lower than methanol extracts. This fact should be highlighted as important considering the toxicity of methanol. Aqueous extracts have shown the lowest antioxidant activity. Lower antioxidant activity of aqueous extracts of blackberries and raspberries comparing to methanol extracts, was also reported¹⁰. To correlate the results obtained with different assays, as well as between assays, a regression analysis was performed and correlation coefficients were calculated.

DPPH and ABTS assays are based on the ability of antioxidants to scavenge free radicals. However, ABTS assay can be used in a wide range of pH, unlike DPPH assay which is to be avoided in acidic media. This fact is important to be known during pH influence examination on different compounds, as well as in examination of acidic solutions^{14,15}. All tested blackberry samples had very close values for ABTS activities. In addition, the values obtained by the DPPH assay were higher than those obtained by the ABTS assay. The ABTS

radical scavenging activity ranged from 0.1960 mmol TE g⁻¹ in water extract of sample Bc1 to 0.5462 mmol TE g⁻¹ in acidified methanol extract of sample Bc5. The DPPH radical scavenging activity ranged from 3.33 mmol TE g⁻¹ in water extract of sample Bc3 to 13.1 mmol TE g⁻¹ in acidified methanol extract of sample Bc5. In all applied solvents, the correlation between the results of DPPH and ABTS assays was high ($R^2=0.9985$, $p<0.05$, in acidified methanol; $R^2=0.9481$, $p<0.05$, in methanol; $R^2=0.7720$, $p<0.05$, in ethanol; $R^2=0.8827$, $p<0.05$, in 60 % ethanol; $R^2=0.7336$, $p<0.05$, in acetone and $R^2=0.7548$, $p<0.05$, in water). This is to be expected, considering the similar mechanism of ABTS and DPPH assays are based on. Although both of these assays show the ability of antioxidants to scavenge free radicals, ABTS radical is reduced by oxygen-containing compounds, while DPPH radical is reduced by hydrogen donors and free radicals. This is why the results obtained by ABTS are lower than the ones obtained by DPPH method¹⁶.

Table 1. The antioxidant activity of blackberry extracts determined by ABTS, DPPH, FRAP and RP assays*

Solvent	ABTS, mmol TE g ⁻¹					DPPH, mmol TE g ⁻¹				
	Bc1	Bc2	Bc3	Bc4	Bc5	Bc1	Bc2	Bc3	Bc4	Bc5
MeOH	0.2588±	0.2541±	0.2542±	0.2544±	0.5462±	7.79±	7.6±	7.78±	7.98±	13.1±
80 %	0.0001	0.0006	0.0005	0.0006	0.0000	0.08	0.1	0.05	0.05	0.1
MeOH	0.2504±	0.2590±	0.2186±	0.2505±	0.3607±	5.11±	5.06±	4.71±	6.2±	9.3±
	0.0001	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.01	0.01	0.02	0.1	0.3
EtOH	0.2253±	0.2399±	0.2179±	0.2042±	0.3853±	4.59±	4.46±	5.49±	4.36±	6.8±
60 %	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.05	0.01	0.02	0.03	0.1
EtOH	0.2165±	0.2360±	0.2038±	0.2149±	0.3269±	3.93±	4.5±	3.96±	5.47±	6.12±
	0.0001	0.0003	0.0005	0.0001	0.0002	0.05	0.1	0.07	0.02	0.02
H ₂ O	0.1960±	0.2046±	0.1821±	0.2152±	0.2720±	3.91±	4.32±	3.33±	5.28±	5.08±
	0.0002	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.02	0.07	0.02	0.03	0.05
Acetone	0.2035±	0.2378±	0.2205±	0.2395±	0.2855±	5.06±	5.57±	4.47±	4.39±	6.5±
	0.0001	0.0001	0.0003	0.0002	0.0003	0.02	0.08	0.02	0.05	0.1
MeOH	22.6±	33.2±	27.9±	39.5±	52.6±	19.5±	19.9±	22.4±	22.9±	31.6±
80 %	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.6	0.1	0.2	0.1
MeOH	21.95±	23.20±	24.2±	30.2±	34.5±	18.6±	17.2±	20.5±	19.4±	23.4±
	0.05	0.05	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
EtOH	26.41±	21.25±	24.63±	25.21±	33.84±	18.7±	17.8±	21.9±	19.9±	27.5±
60 %	0.03	0.05	0.05	0.07	0.05	0.2	0.3	0.1	0.1	0.5
EtOH	20.3±	20.71±	23.9±	21.26±	31.58±	17.1±	17.5±	17.9±	18.4±	19.4±
	0.1	0.07	0.1	0.05	0.03	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2
H ₂ O	17.11±	19.9±	20.68±	19.35±	25.98±	13.3±	15.4±	15.2±	14.3±	16.3±
	0.05	0.1	0.05	0.03	0.05	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1
Acetone	24.8±	22.58±	21.28±	21.1±	28.3±	20.0±	19.0±	17.0±	21.0±	23.0±
	0.1	0.05	0.08	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2

*The values are represented as the mean ± SD (n = 3)

FRAP and RP assays are based on the electron-transfer mechanism and measure reducing capacity based on the reduction of Fe(III) to Fe(II) ions. Obtained values are higher than the ones obtained by ABTS and DPPH assays. The antioxidant activity of blackberry extracts samples measured by the FRAP and RP ranged from 17.11 mmol FE g⁻¹ in water extract of sample Bc1 to 52.6 mmol FE g⁻¹ in acidified methanol extract of sample Bc5 and

13.3 mmol AAE g⁻¹ in water extract of sample Bc1 to 31.6 mmol AAE g⁻¹ in acidified methanol extract of sample Bc5, respectively. In all applied solvents, the correlation between the results of FRAP and RP assays was high ($R^2=0.8987$, $p<0.05$, in acidified methanol; $R^2=0.7965$, $p<0.05$, in methanol; $R^2=0.8750$, $p<0.05$, in ethanol; $R^2=0.9008$, $p<0.05$, in 60 % ethanol; $R^2=0.7273$, $p<0.05$, in acetone and $R^2=0.9020$, $p<0.05$, in water).

Conclusion

Blackberry fruits can be considered an excellent source of antioxidants, since all analyzed samples of blackberry extracts have shown very good radical scavenging capacity in four applied spectrophotometric antioxidant assays (ABTS, DPPH, FRAP and RP). The highest antioxidant activity has been measured in acidified methanol extracts, while the lowest antioxidant activity has been measured in aqueous extracts. Also, 60 % ethanol extracts have shown higher antioxidant activity, comparing to ethanol extracts, probably due to higher polarity of solvent. Strong correlation has been observed among DPPH and ABTS assays, as well as among FRAP and RP assays, which is a consequence of the reaction mechanism between radicals and antioxidants. However, toxicity of methanol should not be overseen. Therefore, it is important to find an adequate solvent which can provide satisfactory amount of extractable compounds, without toxic side effects to humans.

Acknowledgements: *This research was supported by grant number 172047 from the Serbian Ministry of Education, Science and Technological Development. The authors are grateful for the financial support provided by this Ministry.*

Испитивање антиоксидативне активности различитих екстраката купине спектрофотометријским тестовима

У раду је испитана антиоксидативна активност различитих екстраката пет сорти купине, гајених у Србији, применом спектрофотометријских тестова: ABTS, DPPH, FRAP и RP. Примењена је ултразвучна екстракција различитим растварачима (80 % метанол (1 % HCl), метанол, 60 % етанол, етанол, ацетон и вода). Највећа антиоксидативна активност забележена је у екстрактима где је као растварач коришћен 80 % метанол са 1 % HCl, док је најмања антиоксидативна активност забележена у воденим екстрактима. Вредности антиоксидативне активности екстраката купине према ABTS радикал катјону се крећу у границама од 0,1960 mmol TE/g у воденом екстракту узорка Bc1 до 0,5462 mmol TE/g у екстракту узорка Bc5 где је као растварач коришћен 80 % метанол са 1 % HCl, док се према DPPH радикалу крећу у границама од 3,33 mmol TE/g у воденом екстракту узорка Bc3 до 13,1 mmol TE/g и екстракту узорка Bc5 где је као растварач коришћен 80 % метанол са 1 % HCl. Вредности антиоксидативне активности ових узорака, изражене преко редуковане моћи у тестовима FRAP и RP, су у интервалу од 17,11 mmol FE/g (водени екстракт узорка Bc1) до 52,6 mmol FE/g (80 % метанолни екстракт са 1 % HCl узорка Bc5), и 13,3 mmol AAE/g (водени екстракт узорка Bc1) до 31,6 mmol AAE/g (80 % метанолни екстракт са 1 % HCl узорка Bc5). Корелациона анализа између примењених метода за антиоксидативну активност показала је добру корелацију између ABTS и DPPH методе, као и између FRAP и RP методе, што је последица сличног механизма.

Коефицијент корелације између DPPH и ABTS тестова је износио $R^2=0.9985$, $p<0.05$, у 80 % метанолу са 1 % HCl; $R^2=0.9481$, $p<0.05$, у метанолу; $R^2=0.7720$, $p<0.05$, у етанолу; $R^2=0.8827$, $p<0.05$, у 60 % етанолу; $R^2=0.7336$, $p<0.05$, у ацетону и $R^2=0.7548$, $p<0.05$, у води. Коефицијент корелације између FRAP и RP методе је износио $R^2=0.8987$, $p<0.05$, у 80 % метанолу са 1 % HCl; $R^2=0.7965$, $p<0.05$, у метанолу; $R^2=0.8750$, $p<0.05$, у етанолу; $R^2=0.9008$, $p<0.05$, у 60 % етанолу; $R^2=0.7273$, $p<0.05$, у ацетону и $R^2=0.9020$, $p<0.05$, у води.

References

1. J. Ivanovic, V. Tadic, S. Dimitrijevic, M. Stamenic, S. Petrovic, I. Zizovic, *Ind. Crop Prod.* **53** (2014) 274 (<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.048>)
2. M-W. Kao, F. Woods, W. Dozier, R. Ebel, M. Nesbitt, J. Jee, D. Fields, *Int. J. Fruit Sci.* **7** (2007) 33 (<https://doi.org/10.1080/15538360802003233>)
3. S. Benvenuti, F. Pellatil, M. Melegari, D. Bertelli, *J. Food Sci.* **69** (2004) FCT164 (<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb13352.x>)
4. W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, C. Berset, *Lebensm. Wiss. Technol.* **28** (1995) 25 ([https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5))
5. R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice-Evans, *Free Radic. Biol. Med.* **26** (1999) 1231 ([https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3))
6. M. J. T. J. Arts, G. R. M. M. Haenen, H. P. Voss, A. Bast, *Food Chem. Toxicol.* **42** (2004) 45 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2003.08.004>)
7. I. F. F. Benzie, J. J. Strain, *Methods Enzymol.* **299** (1999) 15 ([https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99005-5](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99005-5))
8. M. Oyaizu, *Jpn. J. Nutr.* **44** (1986) 307 (<http://dx.doi.org/10.5264/eiyogakuzashi>)
9. C. Mertz, V. Cheynier, Z. Günata, P. Brat, *J. Agric. Food Chem.* **55** (2007) 8616 (<https://doi.org/10.1021/jf071475d>)
10. E. Sariburn, S. Sahin, C. Demir, C. Turkben, V. Uylaser, *J. Food Sci.* **75** (2010) C328 (<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01571.x>)
11. F. Lopes da Silva, M. T. Escribano-Bailon, J. J. Peres Alonso, J. C. Rivas-Gonzalo, C. Santos-Buelga, *Lebensm. Wiss. Technol.* **40** (2007) 374 (<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.09.018>)
12. A. Tulio, N. Reese, F. Wyzgoski, P. Rinaldi, R. Fu, J. Scheerens, R. Miller, *J. Agric. Food Chem.* **56** (2008) 1880 (<https://doi.org/10.1021/jf072313k>)
13. F. Blando, C. Gerardi, I. Nicoletti, *J Biomed. Biotechnol.* **5** (2004) 253 (<https://doi.org/10.1155/S1110724304404136>)
14. E. Shalaby, S. Shanab, *Indian J. Geo-Marin. Sci.* **42** (2013) 556 (<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/24794>)
15. B. Ou, D. Huang, M. Hampsch-Woodill, J. A. Flanagan, E. K. Deemer, *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002) 3122 (<https://doi.org/10.1021/jf0116606>)
16. A. M. Campos, E. A. Lissi, *Int. J. Chem. Kinet.* **29** (1997) 219 ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1997\)29:3<219::AID-KIN9>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:3<219::AID-KIN9>3.0.CO;2-X))

Degradacija organofosfornog insekticida pomoću hlor-dioksida

Igor D. Kodranov, Marija V. Pergal*, Dragana M. Kuč, Dragan D. Manojlović
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija
*Univerzitet u Beogradu, Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Njegoševa 12,
Beograd, Srbija, *e-mail: marijav@chem.bg.ac.rs

Izvod

U ovom radu je ispitivana degradacija organofosfornog insekticida (malationa) primenom hlor-dioksida. Degradacija je proučavana u dejonizovanoj vodi. Optimizacija uslova degradacije je ispitivana u uslovima svetlosti, sa različitim dozama hlor-dioksida, posle različitih vremenskih perioda degradacije i pri različitim pH vrednostima rastvora. Ovo je prvo istraživanje gde je degradacija malationa ispitivana upotrebom hlor-dioksida kao degradacionog sredstva. Procenat degradacije je određen pomoću HPLC-DAD, dok su degradacioni proizvodi izolovani i indentifikovani pomoću GC/MS. Rezultati su pokazali da pH ima značajan uticaj na stepen degradacije malationa. Ispitivani insekticid pokazuje dobar stepen degradacije. Vrednost stepena degradacije pri optimalnim uslovima za malation je 97,78 % primenom 5 mg/L hlor-dioksida na pH 7,00 posle 24 h tretmana. Analizom masenih spektara malationa utvrđeno je da su dobijeni degradacioni proizvodi: dietil 2-hidroksisukcinat, dietil fumarat, dimetil hidrogen fosfat, dietil 2-((dime-toksifosforil)tio)sukcinat.

Uvod

Pesticidi su proizvodi hemijskog ili biološkog porekla namenjeni za sprečavanje, suzbijanje i uništavanje organizama štetnih za bilje, biljne proizvode i plodove, drvo i proizvode od drveta na otvorenom i u zatvorenom prostoru, kao i suzbijanje ili uništavanje nepoželjnih vrsta biljaka i drugih organizama.¹

Iako agronomija poznaje mnoge metode zaštite bilja (mehanička, agrotehnička, karantinska, fizikalna, biološka, i dr.), hemijska metoda zaštite (upotreba pesticida) daleko je najzastupljenija mera. Konvencionalnu poljoprivrednu proizvodnju danas je nemoguće zamisliti bez upotrebe pesticida. Takva, hemijska zaštita bilja, nosi sa sobom niz negativnih pratećih pojava.

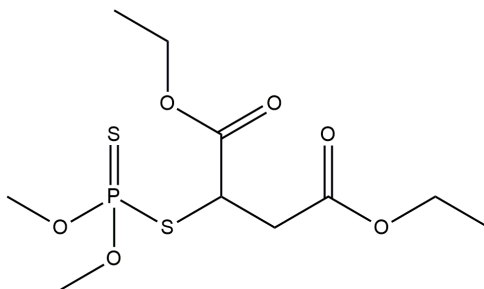
Pesticidi su jedinjenja koja imaju široku primenu u poljoprivredi, a velika primena je dovela do njihovog prisustva u površinskim i podzemnim vodama. Pesticidi mogu predstavljati pretnju životnoj sredini jer su dizajnirani tako da imaju specifičan fiziološki efekat na živa bića i mogu biti ksenobiotici, mutageni, kancerogeni i teratogeni. Poznato je da konvencionalni biološki tretmani ne mogu u potpunosti ukloniti pesticide pa je njihovo uklanjanje iz životne sredine, posebno iz površinskih voda, jedan od imperativa današnjice i predmet proučavanja kojim se, već nekoliko godina unazad, bavi veliki broj istraživača.

Organofosforni pesticidi su najveća i najsvestranija grupa insekticida.² Otrovniji su od hlorovanih ugljovodonika. Deluju tako što inhibiraju enzim holinesterazu, što izaziva paralizu nervne funkcije kod insekata i ljudi.^{3,4} Prskaju se po lišću ili dodaju u zemlju preko rastvora koje upija korenje. Brzo se raspadaju i zato su pogodniji od stabilnih hlorovanih ugljovodonika. Koriste se za kontrolu različitih insekata, komaraca, vaši, štetočina u zemljištu itd.

Degradacija organofosfornih pesticida ispitivana je na različite načine: mikrobiološka degradacija, enzimska, UV degradacija, termalna, katalitička, biodegradacija, bakterijska itd.^{5,6} Hlor-dioksid je moćno sredstvo za dezinfekciju i izuzetno selektivan oksidans ($E_0 = 0,936 \text{ V}$) koji može selektivno oksidovati specifične funkcionalne grupe kao što su fenolne grupe i terciarni amini.⁷⁻¹³ Koristi se kao baktericid, fungicid, algicid i antiseptik. Reaguje nezavisno od pH vrednosti rastvora, a u odnosu na tretman hlorom ima prednost jer ne proizvodi toksične trihalometane. Mana hlor-dioksida je nastanak hloritinih i hloratnih anjona koji imaju negativne efekte na crvena krvna zrnca. Cilj ovog istraživanja je bio da se optimizuju uslovi za degradaciju malationa sa hlor-dioksidom u dejonizovanoj vodi.

Ekperimentalni deo

Kao uzorak za ovo proučavanje korišćen je insekticid malation (dietil (dimetoksifosfinito)ilto)sukcinat; 97,9 %; Sigma Aldrich). Struktura insekticida prikazana je na Slici 1. Hlor-dioksid napravljen je kao rastvor rastvaranjem natrijum-hlorita (Superior Water Disinfection Power, TwinOxide[®]) i natrijum-sulfata monohidrata ((Superior Water Disinfection Power, TwinOxide[®]) u 1 L vode HPLC čistoće (Ultra pure water, Thermofisher TKA MicroPure water purification system, 0,055 $\mu\text{S/cm}$). Ovakav rastvor hlor-dioksida standardizovan je pomoću standardnog rastvora natrijum-tiosulfata prema 4500-CIO2 DPD, Standard Method. Vrednost pH određivana je na instrumentu Orion Star A221, Thermo Scientific, pH/mV – metrom sa staklenom elektrodom. Za podešavanje pH vrednosti korišćeni su sumporna kiselina (98 %, Sigma – Aldrich) i natrijum-hidroksid (p.a., Sigma – Aldrich). Kao eluenti za HPLC-DAD analizu korišćeni su acetonitril (>99,9 %, Sigma – Aldrich) i 0,1 % rastvor mravlje kiseline (HPLC, Fluka analytical) u ultra-čistoj vodi. Uzorci su profiltrirani kroz filtere (Econofilter PTFE 25 mm 0,45 μm , Agilent Technologies).



Slika 1. Struktura organofosfornog insekticida (malationa)

Pre analize na HPLC-u, uzorci su rastvoreni u acetonitrilu tako da im koncentracija bude oko 1000 mg/L (interni standard). Interni standard je zatim razblažen ultra-čistom vodom do željene koncentracije od 20 mg/L. Ova koncentracija herbicida je bila ista u svim uzorcima koji su analizirani u ovom istraživanju. U rastvore herbicida dodat je hlor-dioksid kao degradaciono sredstvo. U jednu seriju uzoraka dodat je u koncentraciji od 5 mg/L, dok je u drugu dodat u koncentraciji od 10 mg/L. Reakcija je prekidana pomoću 0,1 mol/dm³ rastvora natrijum-tiosulfata (~0,3 mL Na₂S₂O₃ u 10 mL uzorka) nakon određenih vremenskih intervala: 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h i 24 h. U cilju optimizacije uslova degradacije, reakcija je praćena u uslovima mraka i na svetlu, kao i pri različitim pH vrednostima (2,00; 3,00; 7,00 i 9,00).

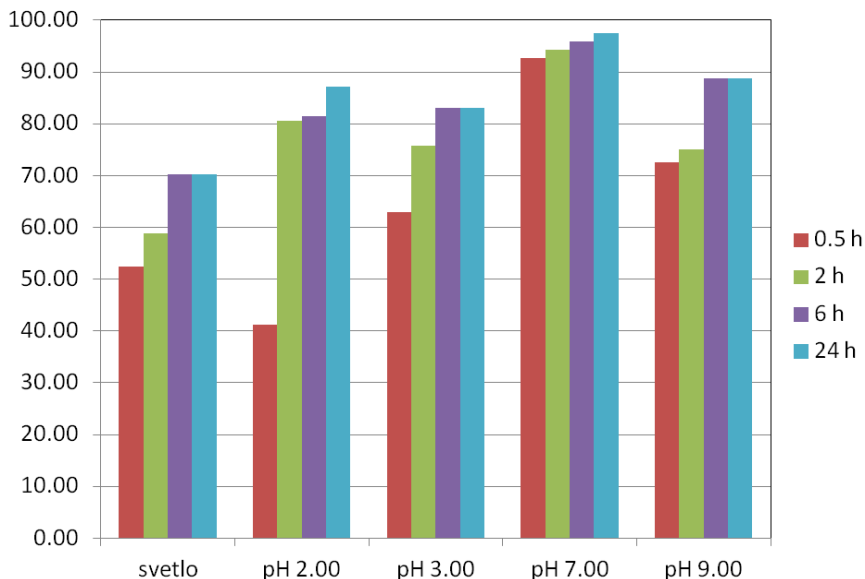
Na prethodno opisan način pripremljeni uzorci su profiltrirani i uspešnost degradacije je određivana na HPLC-DAD. Korišćen je hromatograf Thermo UltiMate 3000 RS sa DAD detektorom. Korišćena je kolona Hypersil Gold aQ (150 mm x 3 mm x 3 μ m). Eluiranje je bilo gradijentno: propuštena je smeša eluena A i B, 0-0,5 min 5 % B, 0,5-6 min 5-45 % B, 6-8 min 45-95 % B, 8-9 min 95 % B, 9-9,01 min 95-5 % B, 9,01-14 min 5 % B, uz protok eluena od 0,6 mL/min i pri temperaturi kolone od 40 °C. Kao eluent A korišćen je 0,1 % rastvor mravlje kiseline, a kao eluent B korišćen je acetonitril. Injektovano je 20 μ L uzorka. Detektor je bio podešen na sledeće talasne dužine: 197 nm, 211 nm i 220 nm.

Glavni degradacioni proizvodi analizirani su pomoću GC/MS (Agilent Technologies 7890B/7010). Instrument je bio opremljen masenim detektorom (trostruki kvadrupol) koji radi po principu elektronske jonizacije, kapilarnom kolonom HP5-MS (dužina 30 m, unutrašnji prečnik 0,25 mm i sloj filma 0,25 μ m). Kao noseći gas korišćen je helijum sa protokom 1 ml/min. Početna temperatura je bila 50 °C tokom 5 min, zatim je podešena da raste brzinom 10 °C/min, do 320 °C i zadržana 15 min. Temperatura transfer linije bila je 300 °C, temperatura injektovanja 320 °C, temperatura izvora jona 230 °C a temperatura kvadrupola 150 °C. Prilikom snimanja maseni detektor je bio u scan modu. Korišćeni su uzorci koji su pokazivali najveći stepen degradacije.

Rezultati i diskusija

Procenat degradacije praćen je pomoću HPLC analize i izračunat je na osnovu površine pika malationa pre degradacije i površine pika malationa nakon degradacije.¹⁴ Efikasnosti degradacije u uslovima svetla, na različitim pH i na različitim vremenima degradacije prikazane su na Slici 2.

Koncentracija polaznog pesticida bila je 20 mg/L, jer se pri ovoj koncentraciji pesticida dobio zadovoljavajući signal u HPLC hromatogramu, i mogla se uspešno pratiti degradacija pesticida. Sve analize su rađene u uslovima svetlosti, dok je mrak isključen iz daljeg istraživanja. Raniji rezultati pokazuju da je degradacija pesticida efikasnija na svetlosti nego u mraku.¹⁴ HPLC analiza malationa primenom 5 i 10 mg/L hlora-dioksida, na svetlosti, pokazuje relativno loš procenat degradacije, pri čemu se vrednosti kreću 11-36 % za 5 mg/L, odnosno 20-56 % za 10 mg/L ClO₂. Najviša vrednost degradacije se postiže nakon 24 h. Promenom uslova degradacije menjanjem pH vrednosti, postiže se bolji stepen degradacije. Na pH 2,00, primenom hlora-dioksida koncentracije 5 mg/L, postiže se vrednost degradacije 57-81 %, odnosno primenom 10 mg/L postiže se stepen degradacije 59-84 %. Najviša vrednost se dostiže nakon 24 h u svim slučajevima. Podešavanjem uslova na pH 3,00 postiže se vrednost degradacije 55-70 % primenom 5 mg/L hlora-dioksida, i 46-77 % primenom 10 mg/L. Rezultati su pokazali da pH vrednost 7,00, uz upotrebu 5 mg/L hlora-dioksida, daje odlične rezultate u degradaciji malationa, i to 92-98 %, pri čemu se u ovim uslovima postiže i optimalna vrednost nakon 24 h i iznosi 97,78 %. Optimalni uslovi su primenjeni za dalje istraživanje. Primena 10 mg/L hlora-dioksida daje stepen degradacije 55-76 %. Kada su uslovi podešeni na pH 9,00, takođe se dobija veoma dobra vrednost degradacije. Primenom 5 mg/L ClO₂ postiže se 63-80 %, dok 10 mg/L ClO₂ daje vrednosti 60-90 %.



Slika 2. Grafički prikaz efikasnosti degradacije malationa pri različitim uslovima

GC/MS spektri malationa snimljeni su pri optimalnim uslovima degradacije. Za malation pH 7,00, tretman hlor-dioksidom koncentracije 5 mg/L, nakon 24 h. Analizom masenih spektara malationa utvrđeno je da su dobijeni sledeći degradacioni proizvodi: dietil 2 hidroksisukcinat (Rt 21,425 min; m/z 149), dietil fumarat (Rt 11,662 min; m/z 172), dimetil hidrogen fosfat (Rt 11,828 min; m/z 128), dietil 2-((dimetoksifosforil)tio)sukcinat (malokson, Rt 21,363 min; m/z 277).

Zaključak

Proučavanje degradacije organofosfornog pesticida (malation) primenom hlor-dioksida obuhvatilo je nekoliko koraka. Prvo je rađena optimizacija koncentracije hlor-dioksida promenom uslova svetlosti i različitih pH vrednosti. U drugom koraku, u ispitivanje su uključene hromatografske metode i to HPLC kako bi se pratio stepen degradacije pesticida, a zatim i GC/MS za analizu glavnih degradacionih proizvoda. Ispitivani insekticid pokazuje dobar stepen degradacije. Pokazano je da pH vrednost ima značajan uticaj na stepen degradacije malationa. Optimalna vrednost stepena degradacije za malation je 97,78 % primenom 5 mg/L hlor-dioksida na pH 7,00 posle 24 h. GC/MS analizom identifikovana su četiri degradaciona proizvoda. Rezultati su pokazali da hlor-dioksid može efikasno da se koristi za degradaciju malationa.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva Prosvete, Nauke i Tehnološkog Razvoja Republike Srbije. Zahvaljujemo se i TwinOxide RS d.o.o za dostupnost preparata "TWINS".

Degradation of organophosphorus insecticide by chlorine dioxide

In this paper, the degradation of organophosphorus insecticide (malathion) with chlorine dioxide was investigated. Degradation was studied in deionized water. Optimization of

degradation conditions was examined under light condition, with different doses of chlorine dioxide, after different degradation times and at different pH values. This is the first study where degradation of malathion was done using chlorine dioxide as a degradation agent. The percentage of degradation was determined by HPLC-DAD, while the degradation products were isolated and identified by GC-MS. The results showed that pH has a significant influence on the degree of degradation. The value of degradation degree determined under the optimal conditions for malathion was 97.78 % using 5 mg/L chlorine dioxide at pH 7.00 after 24 h of treatment. By analyzing mass spectra of malathion, it was found that the resulting degradation products were diethyl 2-hydroxysuccinate, diethyl fumarate, dimethyl hydrogen phosphate and diethyl 2-((dimethoxyphosphoryl)thio)succinate.

Literatura

1. G. W. A Milne, Handbook of pesticides, CRC Press LLC, Florida (1998).
2. R. Bala, M. Kumar, K. Bansal, R.K. Sharma, N. Wangoo, Ultrasensitive aptamer biosensor for malathion detection based on cationic polymer and gold nanoparticles, *Biosensors and Bioelectronics*, **85** (2016) 445.
3. M.B. Colovic, Krstic, D.Z., Lazarevic-Pasti, T.D., Bondzic, A.M., Vasic, V., Acetylcholinesterase inhibitors: pharmacology and toxicology, *Current Neuropharmacology* **11** (2013) 315.
4. M. Jariyal, V. Jindal, K. Mandal, V.K. Guptab, B. Singh, Bioremediation of organophosphorus pesticide phorate in soil by microbial consortia, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **159** (2018) 310.
5. Q. Chen, Y. Wang, F. Chen, Y. Zhang, X. Liao, Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution, *Food Control* **45** (2014) 106.
6. S.N. Kanade, A.B. Adeland, V.C. Khilare, Malathion Degradation by *Azospirillum lipoferum* Beijerinck, *Science Research Reporter* **2** (2012) 94.
7. F. Tian, Z. Qiang, C. Liu, T. Zhang, B. Dong, Kinetics and mechanism for methiocarb degradation by chlorine dioxide in aqueous solution, *Chemosphere* **79** (2010) 646.
8. Y. Wang, H. Liu, G. Liu, Y. Xie, Oxidation of diclofenac by aqueous chlorine dioxide: Identification of major disinfection byproducts and toxicity evaluation, *Science of the Total Environment* **473–474** (2014) 437.
9. M.Hörsing, T. Kosjek, H. R. Andersen, E. Heath, A. Ledin, Fate of citalopram during water treatment with O₃, ClO₂, UV and fenton oxidation, *Chemosphere* **89** (2012) 129.
10. Q. Chen, Y. Wang, F. Chen, Y. Zhang, X. Liao, Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution, *Food Control* **40** (2014) 106.
11. V. K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere* **73** (2008) 1379.
12. L. Shi, N. Li, C. Wang, C. Wang, Catalytic oxidation and spectroscopic analysis of simulated wastewater containing o-chlorophenol by using chlorine dioxide as oxidant, *Journal of Hazardous Materials* **178** (2010) 1137.
13. U. Raczky-Stanisawiak, J. Swietlik, A. Dabrowska, J. Nawrocki, Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂-case study, *Water Research* **38** (2004) 1044.
14. M.V. Pergal, I.D. Kodranov, M.P. Pergal, B.P. Dojčinović, D.S. Stanković, B.B. Petković, D.D. Manojlović, Assessment of degradation of sulfonylurea Herbicides in water by chlorine dioxide, *Water Air & Soil Pollution* **229** (2018) 310.

Fizička hemija

Physical Chemistry

Isoljavanje i sinergizam pri ekstrakciji salicilne kiseline iz vodenih rastvora

Goran M. Nikolić, Jelena V. Živković, Kristina Pešić, Jovana Momčilović
Univerzitet u Nišu, Medicinski fakultet, Katedra Hemija, 18000 Niš, Srbija

Uvod

Salicilna kiselina (2-hidroksibenzojeva kiselina) je supstanca za različitim primenama u medicini i farmaciji, a naročito je značajna njena primena u dermatologiji.¹ Osim toga, ona se u organizmu može naći kao proizvod metabolizma aspirina i obično se određuje zajedno sa njim, pri čemu se kod pripreme uzoraka za analizu često primenjuje postupak tačno-tečne ekstrakcije.² Efikasnost ekstrakcije, koja je važna za povećanje osetljivosti i tačnosti određivanja, može se značajno poboljšati primenom izoljavanja³ i korišćenjem sinergizma koji se javlja pri ekstrakciji binarnim smešama organskih rastvarača,^{4,5} ili korišćenjem kombinacije oba navedena efekta. Proučavanje izoljavanja je značajno i zbog toga što se konstanta izoljavanja kao karakteristična veličina može koristiti za fizičko-hemijsku karakterizaciju različitih supstanci.^{6,7}

U ovom radu ispitan je uticaj NaCl, KCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na ekstrakciju salicilne kiseline dietil-etrom iz vodenih rastvora, kao i efekat sinergizma koji se javlja pri ekstrakciji salicilne kiseline binarnom smešom dietil-etar/1-butanol iz vodenog rastvora u prisustvu NaCl.

Materijal i metode

Sve hemikalije korišćene u ovom radu bile su anallitičkog stepena čistoće i korišćene su bez dodatnog prečišćavanja. Osnovni rastvor salicilne kiseline (10 mmol/L) i osnovni rastvori neorganskih soli (4 mol/L za NaCl i 2 mol/L za KCl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) pripremani su direktnim rastvaranjem tačno odmerenih masa supstanci u odgovarajućoj zapremini dejonizovane vode. Radni rastvori salicilne kiseline iz kojih je vršena ekstrakcija pripremani su razblaživanjem osnovnog rastvora vodom i/ili mešanjem sa rastvorima soli u odgovarajućem odnosu, neposredno pre ekstrakcije. Da bi se izbegao uticaj disocijacije salicilne kiseline na njenu raspodelu, radni rastvori salicilne kiseline su pre ekstrakcije zakiseljavani dodatkom HCl (1 mol/L) do $\text{pH} \approx 2$.

Ekstrakcija salicilne kiseline vršena je manuelno u levkovima za odvajanje na uniforman način za sve uzorke. Određivanje salicilne kiseline u vodenoj fazi pre i posle ekstrakcije vršeno je spektrofotometrijski, merenjem apsorbancije na 296 nm što odgovara talasnoj dužini apsorpcionog maksimuma salicilne kiseline u vodenom rastvoru. Merenja su vršena na spektrofotometru Evolution 60 (Thermo Scientific, USA).

Sve ekstrakcije su sprovedene u duplikatu, paralelno u dva odvojena levka, a za izračunavanje distribucionih koeficijenata (D) korišćene su srednje vrednosti apsorbancije za dve probe. Za izračunavanje distribucionih koeficijenata korišćena je formula:

$$D = \frac{RA_0 - A}{A} \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}$$

gde su A_0 i A vrednosti apsorbancije vodene faze pre i posle ekstrakcije, R je faktor razblaženja osnovnog rastvora potrebnog za dobijanje vrednosti A_0 , V_{aq} je zapremina vodene faze, a V_{org} je zapremina organske faze.

Rezultati i diskusija

Efekat isoljavanja za razblažene rastvore se može proceniti na osnovu raspodele neelektrolita između vodenih rastvora soli i rastvarača koji se ne meša sa vodom pomoću izraza:

$$\log(D/D_0) = K_s C_s$$

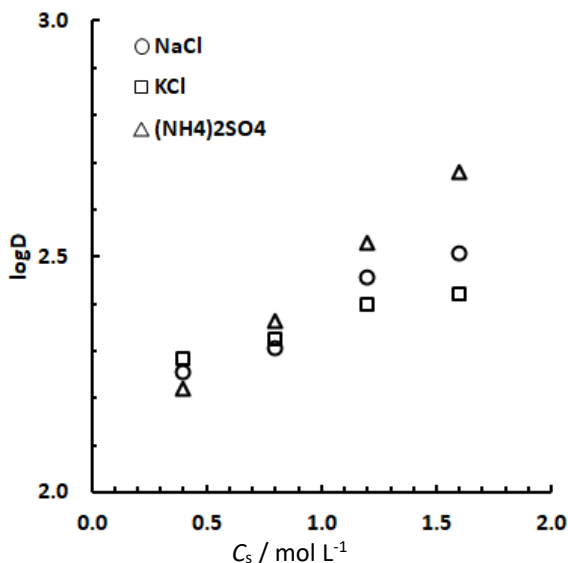
gde su D i D_0 distribicioni koeficijenti neelektrolita za ekstrakciju iz vodenog rastvora soli i vodenog rastvora bez prisustva soli, C_s je koncentracija soli, a K_s predstavlja konstantu isoljavanja.³

Prethodni izraz se može predstaviti i u obliku:

$$\log D = K_s C_s + \log D_0$$

koji omogućava da se ekstrapolacijom izračuna vrednost D_0 na osnovu vrednosti D za vodene rastvori soli različitih koncentracija.

Na slici 1 prikazane su vrednosti logaritma distribucionog koeficijenta za ekstrakciju salicilne kiseline dietil-etrom iz vodenih rastvora neorganskih soli različitih koncentracija.



Slika 1. Zavisnost logaritma distribucionog koeficijenta od koncentracije soli u vodenoj fazi pri ekstrakciji salicilne kiseline dietil-etrom.

U tabeli 1 predstavljeni su zbirno rezultati dobijeni pri ekstrakciji salicilne kiseline dietil-etrom iz vodenih rastvora ispitivanih soli različitih koncentracija.

Tabela 1. Zbirni prikaz parametara isoljavanja za ispitivane soli pri ekstrakciji salicilne kiseline dietil-etrom.

So	K_s	R^2	$\log D_0$ (izračunato)
NaCl	0,2271	0,9588	2,154
KCl	0,1201	0,9656	2,237
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,3859	0,9993	2,063

Odnos vrednosti konstanti isoljavanja za soli ispitivane u ovom radu je

$$K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) > K_s(\text{NaCl}) > K_s(\text{KCl}).$$

Vrednosti K_s dobijene u ovom radu za NaCl i KCl su uporedive sa vrednostima dobijenim na osnovu merenja rastvorljivosti salicilne kiseline u vodenim rastvorima ovih soli ($K_s(\text{NaCl}) = 0,1707$ i $K_s(\text{KCl}) = 0,1209$).⁸

Vrednosti $\log D_0$ dobijene ekstrapolacijom, na osnovu podataka prikazanih na slici 1, razlikuju se od eksperimentalno određene vrednosti koja je dobijena pri ekstrakciji salicilne kiseline dietil-eterom iz vodenog rastvora bez dodatka soli ($\log D_{0(\text{exp})} = 2,230$). Uzrok odstupanja je delimično mešanje dietil-etera i vode u odsustvu soli, što se vidi po tome da je odstupanje veće kod soli sa većom konstantom isoljavanja.

Za veliki broj organskih jedinjenja utvrđeno je da je $K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2,07 \times K_s(\text{NaCl})$ ($R^2 = 0,72$).⁷

U ovom istraživanju je utvrđeno da je za salicilnu kiselinu $K_s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1,70 \times K_s(\text{NaCl})$.

Efekat sinergizma pri ekstrakciji salicilne kiseline ispitivan je primenom binarnih smeša organskih rastvarača dietil-etar/1-butanol za ekstrakciju iz vodenog rastvora koji sadrži NaCl (2 mol/L). Kvantitativno se efekat sinergizma pri ekstrakciji neelektrolita binarnim smešama organskih rastvarača može izraziti preko koeficijenta sinergizma, K_c , koji se izračunava prema formuli:

$$K_c = \log (D_{\text{mix}}/D_{\text{add}})$$

gde je D_{mix} eksperimentalno dobijena vrednost, a D_{add} je teorijski izračunata vrednost za distribicioni koeficijent neelektrolita u sistemu binarna smeša organskih rastvarača-vodena faza.^{4,5}

Vrednost D_{add} se može izračunati prema formuli:

$$D_{\text{add}} = D_1x_1 + D_2(1-x_1)$$

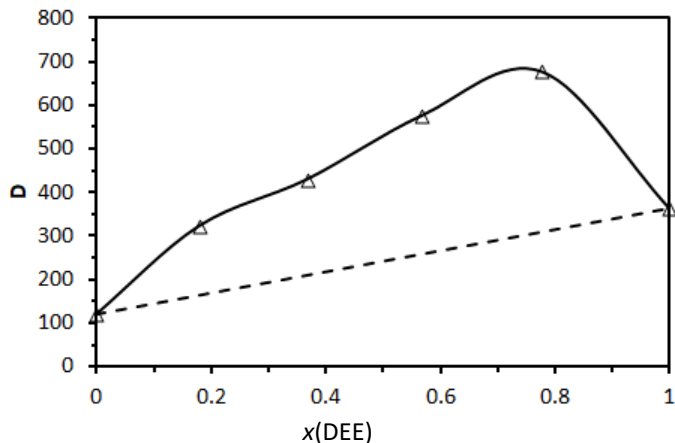
gde D_1 i D_2 predstavljaju distribucione koeficijente neelektrolita u sistemu sa čistim organskim rastvaračima, a x_1 je molski udeo jednog od rastvarača u binarnoj smeši. Za izračunavanje molskih udela rastvarača u smešama korišćeni su literaturni podaci za gustine rastvarača; ρ (dietil-etar) = 0,71 g/cm³ i ρ (1-butanol) = 0,81 g/cm³.⁹

U tabeli 2 dati su rezultati određivanja distribucionih koeficijenata i koeficijenata sinergizma za ekstrakciju salicilne kiseline iz rastvora NaCl (2 mol/L) binarnim smešama dietil-etar/1-butanol različitog sastava.

Tabela 2. Vrednosti distribucionih koeficijenata i koeficijenata sinergizma za ekstrakciju salicilne kiseline iz rastvora NaCl binarnim smešama dietil-etar/1-butanol.

x (DEE)	D_{mix}	D_{add}	K_c
0	118,692	-	-
0,179	321,611	162,434	0,297
0,368	429,481	208,620	0,314
0,568	575,686	257,494	0,349
0,778	676,641	308,812	0,341
1	363,063	-	-

Na slici 2 je grafički prikazana zavisnost distribucionog koeficijenta salicilne kiseline od sastava organske faze pri ekstrakciji binarnim smešama dietil-etar/1-butanol.



Slika 2. Zavisnost distribucionog koeficijenta od molskog udela dietil-etra pri ekstrakciji salicilne kiseline binarnim smešama dietil-etar/1-butanol (isprekidanom linijom je prikazana zavisnost D_{add} od sastava binarne smeše).

Dobijeni rezultati pokazuju da je za salicilnu kiselinu dietil-etar efikasnije ekstrakciono sredstvo od 1-butanola, ali i da je ekstrakcija pomoću binarnih smeša dietil-etar/1-butanol efikasnija od ekstrakcije čistim rastvaračima što je posledica efekta sinergizma koji se javlja u celokupnom opsegu sastava ispitivanih smeša. Iako je najveća vrednost koeficijenta sinergizma dobijena pri ekstrakciji binarnom smešom sa molskim udelom dietil-etra od 0,568, najefikasnija ekstrakcija (najveća vrednost distribucionog koeficijenta) postignuta je pri molskom udelu dietil-etra od 0,778. Slični rezultati su dobijeni i kod ekstrakcije askorbinske i nikotinske kiseline binarnim smešama butanol/etil acetat i butanol/butil acetat, kao i kod ekstrakcije paracetamola binarnom smešom dietil-etar/1-butanol, gde se najizraženiji efekat sinergizma javlja ukoliko je u smeši dominantno zastupljen rastvarač koji je efikasnije ekstrakciono sredstvo.^{4,5}

Zaključak

Rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da se ispoljavanje i sinergizam mogu iskoristiti za značajno povećanje efikasnosti ekstrakcije salicilne kiseline iz vodenih rastvora. Osim za neposrednu praktičnu primenu, dobijeni rezultati se mogu koristiti i za detaljniju fizičko-hemijsku karakterizaciju salicilne kiseline.

Zahvalnica: Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kroz finansiranje projekta TR 31060.

Salting-out and synergism in the extraction of salicylic acid from aqueous solutions

The influence of NaCl, KCl, and $(NH_4)_2SO_4$ on the extraction of salicylic acid from aqueous solutions with diethyl ether, as well as synergic effects in the extraction of salicylic acid with diethyl ether/1-butanol binary solvent mixtures from aqueous solutions containing NaCl, were investigated. The salting-out constants for the salts investigated were ordered

as $K_s((NH_4)_2SO_4) > K_s(NaCl) > K_s(KCl)$ and the obtained values are comparable with literature data obtained by the salicylic acid solubility measurements. The highest value of synergic coefficient was obtained for a binary solvent mixture with 0.568 mole fraction of diethyl ether. However, the most efficient extraction of salicylic acid (highest value of distribution ratio) was achieved with the binary solvent mixture containing 0.778 mole fraction of diethyl ether. The results obtained in this study may be used for improving extraction efficiency of salicylic acid which is important in the sample preparation step for its determination by various methods. Also, these results may be used for a better physicochemical characterization of salicylic acid.

Literatura:

1. T. Arif, Clin. Cosm. Invest. Dermatol. **8** (2015) 455.
2. V. Yu. Belov, S. V. Kursakov, V. I. Sevast'yanov, E. N. Antonov, S. É. Bogorodskii, V. K. Popov, Pharm. Chem. J. **52** (2018) 151.
3. G. M. Nikolić, J. V. Živković, A. M. Veselinović, D. Atanasković, D. Vlajin, Maced. Pharm. Bull. **57 (suppl)** (2011) 41.
4. N. Ya. Mokshina, O. V. Erina, O. A. Pakhomova, R. V. Savushkin, Russ. J. Phys. Chem. A **81** (2007) 1964.
5. G. M. Nikolić, J. V. Živković, D. S. Atanasković, M. G. Nikolić, Russ. J. Phys. Chem A **87** (2013) 2191.
6. N. Ni, S. H. Yalkowsky, Int. J. Pharmac. **254** (2003) 167.
7. C. Wang, Y. D. Lei, S. Endo, F. Wania, Environ. Sci. Technol. **48** (2014) 13238.
8. J. L. Barriada, I. Brandariz, M. E. S. de Vicente, Annal. Chim. **91** (2001) 615.
9. N. Radošević (urednik) Hemijsko-tehnološki priručnik. Hemijski i fizički podaci i veličine. Rad, Beograd, 1987.

The influence of the low frequency magnetic field with scan regime from 10 Hz to 50 Hz on *Saccharomyces cerevisiae* respiration

Branka Lončarević, Marija Lješević, Itana Nuša Bubanja*, Vladimir Beškoski**,

Gordana Gojgić-Cvijović, Zoran Velikić***, Dragomir Stanisavljev*

Department of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,

University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia

**Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16,*

Belgrade, Serbia

***Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia*

****University of Belgrade, Institute of Physics, Laboratory for Atmospheric Physics and Optical Metrology, Zemun, Serbia*

Introduction

Over the years, due to the fast technological development, our environment has become more and more influenced by man-made low frequency electromagnetic fields (EMFs). Therefore, it is not surprising that this increasing exposure of the population in everyday life to EMFs has earned such a wide public interest. Recently, the effects of electric fields (EFs), magnetic fields (MFs) or EMFs on different microbes have become a very popular topic since the mentioned physical fields could potentially act as stress factors and thus affect the survival of the microbial cells as well as their metabolism and behavior.¹

Many authors have investigated the influence of an MF on different eukaryote and prokaryote organisms. Among eucaryote organisms, yeast *Saccharomyces cerevisiae*²⁻⁵ has become the most significant model to investigate the influence of static and a low frequency MF. This is mostly because *S. cerevisiae* has well-characterized metabolic and genetic properties but also because of their similarity in the molecular mechanisms of basic cellular processes with numerous eukaryotic species. On the other hand, the influence of a low frequency MF has also been investigated on *Enterococcus faecalis*¹, *Escherichia coli*⁶ and other prokaryote organisms⁷.

Considering the results available in the literature, a static magnetic field (SMF) or a 50 Hz low frequency MF were usually used to investigate effects on various microbial cells. Novak *et al.*² investigated the influence of the 50 Hz MF (10 mT) on the growth of *S. cerevisiae*. Based on the serial dilution method and measurements of the optical density at wavelengths of 570 and 620 nm, the authors concluded that an MF decreases the number of yeast cells, and slows down their growth.² Similarly to the work of Novak and coworkers, Ruiz-Gomez *et al.*³ studied the influence of long-term exposure to static (0 Hz) and 50 Hz sinusoidal MF (0.35 mT and 2.45 mT) on the growth of *S. cerevisiae* by measuring the optical density of the suspension at 600 nm. In this study, a 50 Hz MF was induced by a pair of Helmholtz coils, while in the paper of Novak *et al.* a 50 Hz MF was induced in a cylindrical coil (0.35 mT and 2.45 mT). Contrary to Novak *et al.*, Ruiz-Gomez *et al.* concluded that neither a static nor 50 Hz sinusoidal MF could induce alterations in the growth of *S. cerevisiae*. These papers represent only one example among many others available in the literature with conflicting results of the bio-effects of the applied MFs. Possible reasons for this could be the use of different cell types, MF exposure protocols, intensities, frequencies and others. Besides static and 50 Hz MF examinations on the *S.*

Cerevisiae cell growth by the optical density measurements, many authors also studied the effects of an MF on ethanolic fermentation⁴ by *S. cerevisiae* as well as the effects of MF exposure on genome-wide gene expression⁵.

To the best of our knowledge, in one of our recently published studies, within 55th Meeting of the Serbian Chemical Society, in Novi Sad, Serbia, for the first time, a low frequency MF with frequency scan interval 10-1000 Hz was used rather than some particular frequency.⁸ In our previously published paper⁸ the influence of an MF on yeast cells was examined by measuring respiration activity with a powerful Micro-Oxymax[®] respirometer. The paired two sample one-tail T-test showed statistically important differences between the control sample and the sample exposed to a 10-1000 Hz MF for cumulative O₂ consumption which suggested that the applied scan regime of a low frequency MF could influence yeast cell respiration activity. However, inconsistency of the results was found in cumulative CO₂ production.⁸ Considering most results available in the literature where a static or 50 Hz MF was examined, the potential explanation of why the cumulative CO₂ production was inconsistent could be that different frequencies have an opposite effect on respiration. Therefore, in this paper we narrowed the scan frequency interval down to 10-50 Hz. Besides, when 10-1000 Hz was studied, control and MF samples were not stirred. The lack of mechanical stirring, and relatively large CO₂ solubility, could lead to unequal CO₂ release from the solution which was supported only by the diffusion through the solution. Therefore, in order to obtain a better regularity for cumulative CO₂ production in this investigation both control and MF samples were stirred with the rate of 300 rpm.

Experimental part

Prior to the experiment, *S. cerevisiae* was grown on the malt extract agar. In order to prolong log phase of cell division which will be monitored in the experiments, the diluted (1:1) Sabouraud dextrose broth (SBD) was inoculated with overnight culture suspension. All the experiments were performed in pair: control (CC) and magnetic field exposed cells (MFEC) and lasted 24 h (Fig 1). As can be noticed from Figure 1, CC and MFEC bottles were installed in a glass water recirculation jacket and were mutually connected in line with a thermostat in order to minimize possible temperature differences between the samples. Also, both samples were mixed with a magnet and magnetic stirrer with stirring rate of 300 rpm.

A low frequency MF was generated inside of a Cu-coil which was wrapped around one bottle together with recirculation jacket. An arbitrary function generator was used to set up a scan regime interval from 10 Hz to 50 Hz and a scanning time interval of 100 s. An amplifier was used to set up a maximal effective current through the coil (2 A which corresponds to magnetic induction of 33 mT), and an oscilloscope was used to control changes in the effective current during frequency scanning.

The respiration activity (cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production) of CC and MFEC was continuously measured by a twelve-channel Micro-Oxymax[®] respirometer (Columbus Instruments, USA). All of the experiments were performed in two light-proof 5 mL glass bottles with 3 mL of the inoculated SBD medium. The constant temperature of (28.0 ± 0.1) °C was maintained by the thermostat (Julabo, F12 Refrigerated/Heating Circulator, Germany). The cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production (mL)

were measured every 20 min during 24 h and the experiments were performed in five replicates.

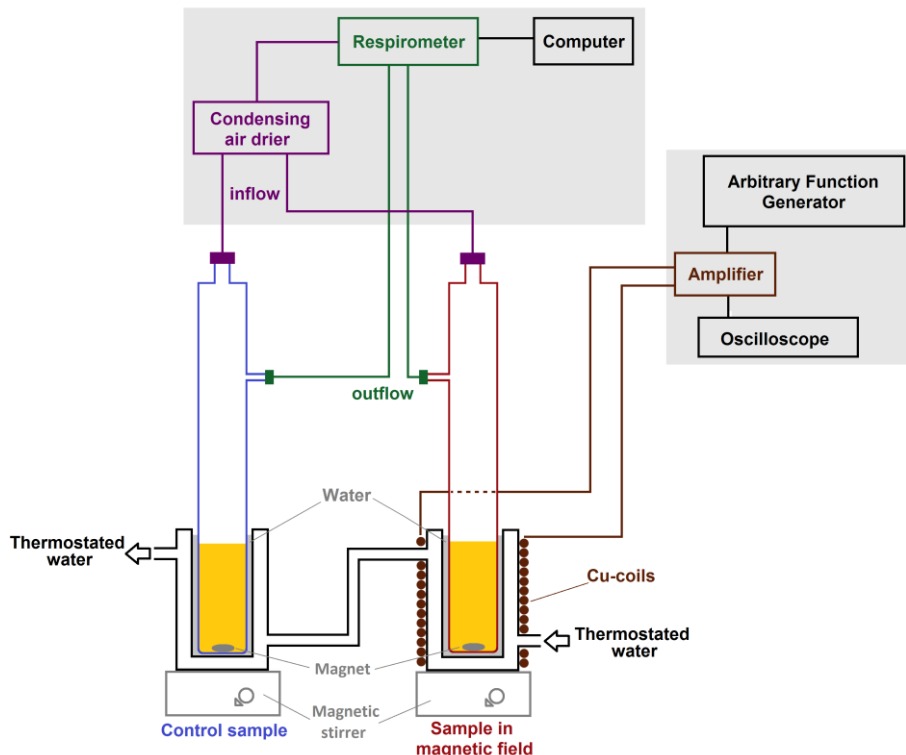


Figure 1. Schematic view of the experimental setup.

It is important to stress out that before all of the experiments, where the influence of an MF on yeast cells was examined, the experimental setup was tested to respirometer reading without an MF. In an ideal case, the cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production should be the same in both sample vessels when an MF is turned off. However, all five test experiments without an MF showed that a small difference between two vessels exists. Therefore, in order to perform proper interpretation of the results when an MF is applied, these small differences were taken into account. From mean values (obtained from five replicates) a correction factor was calculated. For the cumulative O₂ consumption the correction factor is 1 and for the cumulative CO₂ production it is equal to 0.69. The obtained correction factors were used to adjust the values of the respirometer reading obtained in all MF experiments.

Results and discussion

In this paper the influence of the low frequency MF with scan regime 10-50 Hz on yeast cells respiration was examined. As mentioned in the Experimental part, the cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production were monitored in CC and MFEC during 24 h. The changes of the cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production in CC and MFEC over exposure time, obtained in all five repeated experiments, are given in Figure 2.

It can be noticed that in both the MFEC and CC cumulative the O₂ consumption decreases linearly over time, while the cumulative CO₂ production increases very slowly up to the 15th hour after which it immediately increases until it reaches saturation limit. Besides, Figure 2a. demonstrates that in all five replicates the cumulative O₂ consumption was slightly lower in MFEC in comparison to CC. However, the cumulative CO₂ production was higher in MFEC in four experiments while in only one experiment the cumulative CO₂ production showed somewhat lower values in MFEC (Figure 2b.).

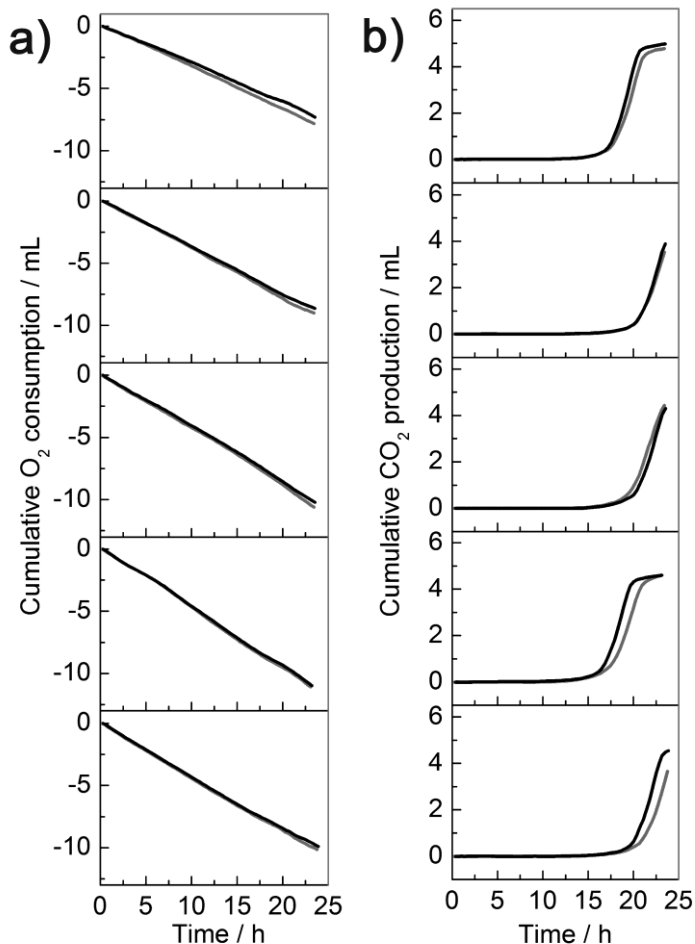


Figure 2. Experimentally obtained cumulative O₂ consumption in mL (a) and cumulative CO₂ production in mL (b) over 24 h for MF frequency range 10 - 50 Hz and samples stirring rate of 300 rpm. Gray curve corresponds to changes obtained in CC while the black curve represents changes of the O₂ and CO₂ in MFEC.

The obtained results were statistically analyzed using the paired two sample one tail T-test, and the cumulative values for both O₂ and CO₂ in the 20th h were used. It should be emphasized that the mentioned calculated normative factors were taken into

consideration during the determination of statistical differences. As is well-known, the paired two sample one-tail T-test considers whether observed differences between two samples are significant or whether they could be explained just by random variations. By the most commonly used criteria, if the calculated probability is equal or smaller than 5 %, the differences are considered statistically significant. The calculated probabilities for the cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production are 2 % and 5 % respectively. In other words, the paired two sample one-tail T-test showed that for both measured system parameters the differences between MFEC and CC are statistically significant. In comparison to our previously published results, where a 10-1000 Hz MF was examined, here the paired two sample one-tail T-test showed statistically important differences for both the cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production. Also, when a 10-50 Hz MF was applied, only one experiment showed a bit lower cumulative CO₂ production MFEC in comparison to CC, while in the case of 10-1000 Hz a complete inconsistency was found. Interestingly, all other performed experiments showed that the lower cumulative O₂ consumption is followed by the higher cumulative CO₂ production in the sample exposed to a 10-50 Hz MF in comparison to CC. This behaviour may indicate that a low frequency MF for chosen scan region from 10 to 50 Hz may favorize anaerobic cells metabolism. However, in order to confirm whether a low frequency MF from 10-50 Hz favorizes anaerobic methabolism, it is important to take into account other important parameters of the system such as cells growth, glucose uptake and ethanol production. As we assumed in our previous paper, the narrowing frequency scan interval emphasized better effects of the MF on yeast cell respiration. However, further investigation is needed in order to find a scan range which covers more "bio-effective" frequencies. We believe that our obtained results are very promising and that they represent a good basis for further investigation in this field.

Conclusion

The examined MF with a constant low frequency scan regime from 10 Hz to 50 Hz in all five repeated experiments showed the lower cumulative O₂ consumption of cells exposed to the MF and a better regularity for the cumulative CO₂ production was obtained. Also, the applied paired two sample one-tail T-test showed statistically important differences for both the cumulative O₂ consumption and cumulative CO₂ production between control cells and the MF exposed cells. The obtained results strongly suggest that a 10-50 Hz MF influences cell respiration. Even though the presented results are promising, further investigation should cover other important properties of the system, besides respiration, such as cell growth, glucose consumption and ethanol production. Additionally, other MF frequency scan intervals should be analyzed so that the scan interval containing the most bio-effective frequencies could be determined.

Acknowledgement: *This research was financially supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia, through Projects No. III 43004 and OI 172015.*

Uticaj niskofrekventnog magnetnog polja (10-50 Hz) na respiracionu aktivnost ćelija kvasca *Saccharomyces cerevisiae*

Ispitivanje uticaja električnog, magnetnog i elektromagnetnog polja na mikroorganizme je veoma aktuelni predmet istraživanja, jer ova fizička polja potencijalno deluju kao faktori stresa i tako utiču na mikrobni metabolizam, ponašanje i preživljavanje. U ovom radu ispitan je uticaj niskofrekventnog magnetnog polja (MP) sa konstantnim intervalom skeniranja od 10 do 50 Hz na respiraciju ćelija kvasca, *S. cerevisiae*. Eksperiment je rađen u pet ponavljanja i praćen Micro-Oxymax[®] respirometrom. Kumulativna potrošnja kiseonika je bila manja kod ćelija izloženih MP u svih pet ponavljanja, dok je produkcija CO₂ bila nekonzistentna. Međutim, ove razlike u potrošnji O₂ i produkciji CO₂ su statistički značajne. Iako su dodatna ispitivanja neophodna, dobijeni rezultati ovih inicijalnih eksperimenata predstavljaju dobru osnovu za dalja istraživanja u ovoj oblasti.

References

1. W. Fan, Z. Huang, B. Fan, *Microbial Pathogenesis*, **115** (2018) 117–122.
2. J. Novák, L. Strašák, L. Fojt, I. Slaninová, V. Vetterl, *Bioelectrochemistry*, **70** (2007) 115–121.
3. M.J. Ruiz-Gomez, M.I. Prieto-Barcia, E. Ristori-Bogajo, M. Martinez-Morillo, *Bioelectrochemistry*, **64** (2004) 151–155.
4. M. A. da Motta, J. B. F. Muniz, A. Schuler and M. da Motta, *Biotechnol. Prog*, **20** (2004) 393-396.
5. S. Nakasono, C. Laramée, H. Saiki and K. J. McLeod, *Radiation Research*, **160** (2003) 25-37.
6. L. Strašák, V. Vetterl, J. Šmarda, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **55** (2002) 161–164.
7. K. M. Deamici, L. O. Santos, J. A. V. Costa, *Bioresource Technology*, **249** (2018) 168–174.
8. M. Lješević, B. Lončarević, I. N. Bubanja, V. Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, Z. Velikić, D. Stanisavljev, *55th Meeting of the Serbian Chemical Society*, Novi Sad, Serbia, June 8-9, 2018, Proceedings, pages 31-35.

Elektrohemija

Electrochemistry

Bimetalni nanokatalizatori kontrolisanog oblika za anodne reakcije u gorivnim galvanskim spregovima

Mila N. Krstajić Pajić, Sanja I. Stevanović*, Vuk V. Radmilović, Velimir R. Radmilović**,
Snežana Lj. Gojković, Vladislava M. Jovanović*

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

**HTM-Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu*

***Srpska akademija nauka i umetnosti*

Uvod

Razvoj tehnologije i modernizacija društva počivaju na upotrebi električne energije. Eksploatacija fosilnih goriva kao osnovni način proizvodnje energije dovodi ne samo do ubrzane potrošnje ovih ograničenih resursa, već i do značajnog zagađenja životne sredine. Pored toga, u svetu oko 4,3 miliona ljudi godišnje izgubi život usled korišćenja kućnih aparata koji sagorevaju biomasu i toksična goriva. Ipak, potreba za električnom energijom je stalno rastuća, naročito imajući u vidu da oko 1,1 milion ljudi na Zemlji i dalje živi bez struje. Zbog toga je proizvodnja energije na način koji neće biti štetan po životnu sredinu, upotrebom obnovljivih izvora energije, na bezbedan način i dostupan za upotrebu u različitim sistemima, od prenosivih uređaja male snage, preko prevoznih sredstava, do veliki stanica za napajanje stambenih ili industrijskih objekata uslov razvoja od izuzetne važnosti. Dostupna i obnovljiva energija je svrstana i u 17 ciljeva održivog razvoja donetih 2015. godine od strane lidera 190 država širom sveta.¹ Ovi ciljevi doneti su kako bi se uticalo na iskorenjenje siromaštva, nejednakosti i nepravde među ljudima i pre svega klimatske promene, koji su prepoznati kao osnovni problemi čovečanstva koji stoje na putu prosperitetnoj, pravednoj i održivoj civilizaciji. Stoga su istraživanja u oblasti održivih izvora energije od izuzetne važnosti i imaju za cilj pronalasku koji će proizvodnju energije učiniti održivom i lako dostupnom.

Gorivni galvanski spregovi – rešenje problema

Gorivni galvanski spregovi (GGS), poznati i kao gorivne ćelije, spadaju u alternativne izvore energije koji obnovljiva goriva elektrohemijom putem oksiduju, čime dolazi do konverzije hemijske energije goriva u električnu energiju. Ovi sistemi imaju više načina funkcionisanja, zavisno od vrste elektrolita i radne temperature, a među njima se izdvajaju polimer elektrolitni gorivni spregovi kao najpogodniji za upotrebu u brojnim sistemima, od prenosivih uređaja do većih postrojenja zahvaljujući niskoj radnoj temperaturi, kao i čvrstom polimernom elektrolitu – polupropustljivoj membrani. Gorivo za ovu vrstu spregova može biti vodonik, ali i mali organski molekuli, dok je oksidans uglavnom kiseonik iz vazduha. Vodonik je izuzetno pogodno gorivo s obzirom na to da se njegovom upotrebom u ovom sistemu kao proizvod dobija samo čista voda. Međutim, zbog bezbednosnih rizika pri upotrebi vodonika i komplikovanom transportu, mali organski molekuli se mogu koristiti kao pogodna zamena. Iz tog razloga, koji je veoma važan kada se radi o komercijalizaciji gorivnih spregova, reakcije oksidacije malih organskih molekula kao anodne reakcije u GGS se intenzivno ispituju na različitim katalizatorima, najčešće na platini koja kao plemenit metal ima sposobnost da obezbedi dehidrogenaciju malih organskih molekula.

Preostali izazovi u tehnologiji GGS

Ono što se javlja kao osnovni problem pri upotrebi plemenitih metala kao anodnih katalizatora za oksidaciju malih organskih molekula je trovanje katalizatora ugljen-monoksidom

kao međuproizvodom koji se javlja u ovim reakcijama. Trovanje površine katalizatora utiče na njegovu stabilnost, odnosno njegova aktivnost se značajno smanjuje tokom rada, a može doći i do potpunog blokiranja površine katalizatora. Dakle, neophodno je razviti anodne katalizatore koji će imati povećanu aktivnost i stabilnost u odnosu na komercijalne, odnosno naći način da katalizator bude manje podložan katalitičkim otrovima. Radi dizajniranja anodnog katalizatora odgovarajućih karakteristika neophodno je poznavati mehanizme kojima se odigravaju ove anodne reakcije, u kojoj fazi reakcije dolazi do formiranja ugljen-monoksida, kao i na koji način se on uklanja sa površine anodnog katalizatora.

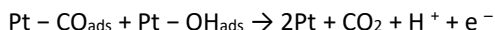
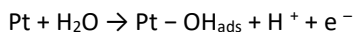
Oksidacija mravlje kiseline kao goriva za GGS

Pored metanola i etanola, mravlja kiselina je takođe pogodno gorivo za GGS. S obzirom na jedan atom ugljenika, mehanizam oksidacije ne uključuje raskidanje C-C veze, kao u slučaju etanola, a takođe se sastoji iz manjeg broja stupnjeva i razmenjenih elektrona u odnosu na oksidaciju metanola. Prihvaćeno je da se na platini ova reakcija odigrava paralelnim mehanizmom, istovremeno sledeći direktan i indirektni reakcioni put.

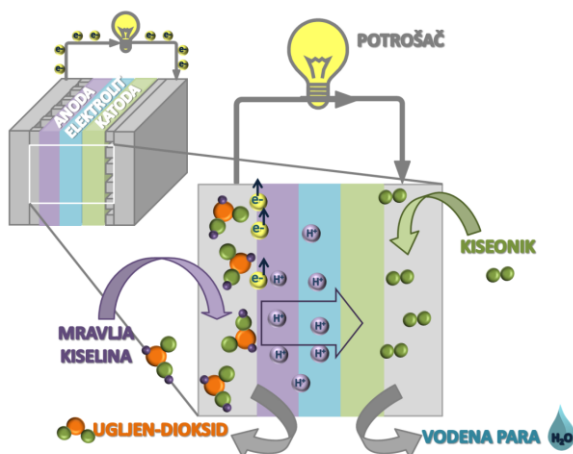
Direktni reakcioni put:



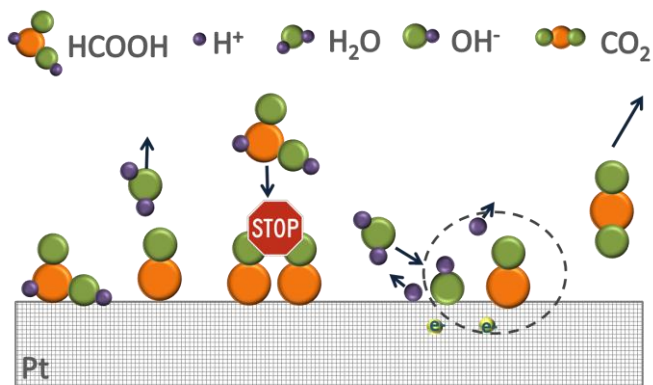
Indirektni reakcioni put:



Direktan put oksidacije odvija se kroz dehidraciju mravlje kiseline adsorbovane na platini, do stvaranja ugljen-dioksida. S druge strane, u indirektnom reakcionom putu, oksidacija započinje procesom dehidracije mravlje kiseline, tokom koga dolazi do stvaranja adsorbovanog CO, koji se ponaša kao katalitički otrov. Na Sl. 1. ilustrovan je proces oksidacije mravlje kiseline u polimer elektrolitnom GGS sa proton propustljivom membranom, dok je na Sl. 2. ilustrovan indirektni reakcioni put tokom koga dolazi do stvaranja katalitičkog otrova kao reakcionog intermedijara.



Sl.1. Ilustracija polimer elektrolitnog gorivnog sprega sa mravljom kiselinom kao gorivom



Sl. 2. Ilustracija indirektno oksidacije mravlje kiseline uz blokiranje površine katalizatora katalitičkim otrovom

Na kinetiku složenih reakcija koje se odvijaju po mehanizmu koji podrazumeva formiranje većeg broja adsorbovanih intermedijara u nekoliko stupnjeva veliki uticaj ima priroda katalizatora. Razmatrajući predstavljeni mehanizam, zaključuje se da dobar katalizator za oksidaciju mravlje kiseline treba da obezbedi odvijanje reakcije direktnim putem u što većoj meri, ili omogući brzo stvaranje OH_{ads} vrsta potrebnih da se CO_{ads} oksiduje i ukloni sa površine (na što nižem potencijalu).

Nanočestice platine su pogodan anodni materijal za upotrebu u GGS, zahvaljujući svojim izuzetnim osobinama:

- visokoj katalitičkoj aktivnosti za reakcije u GGS i hemijskoj stabilnosti
- malom prečniku zrna nanočestica (2-10 nm), odnosno visoko razvijenoj površini, čime se potrebna količina platine svodi na minimum
- mogućem dispergovanju na nosač katalizatora razvijene površine, čime se postiže visoko iskorišćenje elektrohemijski aktivne površine katalizatora
- jako dobroj provodljivosti
- dostupnošću velikog broja odgovarajućih nosača

Poboljšanje katalitičkih sposobnosti nanostrukturirane platine u cilju smanjenja uticaja katalitičkih otrova na elektrodu moguće je postići na sledeće načine:

- primenom bimetalnih katalizatora, gde drugi element ima bifunkcionalni, geometrijski ili elektronski efekat na platinu
- primenom interaktivnih nosača
- primenom nanočestica platine kontrolisanog oblika sa favorizovanim ravnima orijentacije pogodne za reakciju od interesa
- kombinacijom prethodna tri načina

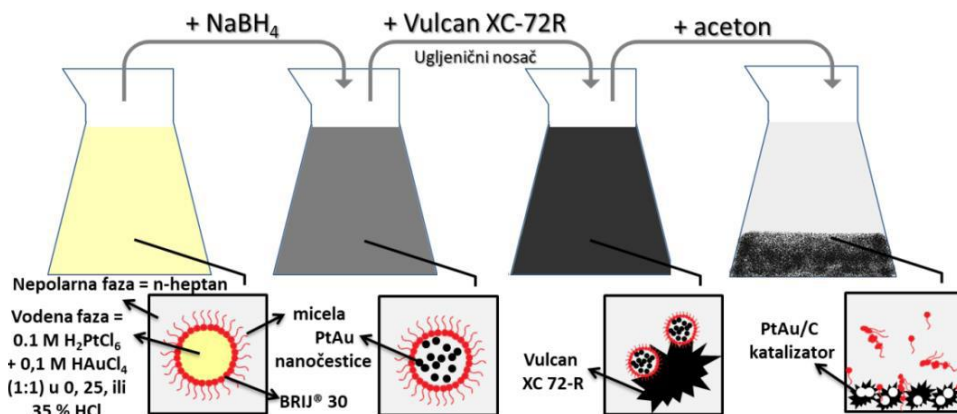
Na osnovu prethodnog ispitivanja oksidacije mravlje kiseline na nanočesticama platine kontrolisanog oblika,²⁻⁴ gde je ustanovljen uticaj orijentacije faseta kubnih nanočestica na reakcioni mehanizam i jednostavnost ukljanjanja CO_{ads} sa površine katalizatora, u ovom istraživanju pod istim uslovima, uz upotrebu aditiva koji utiče na oblik čestice, sintetizovan je bimetalni PtAu katalizator. Zlato je dodato kao drugi element, jer je pokazano da su PtAu sistemi najbolji bimetalni sistem za ovu reakciju, usled geometrijskog efekta zlata na platinu. Naime, geometrijski efekat – poznat i kao efekat trećeg tela, primećen je upravo

pri oksidaciji mravlje kiseline. Dok na primer bifunkcionalni efekat doprinosi bržem uklanjanju katalitičkog otrova sa površine, geometrijski efekat favorizuje direktan reakcioni put pri kome ne dolazi do formiranja CO_{ads} . Cuesta i saradnici⁵ su pokazali da, prilikom oksidacije HCOOH na Pt(111) monokristalu, modifikovanom adsorbovanim CN, dehidrogenacija HCOOH do CO na platini zahteva barem 3 susedna atoma (aktivna mesta) platine, dok se direktan put oksidacije HCOOH može odigrati na manjem broju susednih atoma. Iz tog razloga, ukoliko je površina katalizatora takva da su grupe susednih atoma platine razdvojene atomom drugog metala, odnosno da je smanjen broj dostupnih aktivnih mesta sa 3 i više susednih atoma platine, direktan put mehanizma oksidacije HCOOH će biti favorizovan.

Rezultati i diskusija

Mikroemulzionna sinteza katalizatora

PtAu/C katalizatori sintetizovani su mikroemulzionim postupkom, gde do redukcije prekursora u prisustvu HCl kao aditiva koji utiče na oblik čestice, dolazi u mikroreaktorima, odnosno reversnim micelama sistema [vodeni rastvor prekursora|polietilenglikol-dodeciletar(BRIJ®30)|n-heptan]. Redukcija oba prekursora vršena je simultano unutar vodene faze iste mikroemulzije. Postupak je ilustrovan na Sl. 3. uz naznačene korišćene koncentracije aditiva HCl.



Sl. 3. Ilustracija postupka sinteze PtAu/C katalizatora mikroemulzionim postupkom, simultanom redukcijom prekursora

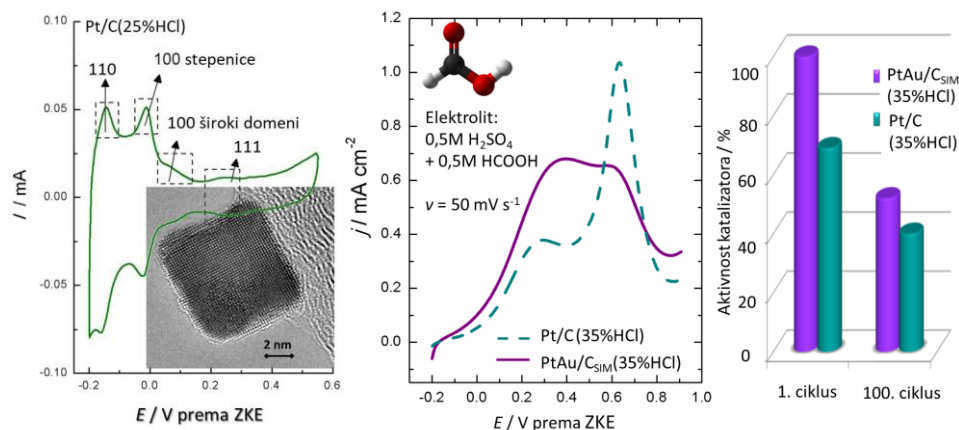
Elektrohemijska merenja

Katalizatori su karakterisani elektrohemijski u trodelnoj elektrohemijskoj ćeliji, gde su nanošeni na rotirajuću disk elektrodu od staklastog ugljenika, u 0,5M H_2SO_4 kao osnovnom elektrolitu, a oksidacija mravlje kiseline ispitana je u 0,5M rastvoru HCOOH u osnovnom elektrolitu tokom 100 ciklusa, na netretiranim („as prepared“) elektrodama. Kao pomoćna elektroda korišćena je platinska žica, dok je za referentnu elektrodu uzeta zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Rezultati elektrohemijskih merenja prikazani su na Sl. 4 u poređenju sa Pt/C katalizatorom.

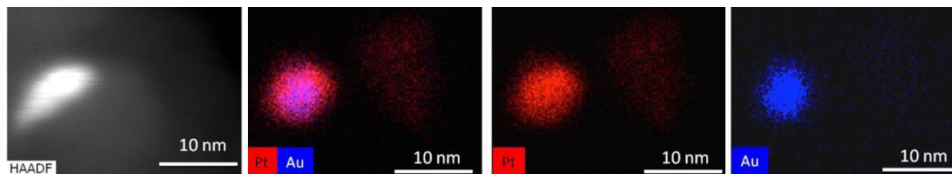
Na osnovu potenciodinamičkih krivih oksidacije mravlje kisline prikazanih na Sl.4, evidentna je promena mehanizma reakcije usled dodatka zlata platini. Dok se u slučaju platine reakcija odigrava paralelnim mehanizmom, uz dominaciju indirektnog reakcionog puta, kod PtAu/C katalizatora izraženiji je direktni put, što se manifestuje dominacijom strujnog vrha na nižoj vrednosti potencijala.

Analiza energetskom disperzionom spektroskopijom X-zraka

PtAu/C katalizatori okarakterisani su i energetskom disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDS), kojom je pokazano da je, uprkos niskom udelu Au od oko 10 % u nanočesticama veličine 4-5 nm, zlato izuzetno fino dispergovano na površinama četica dostupnim elektrolitu, usled čega su kontinualni domeni platine isprekidani (Sl.5.). Poređenjem EDS snimaka sa elektrohemijским rezultatima, jasno je da je poboljšana aktivnost bimetalnog katalizatora u odnosu na Pt/C, uz jasnu promenu mehanizma, direktna posledica izraženog geometrijskog efekta.



Sl. 4. Levo – inicijalni voltamogram Pt/C katalizatora kubnog oblika u osnovnom elektrolitu sa TEM mikrografijom², sredina - potenciodinamičke krive oksidacije mravlje kiseline na neteretiranim elektrodama Pt/C i PtAu/C katalizatora⁶, desno – stabilnost PtAu/C i Pt/C katalizatora tokom 100 ciklusa; prikazano za PtAu/C katalizatorom u poređenju sa Pt/C katalizatorom sintetizovanim pod istim uslovima



Sl. 5. Rezultati EDS analize uzorka PtAu/CSIM(35 %HCl)⁶

Zaključak

Ovim radom je prikazana sinteza bimetalnih PtAu/C katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline. Uzorci su sintetizovani mikroemulzionim postupkom, što je za ovaj sistem izvedeno po prvi put u skoroj publikaciji.⁷ Elektrohemijским merenjima dokazana je

promena mehanizma ispitivane reakcije i prisutnost geometrijskog efekta, kojim se favorizuje direktan put oksidacije mravlje kiseline. Kako ovaj reakcioni put, za razliku od indirektnog ne podrazumeva formiranje katalitičkog otrova COads kao reakcionog intermedijara, stabilnost katalizatora u radnim uslovima gorivnog sprega je poboljšana, kao i njegova aktivnost na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE).

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u okviru projekta osnovnih istraživanja OI172060

Literatura:

1. Global Giving Foundation, <https://www.globalgiving.org/sdg/>
2. M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, V.R. Radmilović, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović, Applied Catalysis B: Environmental 196 (2016) 174-184
3. M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, J.R. Rogan, V.R. Radmilović, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović, Journal of Solid State Electrochemistry 20 (2016) 3405-3414
4. M.N. Krstajić, S.I. Stevanović, J.R. Rogan, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović, Tehnika 70 (2015) 203-208
5. A. Cuesta, M. Escudero, B. Lanova, H. Baltruschat, Langmuir 25 (2009) 6500-6507
6. M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, J.R. Rogan, V.R. Radmilović, V.M. Jovanović, Zaštita materijala 59 (2018) 159-166
7. M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, P. Zabinski, N.R. Elezović, V.R. Radmilović, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović Applied Catalysis B: Environmental 243 (2019) 585-593

Shape controlled bimetallic nanocatalysts for anodic reactions in fuel cells

Ever rising needs for renewable energy, in order to decrease pollution and exploitation of limited fossil resources, have caused intensive research on the use of eco friendly fuels. Hydrogen electrooxidation in fuel cells is a promising process of zero-emission energy production from a renewable source. Furthermore, using small organic molecules (SOMs) such as formic acid, instead of hydrogen, makes this process safer and fuel transportation easier to manage. Oxidation of SOMs in fuel cells requires a noble metal as catalyst, capable of enabling dehydrogenation of SOM as an initial step of the reaction. Bimetallic PtAu catalysts are the best catalysts for formic acid oxidation so far, due to the ensemble effect of Au on Pt which favors the direct oxidation of formic acid, avoiding the formation of CO that acts as a catalytic poison. In this reseach carbon supported PtAu nanocatalysts were synthesized by a microemulsion method, in presence of a capping agent that affected the particle shape, which made further improvement in catalytic performance of these nanoparticles.

Acknowledgements: This research is funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, under project OI172060

Hemijsko inženjerstvo

Chemical Engineering

Experimental measurements and theoretical simulations of alcohol and hydrocarbon binary systems

Milana M. Zarić, Petra Imhof*, Ivona R. Radović**, Mirjana Lj. Kijevčanin**
ICTM – Scientific Institution Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
University of Belgrade, Serbia

*Department of Physics, Freie Universität Berlin, Germany, present address: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Engineering, University of Stavanger, Norway

**Department of Chemical Engineering/Faculty of Technology and Metallurgy,
University of Belgrade, Serbia

Abstract

Experimental and theoretical methods were used to study two mixtures, 1-hexanol with *n*-hexane and *cis*-3-hexen-1-ol with *n*-hexane. The experimental technics were used to determine excess molar volume and viscosity deviations in the temperature range from 288.15K to 318.15K. The data of excess molar volume indicate similar behavior of the two alcohols, 1-hexanol and *cis*-3-hexen-1-ol in mixtures with *n*-hexane. The experimental data are in accordance with molecular dynamics simulation of these mixtures, showing similar number of hydrogen bonds in the two mixtures. The experimental data of viscosity deviations show difference of the two mixtures, where the deviation is significantly larger for *cis*-3-hexen-1-ol and *n*-hexane mixture, indicating stronger interactions within *cis*-3-hexen-1-ol and *n*-hexane binary mixture. These experimental data are in accordance with quantum chemical calculations on interactions energies. Namely, calculated interaction energies show that interaction between single and double bonds are stronger, than interactions between two single bonds.

Introduction

Insight in different types of mixtures' properties has a great importance in understanding and predicting the behavior of mixtures. The properties of liquid mixtures, such as volumetric and transport properties depend on the geometry and steric effects and intermolecular interactions between molecules. Many papers were published on describing and explaining how to analyze the experimentally measured properties. Intense research in last decades increased the amount of available data and the models describing the behavior are in constant improvement. Depending on the availability and usage of substances and their mixtures, and practical interest in certain mixtures, the models for describing the liquid mixtures can be more or less accurate¹⁻⁴.

Another aspect of investigating the properties of mixtures is a theoretical aspect, which can be used for analyzing the non-covalent interactions. The theoretical aspect can quantitatively and accurately model these interactions using the quantum mechanical methods. These methods can be used to find the interaction energies and the geometries of interactions in the investigated systems. For quantum mechanical calculations, a benchmark study for finding the best level of theory is an essential step⁵. The benchmark study assures that the level of theory gives reasonably accurate data. The very accurate CCSD(T)/CBS level is used as a reference, because it has been recognizes as a gold standard in the quantum mechanical world. The use of CCSD(T)/CBS level is very time

consuming and that is the reason to find other, less demanding level of theory that have at the same time a reasonable accuracy. So far, we have studied the interactions of double and single bonds and interactions between two double or two single bonds on a model system of 2-butene and butane molecules⁶.

From the theoretical aspect, besides the quantum mechanical calculations and analyses, the molecular dynamic simulations have been used for analysis. The molecular dynamic (MD) simulations can be used for analyzing structural and dynamic properties, connecting the microscopic and macroscopic world, as well as making a connection between the experimental results and theoretical predictions⁷. The MD is based on the solving step-by-step the equation of motion, predicting the dynamics of the system. The system is represented by a simulation box represented like in Figure 1 using Visual Molecular Dynamic (VMD)⁸. The essential for an accurate MD is right set of force fields, which in this study was generated by Amber Force Field⁹.

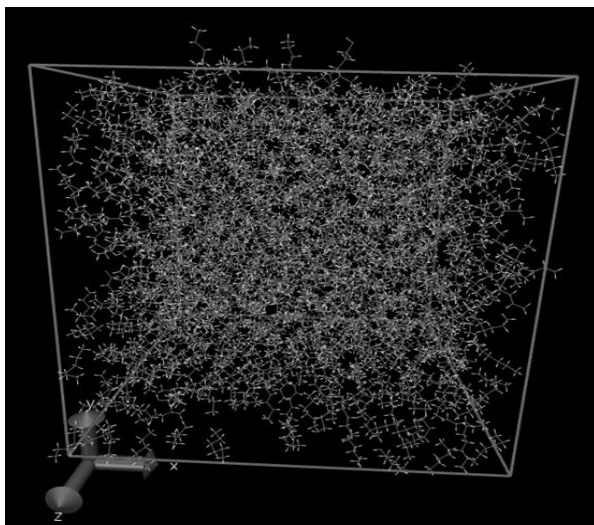


Figure 1. A visual representation of a "box" for the MD simulation in VMD

The results provide the insights of interactions at molecular level, offering an understanding of experimental measured properties of substances and mixtures with double bonds.

The aim of this work is to combine the two aspects of analyzing the liquid mixtures. First, the experimental measured properties and their deviations from ideal mixtures and second, use the computational modeling for analyzing the same effects of deviations at molecular level. The mixtures containing alcohols and hydrocarbons have been studied in this research. The combination of experimental measurement and computational modeling is the future in predicting chemical processes in systems and mixtures, providing better and more complete information on properties and chemical processes.

Experimental and methodology section

For experimental measurement, the mixtures of 1-hexanol or *cis*-3-hexen-1-ol with n-hexane have been studied. Substances *cis*-3-hexen-1-ol (>98 mas %) and 1-hexanol (98 mas %)

were provided by Sigma Aldrich and n-hexane (>99 mas %) was provided by Merck. All compounds were dried over Sigma (type 0.3nm) molecular sieves and degassed by ultrasonic before each experimental measurement. The measured properties of pure substances for 1-hexanol and n-hexane shown good agreement with literature data on temperate of 288.15K.

The densities of pure substances and their mixtures were measured with an Anton Paar DSA 5000 M density and sound velocity meter with a stated accuracy $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ kgm}^{-3}$ for density. The viscosity of pure substances and their mixtures were measured on an Anton Paar Stabinger SVM 3000/G2 viscometer with accuracy of $\pm 0.1 \%$.

Theoretical quantum mechanical calculations were preformed on Gaussian 09 (version D.01)¹⁰. The benchmark study was performed using various DFT and MP2 methods with basis sets of various sizes⁵. The interaction energy at the CCSD(T)/CBS level, which was used as reference level, was calculated using the extrapolation scheme proposed by Mackie and Dilabio¹¹. The single point energies were calculated creating a potential curve and for each of the investigated system and at minima of each potential curve the optimized geometries and energy of interaction are analyzed.

From the input molecular coordinates of the molecules obtained by quantum chemical calculations, the topology and parameters for amber force field were generated by ANTECHAMBER and the xleap ABMER tools¹². The set up of system was structured as mixtures of 1000 molecules in a cubic simulation box of 6x6x6 nm side length (Figure 1) with different sets of concentrations and at different temperature. The force field was used with a cutoff of 1.2 nm for van der Waals and for the short ranged electrostatic interactions, together with Particle-Mesh-Ewald treatment (on a 0.16 grid). After 500 steps of steepest descent minimization, short equilibration runs of 100 ps length were performed at the target temperature, employing the V-rescale thermostat. Subsequently, production runs of 1 ns length were performed, in an NPT ensemble at the respective target temperature and target pressure. For temperature control the V-rescale thermostat was employed, pressure control was achieved with the Parrinello-Rahman barostat. All bonds hydrogen atoms were constrained by LINCS. Trajectories were saved every 2fs. Molecular dynamic simulations were performed in GROMACS¹³⁻¹⁵. Visualization and analysis of the MD trajectories was done with Visual Molecular Dynamic (VMD)⁸.

Results and discussion

In this paper, the results of measured density and viscosity data are shown in combination of the quantum mechanical calculation and dynamic modeling simulations. The experimental measurements were done for the binary mixtures of 1-hexanol + n-hexane and cis-3-hexen-1-ol + n-hexane in the whole range of concentration at seven temperatures from 288.15K to 318.15K with a step of 5K at atmospheric pressure.

The excess molar volume was calculated by the next equation

$$V^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i \left[\left(\frac{1}{\rho} \right) - \left(\frac{1}{\rho_i} \right) \right] \quad (1)$$

where N is the number of components, x_i is the mole fraction and M_i is the molecular mass of component i , while ρ and ρ_i are the measured densities of a mixture and the pure component i , respectively.

The viscosity deviations, $\Delta\eta$, were calculated from the equation:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^N x_i \eta_i \quad (2)$$

where η and η_i are the measured viscosities of a mixture and the pure component i , respectively.

Redlich-Kister (RK) polynomial equation¹⁶ was used for correlating the calculated experimental values of excess molar volume V^E and viscosity deviations $\Delta\eta$.

$$Y^E(\Delta Y) = x_i x_j \sum_{p=0}^k A_p (2x_i - 1)^p \quad (3)$$

where $Y^E(\Delta Y)$ represents V^E or $\Delta\eta$, and A_p represents the adjustable parameters of the property, and the degree of adjustable parameters ($k + 1$) determined applying the F-test.

a

b

Figure 2. Experimental data of (a) excess molar (V^E) and (b) viscosity deviations ($\Delta\eta$) for the two binary mixtures: 1-hexanol (1) + n-hexane (2) and cis-3-hexen-1-ol (1) + n-hexane (2) at 288.15 K (■, ●) and 323.15 K (■, ●) and at atmospheric pressure. Symbols refer to experimental data points while lines represent the values calculated by RK equation (Eq. 3.).

In Figure 2 excess molar volume (V^E) and viscosity deviations ($\Delta\eta$) are shown at two temperatures, 288.15K and 318.15K. The results of excess molar volumes show a „S“-shaped curve, characteristic for mixtures of alcohols and hydrocarbons. The values are negative for the molar content of an alcohol larger than 0.2. This behavior is expected in mixtures richer in an alcohol due to the alcohol self-association interaction. Namely, alkanol molecules are polar and can form homo-associates through hydrogen bonding between –OH groups¹⁷.

Figure 3 represents three sets of simulations: pure 1-hexanol and pure cis-3-hexen-1-ol, mixtures alcohol + n-hexane containing 60 % of an alcohol, and mixtures containing 20 % of an alcohol, at the temperature 318.15K.

As data represented in Figure 3 show, simulation of pure 1-hexanol has an average of about 480 hydrogen bonds, while for the mixture 60 % (1-hexanol) + 40 % (n-hexane) there are 284 and for mixture 20 % (1-hexanol) + 80 % (n-hexane) there are about 90 hydrogen bonds. For pure cis-3-hexen-1-ol there are 395, and for 60 % (cis-3-hexen-1-ol) + 40 % (n-hexane) and 20 % (cis-3-hexen-1-ol) + 80 % (n-hexane) there are in average 228

and 65 number of hydrogen bonds, respectively. This is in agreement with experimental data that show small differences in values of two mixtures, as represented in Figure 1(a).

a

b

Figure 3. Number of hydrogen bonds analyzed by VMD after the MD simulations for mixtures (a) 1-hexanol + n-hexane and (b) cis-3-hexen-1-ol + n-hexane at 318.15 K

As for the values of deviation of viscosity (Figure 2b), the values are negative in the whole range of composition. The differences between the two mixtures are much larger. This provides information that the energy of interactions in mixture of cis-3-hexen-1-ol and n-hexane are larger than in the mixture of 1-hexanol and n-hexane. This indicates different energy interactions between the double bonds in cis-3-hexen-1-ol and the single bonds in 1-hexanol within the mixtures with n-hexane. This observation about the interactions have been confirmed by analyzing the difference in interactions of double and single bonds on molecular level. In our previous paper, we confirmed that the highest energy interactions are in mixture of double/single bond⁵. Interaction energies of systems with double and single bonds using model system: 2-butene/2butene (for double bond/double bond system), 2-butene/butane (for double bond/single bond system), and butane/butane (for single bond/single bond)⁵ has been calculated. The results of quantum mechanical calculations, obtained at very accurate CCSD(T)/CBS level are presented in Table 1, showing that interaction energies are the strongest in systems with interaction of double and single bonds, than in systems with two single bonds, and the weakest in systems with two double bonds.

Table 1. Energy interaction (ΔE) of model systems for double and single bonds interaction

Model systems	ΔE (CCSD(T)/CBS), kcal/mol
Double bond/double bond	(-1.95) ÷ (-2.53)
Double bond/single bond	(-2.50) ÷ (-2.82)
Single bond/single bond	(-2.44) ÷ (-2.58)

Conclusions

In this work we applied methodology that combines two theoretical methods, quantum chemical and molecular dynamics with experimental measurements on properties of two liquid mixtures, 1-hexanol with n-hexane and cis-3-hexen-1-ol with n-hexane. The

experimental data on excess molar volume of the two mixtures show high similarity, while viscosity deviations of the two mixtures show significant difference of the two mixtures. The similar behavior considering excess molar volume indicates similar number of hydrogen bonds between molecules of alcohols in the mixtures. It is in accordance with MD simulation of these mixtures, showing similar number of hydrogen bonds in the two mixtures. Difference of the two mixtures considering viscosity deviations, indicates difference in the interaction energies between 1-hexanol and n-hexane and cis-3-hexen-1-ol and n-hexane. It is in accordance with calculated interaction energies showing that interactions between single and double bonds are stronger, than interactions between two single bonds. The results presented in this work show that our methodology combining two theoretical methods, quantum chemical and molecular dynamics with experimental measurements gives opportunity to obtain, understand and predict data on liquid mixtures.

The authors are grateful for the financial support received from the Research Fund of Ministry of Education, Science and Technology Development (project No 172063), Republic of Serbia and the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade.

References

1. B. D. Djordjević, I. R. Radović, M. Lj. Kijevčanin, A. Ž. Tasić, S. P. Šerbanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 477-491.
2. B. D. Djordjević, M. Lj. Kijevčanin, I. R. Radović, S. P. Šerbanović, A. Ž. Tasić, *J. Serb. Chem. Soc.* **78** (2013) 2201-2214.
3. M. A. Aissa, I. R. Radović, M. Lj. Kijevčanin, *Fluid Phase Equilib.* **473** (2018) 1-16
4. D. M. Majstorović, E. M. Zivković, M. Lj. Kijevčanin, *J. Chem. Eng Data* **62** (2017) 275-291.
5. M. M. Zarić, B. Bugarski, M. Lj. Kijevčanin, *Comput. Theor. Chem.* **1117** (2017) 150-161.
6. M. M. Zarić, B. Bugarski, M. Lj. Kijevčanin, *ChemPhysChem*, **17** (2016) 317-324.
7. M. P. Allen, *Introduction to Molecular Dynamics Simulation, Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, Lecture Notes, Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmüller, Kurt Kremer (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Germany, NIC Series, **23** (2004) 1-28.
8. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* **14** (1996) 33–38.
9. J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J Comput Chem.* **25** (2004) 1157-1174.
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 (Revision D.01), Gaussian, Inc. (2013) Wallingford, CT
11. I. D. Mackie, G. A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 134318.
12. D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, *et al. J Comput Chem* **26** (2005) 1701–1718.
13. J. Wang, W. Wang, P. A. Kollman, D. A. Case, *J Mol Graphics Model.* **25** (2006) 247-60.
14. G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, *J Chem Phys* **126** (2007) 014101.

15. B. Hess, *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 116-122.
16. H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, *Comp. Phys. Comm.* **91** (1995) 43 -56.
17. O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345.
18. Y. Marcus, *Introduction to Liquid State Chemistry*, Wiley-Interscience, NewYork, 1977.

Eksperimentalna merenja i teorijske simulacije binarnih sistema alkohola i ugljovodonika

Eksperimentalne i teorijske metode korišćene su za proučavanje dve smeše, 1-heksanola sa n-heksanom i cis-3-heksen-1-ola sa n-heksanom. Eksperimentalne tehnike su korišćene za određivanje dopunskih zapremina i promene viskoznosti za temperaturni opseg od 288.15K do 318.15K. Podaci o dopunskoj molarnoj zapremini ukazuje na slično ponašanje dva alkohola, 1-heksanola i cis-3-heksen-1-ola u smešama sa n-heksanom. Eksperimentalni podaci su u skladu sa simulacijom molekularne dinamike ovih smeša, pokazujući sličan broj vodoničnih veza u dve smeše. Eksperimentalni podaci o promeni viskoznosti pokazuju značajnu razliku između dve smeše, odstupanje je značajno veće za smešu cis-3-heksen-1-ol i n-heksan, što ukazuje na jaču interakciju u binarnoj smeši cis-3-heksen-1-ola i nheksana. Ovi eksperimentalni podaci su u skladu sa kvantno-hemijskim proračunima energija interakcija na molekulskom nivou. Naime, izračunate energije interakcije pokazuju da je interakcija između jednostrukih i dvostrukih veza jača, nego interakcija između dve jednostruke veze.

Simultaneous modeling of density and viscosity of the systems with ethyl butyrate

Divna M. Majstorović, Emila M. Živković, Jovan D. Jovanović, Mirjana Lj. Kijevčanin
Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, Karnegijeva 4,
11120 Belgrade, Serbia

Abstract

Experimental values of viscosities and densities of five binary liquid mixtures with ethyl butyrate, determined at atmospheric pressure and in a temperature range, were used to test Eyring model, coupled with the Peng-Robinson equation of state and van der Waals mixing rule, for calculating these properties. The obtained results were analyzed in terms of the applied approach and model. Results of density correlation with used equation of state are excellent, with values of percentage deviations below 0.01 %, while for viscosity correlation, with applied model, values are mostly lower than 4.5 %.

Introduction

As most important thermodynamic and transport properties, data for density and viscosity are used in numerous chemical-engineering correlations for analyzing fluid flow and calculating mass and heat transfer. These calculations should be based on reliable experimental data for a given mixture, at a certain temperature, pressure and in certain composition, depending on the need. However, these data are often unavailable, so it is often necessary to use various models for density and viscosity calculations.

Based on the obtained experimental data for density and viscosity, it is possible to examine the success of predicting and correlating these properties using different models. Our previous research regarding viscosity modeling has shown that the results obtained by correlation are generally excellent, and in prediction are often very good^{1,2}. In this paper analyzed model for viscosity correlation contains the equation of the state, and therefore can be applied for simultaneous calculations of density and viscosity. It is the model³ that starts from the Eyring equation which is, in this study, coupled with the Peng-Robinson equation of state⁴ and van der Waals mixing rule⁵. The quality of results obtained with investigated model was determined by comparison with experimentally measured values of viscosity and density for systems with ethyl butyrate⁶. Experimental data for binary mixtures ethyl butyrate + 1-propanol / isobutanol / 1-butanol / isopentanol / 1-hexanol are determined at atmospheric pressure and in temperature range 288.15 - 323.15 K.

Investigated model

The model tested in this paper is based on Eyring theory and uses equations of state in viscosity modeling. According to this model³, the viscosity of the mixture (η) is calculated by the equation:

$$\eta V = (\eta V)_{ID} \exp\left(\frac{\sigma G^E}{RT}\right) \quad (1)$$

where V is molar volume and σ is a proportional factor.

The relationship between the viscosity of the ideal mixture (ID) and the components forming the mixture is given with the equation:

$$\ln(\eta V)_{ID} = \sum_i x_i \ln(\eta_i V_i) \quad (2)$$

where x_i corresponds to mole fraction of pure component i .

The excess Gibbs energy of the mixture (G^E) can be calculated from the coefficients of the fugacity of the components in the mixture $\ln\hat{\phi}_i$ and pure substances $\ln\phi_i^0$ according to the equation:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i (\ln\hat{\phi}_i - \ln\phi_i^0) \quad (3)$$

The coefficients of the fugacity of the components in the mixture are calculated using the equations of state by the equation:

$$RT \ln\hat{\phi}_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (4)$$

while the fugacity coefficients of pure substances are calculated:

$$RT \ln\phi_i^0 = \int_V^\infty \left[\left(\frac{P}{n_i} \right) - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z - RT(Z - 1) \quad (5)$$

The authors³ have shown that the calculated viscosity values of the mixture show higher deviations from the actual measured values if σ is treated as a simple parameter as shown in the equation (1). In order to improve the correlation accuracy, the parameter σ is further considered as a function of the composition according to the equation:

$$\sigma = \sigma_0 + x_1 \sigma_1 + x_1^2 \sigma_2 \quad (6)$$

where σ_0 , σ_1 and σ_2 are model parameters obtained by minimizing the corresponding target function.

In this work, with presented model, Peng-Robinson equation of state (PR EOS) was used⁴. Using the van der Waals mixing rule (vdW1-3)⁵, binary interaction parameters k_{ij} , m_{ij} and l_{ij} , were obtained, by correlating the data for the molar volume of mixture.

Results and discussion

Parameters were obtained by Marquardt optimization technique⁷ from the corresponding experimentally measured values of the density and viscosity of the mixture using the equation for minimizing the target function OF :

$$OF = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{Y_{i,exp} - Y_{i,calc}}{Y_{i,exp}} \right)^2 \rightarrow \min \quad (7)$$

The quality of model used in this paper for correlating measured data for the density and viscosity of binary systems with ethyl butyrate is estimated by calculating the percentage deviation (PD), where Y_{exp} and Y_{cal} are N experimental and calculated density or viscosity values:

$$PD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{exp} - Y_{cal}}{Y_{exp}} \right|_i \quad (8)$$

The values of PD of calculation of density and viscosity are given in Table 1. The modeling was performed and the parameters were determined for the whole investigated temperature range.

The values of percentage deviations of correlation of density by PR EOS over the entire temperature range are generally under 0.01 %, with a highest deviation of 1.10×10^{-2} % for the ethyl butyrate + 1-propanol system. The values of percentage deviation for viscosity correlation range from 3 to 6 %, which are slightly higher than the ones obtained by one-parameter correlative models and much better than the predictive models⁸. This is a very

good result if one takes into account that the parameters are determined for the entire temperature interval and that therefore the application of this model is significant.

Table 1. Results and parameters of correlation of density with PR equation of state and viscosity of binary ethyl butyrate + alcohol mixtures with model Eyring-PR EOS + vdW1-3.

Binary mixture		PD / %	Parameters of Eyring-PR EOS + vdW1-3 model		
ethyl butyrate + 1-propanol	ρ	1.10×10^{-2}	$k_{12} = 0.0101$	$m_{12} = 0.0100$	$l_{12} = 0.0105$
	η	3.21	$\sigma_0 = -0.0011$	$\sigma_1 = -0.0405$	$\sigma_2 = 0.0449$
ethyl butyrate + isobutanol	ρ	6.62×10^{-3}	$k_{12} = 0.0101$	$m_{12} = 0.0100$	$l_{12} = 0.0109$
	η	5.48	$\sigma_0 = -0.0061$	$\sigma_1 = -0.0520$	$\sigma_2 = 0.0626$
ethyl butyrate + 1-butanol	ρ	9.50×10^{-3}	$k_{12} = 0.0101$	$m_{12} = 0.0100$	$l_{12} = 0.0106$
	η	3.36	$\sigma_0 = -0.0020$	$\sigma_1 = -0.0446$	$\sigma_2 = 0.0498$
ethyl butyrate + isopentanol	ρ	8.26×10^{-3}	$k_{12} = 0.0101$	$m_{12} = 0.0100$	$l_{12} = 0.0106$
	η	4.23	$\sigma_0 = -0.0045$	$\sigma_1 = -0.0459$	$\sigma_2 = 0.0542$
ethyl butyrate + 1-hexanol	ρ	6.15×10^{-3}	$k_{12} = 0.0100$	$m_{12} = 0.0100$	$l_{12} = 0.0110$
	η	3.18	$\sigma_0 = -0.0016$	$\sigma_1 = -0.0473$	$\sigma_2 = 0.0521$

In Figure 1 are presented the results of correlation of density with PR EOS and vdW1-3 mixing rule of ethyl butyrate + 1-butanol / isobutanol / 1-hexanol systems at 303.15 K. It can be noticed that the lines perfectly describe experimental points.

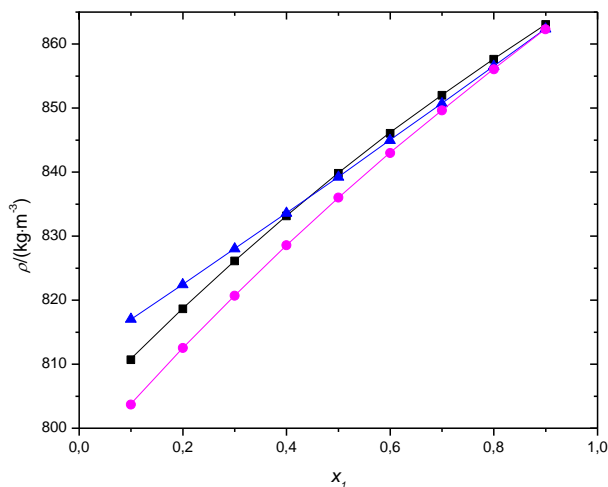


Figure 1. Results of density correlation with PR EOS and vdW1-3 mixing rule at 303.15 K for systems: (■) ethyl butyrate + 1-butanol, (●) ethyl butyrate + isobutanol and (▲) ethyl butyrate + 1-hexanol. Symbols refer to the experimental data, while the lines present the results calculated with PR EOS.

In Figure 2 the results of viscosity modeling at 303.15 K are shown for some of investigated systems. From the graph the stated values in Table 1 can be confirmed; both systems with 1-propanol and 1-hexanol have smaller values of PD than system with isobutanol.

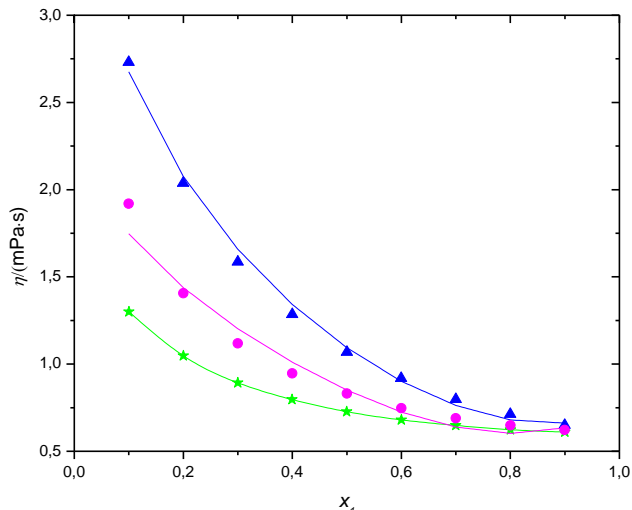


Figure 2. Results of viscosity modeling at 303.15 K with Eyring-PR EOS+vdW1-3 of systems: (★) ethyl butyrate + 1-propanol, (●) ethyl butyrate + isobutanol and (▲) ethyl butyrate + 1-hexanol. Symbols refer to the experimental data, while the lines present the results calculated with investigated model.

As mentioned earlier, parameters given in Table 1 are determined on the whole investigated temperature range. For most of the systems, as shown for ethyl butyrate + isopentanol on Fig. 3, values of percentage deviation of viscosity modeling decrease with the temperature increase.

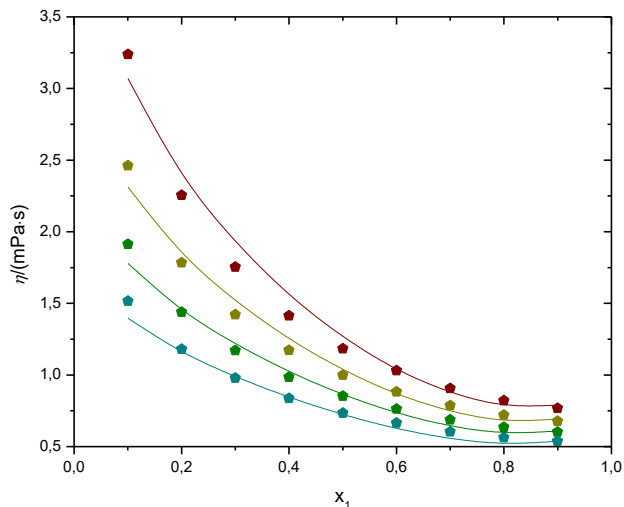


Figure 3. Results of viscosity modeling of system ethyl butyrate + isopentanol with Eyring-PR EOS+vdW1-3 model on temperatures: (—) 288.15 K, (—) 298.15 K, (—) 308.15 K and (—) 318.15 K. Symbols refer to the experimental data, while the lines present the results calculated with investigated model.

Conclusion

Experimental viscosity data for binary mixtures ethyl butyrate + alcohol were correlated with Eyring model coupled with Peng-Robinson equation of state and van der Waals mixing rule. Results obtained are very good with deviations below 5.5 %, but with unique set of model parameters for the whole investigated temperature range. Since model involves equation of state and molar volume, results for correlation of density are also presented, where the values of percentage deviation go up to 0.01 %.

The authors gratefully acknowledge the financial support received from the Research Fund of Ministry of Education, Science and Technological Development, Serbia and the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade (project No 172063).

Istovremeno modelovanje gustine i viskoznosti sistema sa etil butiratom

Eksperimentalne vrednosti viskoznosti i gustine pet binarnih tečnih smeša sa etil butiratom, određene pri atmosferskom pritisku i u temperaturnom opsegu, korišćene su za testiranje Eyring modela, zajedno sa Peng-Robinson jednačinom stanja i van der Waals pravilom mešanja, za izračunavanje ovih svojstava. Dobijeni rezultati su analizirani u smislu primenjenog pristupa i modela. Rezultati korelisanja gustine korišćenom jednačinom stanja su odlični, sa vrednostima procentualnih odstupanja ispod 0,01 %, dok su za korelisanje viskoznosti primenjenim modelom vrednosti uglavnom manje od 4,5 %.

Literature

1. D. M. Bajić, S. P. Šerbanović, E. M. Živković, J. Jovanović, M. Lj. Kijevčanin, *J. Mol. Liq.* **197** (2014) 1 (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.04.005>)
2. N. V. Živković, E. M. Živković, S. P. Šerbanović, D. M. Majstorović, M. Lj. Kijevčanin, *J. Chem. Thermodyn.* **108** (2017) 162 (<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.01.018>)
3. L.-s. Lee, Y.-s. Lee, *Fluid Phase Equilib.* **181** (2001) 47 ([https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00368-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00368-5))
4. D.-Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** (1976) 59 (<https://doi.org/10.1021/i160057a011>)
5. Y. Adachi, H. Sugie, *Fluid Phase Equilib.* **28** (1986) 103 ([https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85072-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85072-5))
6. D. M. Bajić, E. M. Živković, S. S. Šerbanović, M. Lj. Kijevčanin, *J. Chem. Eng. Data* **59** (2014) 3677 (<https://doi.org/10.1021/je5005752>)
7. D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431 (<https://doi.org/10.1137/0111030>)
8. D. M. Majstorović, E. M. Živković, J. D. Jovanović, M. Lj. Kijevčanin, *Viscosity modeling of binary mixtures ethyl butyrate + n-alcohol*, in *Proceeding of 55th Meeting of the Serbian Chemical Society*, (2018), Novi Sad, Serbia, *Proceedings*, 2018, p. 52.

Volumetric properties modeling of binary mixtures by Prigogine-Flory-Patterson (PFP) and Extended Real Association Solution (ERAS) models

Nikola D. Grozdanić, Ivona R. Radović, Mirjana Lj. Kijevčanin
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4,
11120 Belgrade, Serbia

Abstract

In this work, excess molar volume, V^E , of two previously published binary systems, dimethyl adipate+1-butanol and dimethyl adipate+2-butanol were correlated with two models, Prigogine-Flory-Patterson (PFP) and Extended Real Association Solution (ERAS).

Volumetric coefficients, thermal expansion coefficient, α , and isothermal compressibility, κ , were calculated from density, speed of sound and isobaric heat capacity data. Isobaric molar heat capacities, C_p , at all temperatures for 2-butanol were obtained by correlation of literature data using Jovanović et al. model, while heat capacities for dimethyl adipate were predicted with Kolskà et al. model.

PFP and ERAS models were used for analysis of molecular interactions present in the investigated solutions.

Introduction

Models that are based on theoretical approach are very challenging for describing thermodynamic properties of binary mixtures consisting of associative components.

Most of these models are defined with expressions for excess properties, including excess volumes which are divided into physical and chemical contributions.

Two models, Prigogine-Flory-Patterson (PFP)¹⁻⁹ and Extended Real Association Solution (ERAS)¹⁰⁻¹³ were selected for excess molar volume prediction. PFP model is one of the most common theoretical approaches that can describe and predict non-ideal behavior of multicomponent systems. On the other hand, ERAS model combines chemical and physical interactions, and represents a combination of Flory's equation of state and model of the real assimilated solution introduced by Heintz¹⁴.

Modeling

Experimental literature densities^{15,16} have been correlated by Prigogine-Flory-Patterson (PFP) and Extended Real Association Solution (ERAS) models.

Prigogine-Flory-Patterson model is theoretical model used for analyzing the excess molar volume of the mixtures. According to this theory, molecular species in mixtures, differ in size and shape, and excess molar volume consists of three contributions: interactional, a free volume, and a pressure contribution. The expression for excess molar volume is given as

$$\frac{V^E}{(x_1V_1^* + x_2V_2^*)} = \frac{(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{2/3}\psi_1\theta_2\chi_{12}}{((4/3)/\tilde{V}^{1/3} - 1)P_1^*} - \frac{(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)^2((14/9)/\tilde{V}^{1/3} - 1)\psi_1\psi_2}{((4/3)/\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}} + \frac{(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)(P_1^* - P_2^*)\psi_1\psi_2}{P_1^*\psi_2 + P_2^*\psi_1} \quad (1)$$

where V^E is excess molar volume, x molar fraction, V^* characteristic volume, P^* characteristic pressure, ψ molecular contact energy fraction, ϑ molecular surface fraction, and χ_{12} parameter of PFP model.

Reduced volume of binary mixture is defined with following mixing rule¹⁷

$$\tilde{V} = \psi_1\tilde{V}_1 + \psi_2\tilde{V}_2 \quad (2)$$

Thermal expansion coefficient, α , and isothermal compressibility, κ , are obtained from density, speed of sound, and isobaric molar heat capacity

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{1}{(u^2 \rho)} + \frac{\alpha^2 T}{\rho C_p} \quad (4)$$

The isothermal compressibility κ can be derived only from density data

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \quad (5)$$

In our preliminary investigation using the isothermal compressibility data κ obtained in this way it was found that much better results were achieved when κ was calculated from speed of sound, u , and isobaric molar heat capacities, C_p , rather than only from densities.

ERAS model combines Real Association Solution Model with Flory equation of state¹⁴. This model needs pure component data of density, ρ , thermal expansion coefficient, α , and isothermal compressibility, κ , at atmospheric pressure to obtain the characteristic parameters V^* , T^* , and P^* of each component.

The excess function is written as

$$V^E = V_{\text{chem}}^E + V_{\text{phys}}^E \quad (6)$$

where V_{chem}^E is the chemical contribution, and V_{phys}^E represents the physical contribution. Those contributions are mainly due to the association reactions, and the physical interactions between molecules, respectively

$$V_{\text{chem}}^E = \tilde{V}_M \left[x_A K_A \Delta v_A^* (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \frac{\phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{(V_B/V_A)(1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} \right] \quad (7)$$

$$V_{\text{phys}}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{V}_M - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B) \quad (8)$$

where A and B are indexes of pure components in the mixture.

Reduced volume of binary mixture, \tilde{V}_A , the characteristic volume, V_i^* and the hard-core volume fractions, ϕ , were described with same equations as for PFP model (eq. 6,7 and 10).

Δv^* and K_i are the association parameters where association constant K_i can be defined as

$$K_i = K_0 \exp \left[- \left(\frac{\Delta h_i^*}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad i = A, B, AB \quad (9)$$

K_0 is the equilibrium constant at the atmospheric pressure and standard temperature $T_0=298.15$ K, R the gas constant and Δh^* the enthalpy of reaction, which corresponds to the hydrogen bonding energy. Δv^* and Δh^* are calculated

Results and discussion

The aim of this work was to investigate if PFP and ERAS models were able to correlate excess molar volumes of two different binary systems.

The quality of the fit for the applied models was estimated by the standard deviation, σ and average percent deviation, D

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2}{N - n_{\text{par}}} \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$D = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E}{V_{\text{exp}}^E} \right| \quad (11)$$

where V_{exp}^E is experimentally determined excess molar volume, V_{cal}^E is calculated excess molar volume and n_{par} is number of parameters.

All the obtained results for the PFP model are shown on Figure 1.

Figure 1. The experimental excess molar volumes compared with the correlated values via PFP model for binary mixture of dimethyl adipate(1)+1-butanol(2) (■) and dimethyladipate(1)+ 2-butanol(2) (■) at T=298.15 K. Symbols represent experimental and lines calculated values.

Systems of two alcohols, 1-butanol and 2-butanol, with dimethyl adipate at T=298.15 K are shown on Figure 1. Values for excess molar volume for both systems are positive in all concentration range. The PFP model closely follows the trend of experimental points, which is confirmed by the values of the average percentage deviation, D , 5.82 % for dimethyl adipate+1-butanol and 4.58 % for dimethyl adipate+2-butanol at T=298.15 K. The excess molar volumes of the two binary systems, DMA+1-butanol and DMA+2-butanol at T=298.15 K and atmospheric pressure were correlated with the ERAS model.

All the obtained results for the ERAS model are shown on figure 2.

Regarding comparison of ERAS model and PFP model, ERAS gives better correlation results and deviations are less as a consequence of considering both physical and chemical contribution. ERAS model is a more complicated model and requires a good knowledge of the system and its characteristics.

a

b

Figure 2. The experimental excess molar volumes compared with the correlated values via ERAS model for binary mixture of a) DMA(1)+1-butanol(2) and b) DMA(1)+2-butanol(2) at $T=298.15$ K

Conclusion

In this work, Prigogine-Flory-Patterson and Extended Real Association Solution models were used to correlate the experimental values of the excess molar volume for two binary systems over the same temperature range and at atmospheric pressure. For both systems, dimethyl adipate + alcohols (1-butanol and 2-butanol) values of V^E are positive throughout the whole concentration range and PFP and ERAS models generally succeeds in following the trend of experimental points.

Acknowledgement: *The authors gratefully acknowledge the financial support received from the Research Fund of Ministry of Education, Science and Technological Development, Serbia and the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade (Project No. 172063).*

Modelovanje volumetrijske osobina binarnih smeša korišćenjem Prigogine-Flory-Patterson (PFP) i Extended Real Association Solution (ERAS) modela

U ovom radu, dopunske molarne zapremine, V^E , dva prethodno objavljena binarna sistema, dimetil adipat+1-butanol i dimetil adipat+2-butanol korelisane su sa dva modela, Prigogine-Flory-Patterson (PFP) i Extended Real Association Solution (ERAS) modelom.

Volumetrijski koeficijenti, koeficijent termalne ekspanzije, α , i izotermalne kompresibilnosti, κ , izračunati su preko podataka za gustinu, brzine zvuka i izobarske toplotne kapacitvnosti. Izobarski molarni toplotni kapaciteti, C_p , na svim temperaturama za 2-butanol dobijeni su koreljanjem literaturnih podataka koristeći Jovanović et al. model, dok su toplotni kapaciteti za dimetil adipat dobijeni preko Kolskà et al. modela.

PFP i ERAS modeli primenjeni su za analizu molekulske interakcije prisutnih u datim smešama.

Literature

1. I. Prigogine, A. Bellemans and V. Mathot, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland, Amsterdam 1957.
2. P. J. Flory, R. A. Orwoll and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3507 (1964).
3. P. J. Flory, R. A. Orwoll and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3515 (1964).
4. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1833 (1965).
5. A. Abe and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1838 (1965).
6. R. A. Orwoll and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6814 (1967).
7. D. Patterson and G. Delmas, *Discuss. Faraday Soc.* **49**, 98 (1970).
8. S. Gahlyan, M. Rani, I. Lee, I. Moon and S. K. Maken, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 168 (2015).
9. M. Rani and S. Maken, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1636 (2013).
10. C. B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Chem. Phys.* **22**, 1697 (1954).
11. H. Renon and J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* **22**, 299 (1967).
12. H. V. Kehiaian, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **16**, 165 (1968).
13. H. V. Kehiaian and A. J. Treszczanowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **16**, 171 (1968).
14. A. Heintz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 172 (1985).
15. A. Knežević-Stevanović, S. Šerbanović, I. Radović, B. Djordjević and M. Kijevčanin, *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 2932 (2013).
16. A. Knežević-Stevanović, S. Šerbanović, I. Radović, B. Djordjević, D. Grozdanić, J. Smiljanić and M. Kijevčanin, *Thermochimica Acta*, **533**, 28 (2012).
17. Y. Sun, L. Su and H. Wang, *J. Chem. Thermodynamics* **41**, 1154 (2009).

Ispitivanje dinamike granulacije praškastih materija u fluidizovanom sloju

Tatjana Kaluđerović Radoičić, Mihal Đuriš*, Drako Jačimovski*, Zorana Arsenijević*

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

**Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju - nacionalni institut, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija*

Uvod

Granulacija u fluidizovanom sloju je proces u kome se granulisane čestice dobijaju naprskavanjem rastvora, suspenzije ili rastopa odgovarajućeg veziva u fluidizovani sloj praškastog materijala¹. Granulacijom se poboljšavaju i kontrolišu mnoga svojstva praškastih materijala: reologija, permeabilnost, poroznost, rastvorljivost, pogodnost pri rukovanju, nasipna gustina, itd²⁻⁴. Granulacija je našla široku primenu u metalurgiji, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, industriji deterdženata, proizvodnji keramike i katalizatora, poljoprivredi i dr. S obzirom da postoji zavisnost između parametara procesa u fluidizovanom sloju i karakteristika dobijenog granulata, kontrola uslova izvođenja procesa je od izuzetnog značaja za dobijanje proizvoda željenih karakteristika. Upotrebom veziva u aglomeraciji u fluidizovanom sloju utiče se na promenu strukture aglomerata, te stoga veziva utiču na brzinu uvećanja veličine primarnih čestica, nasipnu gustinu i morfologiju nastalih granula⁵.

Fizička slika procesa mokrog granulisanja je veoma kompleksna (slika 1) i sastoji se od sedam mehanizama koji se dopunjuju i odvijaju istovremeno⁶. Razvoj pojedinog elementarnog potprocesa, mehanizma granulacije podstaknut je sudarima čestica nastalim kretanjem (mešanjem) praškastog materijala u granulatoru. U početnoj fazi granulacije za većinu čestica u granulatoru prevlađuje vlaženje i naknadna nukleacija.



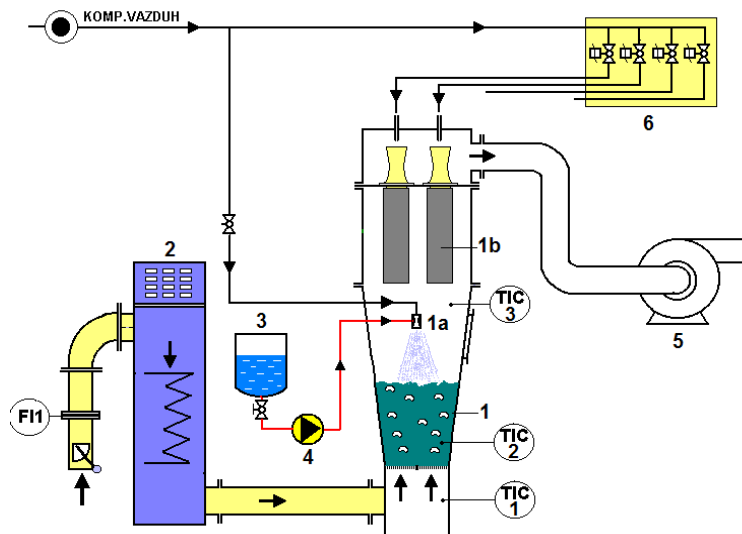
Slika 1. Mehanizmi procesa mokrog granulisanja

Na proces mokrog granulisanja u fluidizovanom sloju, samim tim i na posmatrano svojstvo dobijenih čestica/granula (raspodelu veličina čestica) utiču brojni faktori: brzina doziranja i koncentracija veziva, brzina fluida za fluidizaciju čestica, lokacija mlaznice, mase faza u procesu granulacije, dimenzije otvora mlaznice, širina mlaza, pritisak gasa za raspršivanje veziva, temperatura ulaznog vazduha, vreme kontakta itd.

Ekspirimentalni sistem

Na slici 2 je prikazan laboratorijski uređaj za granulaciju prahova u fluidizovanom sloju (1-kolona, konično-cilindrična, $D = 110$ mm na dnu, $D = 195$ mm na vrhu, 1a - dvofluidna mlaznica za vezivo, 1b - integrisan vrećasti filter, 2 - elek. predgrejač vazduha, 3 - rezervoar veziva, 4 - peristaltička pumpa, 5 - ventilator, 6 - elektromagnetni ventili vrećastog filtera, TIC1 - indikacija temperature i kontrola grejača, TIC2 - indikacija temperature u fluidizovanom sloju, TIC3 - indikacija temperature iznad fluidizovanog sloja, FI1 -merač protoka vazduha). Protok vazduha i temperature se podešavaju tako da pospeše ili zaustave dalji rast granula u fazi sušenja. Proces stvaranja granula traje oko 15 do 20 min, nakon čega se prekida doziranje veziva i počinje sušenje granula, koje se vrši u istoj aparaturi.

U ovom radu je ispitivana dinamika rasta čestica kukuruznog brašna (500 g po šarži) tokom granulacije, korišćenjem rastvora saharoze kao vezivnog sredstva. Koncentracije rastvora saharoze su iznosile 20, 30, 35 i 40 %. Temperatura u sloju tokom procesa granulacije se kretala u opsegu od 40-50°C. Eksperiment je izvođen tako što su u jednakim vremenskim intervalima ($\Delta t = 3$ min) uzimani uzorci iz fluidizovanog sloja tokom procesa granulacije. Svakom uzorku je određena vlaga, nasipna gustina i raspodela veličine čestica i upoređivanja sa početnim polaznim podacima. Nasipna gustina je određena na osnovu izmerene mase i zapremine svakog od uzorka. Raspodela veličine čestica merena je analizom skenirane slike svakog od uzorka u programskom paketu *ImageJ*^{7,8}. Operativni uslovi izvođenja eksperimenata prikazani su u tabeli 1.



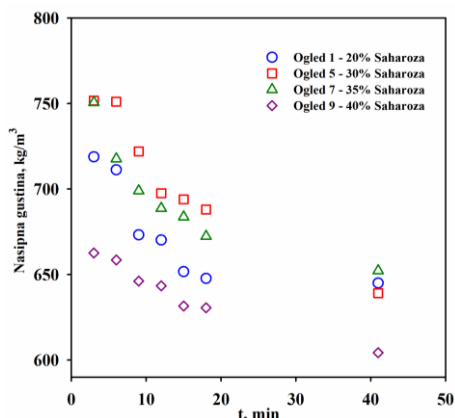
Slika 2. Šema uređaja za šaržnu granulaciju u fluidizovanom sloju

Tabela 1. Operativni uslovi granulacije kukuruznog brašna u fluidizovanom sloju

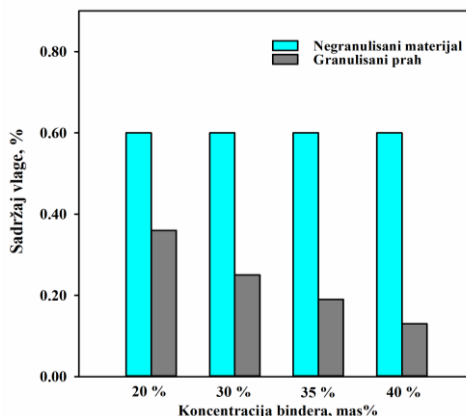
Red. broj	C _{veziva} / mas %	Temperatura, °C		Maseni protok veziva, g/s	Brzina vazduha, m/s	Vreme, min	
		u sloju	iznad sloja			granulacije	sušenja
1	20	39,3	39,1	0.162	2,69	15	17
2	20	39,9	40,5	0.169	2.50	15	18
3	20	44,9	47,4	0.04	2,26	15	18,5
4	20	51,6	50,8	0.174	2,68	16	18,5
5	30	42,3	38,0	0.0278	1,50	21	15
6	30	40,7	36,8	0.0278	1,56	18	22
7	35	45,6	39,4	0.0278	1,50	21	20
8	35	44,7	40,5	0.0278	1,44	21	20
9	40	44,8	40,9	0.0278	1,79	21	20
10	40	46,3	42,1	0.0278	1,72	21	20

Rezultati i diskusija

Na slici 3. data je zavisnost nasipne gustine od vremena za 4 odabrana oglada pri različitim koncentracijama vezivnog sredstva. Može se primetiti da tokom procesa granulacije dolazi do smanjena nasipne gustine čestica što potvrđuje da dolazi do granulacije čestica jer se aglomeracijom čestica formiraju šuplje strukture u materijalu, povećava se poroznost materijala što kao posledicu ima smanjene nasipne gustine. Takođe se vidi da pri granulaciji brasna sa 40 % rastvorom saharoze dolazi do najbrže aglomeracije čestica jer se u prvih 3 minuta nasipna gustina smanjila sa početne 760 kg/m³ na 660 kg/m³, dok se za ostale koncentracije ova nasipna gustina postiže tek posle 15 minuta.



Slika 3. Zavisnost nasipne gustine od vremena

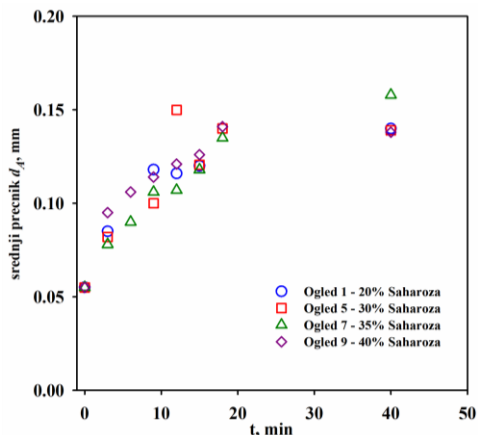


Slika 4. Poređenje sadržaja vlage negranulisaniog i granulisaniog uzorka

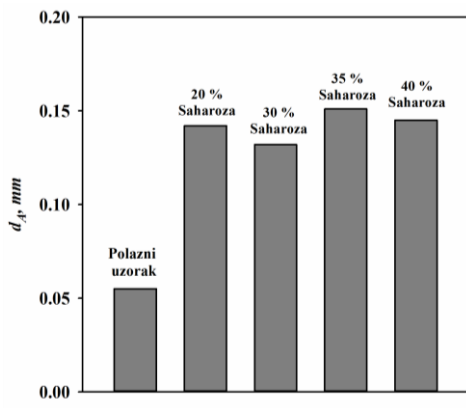
Nasipna gustina može biti pokazatelj uspešnosti granulacije materijala, jer se njenim merenjem posle procesa sušenja može videti da li je tokom procesa sušenja došlo do raspadanja granula usled sudara što bi kao posledicu imalo povećanje poroznosti. Smanjene nasipne gustine (slika 3.) pokazuje da tokom našeg ispitivanja ni u jednom ogledu nije došlo do raspadanja čestica, nego je zbog vlažnosti materijala došlo do dodatne aglomeracije čestica. S obzirom da tokom granulacije materijala u fluidizovanom

sloju mokrim postupkom dolazi do povećanja vlažnosti granulisanog materijala tokom vremena, neophodno je osušiti granulirani materijal da tokom pakovanja, transporta materijala i održavanje kvaliteta ne bi došlo do gubitka kvaliteta. Na slici 4. dato je poređenje sadržaja vlage negranulisanog i granulisanog uzorka što je jasni pokazatelj uspešnosti procesa sušenja jer krajnji granulirani proizvod ima manji sadržaj vlage od polaznog suvog praškastog materijala.

Za polazni materijal je na osnovu analize skeniranog uzorka u paketu ImageJ određena raspodela veličine čestica, na osnovu koje je određen srednji prečnik materijala $d_A=0.055$ mm. Dinamika rasta čestica tokom procesa granulacije prečena je tako što je tokom ogleada za svaki uzorak određena raspodela veličine čestica. Za analizu raspodele veličine čestica korišćeno je između 1000-2000 čestica za svaki uzorak da bi rezultat bio merodavan. Zavisnost srednjeg prečnika projektovane površine d_A od vremena data je na slici 5 za odabrana 4 ogleada u kojima je korišćena različita koncentracija veziva. Za svaki ogled primećuje se pravilan rast čestica tokom procesa granulacije i održavanje veličine granula tokom procesa sušenja.



Slika 5. Zavisnost srednjeg prečnika d_A od vremena



Slika 6. Uporedna analiza srednjeg prečnika čestica

Iako je iz rezultata za nasipnu gustinu čestica očekivano da će najveće čestice biti dobijeni pri korišćenju 40 % rastvora saharoze, uporednom analizom srednjeg prečnika za granulirani material (slika 6.), pokazano je da se najveće čestice dobijaju kada je korišćena koncentracija saharoze od 35 % kao vezivno sredstvo. Ova pojava može da se objasni sa formiranjem većih šupljina unutar granula (40 %) koje utiču na manju masu granula a samim tim i na manju nasipnu gustinu. Iz tog razloga za određivanje kvaliteta granulisanog neophodno je porediti više faktora (nasipna gustina, veličina čestica, vlažnost, kompresibilnost, raspadljivost itd) da bi se obezbedio zadovoljavajući kvalitet granulata.

Zaključak

U ovom radu ispitivana je dinamika granulacije kukuruznog brašna mokrim postupkom u fluidizovanom sloju. U eksperimentima su korišćene 4 različite koncentracije rastvora saharoze (20, 30, 35 i 40 %) koji je korišćen kao vezivno sredstvo za granulaciju. Dinamika

granulacije za svaki ogled rađena je uzimanjem malog uzorka iz fluidizovanog sloja u intervalu od 3 minuta i merenjem tri različita parametra (nasipna gustina, vlažnost i raspodela veličine čestica za svaki od uzoraka). Ukupno vreme granulacije je 18 minuta, dok je vreme sušenja trajalo 12 minuta. Poređenjem rezultata zaključuje se da za sve uzorke dolazi do smanjenja nasipne gustine što je jasan pokazatelj uspešne granulacije što su potvrdili i rezultati za raspodelu veličine čestica. Poređenjem sva tri ispitivana faktora došlo se do zaključka da se najbolji kvalitete granula postiže korišćenjem 35 % rastvora saharoze.

Zahvalnica: *Finansiranje ovog rada izvršeno je kroz projekat ON 172022 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije*

Investigation of the dynamics of fluidized bed granulation process

In this paper, experimental investigation of the dynamics of the process of fluidized bed granulation was performed, in order to find optimal process conditions and binder concentration to achieve the desired granules development. The experiments were performed in batch system using corn flour as starting material. Ten experiments were performed in which sucrose solution of different concentrations (20, 30, 35 and 40 %) was used as binder. The temperature of the system was kept constant during the granulation process and amounted to 40-50°C. Samples were taken from the fluidized bed at time intervals of 3 min. The dynamics of granulation was examined by determining three different factors (bulk density, moisture content and particle size distribution) for each of the samples. It has been found that bulk density continuously decreases during the granulation process, while in the drying phase it remains constant. Particle size distribution has shown that the average diameter of the projected surface increases uniformly during the process. By comparing all of the three investigated factors, it was shown that the best quality of granules is achieved using 35 % sucrose solution.

Literatura

1. P. Rajniak, R. Mancinelli, F. Chern, L. Stepanek, B. Farber, B. Hill, *Int. J. Pharm.* 334 (2007) 92
2. P. R. Mort, *Powder Technol.* 150 (2005) 86
3. J.N. Michaels, *Powder Technol.* 138 (2003) 1
4. G. Dacanal, F. C. Menegalli, *Powder Technol.* 203, (2010) 565
5. S. Keningley, P. Knight, A. Marson, *Powder Technol.* 91 (1997) 95
6. S. Iveson, N. Page, *Powder Technol.* 117 (2001) 113
7. T. Kaluđerović Radoičić, M. Đuriš, R. Garić-Grulović, Z. Arsenijević, Ž. Grbavčić, *Powder Technol.* 254 (2014) 71
8. M. Đuriš, Z. Arsenijević, D. Jaćimovski, T. Kaluđerović Radoičić, *Powder Technol.* 302 (2016) 177

Tekstilno inženjerstvo
Textile Engineering

Naslojavanje TEMPO oksidanim celuloznim nanofibrilima kao novi pred-tretman za poboljšanje antibakterijskih svojstava viskozne tkanine funkcionalizovane hitozanom

Matea Korica*, Zdenka Peršin**, Snežana Trifunović***, Katarina Mihajlovski****, Tanja Nikolić****, Lidija Fras Zemljč**, Mirjana Kostić****

*Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija

**Univerzitet u Mariboru, Mašinski fakultet, Institut za inženjerstvo materijala i dizajn, Smetanova ul. 17, 2000 Maribor, Slovenija

***Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija

****Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija

Uvod

Veliki potencijal viskoze za izradu medicinskog tekstila leži u njenoj strukturi, koja kao matrica pruža odlične mogućnosti za dizajn biokompatibilnih, bioaktivnih i visokofunkcionalnih tekstilnih materijala¹. Antibakterijska svojstva su najvažnija karakteristika tekstilnih materijala namenjenih za izradu odeće za osobe sa osetljivom kožom sklonoj stvaranju rana, s obzirom da bakterijske infekcije mogu da odlože ili produže zarastanje rana². S povećanjem svesti o infektivnim bolestima i rezistenciji na antibiotike, mnoge studije su posvećene funkcionalizaciji tekstilnih materijala radi postizanja njihovog antibakterijskog dejstva uz potpunu bezbednost po zdravlje ljudi². U tom smislu, funkcionalizacije su vršene upotrebom netoksičnih, biorazgradivih i ekološki prihvatljivih reagensa koji uključuju alternativne i do sada manje korišćene polisaharide i njihove derivate kao što je hitozan³. Do sada su predstavljeni različiti postupci funkcionalizacije viskoze sa hitozanom^{4,4-6}, ali nije ispitivana njihova postojanost na pranje. Za dobijanje viskoznih tekstilnih materijala funkcionalizovanih hitozanom sa antibakterijskom aktivnošću postojanom na pranje, efikasno i trajno vezivanje hitozana u/na viskozu je od najvećeg značaja.

Sličnosti između hemijske strukture celuloze i hitozana omogućavaju visok afinitet između ova dva polimera. Najviše intermolekulskih interakcija između celuloze i hitozana se zasniva na vodoničnim vezama i Van der Waals-ovim silama. Međutim, za intenzivnije i ireverzibilno vezivanje hitozana neophodno je uvesti karboksilne i/ili aldehidne grupe u/na celulozu. Karboksilne grupe celuloze omogućavaju elektrostatičko privlačenje, a aldehidne grupe kovalentno vezivanje (formiranjem Schiff-ove baze) molekula hitozana¹. Karboksilne i aldehidne grupe se mogu uvesti brojnim postupcima hemijskog modifikovanja, pri čemu se menja struktura celuloze što neretko dovodi do značajnog narušavanja njene nadmolekulske strukture i pogoršanja drugih, posebno fizičko-mehaničkih svojstava⁷⁻¹⁰.

U dizajnu i proizvodnji novih biomedicinskih materijala, nanoceluloza privlači veliku pažnju zbog svojih izvanrednih fizičkih svojstava, posebne hemije površine i odličnih bioloških svojstava (biokompatibilnost, biorazgradljivost i niska toksičnost)¹¹⁻¹⁴. Nanoceluloza je materijal izolovan iz nativne celuloze, pogodan za modifikaciju različitih materijala kako bi im se poboljšala postojeća ili dala potpuno nova svojstva^{15,16}. Od različitih postupaka koji se koriste za dobijanje nanoceluloze, postupak koji se zasniva na kombinovanju selektivne oksidacije nitrosil radikalima i ultrazvučnoj dezintegraciji spada u postupke koji najviše

obećavaju. Oksidacija nitroksil radikalima je veoma efikasna metoda za uvođenje funkcionalnih grupa u polisaharide velike molekulske mase. Iz serije nitroksil radikala najveću primenu ima 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal, poznat kao TEMPO radikal. Za oksidaciju koja je katalizovana TEMPO radikalom uobičajen je naziv TEMPO oksidacija. TEMPO oksidacijom celuloznih vlakana i naknadnim mehaničkim i/ili ultrazvučnim tretmanima dobija se nanofibrilisana celuloza sa povećanim sadržajem karboksilnih i aldehidnih grupa, takozvani TEMPO oksidisani celulozni nanofibrili (TOCN)¹⁷⁻¹⁹. Sa tog stanovišta, TOCN je pogodan supstrat za naslojavanje viskoze radi uvođenja velike količine funkcionalnih grupa na njenu površinu, bez narušavanja mehaničkih svojstava, i nakon toga efikasne adsorpcije hitozana.

U ovom radu, u cilju dobijanja viskozne tkanine funkcionalizovane hitozanom poboljšanih antibakterijskih svojstava karboksilne i aldehidne grupe za ireverzibilno vezivanje hitozana na viskoznu tkaninu uvedene su novim pred-tretmanom: naslojavanjem TEMPO oksidisanim celuloznim nanofibrilima (TOCN). Ispitan je uticaj ovog pred-tretmana na hemijska, elektrokinetička, mehanička i antibakterijska svojstva viskozne tkanine. Hitozanom funkcionalizovane nemodifikovana i naslojena TOCN viskozna tkanina okarakterisane su pomoću elementalne analize i merenjima zeta potencijala. Takođe, određeni su sadržaj karboksilnih i aldehidnih grupa, prekidna jačina, i antibakterijska aktivnost. Postojanost na pranje nemodifikovane i TOCN naslojene tkanine funkcionalizovane hitozanom praćena je promenama u sadržaju azota/hitozana, elektrokinetičkim svojstvima površine i antibakterijskoj aktivnošću nakon 1, 3 i 5 ciklusa pranja.

Eksperimentalni deo

Materijali. Kao osnovni materijal korišćena je viskozna tkanina proizvedena od strane IGR Agence, površinske mase 82 g/m², gustine 400 niti u pravcu osnove/10 cm i 350 niti u pravcu potke/10 cm, pri finoći pređe 9,6 tex osnova i 9,9 tex potka. Hitozan niske molekulske mase (Aldrich, 448869), 75–85 % deacetilovan, proizveden je od strane Sigma-Aldrich (Vienna, Austria). TEMPO, NaBr, NaClO, NaClO₂, NaOH, 13 % rastvor NaClO i druge hemikalije analitičke čistoće proizvedeni od strane Sigma Aldrich (Vienna, Austria) i Fluka (Seelze, Germany) su upotrebljeni bez daljeg prečišćavanja.

Priprema rastvora hitozana. 0,5 % rastvor hitozana je dobijen potapanjem hitozana u destilovanoj vodi, nakon čega je pH podešen na 2,5 uz upotrebu hlorovodonične kiseline (1 M HCl). Dobijena suspenzija je zatim mešana 24 h upotrebom laboratorijske magnetne mešalice na sobnoj temperaturi do potpunog rastvaranja hitozana. Konačna pH vrednost rastvora hitozana je podešena na 5,5 dodavanjem 0,5 M NaOH.

Priprema TEMPO oksidisanih celuloznih nanofibrila. Pamučna vlakna (ruska, I klasa, 32/33 mm) su TEMPO oksidisana prema ranije opisanom postupku^{16,17}. Ukratko, 10 g pamučnih vlakna suspendovano je u vodi (750 ml u kojoj su prethodno rastvoreni TEMPO (0,0250 g) i natrijum-bromid (0,250 g). Određena zapremina rastvora NaClO (13 mas. %), koja odgovara količini 15 mmol/g celuloze, je polako dodavana u celuloznu suspenziju uz neprekidno mešanje. pH vrednost suspenzije održavana je na 10,5 dodavanjem 0,5 M NaOH tokom 3 h na sobnoj temperaturi. Nakon 3 h oksidacija je prekinuta dodatkom etanola (oko 5 ml). Oksidisana celuloza je temeljno isprana vodom, zatim etanolom i na kraju vodom, preko filter papira postavljenog na bihnerovom levku.

Kako bi se dobili TEMPO oksidisani celulozni nanofibrili sa natrijum-karboksilnim grupama (TOCN-COONa) dispergovani u vodi, suspenzija TEMPO oksidisanih pamučnih vlakana (0,5 mas. %) i vode (100 ml) je tretirana na homogenizatoru sa dvostrukim cilindrom (T 25 digital ULTRA-TURRAX, IKA, Germany) tokom 5 min na 1000 rpm, i nakon toga 15 min na ultrazvučnom homogenizatoru (VCKS 750, SONICS, USA) sa sondom prečnika 19 mm na 20 kHz i 750 V izlazne snage.

Funkcionalizacija viskozne tkanine. Kako bi se poboljšala adsorpcija hitozana na viskozu, primenjen je pred-tretman viskoze radi uvođenja karboksilnih i aldehidnih grupa kao vezujućih mesta za amino grupe hitozana:

Naslojavanje viskozne tkanine sa (0,5 mas. %) disperzijom TOCN. Naslojavanje je trajalo 30 min na sobnoj temperaturi pri odnosu kupatila 1:50 i 100 % upijanju. Uzorci su zatim iscedeni na laboratorijskom fulardu (Rapid, Turkey) pod pritiskom od 2 bara. Nakon što je višak tečnosti uklonjen, tkanina je sušena na 40°C tokom 30 min u laboratorijskoj sušnici (Instrumentaria, Zagreb). Pred-tretirani uzorci su kondicionirani (T=20±2 C; RV=65±5 %) pre funkcionalizacije sa hitozanom.

Funkcionalizacija sa hitozanom. Nemodifikovana i TOCN naslojena tkanina su potopljene u vodeni rastvor hitozana. Funkcionalizacija je trajala 30 min na sobnoj temperaturi pri odnosu kupatila 1:50 i 100 % upijanju. Uzorci su zatim iscedeni na laboratorijskom fulardu (Rapid, Turkey) pod pritiskom od 2 bara. Nakon uklanjanja viška tečnosti, tkanine su sušene na 40°C u laboratorijskoj sušnici (Instrumentaria, Zagreb) tokom 30 min. Nakon toga uzorci su kondicionirani (T=20±2°C; RV=65±5 %) pre daljih analiza.

Pranje uzoraka. Pranje uzoraka je izvršeno prema standardu ISO 105-C10, tokom 30 minuta sa 0,5 % rastvorom standardnog sapuna na temperaturi od 40°C. Nakon toga, uzorci su ispirani 1 min destilovanom, a zatim još 1 min tekućom vodom. Nakon ispiranja uzorci su osušeni u sušnici na 40°C.

Oznake uzoraka pre i posle pranja su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Oznake uzoraka

Oznaka uzorka	Opis uzorka	Ciklus pranja
CV	Nemodifikovana viskoza *(1)	-
TOCN CV	Viskoza naslojena sa TOCN *(2)	-
CV/CS	1+rastvor hitozana	-
TOCN CV/CS	2+rastvor hitozana	-
CV/CS-1	1+rastvor hitozana	1
TOCN CV/CS-1	2+rastvor hitozana	1
CV/CS-3	1+rastvor hitozana	3
TOCN CV/CS-3	2+rastvor hitozana	3
CV/CS-5	1+rastvor hitozana	5
TOCN CV/CS-5	2+rastvor hitozana	5

Određivanje sadržaja karboksilnih grupa. Sadržaj karboksilnih grupa određen je Ca-acetatnom metodom¹⁷. Uzorci mase 0,5 g tretirani su sa 100 ml 0,01 M HCl u trajanju 1 h, a potom ispirani destilovanom vodom. Nakon toga, uzorci su potopljeni u 30 ml 0,25 M Ca-acetata i 50 ml destilovane vode i mešani 2 h u tom rastvoru. Od ukupnih 80 ml uzeto je po 30 ml za titraciju sa 0,01 M NaOH uz fenolftalein kao indikator. Sadržaj COOH grupa izračunat je po formuli:

$$\text{sadržaj COOH, mmol g}^{-1} = \frac{\frac{80}{30} 0,01V}{m \left(1 - \frac{w}{100}\right)}$$

gde je: 0,01 M molaritet rastvora NaOH korišćenog za titraciju, V zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju (ml), *m* masa uzorka koji se tretira (g), *w* sadržaj vlage uzorka (%).

Određivanje sadržaja karbonilnih grupa. Za određivanje sadržaja karbonilnih grupa upotrebljena je Parks i Hebert-ova metoda¹⁹. Karbonilne grupe su prevedene u karboksilne tako što je u 50 ml destilovane vode dodato 10 ml 5 M CH₃COOH, uzorci mase 1 g i 0,905 g NaClO₂. Uzorci su mešani 48 h u drmalici na sobnoj temperaturi, a potom ispirani destilovanom vodom i acetonom i osušeni na vazduhu do konstantne mase. Dalje je primenjena Ca-acetatna metoda za određivanje sadržaja COOH grupa.

Od ovako dobijenih vrednosti, koje predstavljaju sadržaj karboksilnih grupa nastao prevođenjem svih karbonilnih grupa u karboksilne, oduzete su vrednosti za sadržaj karboksilnih grupa prisutnih u uzorcima pre oksidacije hloritom u cilju dobijanja vrednosti sadržaja karbonilnih grupa.

Elementalna analiza. Elementalna analiza azota je izvedena korišćenjem uređaja Vario EL III C,H,N,S/O (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) i termoprovodljivog detektora (TCD, thermal conductivity detector). Uzorak je sagorevan na 1150 °C u struji kiseonika i prisustvu katalizatora, sa helijumom kao nosećim gasom.

Merenje zeta potencijala. Zeta potencijal viskozne tkanine određen je metodom potencijala strujanja pomoću SurPASS elektrokinetičkog analizatora (Anton Paar GmbH, Austria). Pravougaoni uzorak tkanine (8x2 cm) je montiran u cilindričnu ćeliju, tako da formira propusni čep. Reproductivna gustina pakovanja propusnog čepa održavana je praćenjem veličine i mase uzorka, kao i kontrolisanjem kompresije uzorka u mernoj ćeliji. Da bi se izbegao uticaj bubrenja supstrata na zeta potencijal, uzorci su prethodno potopljeni u dejonizovanu vodu 30 minuta pre merenja. Kao elektrolit je korišćen 0,001 M rastvor KCl, a početni pH je podešen na pH 10 dodatkom NaOH, dok su, tokom automatskih titracija, promene u pH (od oko pH 10 do pH 3) postignute dodavanjem 0,05 M HCl. Pošto jonska jačina rastvora elektrolita tokom merenja u regionu niskog pH može uticati na zeta potencijal²⁰ merenja su vršena do pH 3. Izoelektrične tačke (IET) niže od 3 su određene ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka. Za svaki uzorak su izvršena četiri merenja, a standardna devijacija je bila do 5 %.

Određivanje prekidne jačine. Prekidna jačina tkanina određena je prema standardu SRPS EN ISO 13934-1:2008 korišćenjem dinamometra sa konstantnom brzinom opterećenja (Textest, Schwerzenbach, Switzerland).

Testiranje antibakterijske aktivnosti. Antibakterijska aktivnost tkanina je ispitivana prema Gram-negativnoj bakteriji *E.coli* ATCC 25922 i Gram-pozitivnoj bakteriji *S.aureus* ATCC 25923 prema standardu ASTM E 2149- 01 (2001) za određivanje antimikrobne aktivnosti imobilisanih antimikrobnih sredstava pod dinamičkim uslovima kontakta.

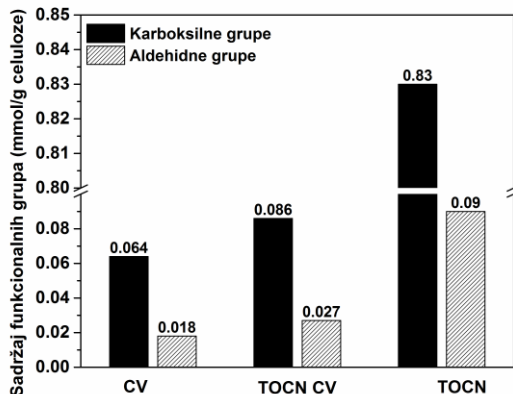
Redukcija bakterija (R, %) je izračunata upotrebom sledeće jednačine:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} 100$$

gde je: *C*₀ (jedinice koje formiraju kolonije CFU) broj kolonija bakterija na kontrolnom uzorku, *C* (CFU) broj kolonija bakterija na ispitivanom uzorku.

Rezultati i diskusija

Sadržaj karboksilnih i aldehidnih grupa nemodifikovane i viskozne tkanine naslojene TOCN-om. Konverzijom primarnih hidroksilnih grupa glukopiranozidnih jedinica celuloze u karboksilne grupe preko aldehidnih intermedijara tokom TEMPO oksidacije dolazi do povećanja sadržaja funkcionalnih grupa TOCN-a. Naslojavanje viskozne tkanine sa TOCN-om, primenjeno radi uvođenja karboksilnih i/ili aldehidnih grupa na njenu površinu, je doprinelo značajnom povećanju sadržaja obe funkcionalne grupe što se može videti sa slike 1.



Slika 1. Sadržaj funkcionalnih grupa nemodifikovane i viskozne tkanine naslojene TOCN-om

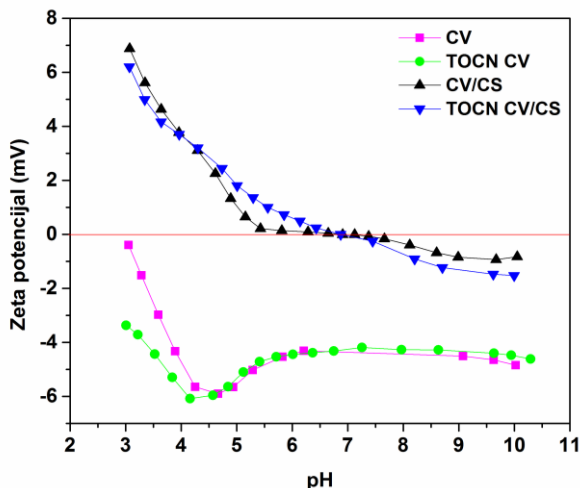
Elementalna analiza. Elementalna analiza je upotrebljena za određivanje sadržaja azota/hitozana u nemodifikovanoj i viskoznoj tkanini naslojenoj TOCN-om nakon funkcionalizacije sa hitozanom. U odnosu na nemodifikovanu, viskozna tkanina naslojena TOCN-om ima veću sposobnost adsorpcije hitozana za 47 % (tabela 2), kao i veću stabilnost vezanog hitozana tokom pranja. Nakon 5 ciklusa pranja zadržano je 22 % i 42 % hitozana (tabela 2) u odnosu na masu hitozana pre pranja za nemodifikovanu i viskoznu tkaninu naslojenu TOCN-om, respektivno. Veća sposobnost adsorpcije i stabilnost vezanog hitozana tokom pranja se može objasniti većim sadržajem funkcionalnih grupa, tj. aktivih mesta za jonsko i kovalentno vezivanje hitozana, uvedenih na površinu vlakana/tkanine naslojavanjem.

Tabela 2. Sadržaj hitozana u funkcionalizovanim viskoznim tkaninama pre i posle 1, 3, i 5 ciklusa pranja

Oznaka uzorka	Masa hitozana, g/100 g celuloze
CV/CS	0,77
CV/CS-1	0,56
CV/CS-3	0,24
CV/CS-5	0,17
TOCN CV/CS	1,13
TOCN CV/CS-1	0,59
TOCN CV/CS-3	0,54
TOCN CV/CS-5	0,48

Elektrokinetička svojstva viskoznih tkanina. Površinsko naelektrisanje je ključan parametar za poboljšanje ili otežanje interakcije između rastvorenih jedinjenja u vodenom rastvoru i

površina čvrstog materijala. Zeta potencijal (ζ), primarno korišćen kao indikator naelektrisanja čvrste površine, je koristan parametar za poređenje površina materijala pre i nakon površinskih modifikacija, kao i ponašanja njihovog naelektrisanja u vodenom rastvoru²¹. Na slici 2 su prikazane krive zavisnosti zeta potencijala od pH za nemodifikovanu i viskoznu tkaninu naslojenu TOCN-om pre i posle adsorpcije hitozana. Obe tkanine pre adsorpcije hitozana pokazuju negativan zeta potencijal u čitavom području pH zbog prisustva karboksilnih i hidroksilnih grupa u celuloznom polimeru. Pomeranje izoelektrične tačke (IET) sa 2,94 za nemodifikovanu na 1,81 za viskoznu tkaninu naslojenu TOCN-om je posledica povećanog sadržaja kiselih (karboksilnih) grupa na površini tkanine.



Slika 2. Zeta potencijal nemodifikovane i viskozne tkanine naslojene TOCN-om pre i posle funkcionalizacije sa hitozanom

Uspešna funkcionalizacija tkanina hitozanom je uočljiva iz promena zeta potencijala sa promenom pH sredine. Promene zeta potencijala sa promenom pH za nemodifikovanu i viskoznu tkaninu naslojenu TOCN-om posle funkcionalizacije sa hitozanom ukazuju na tipično amfoterno ponašanje ovih tkanina uslovljeno uvođenjem amino grupa hitozana na njihovu površinu. IET su pomerene ka višim pH vrednostima (oko pH 7), a same krive su pomerene ka manje negativnim vrednostima u područjima viših pH vrednosti i na pozitivne vrednosti u područjima nižih pH vrednosti. Manje negativne vrednosti zeta potencijala ukazuju na manji broj slobodnih karboksilnih grupa na površini vlakana/tkanine zbog jonskih interakcija sa amino grupama hitozana. Pri nižim pH vrednostima površina je pozitivno naelektrisana zbog potisnute disocijacije slobodnih kiselih grupa celuloze i poboljšane protonizacije slobodnih amino grupa iz hitozana.

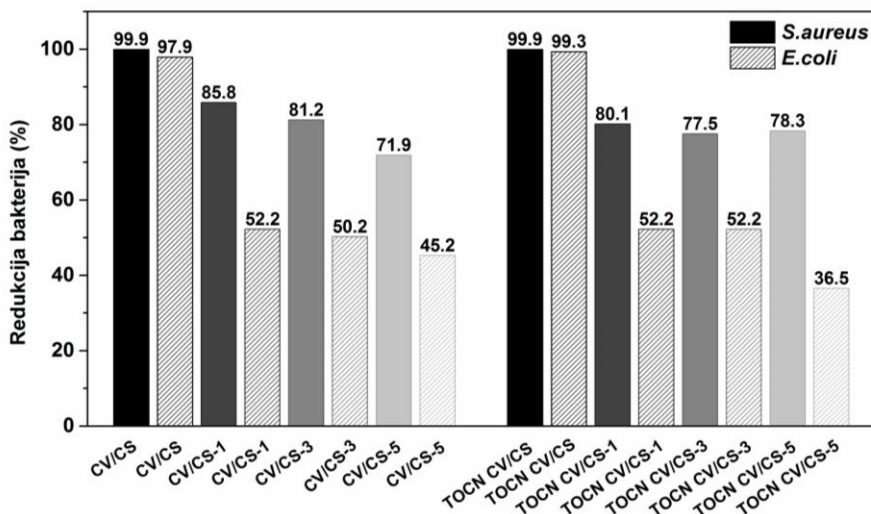
Mehanička svojstva. Hemijske modifikacije koje se sprovode radi uvođenja funkcionalnih grupa kao i funkcionalizacije sa hitozanom značajno pogoršavaju mehanička svojstva celuloznih materijala^{7-10,22-24} što se direktno odražava na njihovu trajnost. Iz tabele 3 se može uočiti da naslojavanje TOCN-a na površinu viskozne tkanine nije izazvalo smanjenje prekidne jačine. Naprotiv, postignut je efekat ojačanja. U odnosu na nemodifikovanu, prekidna jačina viskozne tkanine naslojene TOCN-om je povećana za 14 % u pravcu osnove

i za 23 % u pravcu potke. Funkcionalizacija sa hitozanom je generalno praćena blagim smanjenjem prekidne jaćine, što je verovatno povezano sa hidrolizom celulozних 1,4 β glikozidnih veza u kiselim uslovima²⁵ koji su neophodni za primenu hitozana iz rastvora²⁶.

Tabela 3. Prekidna jaćina nemodifikovane i viskozne tkanine naslojene TOCN-om pre i posle funkcionalizacije sa hitozanom

Oznaka uzorka	Prekidna jaćina, N	
	osnova	potka
CV	225	191
CV/CS	221	147
TOCN CV	257	152
TOCN CV/CS	230	148

Antibakterijska svojstva. Antibakterijska svojstva funkcionalizovanih viskoznih tkanina odrećena su prema Gram-pozitivnoj (*S.aureus*) i Gram-negativnoj (*E.coli*) bakteriji. Prema korišćenom standardu uzorak pokazuje antibakterijsku aktivnost ako je redukcija veća od 75 %. Rezultati pokazuju da su nemodifikovana i viskozna tkanina naslojena TOCN-om nakon funkcionalizacije sa hitozanom ostvarile antimikrobnu aktivnost prema obe bakterije, s tim što je bolja aktivnost ostvarena prema *S. aureus*. Bolja aktivnost viskoznih tkanina funkcionalizovanih hitozanom prema Gram-pozitivnim (*S.aureus*) u odnosu na Gram-negativne bakterije (*E.coli*) se može objasniti prisustvom spoljašnje membrane u Gram-negativnim bakterijama koja deluje kao barijera prema spoljašnjim uticajima, što je detaljno opisano u literaturi²⁷.



Slika 3. Redukcija bakterija *S.aureus* i *E.coli* nemodifikovanom i viskoznom tkaninom naslojenom TOCN-om nakon funkcionalizacije sa hitozanom pre i posle 1, 3 i 5 ciklusa pranja

Za obe tkanine funkcionalizovane hitozanom potvrćena je postojanost na pranje postignute antibakterijske aktivnosti prema Gram-pozitivnim (*S.aureus*) bakterijama, dok u

slučaju Gram-negativnih (*E.coli*) bakterija antibakterijska aktivnost nije zadovoljavajuća već posle 1 ciklusa pranja (slika 3). Generalno, naslojavanje TOCN-om je rezultiralo većom adsorpcijom hitozana na tkaninu, stabilnosti vezanog hitozana tokom pranja i posledično većim sadržajem hitozana koji je odgovoran za antimikrobnu aktivnost. Veća količina hitozana na viskoznoj tkanini naslojenoj TOCN-om omogućila je veću postojanost antibakterijske aktivnosti prema *S.aureus* na procese pranja; nemodifikovana viskozna tkanina funkcionalizovana hitozanom je zadržala zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost posle 3 ciklusa pranja, dok je u slučaju viskozne tkanine naslojene TOCN-om antimikrobna aktivnost bila zadovoljavajuća i posle 5 ciklusa pranja. U poređenju sa nemodifikovanim, viskoza naslojena TOCN-om je pokazala nešto nižu antibakterijsku aktivnost nakon 1 i 3 ciklusa pranja, bez obzira na viši sadržaj hitozana nakon odgovarajućih ciklusa pranja. Ovo se može objasniti većom gustinom površinskog naelektrisanja nemodifikovane viskoze funkcionalizovane hitozanom u kiselom pH području zbog veće količine slobodnih odnosno protonovanih amino grupa koje su odgovorne za njegovu antimikrobnu aktivnost.

Zaključak

U ovom radu, naslojavanje TOCN-om, kao novi pred-tretman za poboljšanje antibakterijskih svojstava viskozne tkanine funkcionalizovane sa hitozanom, je upotrebljeno radi uvođenja karboksilnih i aldehidnih grupa za ireverzibilno vezivanje hitozana. Naslojavanje viskoze TOCN-om je doprinelo povećanju sadržaja karboksilnih i aldehidnih grupa, sposobnosti adsorpcije hitozana i stabilnosti vezanog hitozana tokom pranja. Kao posledica veće sposobnosti adsorpcije hitozana i stabilnosti vezanog hitozana tokom pranja, postignuta je antibakterijska aktivnost prema Gram-pozitivnoj bakteriji *S.aureus* postojana na pranje; antibakterijska aktivnost viskozne tkanine naslojene TOCN-om je zadržana i posle 5 ciklusa pranja, dok je u slučaju nemodifikovane viskoze ona nezadovoljavajuća. Dodatno, naslojavanje TOCN-om je poboljšalo mehanička svojstva viskozne tkanine. Viskozna tkanina naslojena TOCN-om i naknadno funkcionalizovana hitozanom je materijal visoke dodatne vrednosti zbog istovremenog poboljšanja antibakterijskih i mehaničkih svojstava, i predstavlja dobru polaznu osnovu za unapređenje ovog nanostrukturnog materijala u cilju intenzivnijeg poboljšanja oba svojstva. Zahvaljujući odličnim antibakterijskim i mehaničkim svojstvima, ova tkanina ima veliki potencijal za proizvodnju medicinskih tekstilnih proizvoda namenjenih za odevanje ljudi sa osetljivom kožom sklonom stvaranju rana.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kroz projekat OI 172029.

Coating with TEMPO oxidized cellulose nanofibrils as novel pre-treatment for improving antibacterial properties of viscose fabric functionalized with chitosan

The main objective of this study was to obtain viscose fabric functionalized by chitosan with improved antibacterial properties. In order to improve interactions between viscose fabric and chitosan, viscose fabric was coated with TEMPO oxidized cellulose nanofibrils (TOCN) before functionalization by chitosan. Fabrics were characterized using elemental

analysis and zeta potential measurements. Carboxyl and aldehyde group content, breaking strength and antibacterial activity were also evaluated. Results show that coating with TOCN improved simultaneously mechanical and antibacterial properties of functionalized viscose fabric against *S.aureus* making it more washing durable.

Reference

1. S. Strnad, O. Šauperl, L. Fras-Zemljic, Cellulose Fibres Functionalised by Chitosan: Characterization and Application, in Biopolymers; M. Elnashar, Ed., Sciyo: 2010; p. 181.
2. D. Simões, S.P. Miguel, M.P. Ribeiro, P. Coutinho, A.G. Mendonça, I.J. Correia, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **127** (2018) 130.
3. L. Windler, M. Height, B. Nowack, *Environ. Int.* **56** (2013) 62.
4. L. Fras Zemljic, O. Šauperl, I. But, A. Zabret, M. Lusicky, *Tex. Res. J.* **81** (2011), 1183.
5. L. Fras Zemljic, Z. Peršin, P. Stenius, *Biomacromolecules* **10** (2009) 1181.
6. L. Fras Zemljic, Z. Peršin, O. Šauperl, A. Rudolf, M. Kostic, *M. Tex. Res. J.* **0** (2017) 1.
7. S.H. Zeronian, M.K. Inglesby, *Cellulose* **2** (1995) 265.
8. S. Zhang, P. Wang, R. Wu, H. Peng, R. Wu, *CIESC Journal* **67** (2016) 2401.
9. J. Milanović, M. Kostić, P. Škundrić, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **18** (2012) 473.
10. T. Nikolic, M. Kostic, J. Praskalo, B. Pejic, Z. Petronijevic, P. Skundric, *Carbohydr. Polym.* **82** (2010) 976.
11. N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, *Carbohydr. Polym.* **90** (2012) 735.
12. A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale* **3** (2011) 71.
13. D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, D. Gray, A. Dorris, T. Lindstrom, M. Aknerfors, *Chem. Int. Ed.* **50** (2012) 5438.
14. H.P.S.A Khalil, A.H. Bhat, A.F.I. Yusra, *Carbohydr. Polym.* **87** (2012) 963.
15. M. Korica, L. Fras Zemljic, M. Bračić, R. Kargl, S. Spirk, D. Reishofer, K. Mihajlovski, M. Kostić, *Holzforchung* **73** (2019) 93.
16. T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules* **5** (2004) 1983.
17. V. Kumar, T. Yang, *Carbohydr. Polym.* **48** (2002) 403.
18. D. Marković, M. Korica, M. Kostić, Ž. Radovanović, Z. Šaponjić, M. Mitrić, M. Radetić, *Cellulose* **25** (2018) 829.
19. E.J. Parks, R.L. Hebert, *Tappi J.* **55** (1972) 1510.
20. T. Luxbacher, *The Zeta potential for solid surface analysis*, Anton Paar GmbH: Graz, Austria, 2014, p. 42.
21. A. Khan, M.B.H. Othman, K.A. Razak, H.M. Akil, *J. Polym. Res.* **20** (2013) 273.
22. G. Dhiman, J.N. Chakraborty, *Fash. Text.* **2** (2015) 13.
23. M.A. Rahman Bhuiyan, M.A. Hossain, M. Zakaria, M.N. Islam, M. Zulhash Uddin, *J. Polym. Environ.* **25** (2017) 334.
24. M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig, M. Arami, *J. Ind. Eng. Chem.* **28** (2015) 78.
25. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew Chem Int Ed Engl.* **44** (2005) 3358.
26. C.R. Goy, D. Britto, B.G.O. Assis, *Polímeros* **19** (2009) 241.
27. T. Ristić, S. Hribernik, L. Fras-Zemljic. *Cellulose* **22** (2015) 3811.

Effect of the alkali treatment on the structure, moisture sorption and volume electrical resistivity of woven jute fabrics

Aleksandra Ivanovska, Koviļjka Asanović, Nenad Tadić*, Dragana Cerović*,**,
Mirjana Kostić

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4,
Belgrade 11000, Serbia*

**Faculty of Physics, University of Belgrade, Studentski trg 12, Belgrade 11000, Serbia*

Woven jute fabric was treated with NaOH solution of different concentrations for 5 min to obtain jute fabrics with gradually decreased content of hemicelluloses and increased moisture sorption. With increasing the concentration of NaOH the crystallinity index decreased; in the case of NaOH concentration $\geq 10\%$ the conversion from cellulose I_β to cellulose II occurred. The obtained decrease of the volume electrical resistivity after the alkali treatments can be attributed to the changes in hemicelluloses content, crystallinity index and moisture sorption. Increased conversion from cellulose I_β to cellulose II leads to an increase in the volume electrical resistivity of the mercerized jute fabrics.

Introduction

Jute is the second most common natural fiber (next to cotton), cultivated in the world and extensively grown in Bangladesh¹. This multi-cellular fiber is a major bast fiber and has many desirable properties such as high breaking and tear strength, high absorbency and hygroscopicity, good electrical properties, low carbon footprint, etc. In addition, the jute fibers are available in large quantities, they are inexpensive, biodegradable, recyclable and renewable^{2,3}. Thanks to their good physico-mechanical properties, jute fibers have been employed for centuries in a production of packaging materials such as sacks and hessian cloth, as well as for carpet and twines, ropes, cords, etc⁴.

As a lignocellulosic fiber, jute has a very heterogeneous chemical composition which includes α-cellulose, hemicelluloses and lignin, and some other minor components. The α-cellulose is rich in hydroxyl groups, which partially affects the moisture sorption of the jute fibers. The highly crystalline cellulose fibrils are embedded in a matrix composed of hemicelluloses and lignin⁵. The hemicelluloses consist of polysaccharides built up from hexoses, pentoses and uronic acid residues. The lignin is a long-chain amorphous cross-linked substance of high molecular weight⁶. A large part of the general understanding of the jute fiber properties is based on the ratio of their main components which varies depending on their growing conditions and geographical location for cultivation⁷.

The ratio of the above mentioned jute components can be changed by different chemical treatments. Among them, the alkali treatments or mercerization have been widely used as the most direct and efficient treatments⁸. Namely, when the jute fibers are treated with sodium hydroxide profound changes, such as lateral swelling together with considerable shrinkage in length, occur in their structure². At the same time, the hemicelluloses content decreases. In this paper, the effect of the alkali treatment severity on the hemicelluloses removal, moisture sorption, crystallinity index as well as dc volume electrical resistivity of the woven jute fabric was investigated. These properties are very important since they influence jute fabric processing and end-use. Widespread use of the textile materials in

the field of electromagnetic protection, electronics as well as for production of protective clothes cause a need for examination of their volume electrical resistivity. It is well known that a decrease in volume electrical resistivity helps reduce the problem of static electricity during the processing of textile materials⁹.

Experimental

Materials

Commercially produced raw woven jute fabric with the following chemical composition: 1.88 % water-soluble components, 1.92 % fats and waxes, 0.84 % pectin, 13.48 % lignin, 21.76 % hemicelluloses and 60.09 % α -cellulose, was used as experimental material. All used chemical agents are *p.a.* grade.

Methods

Alkali treatments of woven jute fabrics

Raw woven jute fabric was treated with 5, 10 and 17.5 % NaOH solution for 5 min. The alkali treatments were done in slack conditions at room temperature. They were followed by neutralization with 1 % acetic acid, rinsing with 0.5 % NaHCO₃, washing and drying at room temperature. Three alkali treated woven jute samples (A5, A10, A17.5) as well as a raw sample (R), were investigated, Table 1.

Determination of the chemical composition of woven jute fabrics

The chemical composition of woven jute fabrics was determined according to the procedure reported in the literature¹⁰ by successive removal of the non-cellulosic components; after that, α -cellulose remains as a solid residue.

Determination of moisture sorption of woven jute fabrics

The moisture sorption (MS) was determined by the thermo-gravimetric method using an infrared moisture analyzer (Sartorius MA 35). Prior to moisture sorption measurement, woven jute fabrics were exposed to 65 % relative air humidity for 24 h. The average of three measurements for each sample was considered.

X-ray diffraction analysis

The X-ray measurements were performed on a Rigaku Ultima IV diffractometer in a Bragg-Brentano configuration using CuK α radiation. The diffraction data were acquired over the 2θ scattering angle (from 10° to 40°) with a step of 0.05° and an acquisition time of 2°/min. The obtained X-ray diffraction patterns were resolved into proportions of cellulose I β , cellulose II lattice¹¹ and amorphous region using Gaussian and Lorentzian distribution function. Fitting of the X-ray diffraction patterns to estimate the integrated peak area was done using commercial software (Peakfit v4.12). The crystallinity index (Crl) is calculated from the ratio of the area of all crystalline peaks to the total area.

Determination of dc volume electrical resistivity of woven jute fabrics

The dc volume electrical resistance of woven jute fabrics was determined with the device developed at the Department of Textile Engineering of the Faculty of Technology and Metallurgy at the University of Belgrade. The measurement of dc volume electrical

resistance was performed using the voltage method that has been presented in the paper¹². The dc volume electrical resistance of the investigated fabrics was determined in the warp as well as in weft direction. For each sample, two measurements were conducted, whereby during each measurement two samples were connected to electrodes in order to increase the sensitivity of the method. The resistance of woven jute fabrics was measured under different relative air humidity (in further text humidity). The measurement was performed by increasing the humidity in the chamber (from 35 % to 55 %), *i.e.* during moisture sorption, at room temperature (23±2°C). On the basis of the determined dc volume electrical resistance of the woven fabrics (R_x), the dc volume electrical resistivity ρ (GΩ·cm) is calculated according to the Eq. 1¹³:

$$\rho = \frac{R_x S_F}{l} \tag{1}$$

where: R_x is measured volume electrical resistance (GΩ), S_F is surface of the sample cross-section (cm²) and l is sample length, *i.e.* length between electrodes (1 cm). Samples' cross-section S_F is calculated by multiplying the thickness of the sample and their width.

Results and discussion

The influence of the alkali treatment on the chemical composition of woven jute fabrics

The effect of the alkali treatment severity (*i.e.* treatments with NaOH solution of different concentrations) on the chemical composition of jute woven fabric was given in Table 1. From the obtained results it is evident that with increasing the alkali treatment severity, the hemicelluloses content significantly decreased. Namely, after the alkali treatment with 5 and 10 % NaOH, the hemicelluloses content decreased for 25.2 and 26.8 % respectively, compared to the raw jute fabric. The most severe alkali treatment results in a removal of only 36.6 % hemicelluloses which is attributed to the existence of strong hydrogen bonds between hemicelluloses and cellulose fibrils⁷. Moreover, the lignin content decreased for maximum of 7 % (sample A5) since it contains aromatic chemical groups and strong C-C bonds which are resistant to degradation or fragmentation¹⁴. It is good to mention that the alkali treated woven jute fabrics have higher α-cellulose content (70.44-73.31 %) compared to the raw fabric (60.09 %) due to the removal of hemicelluloses and other minor non-cellulosic components.

Table 1 Chemical composition of jute woven fabrics

Fabric codes	Treatment conditions	Content, %			
		Hemicelluloses	Lignin	α - cellulose	
R	Raw – untreated	21.76	13.48	60.09	
A5	5	5 % NaOH	16.28	12.54	71.19
A10	mi	10 % NaOH	15.93	13.63	70.44
A17.5	n	17.5 % NaOH	13.79	12.91	73.31

X-ray diffraction analysis of the woven jute fabrics

After the alkali treatments, some rearrangement of the cellulosic chains occurs; which further contributed to the changes of the crystalline and amorphous regions ratio. Hemicelluloses and lignin are amorphous components, while the cellulosic chains are

arranged in crystalline and amorphous regions¹⁵. According to that, the calculated crystallinity index of the raw woven jute fabric is 0.728, Fig. 1. After the alkali treatments as the result of hemicelluloses removal, the crystallinity index decreased. For example, in the case of the mild alkali treatment (sample A5), in parallel with the hemicelluloses removal (about 25.2 % of the hemicelluloses were removed), the crystallinity index decreased for about 5.6 % (CrI = 0.687). Compared to the sample A5, sample A10 has very similar hemicelluloses content (Table 1), while small conversion from cellulose I_β to cellulose II (about 8.9 %) occurred as the consequence of the mercerization (alkali treatment with 10 % NaOH). With further increase in the alkali treatment severity (17.5 % NaOH, sample A17.5), the mercerization is more pronounced and was manifested through decreasing of the crystallinity index (CrI = 0.591) and increasing conversion from cellulose I_β to cellulose II (about 37.1 %), Fig. 1.

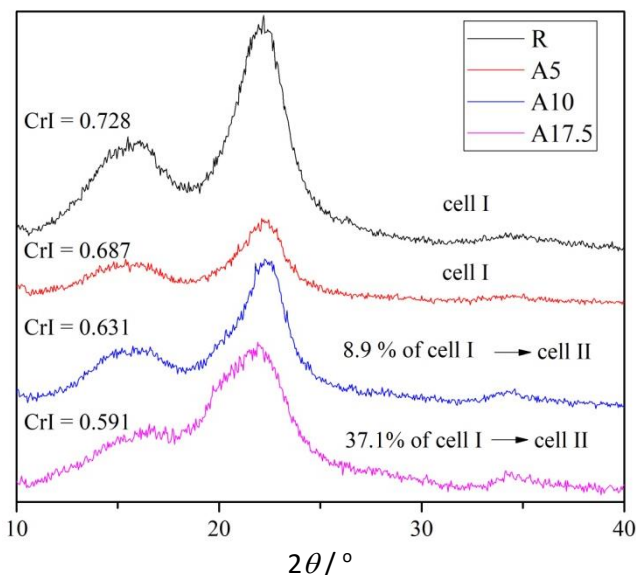


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of woven jute fabrics

Moisture sorption of the woven jute fabrics

As it was expected, the hemicelluloses removal, as well as the rearrangement of the cellulosic chains, contributed to the increased accessibility of the cell wall components to water vapor. Fig. 2 presents the relation between the hemicelluloses content, moisture sorption and crystallinity index of woven jute fabrics. According to the results, the raw jute fabric which has the highest hemicelluloses content and crystallinity index has the lowest moisture sorption value (7.41 %). In addition, the jute fabric with the lowest hemicelluloses content and crystallinity index can absorb the highest amount of moisture (9.01 %). This can be explained by the higher exposure of the cellulose and its hydroxyl groups at the jute amorphous regions and crystallite’s surface as well as increased effective surface area after the alkali treatment¹⁶. Furthermore, the changes in the moisture sorption are also the consequence of the rearrangement of the cellulose chains

and conversion from cellulose I_β (parallel arrangement) to cellulose II (anti-parallel arrangement), which should enable better moisture sorption.

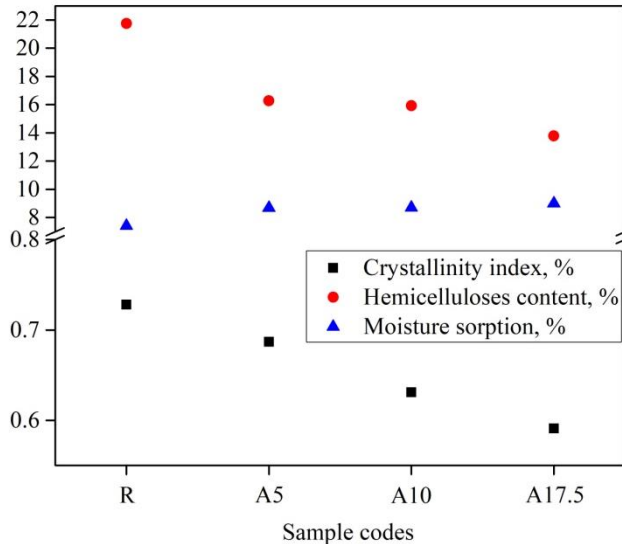


Fig. 2. Relation between the content of hemicelluloses, moisture sorption and crystallinity index of woven jute fabrics

The dc volume electrical resistivity of woven jute fabrics

Fig. 3 shows the values of dc volume electrical resistivity (in further text resistivity) at different humidities (35, 40, 45, 50 and 55 %) for raw and alkali treated woven jute fabrics, determined at the same sorption dynamics of moisture. The humidity can influence partly ionization of water molecules, which were around the fabrics, and neutralization of electric charges on fibers surface by these molecules¹². A trend of decreasing values of the dc volume resistivity along the warp and weft direction with increasing the humidity in the chamber was noted. The highest difference between the values of the volume electrical resistivity measured at 35 and 55 % humidity was noticed for raw jute fabric, even 9.5 and 23.4 times (warp and weft direction, respectively). The mentioned differences are lower for the alkali treated jute fabrics; they have about 2.5-10.6 times lower volume electrical resistivity at 55 % than at 35 % humidity. With increasing the humidity in the chamber, these differences significantly decreased, which can be clearly seen in Fig. 3b.

As it can be seen, the resistivity is very sensitive to humidity, but the influence of the chemical composition, moisture sorption and crystallinity index as well as conversion from cellulose I_β to cellulose II on the resistivity should not be neglected. At milder alkali treatment conditions (sample A5), when the hemicelluloses content decreased for 25.2 % (Table 1) compared to raw fabric, the resistivity (at 35 % humidity) decreased for 8.4 and 15.9 times (warp and weft direction, respectively), Fig 3. In addition, according to Morton and Hearle¹⁷ the most important factors that influence the resistivity are moisture sorption and fiber amorphous regions. The presence of moisture facilitates the flow of current through the jute fiber amorphous regions resulting in decreased resistivity. From our results, it is obvious that jute fabric with lower crystallinity index (greater amorphous

fraction), *i.e.* samples after alkali treatments, have lower resistivity. After the mercerization (samples A10 and A17.5), the resistivity increased, compared to the sample A5. The reason for such behavior can be related to the existence of antiparallel cellulose II in the jute crystalline regions. Namely, about 4.2 times higher conversion from cellulose I_β to cellulose II (in sample A17.5 compared to the sample A10) contributed to increased resistivity (at 35 % humidity) for 30.2 and 24.1 % (warp and weft direction, respectively).

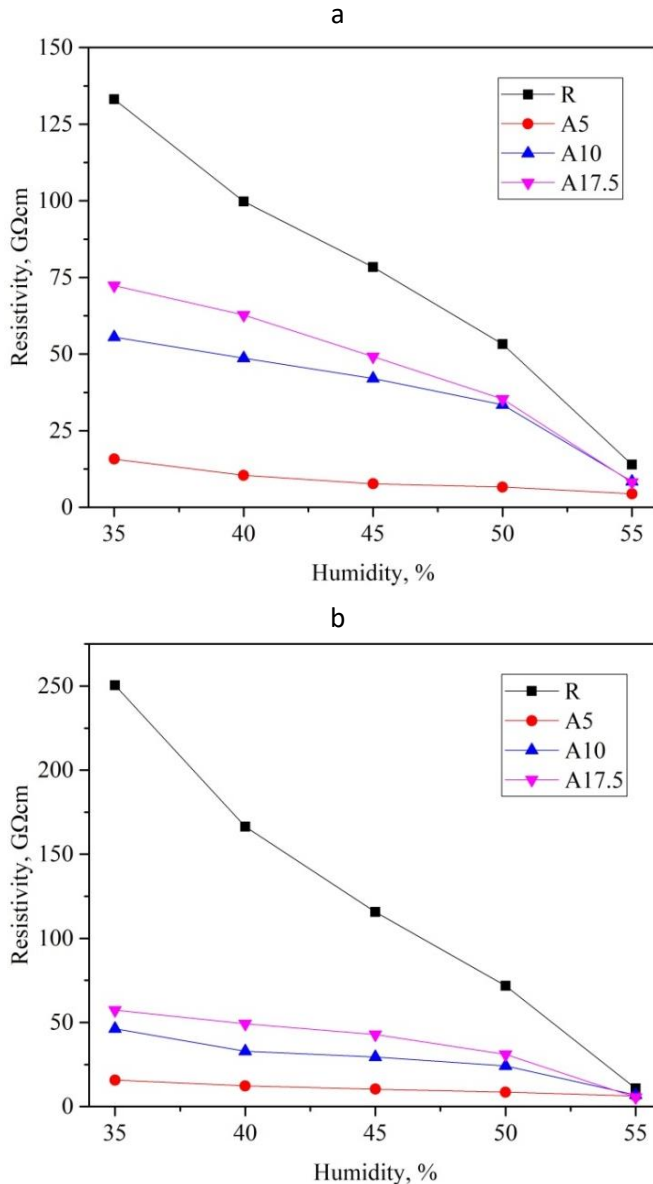


Fig. 3. The resistivity of woven jute fabrics: a) warp direction and b) weft direction

Conclusion

The alkali treatment of woven jute fabric for 5 min with NaOH solution of different concentrations resulted in jute fabrics with different hemicelluloses content as well as changed some properties such as moisture sorption, crystallinity index and volume electrical resistivity. The jute fabrics with lower hemicelluloses content were characterized by higher moisture sorption. The X-ray diffraction analysis showed that there was a gradual decrease in the crystallinity index when the hemicelluloses content decreased. In the case of NaOH concentration $\geq 10\%$, the conversion from cellulose I $_{\beta}$ to cellulose II occurred. The values of volume electrical resistivity are very sensitive to above mentioned jute fabric properties. In general, when the relative air humidity was increased from 35 % to 55 %, the volume electrical resistivity of raw as well as alkali treated jute fabrics decreased since the humidity can influence partly ionization of water molecules, which were around the fabrics, and neutralization of electric charges on fibers surface by these molecules. All alkali treated jute fabrics have reduced volume electrical resistivity compared to the raw jute fabric. The obtained jute fabrics with lower volume electrical resistivity can be successfully used for protective clothes or textile of a specific behavior in environments sensitive to electrical discharges as well as for some ordinary product such as home textiles (carpet), filters, etc.

Funding: This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Government of the Republic of Serbia (Projects OI 172029 and 171029).

Uticaj alkalnog tretmana na strukturu, sorpciju vlage i zapreminsku električnu otpornost tkanina od jute

Tkanina od jute je tretirana rastvorom NaOH različitih koncentracija u toku 5 min, što je dovelo do smanjenja sadržaja hemiceluloza i povećanje sorpcije vlage. Analiza rezultata dobijenih difrakcijom rendgenskih zraka pokazala je da tkanine sa manjim sadržajem hemiceluloza imaju manji indeks kristaliničnosti i da nakon mercerizovanja, dolazi do konverzije celuloze I $_{\beta}$ u celulozu II. Manje vrednosti zapreminske električne otpornosti nakon alkalnih tretmana mogu se povezati sa smanjenjem sadržaja hemiceluloza i indeksa kristaliničnosti i povećanjem sorpcije vlage. Povećan stepen konverzije celuloze I $_{\beta}$ u celulozu II dovodi do povećanja zapreminske električne otpornosti mercerizovanih tkanina.

References

1. D. S. Bavan, G. C. M. Kumar G. C. M, J. Reinf. Plast. Comp. **29** (2010) 3600.
2. K. B. Krishnan, I. Doraiswamy, K. P. Chellamani, Bast and other plant fibers, Woodhead Publishing Limited, 2005, p. 24.
3. Md. S Rahman, Industrial Applications of Natural Fibers, A. John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 2010, p 135.
4. R. Kozłowski, P. Baraniecki, J. Barriga-Bedoya, Biodegradable and sustainable fibres, Woodhead Publishing Limited, Blackburn, 2005, p. 36.
5. A. Baltazar-y-Jimenez, A. Bismarck, Cellulose **14** (2007) 115.
6. M. Kostić, B. Pejić, P. Škundrić, Bioresour. Technol. **99** (2008) 94.
7. B. D. Lazic, S. D. Janjic, T. Rijavec, M. M. Kostic, J. Serb. Chem. Soc. **82** (2017) 83-97.
8. D. Ray, B. K. Sarkar, J. Appl. Polym. Sci. **80** (2001) 1013.

9. K. A. Asanovic, T. A. Mihajlidi, S. V. Milosavljevic, D. D. Cerovic, J. R. Dojcilovic, J. Electrostat. **65** (2007) 162.
10. W. Garner, Textile Laboratory Manual, Heywood Books, London, 1967, pp. 52–113.
11. A. D. French, Cellulose **21** (2014) 885.
12. M. M. Kostic, B. M. Pejic, K. A. Asanovic, V. M. Aleksic, P. D. Skundric, Ind. Crops. Prod. **32** (2010) 169.
13. A. D. Kramar, K. A. Asanović, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, M. M. Kostić, Fiber. Polym. **19** (2018) 571-579.
14. B. M. Pejic, M. M. Kostic, P. D. Skundric, J. Z. Praskalo, Bioresour. Technol. **99** (2008) 7152.
15. K. S. Kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, S. Strnad, Colloid. Surface. A. **195** (2001) 275.
16. B. W. Jo, S. Chakraborty, Sci. Rep. UK. **5** (2015) 1.
17. W. E. Morton, J.W.S Hearle. Physical Properties of Textile Fibers, Wood head Publishing Limited in association with The Textile Institute, Cambridge, England, 2008, p. 635.

Uticaj oksidacije na strukturu i površinsko naelektrisanje pamučne pređe

Marina Knežević, Ana Kramar, Matea Korica, Tanja Nikolić*, Andrijana Žekić**,
Mirjana Kostić

*Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4,
11000 Beograd, Srbija*

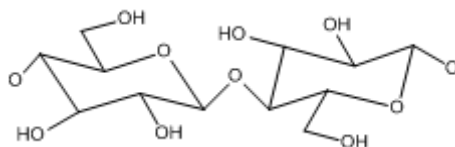
**Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Vilema Pusmana 17,
16000 Leskovac, Srbija*

***Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12, 11000 Beograd, Srbija*

Uvod

Pamuk je najznačajnije i najzastupljenije prirodno vlakano u svetu. Izuzetna svojstva pamuka poput biokompatibilnosti, dobrih sorpcionih svojstava i relativno lake prerade, čine ovo vlakno prisutnim u mnogim oblastima upotrebe, preko odeće, zaštitnog tekstila (mantili, hirurška odeća), kao i kućnog tekstila. Uprkos dobrim upotrebnim svojstvima, pamuk je često potrebno doraditi i funkcionalizovati u cilju poboljšanja postojećih ili dodavanja novih vrednosti pamučnom proizvodu. Kako je u osnovi gradnje pamuka celuloza, hemijski postupci kojima podleže celuloza se primenjuju na pamuku.^{1,2}

Oksidacija predstavlja jedan od najznačajnijih postupaka za funkcionalizaciju celuloze i celuloznih vlakana. Celuloza je pogodan supstrat za modifikovanje zbog prisustva tri hidroksilne (OH) grupe na glukopiranoznom prstenu (slika 1), jedne primarne i dve sekundarne, koje su podložne oksidaciji i konverziji u aldehidne, keto i karboksilne grupe. Na ovaj način, postupak oksidacije omogućava dobijanje različitih oksiceluloza.^{2,3}



Slika 1. Struktura celuloze

U zavisnosti od korišćenog oksidacionog sredstva, moguće je oksidisati jednu, dve ili sve tri hidroksilne grupe. Neka oksidaciona sredstva oksidišu samo primarnu OH grupu u celulozi ili samo sekundarne OH grupe i takva sredstva se nazivaju selektivna oksidaciona sredstva (perjodatna jedinjenja, TEMPO).⁴⁻⁶ Neselektivna oksidaciona sredstva, poput kalijum-permanganata (KMnO₄), mogu da oksidišu OH grupe na različitim C-atomima i do različitog stepena, u zavisnosti od uslova pod kojima se vrši oksidacija.^{1,2,7} Oksidaciona sredstva, pored uticaja na funkcionalne grupe, imaju uticaj i na glikozidne veze u celulozi. U zavisnosti od jačine primenjenog sredstva, može doći do kidanja celuloznih lanaca na više mesta što dovodi do smanjenje molekulske mase ali i kristalnosti uzorka, odnosno povećanja amornih područja u vlaknu. Svi ovi efekti oksidacije se ispoljavaju i kroz promenu u sorpcionim svojstvima vlakana, jer sorpciona svojstva vlakana direktno zavise od količine i dostupnosti amornih područja u vlaknu¹⁻⁴.

Oksiceluloza se karakteriše poboljšanim sorpcionim svojstvima i može se koristiti za dalje hemijsko modifikovanje (npr. vezivanje biološki aktivnih supstanci za vlakno⁶). Poznavanjem sadržaja funkcionalnih grupa i sorpcionih svojstava, kao i površinskog naelektrisanja oksidisane celuloze, moguće je predvideti tok i optimalan način za dalje modifikovanje i upo-

trebu oksiceluloze. Stoga je u ovom radu proučavan uticaj uslova oksidacije kalijum-permanganatom na strukturu, sorpciona svojstva i površinsko naelektrisanje pamučne pređe.

Ekperimentalni materijal i metode

Kao ekperimentalni materijal korišćena je sirova pređa, sastava 100 % pamuk, nominalne finoće 20 tex. Sve hemikalije korišćene u radu su p.a. čistoće.

Postupak oksidacije

Rastvori kalijum-permanganata koncentracije 0,01, 0,1, 0,2, i 0,4 mol·dm⁻³ korišćeni su za oksidaciju. pH vrednost rastvora je podešena pomoću sirćetne kiseline na pH 5. Oksidacija je vršena pri odnosu kupatila 1:50, na sobnoj temperaturi, tokom 60 minuta, uz stalno mešanje. Nakon oksidacije, uzorci su ispirani 2 % rastvorom natrijum-metabisulfita radi uklanjanja zaostalog MnO₂ sa vlakana koji se javlja kao sporedni proizvod oksidacije⁷ a zatim destilovanom vodom do neutralizacije i ostavljeni da se suše na vazduhu. Karakterizacija je urađena na polaznom i oksidisanim uzorcima.

Određivanje sadržaja karboksilnih grupa- Ca-acetatna metoda

Uzorci mase 0,5 g tretirani su sa 100 cm³ 0,01 mol·dm⁻³ HCl u trajanju od 1 h nakon čega su isprani destilovanom vodom. Zatim su uzorci tretirani sa 30 cm³ 0,25 mol·dm⁻³ Ca-acetata i 50 cm³ destilovane vode tokom 120 min uz mešanje. Sadržaj karboksilnih grupa se određuje titracijom 30 cm³ rastvora, natrijum-hidroksidom koncentracije 0,01 mol·dm⁻³, uz fenolftalein kao indikator, prema formuli:

$$c_{\text{COOH}} / \text{mmol g}^{-1} = \frac{80 / 30 \cdot 0,01 \cdot V}{m(1 - w / 100)}$$

gde je: $V(\text{NaOH})$ - zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, cm³ ;
 m - masa vlakna koje se tretira, g;
 w - sadržaj vlage u uzorku.

Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u uzorcima određen je termogravimetrijski pomoću uređaja za određivanje vlage marke *Sartorius* - Infrared Moisture Analyzer MA35. Uređaj se sastoji iz vage na koju se postavi uzorak i automatskog infracrvenog grejača; a postoji mogućnost nekoliko režima rada pod zadatim parametrima (temperatura, vreme, promena mase). Za ispitivanje odabran je režim rada koji podrazumeva sušenje uzoraka na 105 °C do konstantne mase. Izračunavanje sadržaja vlage se vrši prema formuli:

$$w / \% = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100$$

gde je : m_p – početna masa uzorka pre sušenja, g
 m_k – konstantna masa dobijena sušenjem, g.

Prikazane vrednosti sadržaja vlage predstavljaju srednju vrednost tri merenja po uzorku.

Ispitivanje morfologije uzoraka

Za ispitivanje morfologije uzoraka pre i nakon oksidacije korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM) marke JEOL 840A. Uzorci su pre snimanja podvrgnuti naparavanju zlatom na uređaju za naparavanje JFC 1100.

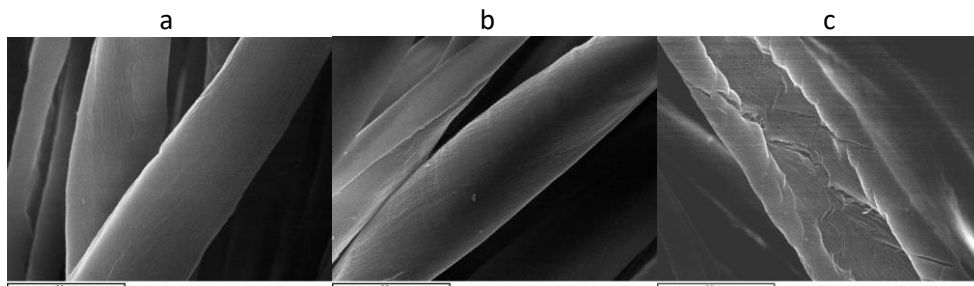
Merenje elektrokinetičkog potencijala (ζ) uzoraka

Elektrokinetički potencijal oksidisane pređe određen je na uređaju marke SURPass (Anton Paar GmbH, Austrija). Uzorak pređe mase 0,1 g je postavljen u cilindričnu ćeliju formirajući porozni čep. Ujednačena gustina pakovanja uzorka postignuta je praćenjem veličine i mase uzorka i kontrolisanjem kompresije uzorka u ćeliji. Pre merenja uzorci su stajali potpoljeni tokom 1 h u destilovanoj vodi. Kao elektrolit korišćen je $0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl, početna vrednost pH 10 je podešena pomoću NaOH, a tokom automatskih titracija promena pH vrednosti preko celog opsega merenja (pH 10-3) postignuta je dodavanjem $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.

Rezultati i diskusija

Morfologija oksidisane pamučne pređe

Na slici 2 prikazane su mikrofotografije pamučnih vlakana pre (a) i nakon oksidacije (b,c) kalijum-permanganatom. Kao što se vidi sa slika, vlakna pamuka imaju tipičnu uvijenu strukturu a površina vlakana je glatka pre oksidacije. Oksidacijom pomoću $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 (slika 2b) ne postiže se značajnija promena u izgledu površine pamučnih vlakana, verovatno jer je koncentracija oksidacionog sredstva vrlo mala. Sa druge strane, povećanjem koncentracije rastvora KMnO_4 do $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, postiže se izmena površine vlakana (slika 2c).



Slika 2. Mikroskopski izgled pamučnih vlakana pre (a) i posle oksidacije $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (b) i $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (c) kalijum-permanganatom

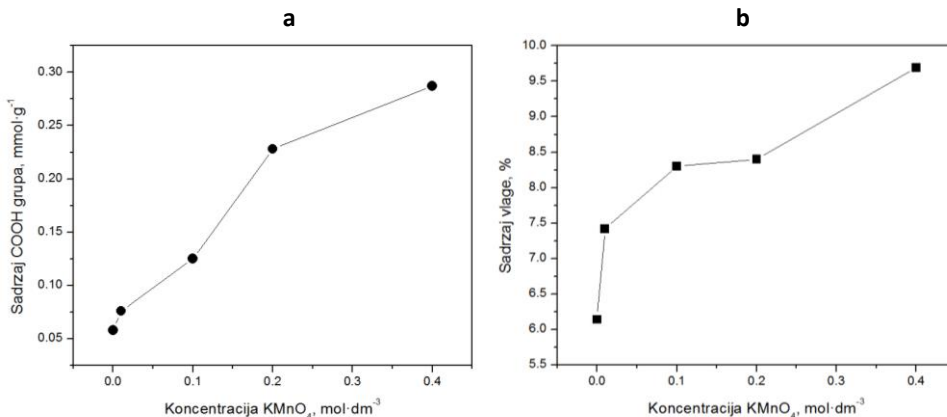
U celom uzorku primetna je hrapavija površina vlakana u poređenju sa neoksidisanim uzorkom i primećuju se pore i pukotine nastale na vlaknima tokom oksidacije. Ovo je i očekivano, imajući u vidu da oksidaciona sredstva utiču na kristalna i amorfna područja u celulozi²⁻⁴, kao i da se mogu ukloniti necelulozne komponente prisutne na površini celuloznog vlakna.⁴

Sadržaj vlage i karboksilnih (COOH) grupa

Najznačajniji efekat oksidacije je uvođenje funkcionalnih grupa u vlakno, tačnije karboksilnih (COOH) grupa. Karboksilne grupe su polarnije u poređenju sa hidroksilnim i aldehidnim grupama te značajno utiču na sorpcione karakteristike celuloznih vlakana. Na slici 3a prikazan je dijagram zavisnosti količine COOH grupa u vlaknima od koncentracije oksidacionog sredstva kao promenljivog parametra korišćenog u radu, dok je na slici 3b prikazana zavisnost sadržaja vlage od koncentracije KMnO_4 .

Sa dijagrama na slici 3 se jasno vidi da povećanje koncentracije KMnO_4 dovodi do povećanja i sadržaja COOH grupa i sadržaja vlage. Najveći porast količine COOH grupa i sadržaja vlage je ostvaren primenom najveće koncentracije KMnO_4 i oksidacijom sa $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ uvedeno je

skoro 6 puta više karboksilnih grupa u vlakna u poređenju sa neoksidisanim uzorkom. Zabeležen je i skoro 60 % veći sadržaj vlage u oksidisanom uzorku u poređenju sa neoksidisanim, što je u velikoj meri posledica povećane količine polarnih karboksilnih grupa sposobnih da vežu vlagu. Pored povećane količine COOH grupa, mora se imati u vidu i promena morfologije površine i nastanak novih pora i pukotina prikazane na slici 2, što podjednako doprinosi povećanju sorpcione moći i sadržaju vlage u uzorcima, jer kroz novonastale pukotine i pore u vlaknima voda i vlaga lakše prodiru u unutrašnjost vlakana.



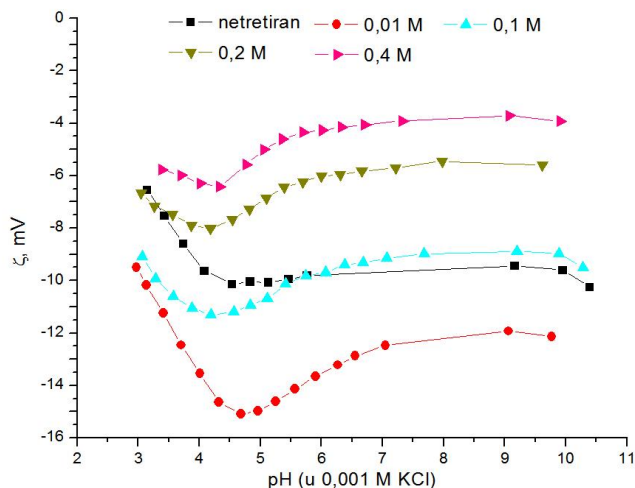
Slika 3. Zavisnost sadržaja karboksilnih grupa (a) i sadržaja vlage (b) u pamučnim uzorcima od koncentracije oksidacionog sredstva

Elektrokinetički potencijal oksidisanog pamuka

Elektrokinetički potencijal tekstilnih materijala je vrlo važan sa aspekta buduće upotrebe i primene, jer priroda površinskog naelektrisanja određuje ponašanje materijala tokom dalje obrade. Površinsko naelektrisanje materijala koje se javlja pri kontaktu sa tečnošću, utiče na njegovu sposobnost čišćenja, bojenja kao i interakcije sa različitim jedinjenjima. Imajući u vidu da se oksidacijom uvode polarne grupe kao i da se menja morfologija uzorka, važno je ispitati i uticaj oksidacije na elektrokinetički potencijal površine i prirodu naelektrisanja pamuka. U ovom radu ispitivan je uticaj oksidacije na elektrokinetički potencijal (ζ) pamuka u vodenom rastvoru elektrolita pri opsegu pH vrednosti 3-10.

Iz rezultata dobijenih merenjem ζ potencijala mogu se tumačiti dva fenomena, bubrenje uzorka i površinsko naelektrisanje. Površinsko naelektrisanje zavisi od prirode funkcionalnih grupa na površini pri čemu su negativne vrednosti ζ potencijala posledica prisustva funkcionalnih grupa koje se negativno naelektrišu u kontaktu sa fluidom, i obrnuto, a bubrenje uzoraka pak utiče na vrednosti ζ potencijala u alkalnoj i neutralnoj pH, tzv. plato dijagrama zavisnosti potencijala od pH.^{8,9}

Sa dijagrama na slici 4 se vidi da netretirani pamuk ima negativnu vrednost elektrokinetičkog potencijala u baznoj i neutralnoj sredini, a da idući ka nižim pH, ζ potencijal raste i približava se pozitivnim vrednostima. Ovo je posledica deprotonovanja hidrosilnih grupa prisutnih u pamuku u baznoj i neutralnoj sredini, koje u rastvoru postaju negativno naelektrisane i ukupna površina vlakna postaje negativno naelektrisana.



Slika 4. Zavisnost elektrokinetičkog potencijala (ζ) oksidisanog pamuka merenog pri različitim vrednostima pH, od koncentracije oksidacionog sredstva

Oksidacija najnižom koncentracijom KMnO_4 ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) dovodi do daljeg smanjenja potencijala što je posledica uvođenja polarnijih COOH grupa. Sa druge strane, povećanje koncentracije oksidacionog sredstva dovodi do povećanja vrednosti potencijala i plato dijagrama kod oksidisanih uzoraka se pomera ka pozitivnim vrednostima (slika 4). Ovo je posledica uklanjanja neceluloznih komponenti sa površine vlakana tokom oksidacije i povećanje sposobnosti bubrenja čime se povećava vrednost elektrokinetičkog potencijala.¹⁰⁻¹² Posebno je interesantno istaći da se korišćenjem najmanje koncentracije oksidacionog sredstva povećava negativnost elektrokinetičkog potencijala, a razlog tome najverovatnije leži u činjenici da u ovom slučaju preovlađuje efekat uvođenja COOH grupa u vlakno bez značajnije izmene površine vlakna, kako je i prikazano na slikama sa mikroskopa (slika 2b). Međutim, kod uzoraka oksidisanih većim koncentracijama KMnO_4 , uprkos mnogo većoj količini COOH grupa koje bi trebale da dodatno snize ζ potencijal, značajan uticaj imaju i promene snimljene na površini pamučnog vlakna nastale tokom oksidacije, odnosno formiranje novih pora i pukotina kao što se vidi na slici 2c. Nastanak novih pora doprinelo je otvaranju unutrašnje strukture vlakna i boljem prodiranju tečnosti unutar samog vlakna, te vlakna više bubre, a vrednost ζ potencijala se pomera ka pozitivnim vrednostima.

Zaključak

Oksidacija neselektivnim oksidacionim sredstvom, kalijum-permanganatom, može se koristiti za uvođenje značajne količine karboksilnih grupa u pamučno vlakno (do $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Ovo doprinosi poboljšanju sorpcionih svojstava, odnosno povećanju sadržaja vlage (do 60 % povećanja). Koncentracija oksidacionog sredstva utiče na količinu grupa kao i na procenat povećanja sadržaja vlage, te je nađeno da oksidacija rastvorom veće koncentracije KMnO_4 , pri konstantnoj temperaturi, konstantnom pH kupatila i vremenu tretiranja od 60 min, povećava sorpciju vlage i količinu karboksilnih grupa u pamuku. Promene nastale tokom oksidacije utiču na površinsko naelektrisanje

vlakana i elektrokinetički potencijal pamuka, koji se smanjuje oksidacijom što predstavlja posledicu otvaranja strukture vlakna i formiranja novih pora i pukotina na površini tokom oksidacije. Bubrenje uzoraka je poboljšano što je još jedan pokazatelj povećane sorpcije nakon oksidacije. Ovako dobijeni pamučni materijal imao bi široku primenu kao proizvod povećane moći sorpcije ili za dalje modifikovanje i vezivanje aktivnih jedinjenja na površinu u cilju dobijanja pamuka specijalnih svojstava.

Zahvalnica: Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja R. Srbije na finansiranju rada kroz projekat OI 172029.

Influence of oxidation on the structure and surface charge of cotton yarn

In this work, an influence of oxidation with potassium permanganate (KMnO₄) of different concentration, on the structure, sorption properties and surface charge of cotton yarn was investigated. Cotton oxidation was performed at const pH for 1 hour. After the oxidation, samples were washed, dried and characterized from the aspect of change in morphology, sorption properties, COOH group content and surface charge. The results have shown that oxidation with the most concentrated solution of KMnO₄ led to significant increase of COOH group content in the sample (around 6 times), which thus led to increment of moisture sorption as well as reduction of zeta potential in basic range. These results confirmed that KMnO₄ could be successfully used for cotton oxidation with aim to improve sorption properties.

Literatura:

1. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Fundamentals and Analytical Methods - Volume I*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
2. R. Jovanović, Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna, Građevinska knjiga, Beograd, 1988.
3. M. Kostic, P. Škundric, J. Praskalo, B. Pejic, A. Medovic, *Hem. Ind.* **61** (2007), 233.
4. L. Fras, L. S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Colloids Surf. A.* **260** (2005), 101.
5. J. Milanović, M. Kostić, P. Škundrić, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **18** (2012), 473.
6. T. Nikolić, M. Kostić, J. Praskalo, Ž. Petronijević, P. Škundrić, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **17** (2011), 367.
7. M. Kostić, J. Milanović, M. Baljak, K. Mihajlovski, A. Kramar, *Fiber. Polym.* **15** (2014) 57.
8. T. Luxbacher, *The Zeta guide Principles of the streaming potential technique*, Anton Paar, Graz, Austria, 2014.
9. C. Bellmann, A. Caspari, V. Albrecht, T.T. Loan Doan, E. Mader, T. Luxbacher, R. Kohl, *Colloids. Surf. A.* **267** (2005) 19.
10. K. Stana-Kleinschek, S. Strnad, V. Ribitch, *Polym. Eng. Sci.* **39** (1999) 1412.
11. K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Colloids. Surf. A.* **140** (1998) 127 .
12. V. Ribitsch, K. Stana-Kleinschek, T. Kreze, S. Strnad, *Macromol. Mater. Eng.* **286** (2001) 648.

Medicinska hemija

Medical Chemistry

Molecular properties and bioactivity score of hydroxy-substituted hydrazones

Boryana I. Nikolova-Mladenova

Medical University of Sofia, Faculty of Pharmacy, Department of Chemistry,
Dunav 2, Sofia, Bulgaria

Abstract

Hydrazones are compounds possessing diverse biological activities like analgesic, anti-inflammatory, anticancer, antimicrobial, antibacterial etc. Especially active are the aroylhydrazones of the type $R^1\text{-CH=N-NH-CO-R}$ obtained by the condensation of aromatic aldehydes and various hydrazides. Different substituents in the molecules of the compounds could improve their pharmacological effect. The presence of hydroxy group in the molecules of different hydrazones strongly influences the biological activity of the compounds. Novel hydroxy-substituted hydrazone derivatives were designed by inserting the OH-group in both the aldehyde and hydrazide moiety and by varying the position of the substituents. The molecular properties of the compounds, important for drug pharmacokinetics in the human body, were assessed by method based on group contribution. In silico evaluation of the value of log P and the remaining parameters of drug similarity, as well as the topological polar surface area and absorption percentage, were used to find the lead candidates with encouraging properties for further elaboration.

Introduction

Hydrazones of the type $R^1\text{-CH=N-NH-CO-R}$ obtained by the condensation of aromatic aldehydes and various hydrazides display a broad range of pharmacological properties, such as anti-inflammatory [1,2], analgesic [2], anti-tuberculosis [3,4], antibacterial [5], antimicrobial [6], anti-HIV [6,7] and anticancer [6,8] activity. Many derivatives with different substituents have been synthesized in order to discover new active compounds. The substitutions slightly change the compounds but give rise to a diversity of biological effects and various pharmacological and potential therapeutic properties. Especially interesting hydrazones with high antiproliferative activities were synthesized by 2-hydroxybenzaldehyde. The additional hydroxy group in the aldehyde part increases the number of donor atoms and results in derivatives with high antiproliferative and antioxidant activity [9-13].

Optimization and modification of known bioactive structures by including active groups and pharmacophores is widely used method for discovery of new potential drugs. Unfortunately, this approach is a long and costly process [14]. It significantly increases the number of potential drug candidates requiring in vitro and in vivo evaluation. Moreover, the newly synthesized compounds tend to have higher molecular weight, high lipophilicity and low aqueous solubility which results in poor bioavailability. During the last years, the pharmaceutical chemists used some modern in silico tools in drug discovery to find the lead compounds and reduce the number of in vivo studies required [15]. In silico pharmacology enables the design of compounds that can be screened against potential targets and determines the most capable ones. The appropriate molecular properties include molecular weight, lipophilicity, hydrogen bond donors/acceptors, solubility and other related properties.

The membrane permeability and oral bioavailability of the compounds depend mostly on their lipophilicity. Widely accepted measure of lipophilicity is log P and compounds demonstrating log P > 3.5 usually have poor aqueous solubility [16]. Decreasing of lipophilicity will improve solvation potential by increasing solvent-solute interactions in aqueous media. In

general, values of log P among 2 and 3 provide a good balance between water solubility and lipophilicity of the compounds and ensure a good permeability and bioavailability.

This paper presents the evaluation of *in silico* biological activity of novel hydroxy-substituted hydrazones designed by inserting the OH-group in both the aldehyde and hydrazide moiety and by varying its position. The important molecular properties were calculated to reveal how the incorporation of OH-group affects the lipophilicity of the compounds.

Calculation of molecular properties

The investigated series of six compounds (2-7) was designed by consecutively incorporation of OH-group at 3rd, 4th and 5th position in 2-hydroxybenzaldehyde and 2nd, 3rd and 4th position in benzhydrazide. The structures of the hydroxy-derivatives are present in Table 1.

The molecular “drug-like” properties of hydroxy-derivative hydrazones, important for drug pharmacokinetics in the human body, were evaluated with the Lipinski’s rule of five (RO5) [17,18] which states that a compound is more likely to be membrane permeable and easily absorbed by the body if it matches the following criteria:

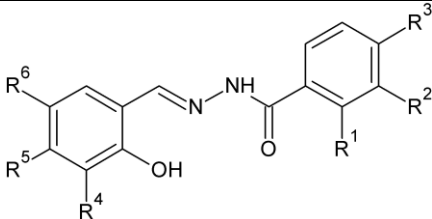
- its molecular weight is less than 500;
- The compound’s lipophilicity, expressed as a quantity known as log P (the logarithm of the partition coefficient between water and 1-octanol), is less than 5;
- The number of groups that can accept hydrogen atoms to form hydrogen bonds (estimated by the sum of oxygen and nitrogen atoms) is less than 10;
- The number of groups in the molecule that can donate hydrogen atoms to hydrogen bonds (usually the sum of hydroxyl and amine groups in a molecule) is less than 5.

The value of log P and the remaining parameters of drug similarity, as well as the topological polar surface area (TPSA), were calculated by the method based on group contributions [19]. These have been obtained by fitting the values of the calculated log P with experimental log P for a set of more than twelve thousand, mostly drug-like molecules. The percentage of absorption was estimated using the equation according to [20].

$$\text{ABS, \%} = 109 - (0.345 \times \text{TPSA})$$

The results were compared with the properties of salicylaldehyde benzoylhydrazone.

Table 1. Structures of hydroxy-derivative hydrazones



No	Name	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1	2-hydroxybenzaldehyde benzoylhydrazone	H	H	H	H	H	H
2	2-hydroxybenzaldehyde-2-hydroxybenzoylhydrazone	OH	H	H	H	H	H
3	2-hydroxybenzaldehyde-3-hydroxybenzoylhydrazone	H	OH	H	H	H	H
4	2-hydroxybenzaldehyde-4-hydroxybenzoylhydrazone	H	H	OH	H	H	H
5	2,3-dihydroxybenzaldehyde benzoylhydrazone	H	H	H	OH	H	H
6	2,4-dihydroxybenzaldehyde benzoylhydrazone	H	H	H	H	OH	H
7	2,5-dihydroxybenzaldehyde benzoylhydrazone	H	H	H	H	H	OH

Results and discussion

The compounds and their characteristics used for evaluation of drug similarity on the bases of Lipinski's rule are presented in Table 2. All hydroxy-derivative hydrazones met all boundary conditions of the "rule of Lipinski" and did not violate any of the listed criteria. Incorporation of OH-group affects the value of log P, *i.e.* modify the lipophilicity of the compounds. Hydrazone 1 contains one OH-group in aldehyde part and possesses balanced lipophilicity with log P=3.04. The insertion of the second OH-group in aldehyde moiety decreases the lipophilicity of the hydrazones 5, 6 and 7. The place of the additional OH-group insignificantly changes the log P value. Much more noticeable is the influence of the place of substituents in the hydrazide ring. The introducing of the second OH-group at 3rd and 4th position in benzhydrazide nuclei also decreases the lipophilicity of the hydrazones 3 and 4. By contrast, 2nd position of OH-group in benzhydrazide increases the log P value to 3.53 and respectively the lipophilicity of the hydrazone 2.

Table 2. Molecular properties of the hydroxy-hydrazones

N ^o	logP <5	MW	nO, N	nOH NH	volume	TPSA, Å ² <140	ABS, %	violations
1	3.04	240	4	2	218.12	61.69	87.72	0
2	3.53	256	5	3	226.12	81.92	80.74	0
3	2.54	256	5	3	226.13	81.92	80.74	0
4	2.56	256	5	3	226.13	81.92	80.74	0
5	2.33	256	5	3	226.13	81.92	80.74	0
6	2.54	256	5	3	226.13	81.92	80.74	0
7	2.54	256	5	3	226.13	81.92	80.74	0

Molecular volume and molecular topological polar surface area (TPSA) are also very useful parameters for prediction of drug transport properties. Molecules with a polar surface area of greater than 140 Å² tend to be poor at permeating cell membranes [22]. The number of rotatable bonds (nrotb) describes the molecular flexibility [23]. According to the results above, all hydroxy-substituted hydrazones have small flexible molecules (with 5 rotatable bonds) which suppose good permeability of the compounds over the cellular plasma membranes. The values of TPSA are even lower than 90 Å² and thus the compounds are capable to penetrate the blood–brain barrier [24]. The percentage of absorption (ABS, %) calculated ranged from 80.74 to 87.72.

Further, the bioactivity scores of these compounds were calculated in order to check their biological activity towards GPCR ligands, ion channel modulators, kinase inhibitors, nuclear receptor ligands, protease inhibitors and other enzyme targets, Table 3 [19].

Table 3. Bioactivity scores of the hydroxy-hydrazones

№	GPCR ligand	Ion channel modulator	Kinase inhibitor	Nuclear receptor ligand	Protease inhibitor	Enzyme inhibitor
1	-0.59	-0.99	-0.66	-0.73	-0.79	-0.49
2	-0.51	-0.90	-0.59	-0.61	-0.71	-0.44
3	-0.49	-0.92	-0.56	-0.56	-0.70	-0.42
4	-0.48	-0.91	-0.54	-0.57	-0.68	-0.42
5	-0.48	-0.87	-0.55	-0.68	-0.73	-0.42
6	-0.49	-0.93	-0.53	-0.55	-0.70	-0.42
7	-0.49	-0.92	-0.56	-0.56	-0.70	-0.42

According to values, organic molecules can be interpreted as active (bioactivity score > 0), moderately active (-5.0 < bioactivity score < 0.0) and inactive (bioactivity score < -5.0) [25]. The bioactivity scores of the hydroxy-substituted hydrazones indicated the probability of moderate activity. All compounds showed higher bioactivity scores than hydrazone 1 indicating that activity of hydroxy-substituted hydrazones is likely to be better.

Conclusion

The molecular properties important for drug similarity and bioactivity scores of six novel hydroxy-hydrazones were evaluated by in silico investigations. The addition of the second OH-group in hydrazone molecules decreases the lipophilicity of the compounds with exception of hydrazone 2 and supposes higher bioactivity according the bioactivity scores. Nevertheless of the small differences, all hydroxy derivatives observed boundary conditions of the method and have suitable lipophilicity and potentially good permeability across cell membranes.

Acknowledgment: Thanks are due to Medical Science National Fund at the Medical University – Sofia (Grant D-83/23.04.2019) for the financial support.

References

1. Z. A. Kaplancikli, M. D. Altintop, A. Ozdemir, G. Turan-Zitouni, S. I. Khan, N. Tabanca, *Lett. Drug Des. Discov.*, **9(3)** (2012) 310.
2. W. B. Júnior, M. S. Alexandre-Moreira, M. A. Alves, A. Perez-Rebolledo, G. L. Parrilha, E. E. Castellano, O. E. Piro, E. J. Barreiro, L. M. Lima, H. Beraldo, *Molecules*, **16** (2011) 6902.
3. A. Ozdemir, G. Turan-Zitouni, Z.A. Kaplancikli, G. Reval, *Marmara Pharm. J.*, **14** (2010) 79.
4. B. Koçyiğit-Kaymakçioğlu, E. E. Oruç-Emre, S. Unsalan, S. Rollas, *Med. Chem. Res.*, **18(4)** (2009) 277.
5. T. Govindasami, A. Pandey, N. Palanivelu, A. Pandey, *Int. J. Org. Chem.*, **1(3)** (2011) 71.
6. L. Savini, P. Massarelli, V. Travagli, C. Pellerano, E. Novellino, S. Cosentino, M. Barbara Pisano, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 113.
7. P. Vicini, M. Incerti, P. L. Colla and R. E. Loddo, *Eur. J. Med. Chem.*, **44** (2009) 1801.
8. T. B. Chaston, R. N. Watts, J. Yuan, D. R. Richardson, *Clin. Cancer Res.*, **10** (2004) 7365.
9. D. R. Richardson, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **42** (2002) 267.
10. D. B. Lovejoy, D. R. Richardson, *Blood*, **100** (2002) 666.
11. D. K. Johnson, T. B. Murphy, N. J. Rose, W. H. Goodwin, L. Pickart, *Inorg. Chim. Acta*, **67** (1982) 159.
12. B. Nikolova-Mladenova, N. Halachev, R. Iankova, G. Momekov, D. Ivanov, *J. Arzneimittelforschung/Drug research*, **61 (12)** (2011) 714.
13. B. Nikolova-Mladenova, G. Momekov, D. Ivanov, *Pharmacia*, **LVIII(1-4)** (2011) 41.
14. J. A. DiMasi, R. W. Hansen, H. G. Grabowski, *J. Health Econ.*, **22** (2003) 151.
15. V. H. Thomas, S. Bhattachar, L. Hitchingham, P. Zocharski, M. Naath, N. Surendran, C. L. Stoner, A. El-Kattan, *Expert Opin. Drug Metab. Toxicol.*, **2(4)** (2006) 591.
16. K. A. Dehring, H. L. Workman, K. D. Miller, A. Mandagere, S. K. Poole, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **36(3)** (2004), 447.
17. C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2002, vol. 46(1-3), pp. 3-26.
18. C. A. Lipinski, *Drug Disc. Today Technol.*, **1(4)** (2004) 337.
19. www.molinspiration.com, miLogP2.2 - November 2005.
20. M. Y. Zhao, M. H. Abraham, J. Le, A. Hersey, C. N. Luscombe, G. Beck, B. Sherborne, *Pharm. Res.*, **19** (2002) 1446.
21. P. Ponka, J. Borova, J. Neuwirt, O. Fuchs, E. Necas, *Biochim. Biophys. Acta* **586** (1979) 278.

22. K. Palm, P. Stenberg, K. Luthman, P. Artursson, *Pharm. Res.*, **14** (1997) 568.
23. D. F. Veber, S. R. Johnson, H.-Y. Cheng, B. R. Smith, K. W. Ward, K.D. Kopple, *J. Med. Chem.*, **45** (2002) 2615.
24. S. A. Hitchcock, L. D. Pennington, *J. Med. Chem.*, **49(26)** (2006) 7559.
25. . Singh, A. K. Gupta, A. Verma, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, **4(2)** (2013) 876.

Hemija životne sredine

Environmental Chemistry

Kvalitet vazduha na teritoriji grada Šapca

Jelena Avdalović, Igor Dragičević*, Dušica Mijailović*, Aleksandra Žerađanin,
Nikoleta Lagonja, Snežana Spasić, Mila Ilić
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, Beograd
**Zavod za javno zdravlje Šabac, Jovana Cvijića 1, Šabac*

Uvod

U savremenim uslovima života, urbanim i industrijskim sredinama, čovek je izložen dejstvu brojnih štetnih supstanci, ali posebnu pretnju predstavlja zagađenje vazduha.

Atmosfera poseduje ogroman kapacitet, tako da u sebe može da primi velike količine gasovitih i čestičnih polutanata - zbog svoje dinamičke prirode. Međutim u izvesnim vremenskim situacijama taj kapacitet je naglo sužen, i ako te situacije traju duže, polutanti se nagomilavaju u jednom određenom prostoru, što može dovesti do tragičnih posledica, kako to primeri pojedinih gradova pokazuju. Očigledna je dakle povezanost vremenskih situacija i zagađenja vazduha. Porast koncentracija polutanata, dovodi do menjanja prirodnog sastava vazduha, ne samo na lokalnom nego i na globalnom nivou. Život u zagađenoj atmosferi uslovljava brojne posledice kod ekspanirane populacije¹. Štetni efekti zagađenja vazduha se ispoljavaju u obliku akutnog i hroničnog dejstva. Akutna dejstva se najočiglednije ispoljavaju na starim osobama i deci, a posebno kod srčanih bolesnika i ljudi sa obolelim disajnim putevima. Akutna trovanja se dešavaju u situacijama izuzetno visokog zagađenja vazduha i nepovoljnih meteoroloških uslova. Hronična dejstva su mnogo češća. Izloženost zagađenom vazduhu povezana je sa velikim brojem zdravstvenih problema. Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (SZO), zagađenje vazduha u životnoj sredini odgovorno je za preko tri miliona preranih smrti svake godine. Od toga, dva miliona preranih smrti je rezultat izlaganja u zatvorenom prostoru, a milion smrtnih ishoda je rezultat izlaganja u spoljašnjoj sredini².

Generalno se izvori aerogagađenja mogu podeliti na:

- prirodne (polen, spore gljiva, čađ od šumskih požara, prašina vulkanskih erupcija), i
 - izvore koje stvara čovek, a koje možemo klasifikovati na izvore nastale: 1. stacionarnim sagorevanjem; 2. transportom; 3. industrijskim procesima i 4. sa deponija čvrstih otpadaka.
1. Stacionarnim sagorevanjem se emituju u atmosferu čestice-čađ, leteći pepeo i gasoviti-sumporni i azotni oksidi, zatim u manjim količinama organske kiseline.
 2. Zagađenja transportom (saobraćajem) nastaju usled sagorevanja benzina i drugih goriva koja pokreću motore sa unutrašnjim sagorevanjem. Mogu se podeliti na:
 - čestice od nesagorelog ugljenika, kao i od olova nastalog oslobađanjem iz tetraetil-olova,
 - gasove koji sadrže ugljenmonoksid, azotne okside i ugljovodonike.
 3. Industrijski procesi emituju niz štetnih supstanci u zavisnosti od tehnološkog procesa. To su specifični polutanti koji se emituju uz standardne štetne supstance (čađ, NO_x, SO₂, CO, O₃).
 4. Deponije otpadaka emituju razne količine i vrste gasovitih štetnih (naročito organskih) supstanci, zatim neorganskih, kao i čestica³.

Polutanti dospeli u atmosferu, bilo iz antropogenih ili prirodnih izvora, u sloju vazduha vremenom mogu da:

- difunduju u širi sloj vazduha, što dovodi do proširenja sloja u kome su prisutni uz istovremeno razblaženje njihovih koncentracija,
- disperguju po horizontali i vertikalni, u zavisnosti od vazdušnih struja, i time se prenose na velike udaljenosti, što takođe dovodi do njihovog razblaženja,
- podležu suvoj depoziciji pod uticajem gravitacione sile i vertikalnih vazdušnih struja,
- podležu mokroj depoziciji pod uticajem padavina iz atmosfere, gravitacione sile i vertikalnih strujanja vazduha,
- podležu sorpciji na česticama,
- podležu hemijskim reakcijama i transformacijama u atmosferi.

U atmosferi, usled prisustva različitih para, gasova i čestica, dolazi do vrlo složenih hemijskih procesa i reakcija na koje, osim prisutnih polutanata, utiče i niz drugih faktora kao što su: meteorološki uslovi, intenzitet solarne radijacije, prisustvo vodene pare i drugo. Nejednako zagrevanje Zemlje izaziva globalne vetrove u atmosferi. Globalni vetrovi obezbeđuju energiju za dugotrajno kretanje gasova, tečnosti i prašine kroz atmosferu, koji mogu da pređu velike razdaljine pre nego što ponovo dospeju na zemlju^{1,4}. Polutanti koji su uvek prisutni u urbanim sredinama su sumpor-dioksid, azotovi oksidi i čađ.

Sumpor-dioksid (SO₂) je obavezan sastojak zagađenog vazduha urbanih sredina, koji u atmosferu dospeva emitovanjem, prvenstveno, iz industrijskih peći, termoelektrana koje koriste goriva sa velikim procentom sumpora (nisko kalorična goriva), automobila i iz procesa topljenja metala. U vazduhu može da se nađe kao bezbojan, koji je 2,5 puta teži od vazduha ili rastvoren u vodenim kapljicama. U uslovima povećane vlažnosti vazduha oksiduje i delimično prelazi u sumporastu ili sumpornu kiselinu. Stvara se u atmosferi pa u obliku kisele kiše pada na zemlju. Kratkotrajno izlaganje povišenim koncentracijama SO₂, može izazvati otežano disanje i dovesti do problema u respiratornom sistemu ljudi⁵.

Čađ je prema Uredbi o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (Sl. glasnik RS, br. 11/20 10,75/2010 i 63/2013) definisana kao: "Masena koncentracija suspendovanih čestica ekvivalentna smanjenju refleksije filter papira usled sakupljanja crnih čestica i meri se samo u aglomeracijama gde prevladavaju crne čestice"⁶. U osnovi čađi je ugljenik oko koga se grupišu sulfati, nitrati, neki metali i policiklični aromatični ugljovodonici od kojih su neki kancerogeni. Najčešće nastaje kao posledica nepotpunog sagorevanja goriva^{7,8}. Čađ se sastoji iz veoma finih, malih čestice čija se veličina kreće oko 5µm. Zadržava se u vazduhu od 1 do 3 nedelje, ali se istovremeno čestice mogu transportovati na velike udaljenosti. Povećane koncentracije čestica čađi se dovode u vezu sa zdravstvenim problemima kao što su astmatični napadi, neke respiratorne i kardiovaskularne bolesti^{9,10}.

Azotni oksidi se formiraju pri sagorevanju goriva na visokim temperaturama ili u toku raznih industrijskih procesa (proizvodnja azotne kiseline, celuloze, veštačkih đubriva...). Postoji šest azotnih oksida, ali su svi nestabilni i oksiduju do azot-dioksida koji je jedan od najčešćih polutanata koji se mogu sresti u urbanoj sredini. U gradskoj sredini, jedan od glavnih izvora azotnih oksida su izduvni gasovi kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Koncentracije azotnih oksida u gradovima pokazuju direktnu povezanost sa frekvencijom vozila i mogućnostima provetravanja ulica i naselja. Dakle, azot-dioksid je jedan od najčešćih polutanata koji se mogu sresti u urbanoj sredini. On je gas crveno-narandžasto-smeđe boje sa karakterističnim mirisom. Jedan od njegovih negativnih efekata je što stvara kapljice azotne kiseline koja znatno utiče na smanjenje vidljivosti, iritira pluća i veruje se da može izazvati rak, jer se u plućima pretvara u nitrozamine, od kojih su neki

kancerogeni. Negativno dejstvo NO₂ se ogleda i u tome što on sa hemoglobinom reaguje stvarajući methemoglobin (HbNO₂) i na taj način smanjuje kapacitet krvi za prenošenje kiseonika. NO₂ utiču i na količinu ozona u troposferi. Naime, merenja vertikalnih profila ozona pokazuju generalno uvećanje koncentracije ozona sa visinom u troposferi ukazujući na njegovo intenzivnije stvaranje u troposferskom fotolitičkom ciklusu azot-dioksida u prisustvu reaktivnih ugljovodonika^{3,5}.

Predmet ovog rada je bio praćenje kvaliteta vazduha na teritoriji grada Šapca tpkom 2018. godine na dva merna mesta. Cilj programa praćenja kvaliteta vazduha podrazumeva praćenje dugoročnih trendova aerozagađenja da bi se utvrdio stepen poboljšanja ili pogoršanja kvaliteta vazduha u urbanim i industrijskim sredinama. Merenja se obično vrše na više mernih mesta skupljanjem i analizom 24-časovnog uzorka. Na osnovu dobijenih podataka i poređenja sa standardima prosuđuje se o kvalitetu vazduha.

Zakonska regulativa

Normativna delatnost u oblasti zaštite vazduha od zagađivanja ima već dugu tradiciju u našoj zemlji. U pogledu zaštite vazduha normativno se regulišu sve delatnosti kojima se zagađuje ili može zagađivati vazduh. Sistem zaštite i unapređenja životne sredine obuhvata skup mera i uslova za očuvanje prirodnih vrednosti i zaštitu ljudi i životne sredine od posledica zagađivanja. U nacionalnom zakonodavstvu norme za "imisiju" tretiraju republički propisi i to:

- Zakon o zaštiti vazduha (Sl. gl. RS br. 36/2009.),
- Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (Sl. gl. RS br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013)

U navedenim republičkim propisima su definisane Granična vrednosti (GV) i Tolerantna vrednosti (TV) zagađujućih supstanci u vazduhu, sa ciljem da se one svedu na razumnu meru.

Granična vrednost (GV) je najveći dozvoljeni nivo zagađujuće supstanc u vazduhu, utvrđen na osnovu naučnih saznanja, kako bi se izbegle, sprečile ili smanjile štetne posledice po zdravlje ljudi i životnu sredinu i koja se ne sme preći kada se jednom dostigne.

Tolerantna vrednost (TV) je granična vrednost uvećana za granicu tolerancije. Prema nivou zagađenosti, polazeći od propisanih graničnih i tolerantnih vrednosti, a na osnovu rezultata merenja, utvrđuju se sledeće kategorije kvaliteta vazduha:

- 1) **prva kategorija**– čist ili neznatno zagađen vazduh gde nisu prekoračene granične vrednosti nivoa ni za jednu zagađujuću supstancu;
- 2) **druga kategorija**– umereno zagađen vazduh gde su prekoračene granične vrednosti nivoa za jednu ili više zagađujućih supstanci, ali nisu prekoračene tolerantne vrednosti ni jedne zagađujuće supstance;
- 3) **treća kategorija**– prekomerno zagađen vazduh gde su prekoračene tolerantne vrednosti za jednu ili više zagađujućih supstanci.

Za upravljanje kvalitetom vazduha na nekom području potrebno je stalno pratiti koncentracije zagađujućih supstanci i upoređivati izmerene koncentracije sa vrednostima koje služe za ocenu kvaliteta vazduha. Cilj ocene kvaliteta vazduha je dobijanje informacije potrebne za procenu izloženosti stanovništva zagađenju vazduha i njegovog uticaja na zdravlje.

Materijal i metode

U radu je prikazan monitoring kvaliteta vazduha u gradu Šapcu, na dva merna mesta tokom 2018. godine. U ispitivanja opšteg zagađenja atmosfere spada svakodnevno određivanje koncentracija sumpor–dioksida, azot- dioksida i čađi. Merenja su izvedena u akreditovanoj laboratoriji Centra za higijenu i humanu ekoogiju, Zavoda za javno zdravlje Šabac.

Merno mesto u Pop Lukinoj ulici (Vatrogasni dom) se nalazi u centru grada. Merno mesto je u pravcu ruže vetrova od industrijske zone ka gradu. Najveće zagađenje potiče od individualnih ložišta, izduvnih gasova motornih vozila i industrijske delatnosti.

Merno mesto Kasarna, ulica Pocerska se nalazi u prigradskoj zoni pored saobraćajnice, udaljeno oko 1.8 km od centra grada. Najveće zagađenje potiče od individualnih ložišta i izduvnih gasova motornih vozila.

Sakupljanje uzoraka

Uzorkovanje vazduha za ispitivanje sumpor-dioksida i azot dioksida se vrši kontinualno aparatima za uzorkovanje kod kojih se vazduh konstantnom brzinom proticanja provlači najpre kroz filter Watman No1 za zadržavanje čestica, nakon čega oslobođen od čestica prolazi kroz staklene ispiralice napunjene apsorpcionim rastvorom, u kom se zadržavaju polutanti.

Analiza azot-dioksida

Nakon prolaska vazduha kroz ispiralicu napunjenu rastvorom trietanolamina, u kom se adsorbije NO₂, metoda za određivanje pomenutog azotnog oksida se zasniva na reakciji NO₂ sa sulfanilamidom uz nastanak diazonijumovog jedinjenja koje sa N-(1-naftil)-etilendiaminom stvara obojeno azo jedinjenje čiji se intenzitet određuje osnovu kalibracione krive napravljene od serije standardnih rastvora natrijum-nitrita.

Analiza sumpor-dioksida

Metoda se zasniva na spektrofotometrijskom određivanju sa tetrahlormerkuratom i pararozanilinom. Rastvor tetrahlormerkurata apsorbuje sumpordioksid iz uzorka vazduha pri čemu se stvara kompleks dihlorsulfitmerkurat. Dodatkom formaldehida i kiselog rastvora pararozanilina nastaje pararozanilinmetilsulfonska kiselina ljubičaste boje. Jačina boje srazmerna je koncentraciji sumpor-dioksida. Apsorbancija rastvora uzorka se određuje spektrofotometrijski na talasnoj dužini od 548 nm ¹¹.

Analiza čađi

Princip metode za određivanje koncentracije čađi u atmosferi sastoji se u merenju refleksije filter papira Watman No1, zbog istaložene čađi iz propuštenog uzorka vazduha i očitavanje odgovarajuće težinske koncentracije (µg/m³) iz odgovarajuće tabele. Sandom reflektometra se meri optička gustina na osnovu koje se izračunava težinska koncentracija čađi.

Rezultati i diskusija

Monitoring kvaliteta vazduha sprovodi se se merenjem koncentracija čađi, sumpor-dioksida i azot-dioksida na fiksnim lokacijama na osnovu Uredbe o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (Sl. glasnik RS, br. 11/20 10,75/2010 i 63/2013).

U Tabelama koje slede su prikazane prosečne, maksimalne i minimalne koncentracije ispitivanih polutanata na mesečnom i na godišnjem nivou za oba merna mesta.

Tabela 1. Prosečne, maksimalne i minimalne koncentracije ispitivanih polutanata na mesečnom nivou na mernom mestu Vatrogasni dom.

Koncentracija SO ₂ , µg/m ³												
	Jan.	Feb.	Mart	April	Maj	Jun	Jul	Avg.	Sep.	Okt.	Nov.	Dec.r
Br. merenja	22	19	31	30	31	30	31	24	30	31	17	31
Sr. vrednost	40,3	49,8	32,7	30,8	26,4	14,8	20,1	12,9	14,3	19,4	41,7	35,6
Minimalna	28,2	43	12,4	23,2	14,0	10,3	8,9	7,9	9,7	12,8	29,9	10,9
Maksimalna	53,8	56	47,2	37,4	38,7	20,0	28,8	17,5	19,2	27,8	65,0	45,0
Koncentracija NO ₂ , µg/m ³												
Br. merenja	17	28	31	30	31	30	25	27	30	31	17	31
Sr. vrednost	23,3	17,7	19,3	16,2	14,0	13,4	12,2	14,9	14,6	17,1	14,2	25,5
Minimalna	11,5	10,7	10,2	6,2	7,8	7,6	7,6	9,5	8,6	8,9	10,2	16,1
Maksimalna	33,6	27,1	35,2	26,6	22,8	20,8	18,7	20,4	25,0	27,2	20,9	50,9
Koncentracija čađi, µg/m ³												
Br. merenja	22	19	31	30	31	30	31	24	30	31	17	31
Sr. vrednost	26,7	38,7	24,2	<7	<7	<7	<7	<7	<7	17,1	33,5	38,8
Minimalna	13,4	20,0	10,1	<7	<7	<7	<7	<7	<7	9,7	23,8	16,9
Maksimalna	41,0	51,0	48,0	<7	<7	<7	<7	<7	<7	24,5	44,1	55,0

Tabela 2. Prosečne, maksimalne i minimalne koncentracije ispitivanih polutanata na godišnjem nivou na mernom mestu Vatrogasni dom.

Parametar	Broj merenja	Koncentracija, µg/m ³			GV	TV	Broj dana preko GV	Broj dana preko TV
		Sr.vrednost	Maksimalna	Minimalna				
SO ₂	327	28,2	65	7,9	50	50	-	-
NO ₂	328	16,9	50,9	6,2	40	60	-	-
Čađ	327	29,9	55	<7	50	-	5	-

Tabela 3. Prosečne, maksimalne i minimalne koncentracije ispitivanih polutanata na mesečnom nivou na mernom mestu Kasarna.

Koncentracija SO ₂ , µg/m ³												
	Jan.	Feb.	Mart	April	Maj	Jun	Jul	Avg.	Sep.	Okt.	Nov.	Dec.r
Br. merenja	17	19	31	30	31	30	31	20	30	31	30	31
Sr. vrednost	35,8	48,7	34,3	32,0	25,7	18,7	19,9	11,8	25,6	18,5	35,4	34,9
Minimalna	27,5	37,4	26,1	40,2	13,4	9,0	8,8	8,2	12,9	14,4	20,6	27,0
Maksimalna	46,4	59,5	41,9	24,0	38,8	30,2	30,1	15,2	43,2	23,7	45,4	41,6
Koncentracija NO ₂ , µg/m ³												
Br. merenja	20	20	31	30	31	30	31	25	26	31	30	31
Sr. vrednost	18,6	11,0	14,0	12,7	9,6	8,2	7	13	12,1	13,7	15,9	19,4
Minimalna	9,0	6,9	5,8	5,7	4,3	5,0	10,1	8,9	5,3	6,6	8,5	10,5
Maksimalna	31,1	17,3	40,4	31,7	16,8	13,5	3,7	17,7	23,6	26,4	31,8	30,0
Koncentracija čađi, µg/m ³												
Br. merenja	17	19	31	30	31	30	31	20	30	31	30	31
Sr. vrednost	30,6	44,6	28,1	<7	<7	<7	<7	<7	<7	19,3	23,3	43,0
Minimalna	14,1	34,0	14,3	<7	<7	<7	<7	<7	<7	11,8	16,4	32,8
Maksimalna	45,0	55,0	54,0	<7	<7	<7	<7	<7	<7	28,1	45,4	56,8

Na oba merna mesta, izmerene koncentracije SO₂ i NO₂ u ambijentalnom vazduhu nisu prelazile ni graničnu (GV) ni tolerantnu (TV) vrednost tokom 2018. godine. Broj dana sa vrednostima čađi preko propisanih u 2018. god. na mernom mestu Vatrogasni dom je

iznosio 5, a na mernom mestu Kasarna 10. Uočeno je prekoračenje čađi preko propisane vrednosti tokom grejne sezone, što je u skladu sa istraživanjima i drugih autora¹². Na osnovu toga zaključujemo, da bi priključenje individualnih ložišta na gradsku gasnu mrežu doprinelo poboljšanju kvaliteta vazduha na celoj teritoriji grada.

Tabela 4. Prosečne, maksimalne i minimalne koncentracije ispitivanih polutanata na godišnjem nivou na mernom mestu Kasarna.

Parametar	Broj merenja	Koncentracija, µg/m ³			GV	TV	Broj dana preko GV	Broj dana preko TV
		Sr.vrednost	Maksimalna	Minimalna				
SO ₂	331	28,4	59,5	8,2	50	50	-	-
NO ₂	336	12,8	31,8	3,7	40	60	-	-
Čađ	331	31,6	56,8	<7	50	-	10	-

Zaključak

Istraživanje i praćenje stanja i kvaliteta vazduha u urbanim i industrijskim područjima, jedan je od prvih koraka koji se preduzimaju u cilju rešavanja sve značajnijeg problema aerozagađenja. Proučavanje i praćenje kvaliteta vazduha ima za cilj kontrolu i utvrđivanje stepena zagađenosti vazduha, kao i utvrđivanje trenda zagađenja kako bi se pravovremeno delovalo ka smanjenju sadržaja štetnih supstanci. Zagađenje vazduha nije samo zdravstveni problem. To je biološki, ekonomski, pravni i tehnički problem i stoga je potrebno rešavati ga kompleksno. Sve navedeno obavezuju društvo u celini da ovom problemu mora posveti veću pažnju.

Zahvalnica: Ova istraživanja su realizovana uz finansijsku podršku Ministarstvu za zaštitu životne sredine Republike Srbije, Gradske uprave grada Šapca i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kroz Projekat III43004.

Literatura

1. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2016 (ISBN: 978-1-118-94740-1)
2. World Health Organization, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44203> (10.05.2019.)
3. J. Đuković, *Aerorozagađenje*, D.P. Institut zaštite i ekologije, Banja Luka, 2000
4. D. Veselinović, I. A. Gržetić, Š. A. Đarmati, D. A. Marković, *Stanja i procesi u životnoj sredini*, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1995
5. U.S. Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov/> (10. 05. 2019.)
6. Službeni glasnik Republike Srbije. *Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha*. Službeni glasnik Republike Srbije br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013.
7. T. J. Grahame, R. Klemm, R. B. Schlesinger, *J. Air Waste Manage.* **64** (2014) 620 (<https://doi.org/10.1080/10962247.2014.912692>)
8. S. Talukdar, S. Jana, A. Maitra, *Current Science Association* **107** (2014) 72
9. J. O. Anderson, J. G. Thundiyil, A. Stolbach, *Journal of medical toxicology: official journal of the American College of Medical Toxicology* **8** (2012) 166 (<https://doi.org/10.1007/s13181-011-0203-1>)
10. R.D. Brook, S. Rajagopalan, C. A. PopeIII, J. R. Brook, A. Bhatnagar *et al.*, *Circulation* **121** (2010) 2331. (<https://doi.org/10.1161/CIR.0b013e3181d8bece1>)
11. SRPS ISO 6767: Određivanje masene koncentracije sumpor-dioksida - Metoda sa tetrahlor-merkuratom (TCM) i pararosanilinom (1997)
12. I. Dragičević, B. Matić, A. Ćorac, *Svet rada* **11** (2014) 383

Air quality in the territory of the town of Šabac

Air pollution is an important risk factor for health in Europe and worldwide. This paper presents the quality of air in the territory of the town of Šabac during 2018. The measured values of SO₂ and NO₂ were less than the legally permitted limit, but the concentration of soot was above the limit of 50 µg/m³ for 15 days during the examined period. The study of air quality in urban and industrial areas is very important, because it enables us to determine the degree and trend of pollution, with the aim of reducing the content of harmful substances in a time manner.

Ispitivanje upotrebe otpadne biomase za uklanjanje naftnih ugljovodonika iz vodenog rastvora

Jelena Avdalović, Zorica Lopičić*, Nikoleta Lugonja, Kristina Joksimović**, Jelena Milić, Vladimir P. Beškoski***, Srđan B. Miletić

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, Beograd

**Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina,*

Franše Deperea 86, Beograd

***Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Studentski trg 12-16, Beograd*

****Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, Beograd*

Uvod

Sve prisutnije zagađenje, posledica tehnološkog napretka ljudske civilizacije, dovelo je do poremećaja u životnoj sredini, nestajanja prirodnih resursa i bioloških vrsta, kao i preusmeravanja prirodnih tokova energije i supstance. Nekada se smatralo da su osnovne komponente životne sredine, vazduh, voda i zemljište neograničene. Čistog vazduha i vode bilo je u izobilju, a zagađenja nastala kao produkt čovekove aktivnosti su bila lako asimilirana i uklanjana zbog izvanredne moći samoprečišćavanja u prirodi.

Međutim, uporedo sa porastom svih vidova aktivnosti modernog čoveka počinju se pojavljivati prvi znaci upozorenja da predstoji kriza opstanka ne samo okolnih ekosistema nego i čoveka - ako se hitno ne počne voditi briga o kontroli izvora zagađenja i načinima prečišćavanja kontaminiranih sredina. U savremenom svetu, jedan od vodećih ekoloških problema predstavljaju otpadne vode. Upravljanje otpadnim vodama je veoma zahtevno usled njihovog njihovog neprestanog generisanja kao i veoma jednostavnog načina raznošenja zagađujućih supstanci na velike udaljenosti, zbog same prirode vode, tj. zbog njene pokretljivosti.

U primeni je veliki broj postupaka za prečišćavanje otpadnih voda, u zavisnosti od vrste polutanata, i to: taloženjem, koagulacijom, elektrohemijskim postupcima, flotacijom, biološkim tretmanom, reverznom osmozom, gravitacionom separacijom, membranskom filtracijom, jonskom izmenom, adsorpcijom.^{1,2} Što se tiče primene adsorpcije u oblasti prečišćavanja otpadnih voda, savremena istraživanja se u poslednje vreme intenzivno bave primenom ekoloških, obnovljivih i ekonomski prihvatljivih sirovina koje su rasprostranjene u prirodi. Upotreba materijala sa navedenim osobinama u svrhe adsorpcije, naziva se biosorpcija. Dakle, biosorpcija je primena bioloških materijala za uklanjanje polutanata iz vodenih rastvora. Biosorbenti se mogu podeliti u četiri velike kategorije: bakterije, alge, gljive i kvasci, i poljoprivredni otpad.³ Biosorpcija se zasniva na sposobnosti određenih biomolekula da svojim aktivnim funkcionalnim grupama (karboksilna, hidroksilna, fenolna, amido, sulfidrilna, estarska) vezuju iz vodenih rastvora najčešće jone metala ili organske jedinjenja. Mehanizmi odgovorni za biosorpciju mogu biti pojedinačni ili kombinacija sledećih procesa: jonska izmena, građenje kompleksa, fizička adsorpcija ili hemisorpcija, elektrostaticka interakcija, mikrotaloženje, građenje helata, i td. što zavisi od prirode samog biosorbenta, ali i osobina polutanta koji se uklanja.⁴ Biosorpcija je metoda, potpuno u skladu sa principima održivog razvoja, jer koristi obnovljivi izvor – biomasu. Poslednjih godina urađena su istraživanja i objavljen veliki broj radova na temu upotrebe različite otpadne lignocelulozne biomase (LC)

(piljevina, slama, kostice breskve, kajsile, šljive, masline, oklasak kukuruza....) u svrhu uklanjanja polutanata sorpcijom iz vodenih rastvora. LC biomasa je veoma interesantna za istraživače, jer je široko rasprostranjena, dostupna, jeftina, sa odgovarajućim fizičko-hemijskim karakteristikama. Pored lignina i celuloze koji su glavni konstituenti biomase, prisutne su i druge komponente, hemiceluloza, lipidi, proteini, šećeri, tj. jedinjenja koja sadrže različite funkcionalne grupe (poput karboksilne, karbonilne, fenolne, hidroksilne, amido, amino, sulfhidrilne, acetamido grupe), koje pokazuju različit afinitet prema uklanjanju različitih polutanata.⁵ Još jedna benefit upotrebe otpadne biomase je ta, što po iskorišćenju ukupnog sorpcionog potencijala, otpadnu biomasu je moguće upotrebiti kao gorivo. Zahvaljujući njenim karakteristikama, sagorevanje LC biomase rezultuje niskom emisijom gasova sa efektom staklene bašte, niskim sadržajem pepela i teških metala u emisiji kao i u čvrstom ostatku, uz istovremeno oslobađanje toplotne energije.⁶

Prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu UN – *Food and Agriculture Organisation* (FAO) svetska potražnja, a samim tim i proizvodnja svežeg voća neprestano se povećava. U 2014. godini u svetu je proizvedeno 22,8 miliona tona breskvi (Food and agriculture organization, 2017). S obzirom na činjenicu da LC otpad koštunjavog voća predstavlja približno 1/5 ukupne mase voća, može se zaključiti da prerada svežeg koštunjavog voća predstavlja industriju koja poseduje dodatni potencijal upravo zahvaljujući otpadnom LC materijalu koji se iz nje generiše.⁶

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene otpadne biomase (koštica breskve-KB), kao biosorbenta za prečišćavanje voda kontaminiranih naftnim zagađivačima. Za ispitivanje adsorpcije navedenog zagađivača smo se opredelili, jer su nafta i njeni derivati ključni energenti, a samim tim se i najmasovnije upotrebljavaju u svim domenima života i rada, tako da je zagađenje životne sredine zagađivačima naftnog tipa uvek aktuelan (prisutan) problem.

Materijal i metode

Biomasa korišćena u prikazanim eksperimentima predstavlja otpadni LC (koštice breskve-KB) poreklom iz Fabrike za preradu sokova „Vino Župa“ iz Aleksandrovca, gde je klasifikovan kao otpadna biomasa. Poslednjih godina se ispituju nove mogućnosti upotrebe ovog otpada, ili putem sagorevanja biomase ili pronalaženjem nove upotrebne vrednosti kroz biosorpciju, pri čemu se rasterećuju već formirane deponije i sprečava formiranje novih. Detaljna priprema i karakterizacija koštica breskve upotrebene u ovom radu je ranije opisana u radu Lopičić (2017).⁶

Odredjivanje naftnih ugljovodonika

Ugljovodonici nafte su određivani prema standardu SRPS EN ISO 9377-2:2009.⁷ Uzorci su analizirani na gasnom hromatografu Agilent 7890A sa plamenim jonizujućim detektorom, opremljenim sa kolonom HP-5, dužine 30 m i dijametra 0,32 mm. Debljina stacionarne faze je 0,25 µm, a noseći gas je vodonik sa brzinom protoka 2 mL/min. Temperatura injektora je 250 °C, a temperatura detektora 300 °C. Početna temperatura u koloni je 40 °C, porast temperature od 4 °C/min, i zadržavanje na svakom temperaturnom nivou jedan minut. Program za obradu podataka je ChemStation, Agilent Technologies.

Biosorpcioni eksperimenti

Biosorpcioni eksperimenti su obavljani u erlenmajerima od 250 ml u kojima je konstantna količina biosorbenta od 1 g mešana sa 100 ml rastvora dizela u vodi u koncentracijama 4,

12, 18, 24, 30, 40 i 80 mg/L. Sadržaj u erlenmajerima je mešan 2h na konstantnoj sobnoj temperaturi od 25 °C na orbitalnom šejkeru brzinom od 180 o/min. Nakon odvajanja koštica, sadržaj ugljovodonika je određivan u vodenom rastvoru.

Nakon završenog procesa biosorpcije analitički je određivana koncentracija zaostalog sorbenta, C_f , a biosorpcioni kapacitet, q (mg/g), izračunat je prema jednačini:

$$q = [(C_i - C_f)V]/S$$

Procenat uklanjanja ugljovodonika, kao veličine koja opisuje efikasnost biosorpcije, izračunat je prema jednačini:

$$\text{Procenat uklanjanja} = 100[(C_i - C_f)/C_i]$$

V predstavlja zapreminu rastvora sorbata (L), S masu biosorbenta (g), a C_i i C_f koncentracije sorbata na početku odnosno na kraju procesa biosorpcije (mg/L).

Rezultati i diskusija

Preliminarni rezultati ravnotežnih podataka modelovani su primenom Langmuir-ove adsorpcione izoterme, koji se zasniva na pretpostavci da se sam proces sorpcije odvija na energetski homogenoj površini sorbenta (KB) pri čemu svaki sorpcioni centar može da primi samo jedan molekul sorbata (dizela). Mogućnost vezivanja molekula dizela u ovom slučaju zavisi od stepena pokrivenosti aktivne površine KB, a nakon uspostavljanja ravnoteže ne dolazi dalje do vezivanja sorbenta. Izvorno Langmuir-ova jednačina ima sledeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg/g)

q_m – maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L)

K_L – Langmuir-ova konstanta (L/mg)

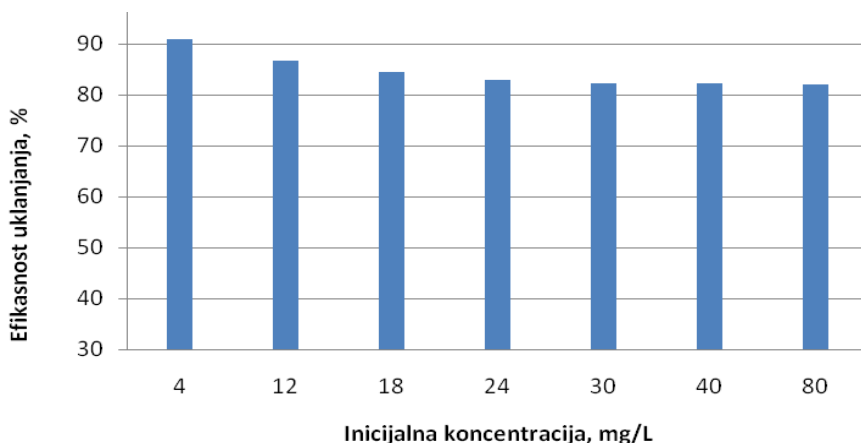
Linearizaciju jednačine (1) moguće je uraditi na više različitih načina, mada se veliki broj autora slaže sa činjenicom da je najbolje raditi modelovanjem primenom nelinearne forme modela. U ovom radu primenjena je sledeća linearizacija Langmuirovog modela:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e q_m K_L} \quad (2)$$

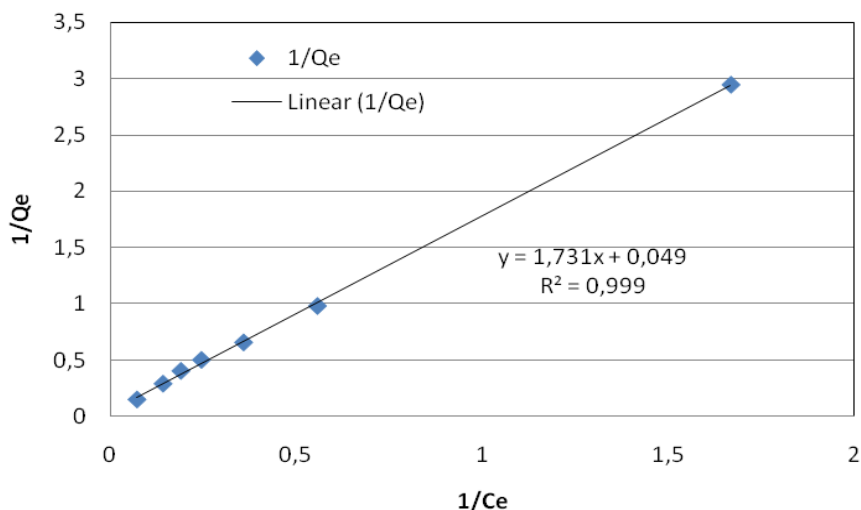
Maksimalni sorpcioni kapacitet određen je na osnovu odsečka, a Langmuir-ova konstanta na osnovu nagiba prethodne prave. Afinitet između adsorbenta i adsorbata može se predvideti korišćenjem Langmuir-ovog parametra K_L u bezdimenzionom separacionom faktoru R_L , na osnovu koga je moguće govoriti o tome da li je proces sorpcije povoljan ili ne, a koji se računa na osnovu sledeće jednačine:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Preliminarni rezultati ispitivanja sorpcije dizela na nemodifikovanim košticama breskve prikazani su na Slikama 1 i 2.



Slika 1. Efikasnost uklanjanja dizela nemodifikovanim KB, $M/V=10\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$



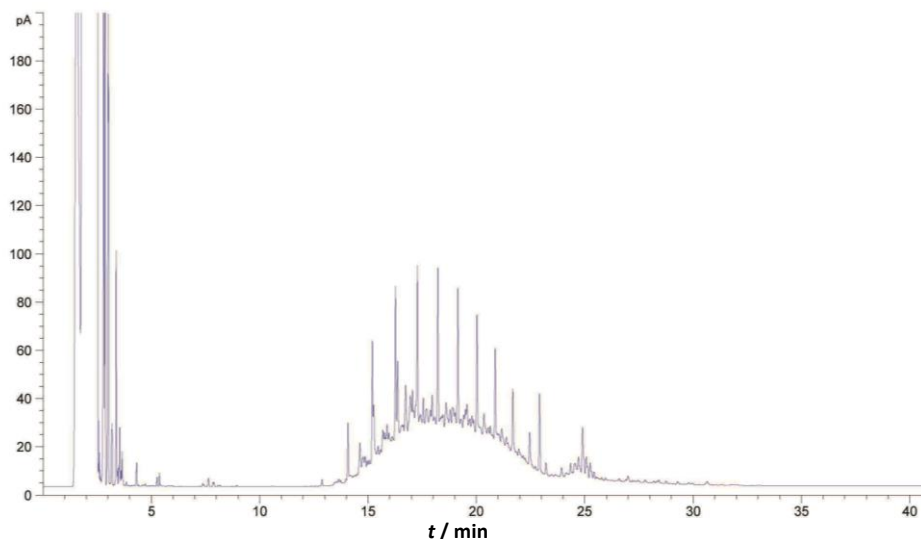
Slika 2. Rezultati linearnog fitovanja Langmuir-ovim modelom

Na osnovu Slike 1. može se uočiti da se efikasnost sorpcije u posmatranom koncentracionom opsegu, pri datom odnosu čvrste i tečne faze, kreće u intervalu od 91,0 do 82,1 %, što ukazuje na visok stepen uklanjanja primenom ovog sorbenta. Takođe se može uočiti da sa porastom koncentracije ne dolazi do značajnog opadanja ovog procenta, ukazujući na to da je potrebno produžiti vreme kontakta, obzirom da je došlo do zasićenja površine ovog sorbenta i da je difuzija u unutrašnjost usporena.

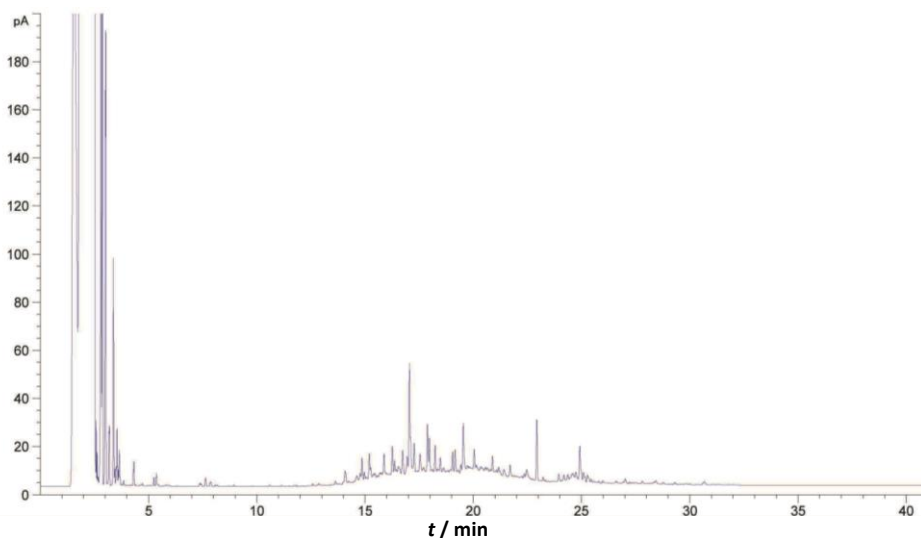
Proračun sorpcionog kapaciteta urađen je na osnovu parametara dobijenih modelovanjem ravnotežnih podataka linearnom formom Langmuirovog modela, i on za ispitivani opseg iznosi 20,05 mg/g, dok Langmuirova konstanta K_L iznosi 0,029 L/mg. Takođe, izračunati separacioni faktor R_L se u ispitivanom koncentracionom opsegu kreće od 0,89 do 0,46, što ukazuje na to da je proces sorpcije spontan i povoljan. Koefficient korelacije R^2 (Slika 2.) je blizak jedinici, što može da navede na zaključak da ovaj model dobro opisuje sorpcioni

proces. Međutim, primenom nelinearne regresije dobijena vrednost sorpcionog kapaciteta u ovom koncentracionom opsegu iznosi 87,27 mg/g, a sam oblik krive ukazuje na to da je proces daleko od ravnoteže (grafik nije prikazan u ovom radu), te da je potrebno sorpciju uraditi u širem koncentracionom opsegu i u dužem vremenskom intervalu.

Na hromatogramima (Slika 3. i Slika 4.) je prikazan sadržaj naftnih ugljovodonika u uzorku vode u koncentraciji od 30 mg/dm³ pre adsorpcije i nakon adsorpcije na otpadnu LC biomasu.



Slika 3. Hromatogram uzorka vode pre adsorpcije



Slika 4. Hromatogram uzorka vode nakon adsorpcije

Ovo su preliminarni rezultati koji pokazuju da je upotrebljena otpadna biomasa efikasna u uklanjanju naftnih polutanata iz vodenog rastvora. Opisani eksperiment je izveden u šaržnim uslovima, pri različitim početnim koncentracijama naftnih ugljovodonika, ali pri istoj količini biosorbenta. Dalja ispitivanja će biti nastavljena, tako što će se biosorpcioni potencijal otpadne biomase koštica breskve proučavati u funkciji pH, kontaktnog vremena, količine biosorbenta, kao i u protočnom sistemu.

Zaključak

Navedena ispitivanja, koja se odnose na mogućnost iskorišćenja otpadne biomase, ukazuju da koštice breskve imaju potencijal za uklanjanje naftnih polutanata iz vodenog rastvora. Biosorpcija, kao nova i kompleksna tehnologija, omogućava upotrebu otpadne biomase, za razvoj efikasnih, obnovljivih i ekonomski isplativih materijala za uklanjanje polutanata iz otpadnih voda, a sve u cilju prečišćavanja kontaminirane vode.

Zahvalnica: Autori izražavaju zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, za finansiranje i podržavanje naših istraživanja kroz projekte III43004 i TR31003.

Literatura

1. Z. Lopičić, J. Milojković, T. Šoštarić, M. Petrović, M. Mihajlović, Č. Lačnjevac, M. Stojanović, *Hem. Ind.* **67** (2013) 1007 (<https://doi.org/10.2298/HEMIND121225018L>)
2. E. A. Emam, *American Journal of Environmental Protection* (2013) 161 (<https://doi.org/10.11648/j.ajep.20130206.17>)
3. D. Z. Marković, D. V. Bojić, A. Lj. Bojić, G. S. Nikolić, *Hem. Ind.* **70** (2016) 243 (<https://doi.org/10.2298/HEMIND150225030M>)
4. G.M. Gadd, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84**(2009) 13 (<https://doi.org/10.1002/jctb.1999>)
5. M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **44** (2013) 294 (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.001>)
6. Z.R. Lopičić, Proučavanje sorpcionog i energetskog potencijala otpadne biomase *Prunus persica* L., Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2017.
7. SRPS EN ISO 9377-2:09 Određivanje ugljovodoničnog indeksa, metoda gasne hromatografije nakon ekstrakcije rastvaračem (2009)

Investigations of possibility for petroleum hydrocarbons removal from aqueous solution by waste biomass

Adsorption is one the most commonly used technique for treatment of petroleum contaminated water. The biosorption potential of waste biomass (peach shell, agro-industrial waste) as a low-cost biosorbent for petroleum hydrocarbon from aqueous solution was explored. Biosorption experiments were carried out using a shake-flask technique with a constant amount of (bio) sorbent of 1 g mixed with 100 ml of water contaminated with petroleum hydrocarbons at concentrations of 4 mg/L, 12 mg/L, 18 mg/L, 24 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L and 80 mg/L. The obtained results show that waste biomass is efficient in the removal of petroleum pollutants from the water solution. Biosorption is a potentially alternative technique for wastewater treatment. Their major advantages are low cost, high efficiency, renewability.

Ispitivanje zagađenosti podzemnih voda organskim zagađujućim supstancama

Mila Ilić, Jelena Avdalović, Srđan Miletić, Tatjana Šolević-Knudsen, Jelena Milić,
Nikoleta Lugonja, Miroslav M. Vrvčić*

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd

**Brem group d.o.o., Ulica Oslobođenja 39b, 11090 Beograd - Kneževac*

Uvod

Podzemne vode čine 1 % ukupnih svetskih voda i javljaju se u svim delovima litosfere ali se obično zadržavaju na dubinama manjim od 750 metara. Podzemne vode pripadaju grupi osnovnih prirodnih resursa koji su neophodni za opstanak ekosistema. Koriste se za vodosnabdevanje stanovništva, industrije, navodnjavanje itd.¹

Kvalitet podzemnih voda, posmatrano sa aspekta sadržaja prirodnih organskih supstanci, je neujednačen, počev od vode visokog kvaliteta koje ne sadrže ili sadrže nisku količinu prirodnih organskih supstanci do voda koje se moraju podvrgavati složenim postupcima prerade, jer sadrže visoke količine prirodnih organskih supstanci. Zagađujuće supstance (polutanti), s druge strane, su bilo koje fizičke, hemijske, biološke ili radiološke supstance u vodi.²

Zagađenje podzemnih voda progresivno raste u skladu sa porastom populacije.³ Nafta i njeni derivati su izvor zagađenja podzemnih voda. Naftne mrlje ne propuštaju Sunčevo zračenje i usporavaju obnavljanje kiseonika u vodi. Kao rezultat toga prestaje razmnožavanje planktona, odrasle jedinke stradaju od zagađenja. Poslednjih decenija, upotreba podzemnih rezervoara za skladištenje goriva postao je trend. Podzemni rezervoari su napravljeni od nezaštićenog čelika. Korozijom može doći do curenja sadržaja, što može trajati i godinama. Problem je što je detekcija mesta izliva i održavanje mnogo teže ukoliko su u pitanju podzemni rezervoari.^{2,4}

Koliko će se dugo nafta i njeni derivati zadržati u vodi ili zemljištu zavisi od fizičkih osobina same nafte kao što su relativna gustina, uslovi frakcione destilacije, isparljivost (visoke koncentracije asfaltena, voskova smanjuju isparljivost), viskoznost itd. Glavne komponente nafte su ugljovodonici i različite organske i neorganske supstance. Velika koncentracija policikličnih aromatičnih ugljovodonika povećava toksičnost nafte. Godišnje se proizvede 3,91 milijardi tona sirove nafte (podatak iz 2010. godine), a procene su da od toga 0,1 % dospeva u životnu sredinu.⁵ Sudbina i transport zagađujućih supstanci zavisi od mnogih faktora, prvenstveno od osobina podzemnih voda i karakteristika geološkog medijuma u koji se zagađujuće supstance oslobađaju. Osobine podzemnih voda su: gustina, viskoznost i pritisak. Osobine zemljišta koje utiču na kretanje naftnih ugljovodonika su poroznost i permeabilnost. Ostale karakteristike od kojih zavisi transport supstanci kako kroz zemljište tako i kroz podzemne vode su: kapilarni pritisak, relativna permeabilnost, rastvorljivost, zatim, dubina podzemnih voda, zapremina zagađujućih supstanci, i smer toka podzemnih voda.⁶

Cilj ovog rada bio je ispitivanje i praćenje stepena zagađenja podzemnih voda, na termoenergetskom objektu na teritoriji Beograda, i efikasnost mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, koji je korišćen za uklanjanje zagađujućih supstanci.

Metode

Tokom redovne provere kvaliteta vode, na tremo energetsom objektu, ustanovljeno je da je povećana koncentracija organskih zagađujućih supstanci u podzemnim vodama koji se

nalaze u okolini reni bunara i obale reke Save. Mikrolokacije na kojima su uzorkovane podzemne vode, u kojima je ispitivan sadržaj zagađujućih supstanci, i koje su bile predmet istraživanja su: M1, M2, M3 i M4.

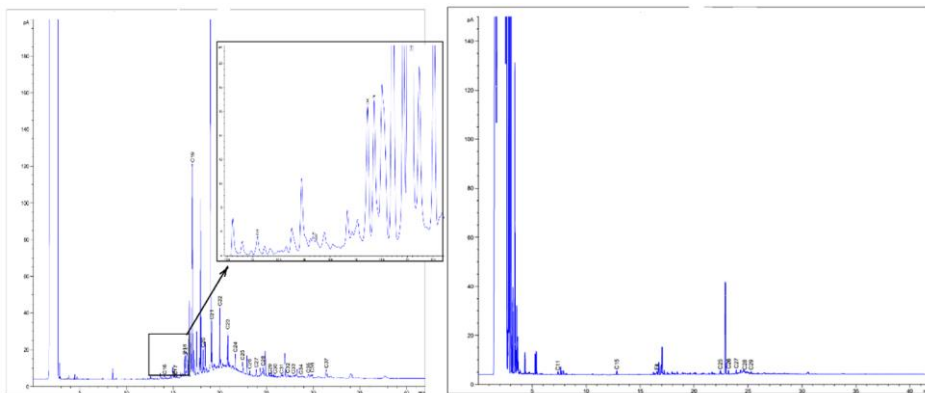
Procedura je rađena po modifikovanom ISO standardu: 9377-2:2000(E).⁷ Gasna hromatografija sa plamen jonizujućim detektorom je korišćena za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka. Merena oblast je, za sve ugljovodonike, bila je u opsegu C₁₀-C₄₀ (od *n*-dekana do *n*-tetrakontana). Koncentracija minealnih ulja je kvantifikovana u odnosu na eksterni standard koji sadrži dva specifična mineralna ulja (dizel:mineralno ulje u masenom odnosu 1:1). Za analizu uzoraka korišćen je gasni hromatograf Agilent 7890A, sa plamen jonizujućim, FID detektorom i kapilarnom kolonom TG-5MT (30m×0,25 mm ID×0,25 µm df). Temperatura injektora 250 °C, a detektora 320 °C. Temperaturni program: Inicijalna temperatura zagrevanja: 40 °C tokom 1 min, zatim zagrevanje brzinom od 15 °C/min do 100 °C tokom 1 min, potom zagrevanje brzinom od 10 °C/min do 310°C tokom 15 min. Kao noseći gas korišćen je vodonik sa brzinom protoka od 30 mL/min.

Rezultati i diskusija

U ovom radu je prikazan stepen efikasnosti mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, koji je korišćen za uklanjanje zagađujućih supstanci iz podzemnih voda na reprezentativnim mikrolokacijama M1, M2, M3 i M4.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M1

U inicijalnom uzorku M1 koncentracija ukupnih ugljovodonika nafte je iznosila 0,2448 mg/L. Na hromatogramu se uočava distribucija parnih i neparnih homologa u opsegu C₁₅-C₃₇, a obilnost *n*-alkana u opsegu C₁₉-C₂₃ ukazuje na zagađenje skorijeg datuma. Nakon mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, potpuno su uklonjeni su svi homolozi do C₂₅, sa izuzetkom C₁₅ i izoprenoida fitana C₂₀, dok su homolozi C₂₆-C₂₉ koji potiču od mazuta, drastično smanjeni. Koncentracija ukupnih ugljovodonika nafte nakon tretmana iznosila je 0,01502 mg/L, čime je postignut stepen degradacije od 93,86 %. (Slika 1.)

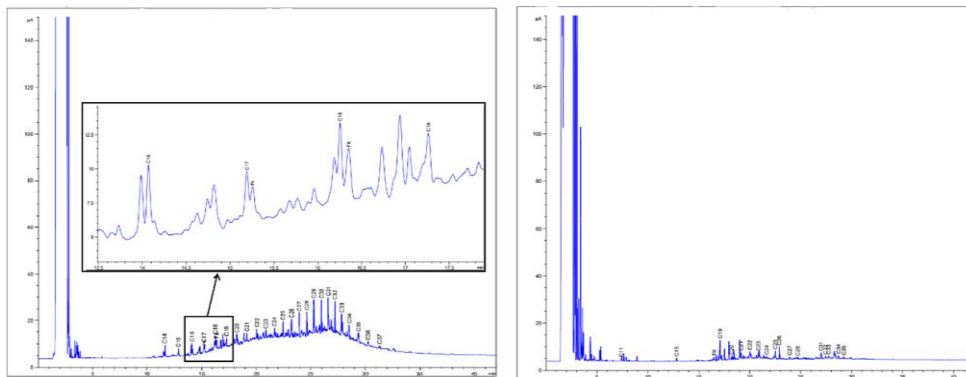


Slika 1.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M2

U uzorku M2 koncentracija ukupnih ugljovodonika iznosila je 0,3704 mg/L. Na hromatogramu se može uočiti da je distribucija parnih i neparnih homologa od C₁₄-C₃₇, te se

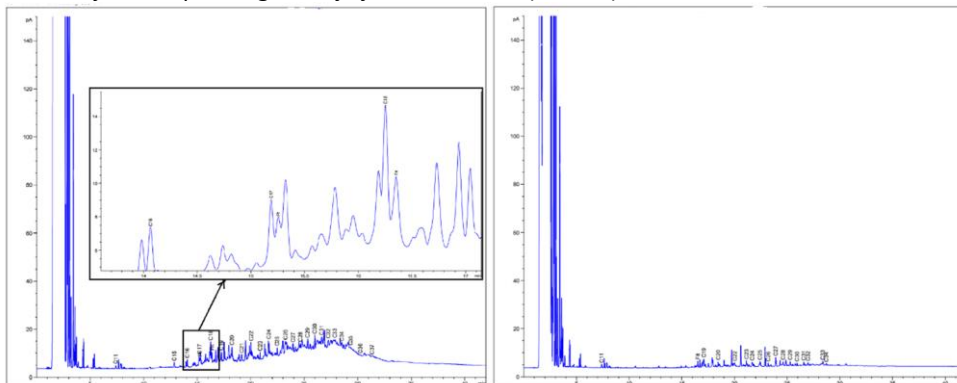
pretpostavlja da zagađenje potiče od dizela i mazuta. Izgled pikova *n*-alkanske frakcije, ukazuje na to da se zagađenje desilo odavno, jer su visine i intenziteti pikova manji. Shodno tome, zaključuje se da je prirodnom biodegradacijom došlo do delimične razgradnje. UCM (Unresolved complex mixtures) na hromatogramu ukazuje na povećani sadržaj ugljovodonika koji potiču iz mazuta, jer on sadrži kompleksnije smeše. Nakon tretmana, uklonjeni su svi homolozi do izoprenoida fitana C₂₀ sa izuzetkom C₁₅. Deo hromatograma od izoprenoida fitana C₂₀ do C₃₅ je i dalje uočljiv, ali u značajno nižoj koncentraciji. Nakon tretmana koncentracija ugljovodonika nafte iznosila je 0,03848 mg/L tj. došlo je do degradacije od 89,62 %. (Slika 2.)



Slika 2.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M3

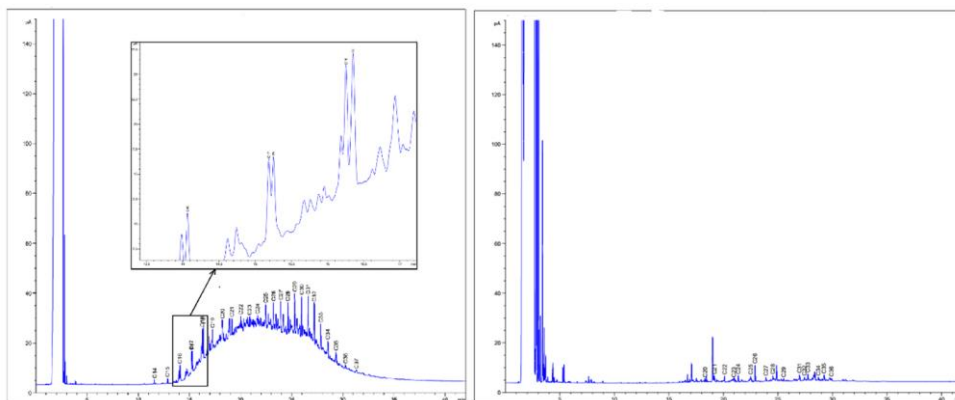
U slučaju analita uzorkovanog sa mikrolokacije M3 distribucija parnih i neparnih homologa je u opsegu od C₁₅ do C₃₇, a ukupna koncentracija iznosila je 0,2698 mg/L. Na osnovu izgleda hromatograma, pretpostavka je da je zagađujuća supstanca smeša dizela i mazuta. Visine pikova prikazanih homologa su manje u odnosu na ostale uzorke, shodno tome pretpostavlja se da je zagađenje starijeg datuma. Nakon tretmana koncentracija ukupnih ugljovodonika iznosila je 0,02599 mg/L. Tretmanom su uklonjeni svi homolozi do izoprenoida fitana C₂₀. Iako se homologi niz od pristana do C₃₄ i dalje detektuje, UCM je zanemarljiv, a stepen degradacije je bio 91,37 %. (Slika 3.)



Slika 3.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M4

U uzorku M4 je, na osnovu hromatografske analize, utvrđeno prisustvo parnih i neparnih homologa u opsegu C₁₄-C₃₇, zajedno se biomarkerima prikazanim na uvećanom delu hromatograma, opet, zaključak je da su izvori zagađenja naftnog porekla. UCM na hromatogramu zauzima značajnu površinu i indikator je kompleksne smeše ugljovodonika. Visina pika, proporcionalna koncentraciji ispitivane supstance, pokazuje da je zagađenje starijeg datuma. Nakon mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, potpuno su uklonjeni su svi homolozi do C₂₀, čak i biomakeri pristan i fitan. Deo hromatograma, od C₁₂ do C₂₈, karakteričan za dizel gorivo, kao i deo u kome se detektuju homolozi koji su sastavni deo mazuta C₂₆-C₃₆, je drastično smanjen i vrlo slabo su uočljivi samo viši homolozi (C₂₀-C₂₄). Nakon tretmana ove mikrolokacije koncentracija ugljovodonika smanjena je sa 0,7782 mg/L na 0,02948 mg/mL tako da je stepen prečišćenja iznosio čak 96,22 %.^{8,9} (Slika 4.)



Slika 4.

U Tabeli 1. prikazana je razlika u koncentraciji ukupnih ugljovodonika nafte u uzorcima voda sa mikrolokacija M1, M2, M3 i M4 pre i posle tretmana, a procenat degradacije se kreće od 89-96 %.

Tabela 1. Koncentracija ugljovodonika pre i posle tretmana

Mikrolokacije	Koncentracija, mg/L		Degradacija, %
	Pre tretmana	Posle tretmana	
M1	0,2448	0,01502	93,86
M2	0,3704	0,03848	89,62
M3	0,2698	0,02599	91,37
M4	0,7782	0,02948	96,22

Zaključak

Primenom mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana ovi ugljovodonici su uklonjeni na svim mikrolokacijama sa procentom od 89-96 %, pa se samim tim osiguralo održivo korišćenje voda u okviru reni bunara.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran u okviru projekta III43004 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Investigation of groundwater polluted with organic pollutants

Groundwater is an important natural resource. The analysis of groundwater quality is necessary to maintain and preserve the entire ecosystem.

On a thermal energy facility, during regular water quality control, an increased concentration of organic pollutants has been observed. The aim was to analyze petroleum hydrocarbons and their derivatives, before and after cleaning treatments. The application of microbiological and physical-chemical treatments, organic pollutants were removed from all microlocations, more than 96 %.

Literatura

1. H. M. Raghunath, *Ground Water*, New Age International, New Delhi, 2007, p. 1-78
2. Y. Bachmat, *Encyclopedia of soils in the Environment*, Elsevier, Jerusalem, 2005, p.153-168
3. J. Z. Ma, X. S. Wang, W. M. Edmunds, "The characteristics of ground-water resources and their changes under the impacts of human activity", *Journal of Arid Environments*, **Vol. 61** (2004), 277
4. https://strathprints.strath.ac.uk/62344/1/Tomlinson_etal_JEM_2017_Understanding_complex_LNAPL_sites_illustrated_handbook.pdf
5. J. J. Duffy, E. Peake, M. F. Mohtadi, "Oil spills on land as a potential Sources of Groundwater contamination", *Environment International*, **Vol. 3**, (1980), 107
6. M. Stuart, D. J. Lapworth, S.C. Mukhopadhyay, A. Mason, *Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013, p. 259-284
7. ISO 9377-2:2000(E): Water quality – Determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography
8. Rašović, A., Jovančičević, B., Sladić, D., Kljajić, Z., Scheeder, G., Wehner, H. Application of biological markers for the identification of oil-type pollutants in recent sediments: Alluvial formation of the Danube river, Oil refinery Pančevo, *Hemijska industrija*, 2002, 56: 17-24.
9. Mila V. Ilić, Transformacije zagađivača naftnog tipa u procesu simulacije biodegradacije u laboratorijskim aerobnim uslovima, Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet, Beograd, 2011, str.1-95.

Mikrobna gorivna ćelija – hemijska i mikrobiološka karakterizacija sedimenta

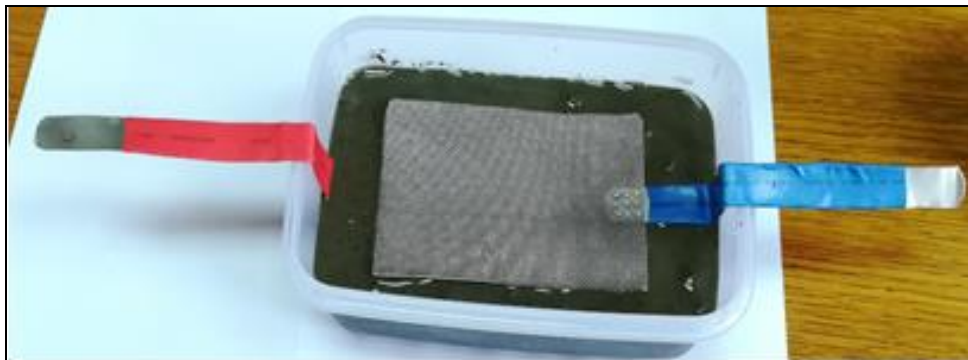
Kristina Joksimović, Ana Nikolov*, Aleksandra Žerađanin**, Nikoleta Lugonja**,
Danijela Randelović**, Gordana Gojgić-Cvijović**, Vladimir Beškoski*
Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Univerzitet u Beogradu,
**Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, mogu*
***Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu*

Uvod

Tokom poslednjih decenija potrošnja energije u svetu beleži veliki rast i u najvećoj meri to obuhvata energiju dobijenu iz neobnovljivih izvora, pre svega nuklearnu i fosilnu energiju. Konstantna potrošnja fosilnih goriva za posledicu ima energetske krize i zagađenje okoline. Njihova preterana upotreba i potrošnja energije dovode do zagađenja životne sredine, pojave efekta staklene bašte i klimatskih promena. Negativan uticaj fosilnih goriva na prirodu je neminovan usled velike emisije ugljen-dioksida i doprinosa globalnom zagrevanju i opštem zagađenju atmosfere¹. Da bi se obezbedila dovoljna količina energije i smanjio efekat staklene bašte, kao i emisija štetnih gasova, razvijaju se procesi za dobijanje energije koji su prihvatljiviji sa ekonomskih i ekoloških aspekata i koji podrazumevaju upotrebu obnovljivih izvora energije. Potraga za boljim rešenjima energetske krize dovela je do okretanja ka obnovljivim izvorima poput sunčeve energije i energije dobijene radom vetra i vode. Ubrzo se kao jedan od alternativnih izvora energije pojavljuju gorivne ćelije kojima se generiše energija korišćenjem metala kao katalizatora, a koje pružaju mnogo prednosti od kojih su značajni izostanak emisije štetnih gasova (poput SO_x, NO_x, CO₂ i CO) i veća efikasnost. Za razliku od toga, visoka cena i činjenica da se generiše velika količina bakterijske mase su jedine mane ovih novih izvora energije². Produkciju električne energije od strane bakterija je prvi put primetio Potter 1911³. godine i to proučavanjem soja *Escherichia coli* upotrebom platinske elektrode. Iskorišćavanjem ove osobine napravljen je tip gorivnih ćelija koje su probudile interesovanje svojim velikim potencijalom, a nazivaju se mikrobne gorivne ćelije (microbial fuel cells – MFC). Iako je koncept MFC poznat više od jednog veka, još uvek je u fazi istraživanja i označava se kao tehnologija u nastajanju³. MFC su vrsta bioloških gorivnih ćelija, sistema koji konvertuju hemijsku energiju u električnu pomoću mikroorganizama. Postoji više načina konstrukcije i među njima se nalaze jednokomorne, dvokomorne i složene MFC^{3,4}. Takođe, mikroorganizmi i supstrati koji se koriste u MFC, koje ti mikroorganizmi obrađuju u hemijskim procesima, mogu da budu različitog porekla i da imaju različite karakteristike. MFC su dobri alternativni izvori energije koji svoju potencijalnu primenu nalaze u industriji biosenzora, sistemima za proizvodnju vodonika ili električne energije i postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda. U ovom radu dat je opis sedimenta korišćenog u sistemu jednokomorne MFC. Upotrebljeni sediment iz prirode je predstavljao izvor mikroorganizama i supstrata za njihov rast⁵.

Metode

Materijal od koga je konstruisan jednokomorni sistem MFC se sastojao od bioloških i mehaničkih delova. Izvor mikroorganizama i supstrata predstavljao je sediment koji je uzorkovan na ušću reke Save u Dunav. Elektrode između kojih se nalazio sediment izrađene su od mrežastog inoksa sa kontaktima od inoksa folije koja je izolovana oblaganjem termoskupljajućim bužirom, slika 1.



Slika 1. Izgled formirane MFC, sediment između dve inoks elektrode.

Uzorak sedimenta je okarakterisan mikrobiološkim metodama, određen je broj različitih grupa mikroorganizama i to: hemoorganoheterotrofnih aerobnih i fakultativno anaerobnih bakterija (HA) na hranljivom agaru (pepton 1,15 g; mesni ekstrakt, 3,0 g; natrijum hlorid, 5,0 g; dikalijum hidrogenfosfat, 0,3 g; agar, 18,0 g; destilovana voda, 1 L)⁶; kvasaca i spora plesni (KIP) na sladnom agaru (pepton, 5,0 g; sladni ekstrakt, 30,0 g; agar, 15,0 g i destilovana voda, 1 L)⁶; ukupnih anaerobnih mezofilnih hemoorganoheterotrofnih bakterija (ANA) (hranljivi agar sa dodatkom 0,5 % glukoze)⁷; mikroorganizama koji imaju sposobnost da kao izvor ugljenika koriste dizel (UG)(amonijum nitrat, 1,0 g; dikalijum fosfat, 0,25 g; ekstrakt zemlje, 50,0 mL; agar, 16,0 g; destilovana voda, 1 L) sa dodatkom 2 g/L dizela kao izvorom ugljovodonika)⁸; sulfato-redukujućih termofilnih anaerobnih bakterija (SRB) - sulfitni agar (kazein hidrolizat, 10,0 g; natrijum-sulfit, 0,5 g; gvoždje(III)-citrat, 0,5 g; agar, 15,0 g i destilovana voda, 1 L)⁹. Pre zasejavanja na sulfitni agar, uzorak sedimenta je inkubiran na 80 °C, 15 minuta.

Pored mikrobioloških parametara određene su i sledeće hemijske karakteristike: sadržaj vlage na 105°C do konstantne mase, sadržaj pepela suvim spaljivanjem na 550°C i 800°C. Sadržaj organske supstance je određen na automatskom analizatoru (Vario EL III, CHNS/O, Elementar, Hanau, Germany). Sadržaj karbonata je određivan volumetrijski.

Rezultati i diskusija

Nakon inkubacije od 24 h (bakterija) i 48 h (kvasci i spore plesni) određen je broj mikroorganizama i prikazan u tabeli 1.

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da u uzorku sedimenta ima najviše hemoorganoheterotrofnih aerobnih i fakultativno anaerobnih bakterija, dok najmanje ima kvasaca i plesni. Interesantno je i prisustvo mikroorganizama koji razgrađuju ugljovodonike. Mikroorganizmi koji rastu na sulfitnom agaru su od posebnog značaja. Oni su zastupljeni u anodnom delu, a upravo u tom segmentu dolazi do transfera elektrona na anodu, što obezbeđuje stvaranje razlike potencijala između anodnog i katodnog dela i generisanja struje¹⁰.

Rezultati hemijskih analiza su prikazani u tabeli 2. Procenat vlage u sedimentu (33,5 %) je optimalan za rast i razvoj mikroorganizama. Istovremeno je prisutna organska supstanca (oko 8 %) koja je neophodna kao izvor nutrijenata za prisutne mikroorganizme¹¹.

Sadržaj karbonata i organske supstance obezbeđuje bolju teksturu i permeabilnost zemljišta, što olakšava kretanje protona kroz sediment¹². Za isti uzorak određen je

elementarni sastav. Ukupnog organskog ugljenika u uzorku sedimenta ima 2,98 %, pošto 0,6 % potiče od prethodno određenog neorganskog izvora ugljenika.

Tabela 1. Mikrobiološke karakteristike sedimenta mikrobne gorivne ćelije.

Grupa mikroorganizama	Broj mikroorganizama, CFU*/g
Hemoorganoheterotrofne aerobne i fakultativno anaerobne bakterije	2,40×10 ⁵
Kvasci i spore plesni	7,90×10 ³
Ukupne anaerobne mezofilne hemoorganoheterotrofne bakterije	2,40×10 ⁴
Mikroorganizama koji imaju sposobnost da kao izvor ugljenika koriste dizel	7,10×10 ⁴
Sulfato-redukujuće termofilne anaerobne bakterije	6,47×10 ⁴

*CFU-colony forming units

Tabela 2. Hemijske karakteristike sedimenta mikrobne gorivne ćelije.

Sadržaj suve supstance, % (na 105 °C)	Sadržaj pepela, %		Sadržaj karbonata, %	Sastav sedimenta, %			
	na 550 °C	na 800 °C		C	N	H	S
66,5	93,7	92,1	4,99	3,58	0,12	0,445	0,1

Zaključak

Sediment korišćen za formiranje mikrobne gorivne ćelije je okarakterisan pomoću mikrobioloških, hemijskih i analitičkih parametara. Mikrobiološke analize sedimenta ukazuju na prisustvo različitih grupa, od kojih su najznačajniji anaerobni mikroorganizmi, prisutni u hranljivom agaru sa glukozom, kao i na sulfitnom agaru. Prisustvo ovih bakterija ukazuje da u anodnom delu može doći do transfera elektrona, koji su aktivni tokom procesa anaerobne respiracije, što doprinosi radu MFC sistema. Hemijski parametri ukazuju da je prisutna organska supstanca u sedimentu, što predstavlja izvor dostupne hrane za mikroorganizme.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran u okviru projekata III 43004 i TR 32008, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Testing microbiological and chemical parameters of the sediment of microbial fuel cell

Over the past decades, energy consumption in the world has been rapidly growing and, to a large extent, encompassing energy derived from non-renewable sources, primarily nuclear and fossil energy. The negative impact of fossil fuels on nature is inevitable due to the large emissions of carbon dioxide and the contribution to global pollution and general pollution. The search for better solutions to energy crises has led to a reverse to renewable sources such as solar, wind and water energy. Recently, fuel cells which generate energy by using metals as catalysts were proposed as one of the alternative sources of energy. They offer many advantages, significant absence of harmful emissions (such as SO_x, NO_x, CO₂ and CO) and higher efficiency. On the other hand, the high price and the fact that a large amount of bacterial mass is generated are the only drawbacks of these new energy sources. The production of electricity by bacteria was first noticed by Potter in 1911 in a study of Escherichia coli strain using a platinum electrode. By using this feature, a novel type of fuel

cell, the microbial fuel cell (MFC), was created which awakened interest, with great potential. Although the concept of MFC has been known for more than a century, it is still in the early stage of research and is driven as an emerging technology. MFC is a type of biological fuel cell, a system that converts chemical energy into electrical power by microorganisms. These systems can be constructed in many ways so that there are one-chamber, two-chamber and complex MFCs. MFCs are good alternative sources of energy offering possibility of application that can be found in the biosensor industry, hydrogen or electricity production systems and wastewater treatment plants. In this paper, characterization of the sediment used in a single chamber MFC is presented.

In order to start MFC-related measurements, it is necessary to characterize the sediment that will be used for the construction of the cell and further work. This implies a certain microbiological and analytical characterization of the sediment. The microbiology of particular sediment comprises of the determination of the number of different groups of microorganisms: total chemoorganoheterotrophic aerobic and optional anaerobic bacteria, yeast and mold, total anaerobic mesophilic chemoorganoheterotrophic bacteria, microorganisms having the ability to use carbon and diesel as sources of carbon and sulphate-reducing thermophilic anaerobic bacteria. In addition to microbiological methods, some of the basic chemical parameters of the sediment are also determined: quantity of dry matter and percentage of moisture, percentage of ash and organic matter. Also, an elemental organic microanalysis was performed, as well as estimation of the percentage of carbonates in the sediment.

From the obtained results it can be concluded that the sediment sample contains mostly chemoorganoheterotrophic aerobic and optional anaerobic bacteria, and only traces of yeast and mold. Interestingly, the presence of microorganisms that break down hydrocarbons, has been found. Microorganisms that grow on sulphite agar are of particular importance. They are populated in the anodic region, and precisely there the transfer of electrons to the anode occurs, which ensures the creation of a potential difference between the anode and the cathode and the generation of current.

The obtained results for moisture, dry and organic substance in the sediment show that it is an optimal environment for the growth and development of microorganisms. At the same time, chemical parameters indicate that organic matter is present in the sediment, which is the source of available food for the microorganisms.

The sediment used to form the microbial fuel cell was successfully characterized by microbiological and chemical-analytical parameters. Microbiological analyses of sediments indicate the presence of all types of microorganisms, of which the most important are anaerobic microorganisms present in the nutrient agar with glucose, as well as on sulphite agar. The presence of these bacteria indicates that in the anodic region electron transfer can be established within their metabolic pathways, which is essential for the operation of the MFC system.

Literatura

1. A. Faria, L. Gonçalves, J. M. Peixoto, L. Peixoto, A. G. Brito, G. Martins, *J. Cleaner Prod.*, **140** (2017), 971-976. (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.027>)
2. M. Rahimnejad, A. Adhami, S. Darvari, A. Zirepour, S. Oh, *Chem. Eng. J.*, **5** (2015), 745-756. (<https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.031>)
3. M.C. Potter, *Proc. Roy. Soc.*, **84** (1911), 260-276. (<https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>)
4. I. A. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, J. Hart, *Int. J. Adv. Rob. Syst. International.*, **37** (2005), 238-245. (<https://eprints.uwe.ac.uk/5896>)

5. C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, I. Ieropoulos, *J. Power Sources*, **356** (2017), 225-244. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109>)
6. E. B. Logan, *Microbial Fuel Cells*; Published by John Wiley & Sons, New Jersey, 2008, p. 216 (ISBN 978-0-470-23948-3)
7. G. Gojgić-Cvijović, M.M. Vrvic, *Praktikum za mikrobiološku hemiju*, Centar za hemiju, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, 2003, p. 139. (ISBN 86-81405-15-2)
8. V. P. Beškoski, S. Takemine, T. Nakano, L. Slavković Beškoski, G. Gojgić - Cvijović, M. Ilić, S. Miletić, M. M. Vrvic, *Chemosphere*, **91** (2013), 1408-1415. (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.079>)
9. C. Löser, H. Seidel, A. Zehnsdorf, U. Stottmeister, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **49** (1998), 631–636. (<https://doi.org/10.1007/s002530051225>)
10. P. H. Clarke, *J. Gen. Microbiol.*, **8** (1958), 397-407. (<https://DOI:10.1099/00221287-8-3-397>)
11. A. Angelov, S. Bratkova, A. Loukanov, *Energy Convers. Manage.*, **67** (2013), 283-286. (<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.024>)
12. V. P. Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, J. Milić, M. Ilić, S. Miletić, B. Jovančičević, M.M.Vrvic, *Hem. Ind.*, **66** (2012), 275-289. (<https://doi.org/10.2298/HEMIND110824084B>)

Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on biopolymer chitosan

Marija Egerić, Katarina Stanković, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Đorđe Petrović,
Ksenija Kumrić

*Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P. O. Box 522,
11001 Belgrade, Serbia*

Introduction

Hexavalent chromium, Cr(VI), is an extremely toxic pollutant that often exists in wastewaters of the electroplating, leather tanning, mining and fertilizer industries. It has high toxicity potential to cause carcinogenesis and mutation in all living beings including human and animals.¹ According to the World Health Organization (WHO), the maximum permissible levels of Cr(VI) in potable water, inland surface water and industrial wastewater are 0.05, 0.1 and 0.25 mg/L, respectively.² Therefore, the efficient removal of Cr(VI) from industrial wastewater effluents as well as natural water streams is of great importance in order to bring its level down to the permissible effluent standards.³

During the last few years, various physico-chemical treatment methods such as electro-chemical precipitation, oxidation-reduction, adsorption, coagulation, ion exchange and reverse osmosis have been explored for detoxification of Cr(VI) from aqueous systems.⁴⁻⁹ Among these treatment methods, adsorption has been recognized as one of the most suitable and efficient method due to its great advantages such as easy operation, high adsorption efficiency and low cost. Several adsorbents, like zeolites,¹⁰ carbon-based materials,¹¹⁻¹³ activated alumina¹⁴ etc., have been used for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. Recently, considerable attention for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions has been paid to natural biosorbents such as chitosan.

Chitosan, obtained by deacetylation of chitin, is a type of natural polyaminosaccharide. After cellulose, it is the most abundant polysaccharide on the earth. Due to the presence of amine (-NH₂) and hydroxyl (-OH) surface functional groups, which can serve as the active sites, chitosan currently represents an attractive biosorbent for heavy metals removal. In the near neutral solutions chitosan is well known as an excellent biosorbent for metal cations removal, while in the acidic media the protonation of amine groups leads to the adsorption of anions by ion exchange because of its cationic behavior. Chitosan is inexpensive, non-toxic, hydrophilic, biodegradable, biocompatible material and hence represents one of the promising renewable polymeric materials for the application in wastewater treatment.¹⁵⁻¹⁷

The aim of this study was to investigate the removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions using biopolymer chitosan as an adsorbent. The effects of various experimental parameters, such as contact time, solution pH and initial Cr(VI) concentration, were studied with respect to the removal efficiency of Cr(VI). The parameters of kinetics and isotherms for the Cr(VI) adsorption onto chitosan were determined.

Experimental

Biopolymer chitosan (molecular weight of 100 – 300 kDa) was purchased from Acros Organics (Belgium) and used without any modification. Potassium dichromate, K₂Cr₂O₇, was used as a source of Cr(VI) ions and it was purchased from Sigma Aldrich (USA). The stock

standard solution of Cr(VI) (1000 mg/L) was prepared by dissolving of an appropriate amount of $K_2Cr_2O_7$ in deionized water. Working solutions of the desired concentrations were prepared by appropriate dilution of the stock solution with deionized water. The initial pH was adjusted either with 0.1 mol/L H_2SO_4 or 0.1 mol/L NaOH. All of the other chemicals used in the study were of analytical reagent grade.

Batch adsorption experiments were carried out at room temperature by mixing 50 mg of chitosan and 25 mL of 10 mg/L Cr(VI) solution at pH 2.5 in closed glass bottles. Reaction mixtures were kept under continuous shaking at 150 rpm for 60 min. After that, the liquid phases were separated from the solid phases by filtration through a 0.45 μm microporous membrane filter. The initial and residual concentrations of Cr(VI) ions in each aliquot were determined with a 797 VA Computrace polarography system (Metrohm, Switzerland) using the Metrohm's procedure for the voltammetric determination of Cr(VI) ions in water samples (No. 116/3 e). The effects of different experimental parameters, such as solution pH (2 – 8), contact time (0 – 240 min), and initial Cr(VI) concentration (10 – 500 mg/L), were investigated with respect to the removal efficiency of Cr(VI). All experiments were carried out in duplicate and the data obtained were used for analysis.

The equilibrium amount of Cr(VI) adsorbed per unit mass of chitosan, q_e (mg g^{-1}), and the removal efficiency of Cr(VI), E (%), were evaluated using the equations:

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) V \quad (1)$$

$$E = 100 \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \quad (2)$$

where C_i is the initial Cr(VI) concentration (mg/L), C_t is the Cr(VI) concentration at time t (mg/L), C_e is the equilibrium concentration of Cr(VI) (mg/L), V is the volume of the solution (L), and m is the mass of adsorbent (g).

Results and discussion

FT-IR spectra of chitosan before and after adsorption of Cr(VI) ions are given in Fig. 1. The spectra of chitosan after adsorption indicated a shift of the carbonyl, C=O-NHR band (observed at 1665 cm^{-1}) and the amine, NH_2 band (at 1588 cm^{-1}). Also, the protonated amine group NH_3^+ appeared as a small shoulder at 1530 cm^{-1} , which was favorable for anion adsorption.^{16, 18} According to the obtained results, it can be assumed that electrostatic interaction of Cr(VI) ions with the sorbent plays the crucial role in mechanism of sorption.

The pH value is one of the most important controlling parameters in the adsorption process because it affects the adsorbent surface properties and ionic forms of metal ions in the solution. The effect of pH on the adsorption behavior of Cr(VI) onto chitosan was investigated in the range of 2.0 to 8.0, while the other parameters were kept constant. As can be seen in Fig. 2, the removal of Cr(VI) by chitosan is highly dependent on the pH of the solution and the optimum pH was found to be in the range 2.0 - 3.5, while beyond pH 7.0 no significant adsorption was observed. The obtained results can be explained by the presence of different forms of Cr(VI) in the solution. Depending on the pH, hexavalent chromium ions can exist as hydrogen chromate ($HCrO_4^-$), chromate (CrO_4^{2-}) or dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$). The dominant forms of Cr(VI) in acidic medium are $HCrO_4^-$ and $Cr_2O_7^{2-}$, while in

basic solutions Cr(VI) exists in the form of CrO_4^{2-} . Low pH values would favor protonation of the amino sites on chitosan, resulting in electrostatic interactions between the negatively charged Cr(VI) and positively charged amine groups of the adsorbent and hence maximum removal of Cr(VI) occurred at pH interval 2.0 – 3.5. At higher pH values, the overall surface charge of chitosan decreased, which led to the decrease in the adsorption of Cr(VI). Therefore, pH of 2.5 of the initial Cr(VI) solution was recognized as the optimal value and was used in further experiments.

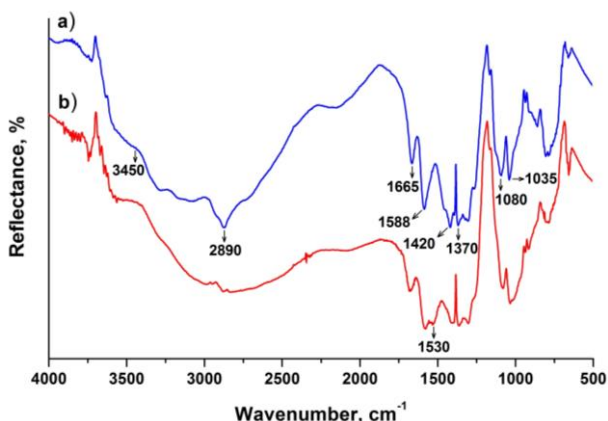


Fig. 1. FT-IR spectra of chitosan (a) before and (b) after adsorption of Cr(VI) at pH 2.5

The effect of contact time on the removal efficiency of Cr(VI) ions was studied by varying the contact time from 0 to 240 min, while keeping the concentration of Cr(VI) ions (10 mg/L), adsorbent concentration (2 g/L) and pH 2.5 constant. The obtained results are shown in Fig. 3. It is evident that adsorption occurred much faster at the beginning and slowed down gradually over time until reaching equilibrium due to the effects of the availability of the activated sites and the strength of the driving force. The equilibrium adsorption was established after 60 min of contact and the maximum removal efficiency of Cr(VI) reached 98 %. After equilibrium was reached, the contact time no longer had an influence on the Cr(VI) adsorption and the removal efficiency remained constant over the time period observed. In order to ensure the equilibrium, the adsorption time of 60 min was used for the rest of the study.

The kinetics of Cr(VI) adsorption onto chitosan was analyzed using the two kinetic models, namely the pseudo first-order and pseudo second-order kinetic models. The conformity between experimental data and the model predicted values was expressed by the correlation coefficients, r (r values close or equal to 1). A relatively high r value indicates that the model successfully describes the kinetics of Cr(VI) adsorption. It was found that adsorption of Cr(VI) onto chitosan followed pseudo second-order kinetics with a high correlation coefficient ($r > 0.999$). The rate constant of adsorption was found to be $1.2 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Furthermore, the calculated q_e value derived from the pseudo second-order kinetic model (3.9 mg/g) was in close agreement with the experimental q_e value (4.0 mg/g), which also suggested that the adsorption data were well represented by the pseudo second-order kinetics.

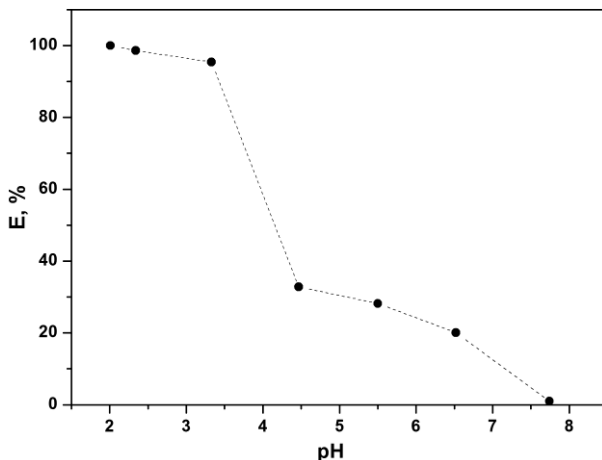


Fig. 2. Effect of pH on the removal efficiency of Cr(VI). Conditions: initial Cr(VI) concentration, 10 mg/L; contact time, 180 min; stirring speed, 150 rpm; adsorbent concentration: 2 g/L

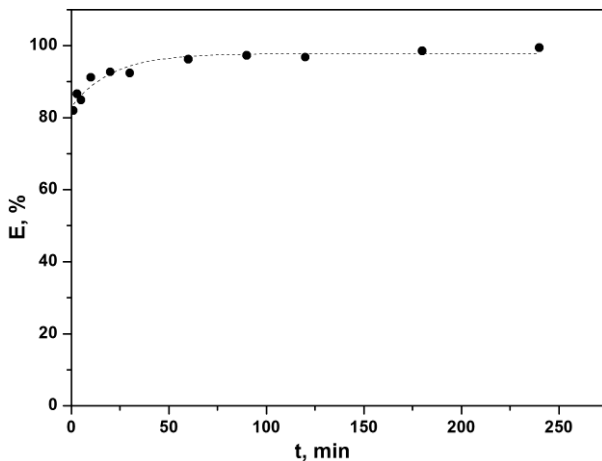


Fig. 3. Effect of contact time on the removal efficiency of Cr(VI). Conditions: initial Cr(VI) concentration, 10 mg/L; pH, 2.5; stirring speed, 150 rpm; adsorbent concentration: 2 g/L

The effect of initial Cr(VI) concentration on the adsorption performance of chitosan was studied by varying the concentration from 10 to 500 mg/L, while keeping all other parameters constant. The removal efficiency of Cr(VI) decreased from 98 % to 52 % with increasing initial Cr(VI) concentration in the aqueous solution, because of the saturation of the available adsorption sites on the adsorbent. However, the equilibrium amount of Cr(VI) adsorbed per unit mass of adsorbent, q_e , increased from 4.0 to 85.2 mg/g with increasing initial Cr(VI) concentration, because of the increase in the driving force of Cr(VI) ions toward the active sites on the adsorbent.

To determine the surface properties and the affinity of the adsorbent, the experimental data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models. The obtained results showed that the Langmuir plot has higher correlation coefficient than the

Freundlich, suggesting that the Langmuir isotherm is a good model for the sorption of Cr(VI) onto chitosan. It means that the uptake of Cr(VI) ions occurs on a homogeneous surface by monolayer adsorption. The correlation coefficient (r), the Langmuir monolayer adsorption capacity (q_m) and the binding constant (K_L) of Cr(VI) onto chitosan were estimated to be 0.999, 86.1 mg/g and 0.694 dm³/g, respectively.

Conclusion

Biopolymer chitosan is an effective adsorbent for the removal of toxic Cr(VI) ions from aqueous solutions. The maximum removal efficiency was obtained at pH values between 2.0 and 3.5. Electrostatic attraction was the main driving force for Cr(VI) adsorption onto chitosan. Analysis of kinetic parameters of Cr(VI) adsorption showed that pseudo-second order model described well the kinetics for the investigated system. The equilibrium adsorption data fit well the Langmuir isotherm model and the maximum monolayer adsorption capacity was 86.1 mg/g. The study shows that the investigated biosorbent has potential for application in the treatment of chromium contaminated waters. The use of chitosan based ecological polymeric materials could potentially contribute to the environmental friendly method for wastewater treatment.

Acknowledgement: We acknowledge the support to this work provided by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Serbia through the projects III 45006, III 45012 and III 43009.

Uklanjanje šestovalentnog hroma iz vode primenom biosorpcije na hitozanu

U ovom radu ispitivana je mogućnost primene biopolimera hitozana kao adsorbensa za uklanjanje šestovalentnog hroma iz vode. Adsorpcija je rađena u šaržnom sistemu i ispitivan je uticaj različitih parametara (pH, vreme kontakta, početna koncentracija Cr(VI)) na efikasnost uklanjanja Cr(VI). Rezultati su pokazali da se ravnoteža uspostavlja nakon 60 min, a da je efikasnost uklanjanja najveća u intervalu pH vrednosti od 2.0 do 3.5. Analiza kinetičkih parametara adsorpcije Cr(VI) pokazala je da model pseudo-drugog reda reakcije najbolje opisuje kinetiku adsorpcije za dati sistem. Dobijeni podaci su fitovani pomoću dva ravnotežna adsorpciona modela - Langmirovom i Frojndlihovom izotermom. Bolje slaganje je postignuto primenom Langmirove izoterme i nađeno je da je adsorpcioni kapacitet hitozana 86.1 mg/g. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da hitozan ima dobar potencijal za primenu u prečišćavanju otpadnih voda zagađenih toksičnim metalom hromom.

References:

1. A. P. Rawat, D. P. Singh, *Ecotox. Environ. Safe.*, **176** (2019) 27.
2. S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, *Bioresource Technol.*, **113** (2012) 114.
3. M. K. Rai, G. Shahi, V. Meena, R. Meena, S. Chakraborty, R. S. Singh, B. N. Rai, *Resource-Efficient Technologies*, **2** (2016) S63.
4. C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, *Water Res.*, **36** (2002) 4870.
5. A. Di Nardo, M. Di Natale, A. Erto, D. Musmarra, I. Bortonea, *Comput. Aided Chem. Eng.*, **28** (2010) 1015.
6. S. Rengaraj, K. H. Yeon, S. H. Moon, *J. Hazard. Mater.*, **87** (2001) 273.
7. L. Wu, L. Liao, G. Lv, F. Qin, Y. He, X. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **254** (2013) 277.
8. H. Mohammadi, M. Gholami, M. Rahimi, *Desalin. Water Treat.*, **9** (2009) 229.

9. S. Habibi, A. Nematollahzadeh, S. A. Mousavi, *Chem. Eng. J.*, **267** (2015) 306.
10. A. M. Yusof, N. A. N. N. Malek, *J. Hazard. Mater.*, **162** (2009) 1019.
11. S. Parlayici, V. Eskizeybek, A. Avcr, E. Pehlivan, *J. Nanostruct. Chem.*, **5** (2015) 255.
12. D. K. Singh, V. Kumar, S. Mohan, D. Bano, S. H. Hasan, *Journal of Water Process Engineering*, **18** (2017) 150.
13. A. S. K. Kumar, S.-J. Jiang, W.-L. Tseng, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 7044.
14. I. Marzouk, C. Hannachi, L. Dammak, B. Hamrouni, *Desalin. Water Treat.*, **26** (2011) 279.
15. D. Chen, B. Hu, C. Huang, *Talanta*, **78** (2009) 491.
16. R. Huang, B. Yang, Q. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129** (2013) 908.
17. W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah, *Carbohydr. Polym.*, **83** (2011) 1446.
18. Z. Osman, A. K. Arof, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 993.

***In situ* bioremedijacija sedimenta kontaminiranog mineralnim uljem**

Aleksandra Žerađanin, Nikoleta Lugonja, Kristina Joksimović*, Jelena Avdalović,
Gordana Gojgić-Cvijović, Vladimir Beškoski**, Miroslav M. Vrvic***

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Srbija

**Inovacioni centar, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu*

***Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu*

****Brem group, Beograd*

Uvod

Povećana emisija zagađivača u životnu sredinu utiče na celokupan ekosistem i na kvalitet zemljišta, sedimenta i podzemnih voda. Kontaminiran sediment predstavlja potencijalni dugotrajni izvor zagađenja koje negativno utiče na živi svet i zdravlje ljudi. Mnogi kontaminanti imaju tendenciju akumulacije i adsorpcije u sedimentu^{1,2}. Veoma značajnu ulogu u sorpciji i akumulaciji u sedimentu ima organska frakcija, koja obuhvata jedinjenja ugljenika koja potiču od biljnih i životinjskih ostataka³.

Nafta i naftni derivati kao što su benzin i mineralna ulja (dizel i mazut) mogu dospeti u zemljište, sediment i vodu i predstavljaju rizik za životnu sredinu i čoveka⁴. Do zagađenja može doći tokom eksploatacije, transporta i skladištenja nafte, ali i pri akcidentalnim izlivanjima. Izliveni u sediment imaju veoma toksičan efekat na organizme koji žive u njemu. Migracijom kroz sediment kontaminanti mogu dospeti do podzemnih voda i postati izvor sekundarnog zagađenja^{2,5}.

Bioremedijacija je zelena tehnologija koju čini skup postupaka, kojima se sanira zagađeno područje u životnoj sredini do prihvatljivih i zakonom propisanih koncentracija za dati zagađivač. Bioremedijacija koristi prirodnu sposobnost mikroorganizama da rastu na ugljovodoničnim supstratima. Biološki tretmani su isplativiji i „prijateljski za okolinu“, a kao krajnji rezultat kontaminant se potpuno razgrađuje ili se dobijaju jedinjenja sa smanjenom toksičnošću.

Zbog velikog biodiverziteta, visokog kataboličkog potencijala i razvijene sposobnosti za adaptaciju, mikroorganizmi mogu da koriste naftu i naftne derivate kao izvore ugljenika i energije i metabolički ih uklone iz zagađene životne sredine^{5,6}. Zemljište i sediment predstavljaju stanište velikog broja raznovrsnih mikroorganizama, od jednostavnih prokariotskih bakterija i cijanobakterija do kompleksnih eukariotskih organizama, gljiva i protozoa. Značaj ovih mikroorganizama je prepoznat poslednjih decenija i njihov potencijal se koristi za degradaciju naftnih derivata (benzin, kerozin, dizel i sl.). Pre procesa bioremedijacije potrebno je utvrditi broj autohtonih mikroorganizama u sedimentu, a zatim ih okarakterisati biohemijskim testovima i molekularnim metodama. Zimogeni mikroorganizmi su komponenta autohtonih mikroorganizama koji mogu da koriste neuobičajene supstrate (kontaminante) kao izvor ugljenikovog atoma. Neki rodovi bakterija, kao što su *Pseudomonas*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Corynebacterium*, gljiva - *Candida*, *Aureobasidium* i *Aspergillus* sa visokom efikasnošću razlažu naftu i naftne derivate^{4,5,7}.

U ovom radu praćene su promene u sadržaju mineralnih ulja kao i aktivnost mikroorganizama koji imaju sposobnost da ih razgrađuju, tokom procesa remedijacije.

Metode

Preliminarnim ispitivanjima lokaliteta koji se nalazi u blizini termoenergetskog objekta utvrđeno je postojanje zagađenja mineralnim uljima kako u sedimentu tako i u podzemnim vodama i postojanje potrebe za sanacijom i remedijacijom terena. Postupak bioremedijacije obuhvatao je i podzemne vode i sediment, jer su obe sfere životne sredine u kontaktu i moraju se istovremeno tretirati.

Proces bioremedijacije sedimenta i podzemnih voda sastojao se iz tri faze 1. biostimulacije - ubrizgavanje kiseonika i hranljivih supstanci; 2. bioaugmentacije - ubrizgavanje zimogenog konzorcijuma mikroorganizama; 3. uspostavljanja recirkulacije u zatvorenom bipolarnom sistemu. Recirkulacija je uspostavljena ispuhavanjem kontaminirane podzemne vode kroz crpni bunar koji se nalazio nizvodno od injekcionog bunara. Voda je zatim filtrirana prolaskom kroz adsorpcione kolone koje sadrže prirodne neorganske hidrofobne adsorbente na kojima se stvara biofilm od mikroorganizama koji razgrađuju kontaminante. Nakon toga, voda se vraća kroz injekcioni bunar u podzemni rezervoar. Neophodno je da prostor između injekcionog i crpnog bunara obuhvata kontaminirani prostor, vodeći računa o toku podzemnih voda^{8,9}.

Za monitoring tokom procesa bioremedijacije odabrana je jedna mikrolokacija u neposrednoj blizini uljne kanalizacije. Utvrđeno da je najveće zagađenje na datoj mikrolokaciji na dubini 0-15 m. U bioremedijacionom postupku upotrebljen je konzorcijum zimogenih mikroorganizama, koji je izolovan iz kontaminirane sredine sa mikrolokaliteta. Konzorcijum je umnožen u laboratorijskim uslovima, a zatim i u mobilnom bioreaktoru. Početna inokulacija bunara koji ispiraju mikrolokaciju urađena je na početku procesa bioremedijacije, sa $1,40 \times 10^9$ CFU (colony forming units) / mL UBA (ukupnih hemoorganoheterotrofnih, aerobnih i fakultativno anaerobnih, mezofilnih bakterija) i $1,05 \times 10^8$ CFU / mL DUV (bakterija koje degradiraju ugljovodonike). U toku perioda bioremedijacije od novembra 2017. (T₀) do juna 2018. godine (T₂₁₀) uzorkovanje je urađeno tri puta sa dubine 0-15 m, na početku praćenja u periodu T₀, nakon 90 dana (T₉₀) i 210 dana (T₂₁₀). Kompozitni uzorci sedimenta su uzimani u sterilne boce, transportovani i čuvani na 4 °C za dalje analize. Metodom serijskog razblaženja je u kompozitnim uzorcima ispitivan broj mikroorganizama.

Određivanje broja mikroorganizama u kompozitnim uzorcima sedimenta

U toku procesa bioremedijacije praćen je broj ukupnih hemoorganoheterotrofnih, aerobnih i fakultativno anaerobnih, mezofilnih bakterija gajenjem na hranljivom agaru (pepton 1, 15 g; mesni ekstrakt, 3 g; natrijum hlorid, 5 g; dikalijum hidrogenfosfat, 0,3 g; agar, 18 g; destilovana voda, 1 L) i bakterija koje razgrađuju ugljovodonike gajenjem na mineralnom agaru (amonijum nitrat, 1 g; dikalijum fosfat, 0,25 g; ekstrakt zemlje, 50 mL; agar, 16 g; destilovana voda, 1 L) sa dodatkom 2 g / L dizela kao izvorom ugljovodonika¹⁰. Specifične vrste bakterija roda *Pseudomonas* izolovane su na agaru za izolovanje *Pseudomonas* (pepton, 20 g; magnezijum hlorid, 1,4; kalijum sulfat, 10 g; irgasan, 25 mg; agar, 13,6 g; glicerol, 20 mL)¹¹, a M3 (kalijum dihidrogenfosfat, 0,466 g; natrijum hidrogenfosfat, 0,732 g; kalijum nitrat, 0,01 g; natrijum hlorid, 0,29 g; magnezijum sulfat, 0,1 g; kalcijum karbonat, 0,02 g; ferosulfat heptahidrat, 200 µg; cink sulfat heptahidrat, 180 µg; mangan sulfat tetrahidrat, 20 µg; natrijum propionat, 0,2 g; agar, 18 g; destilovana voda, 1 L) podloga je korišćena za bakterije rodova *Nocardia* i *Rhodococcus*¹². Određivanje UBA i DUV je urađeno u triplikatu.

Određivanje ukupnih ugljovodonika mineralnih ulja u kompozitnim uzorcima sedimenta

Sadržaj mineralnog ulja u kompozitnim uzorcima sedimenta praćen je po metodi ISO 16703¹³. Uzorci su analizirani na gasnom hromatografu Agilent 7890A sa FID detektorom, sa kolonom HP-5, 30 m dužine i dijametrom 0,32 mm. Debljina stacionarne faze je bila 0,25 μm , a noseći gas vodonik sa brzinom protoka 2 mL / min. Početna temperatura je bila 40 °C, temperatura injektora 250 °C, a detektora 300 °C. Porast temperature je bio 4°C / min, a zadržavanje na svakom temperaturnom nivou jedan minut. Obrada snimljenih hromatograma urađena je u programu ChemStation, Agilent Technologies. Vrednosti su izraženi kao mg / kg suve supstance (mg / kg S.S.). Sva merenja su urađena u triplicatu.

Rezultati i diskusija

Proces bioremedijacije na zagađenoj lokaciji je trajao 210 dana. U ovom radu prikazana je uspešnost bioremedijacije na mikrolokalitetu u neposrednoj blizini uljne kanalizacije, praćenjem smanjenja koncentracije zagađivača, tj. ukupnog sadržaja mineralnih ulja u kompozitnim uzorcima sedimenta i broja mikroorganizama.

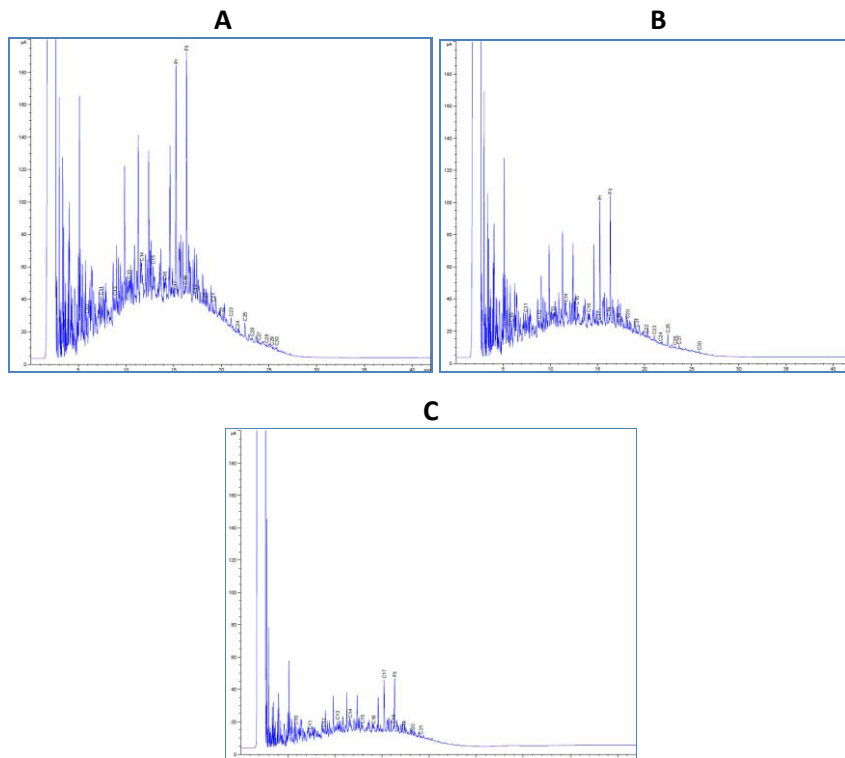
Na zagađenoj mikrolokaciji nakon početne inokulacije, određen je broj UBA i DUV (Tabela 1.) u sedimentu na dubini 0-15 m, u periodu od 210 dana. Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija nakon 90 dana bioremedijacije je niži u odnosu na početnu vrednost kada je vrednost mineralnih ulja visoka. Nakon 210 dana se broj UVA i DUB smanjuje u odnosu na početni broj. Ipak, udeo DUV u UBA u toku 90 dana značajno raste, u nultom danu je 0,14 %, a u 90. danu 10 %. U periodu do 210. dana njihov udeo ponovo opada, na 2,25 %. Dominantni rodovi su *Pseudomonas* ($2,20 \times 10^3$ - $5,50 \times 10^4$ CFU / g), *Nocardia* i *Rhodococcus* ($2,30 \times 10^3$ - $3,60 \times 10^5$ CFU / g) što je u skladu sa literaturom⁵.

Tabela 1. Broj ukupnih UBA i DUV, količina mineralnog ulja u tri vremenska perioda bioremedijacije

Vreme trajanja bioremedijacije	UBA (CFU / g)	DUV (CFU / g)	Mineralno ulje, mg / kg S.S.
T ₀	3,26 x 10 ⁸	4,56 x 10 ⁵	3660
T ₉₀	1,00 x 10 ⁵	5,80 x 10 ⁴	2275
T ₂₁₀	5,55 x 10 ⁴	1,25 x 10 ³	1324

Sadržaj mineralnih ulja u kompozitnim uzorcima sedimenta praćen je u toku procesa bioremedijacije, na početku, nakon 90 i 210 dana. Koncentracije su iznosile na početku bioremedijacije 3660 mg / kg S.S., nakon 90 dana koncentracija je opala za 37,84 %, a 210. dana je dalje smanjena za 63,82 % u odnosu na početnu vrednost. Ovi rezultati ukazuju da su mikroorganizmi koji razgrađuju ugljovodonike sa visokom efikasnošću razgradili mineralno ulje. Stopa degradacije je iznosila 0-90 dana 15,39 mg / (kg dan), 90-210 dana 7,42 mg / (kg dan). Iz količine mineralnog ulja, stope degradacije i udela DUV u UBA uočavamo da su se faze prilagođavanja i adaptacije konzorcijuma i faza intenzivne razgradnje odvijale od 0-90 dana, dok je u periodu 90-210. dana usledila faza usporene razgradnje¹⁴.

Na hromatogramima (Slika 1. A-C) se uočavaju signali u opsegu C10-C28. Na osnovu ovog rezultata, utvrđeno je da je glavna vrsta kontaminanata prisutnih na mikrolokaciji mineralno ulje, frakcija dizel. Njihova količina se sa dužinom bioremedijacije smanjuje. Visoki signali koji potiču od izoprenoidnih ugljovodonika pristana (C19) i fitana (C20), služe kao biomarkeri nafte i njenih derivata, osim benzina¹⁵. Ovi biomarkeri se smanjuju na hromatogramima B i C što dodatno potvrđuje uspešnost bioremedijacije.



Slika 1. Gasni hromatogrami kompozitnih uzoraka sa mikrolokacije u toku perioda bioremedijacije
A – T_0 ; B – T_{90} , C – T_{210} .

Zaključak

U radu je demonstrirana uspesnost in situ bioremedijacije mikrolokaliteta u blizini termoenergetskog izvora. Udeo mikroorganizama koji razgrađuju mineralno ulje u ukupnom broju mikroorganizama prvo raste pa opada, a količina mineralnog ulja u toku 210 dana bioremedijacije opada na čak 36,18 % od početne vrednosti.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran u okviru projekta III43004 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

***In situ* bioremediation of sediment contaminated with mineral oil**

Introduction: Pollution with petroleum and its products, such as diesel and mineral oils, of water, soil and sediment may occur during the exploitation, transport and storage. It poses a high risk to the environment and human health. Bioremediation is a green technology that removes the pollution from contaminated area in the environment using the catabolic potential of microorganisms and their developed adaptation capabilities. Before the bioremediation process, it is necessary to determine the type of pollution and the number of autochthonous microorganisms. Preliminary research carried out at the contaminated site confirmed the existence of petroleum pollution both in sediment and in groundwater.

Objectives: In this paper changes in the content of mineral oil and the activity of microorganisms degraders during the remediation process were monitored.

Methods: Composite samples were examined three times during 210 days the bioremediation process, at the contaminated site. During the bioremediation process, the number of microorganisms was monitored and microbes degraders of mineral oils were selected. The content of mineral oils in the sediment was also monitored during the bioremediation process, as a measure of the efficiency of the bioremediation process. The changes during the bioremediation process were monitored at the beginning of the process, after 90 and 210 days of bioremediation.

Results: Number of total and microorganisms degraders significantly decreased during the bioremediation. The share of degraders in the total number of microorganisms first increases and then decreases. The amount of mineral oils also decreased, for 63.82 % after 210 days of bioremediation process.

Conclusion: The results indicate that microorganisms degraders with high efficiency have degraded mineral oil. From the amount of mineral oil, degradation rates and level microbes degrades in the total number of microorganisms, we note that the stages of adaptation of the consortium and intensive decomposition phases were in the range of 0-90 days, followed by a slow decomposition phase in the period of 90-210 days.

Literatura

1. D. Tomasević, M. Dalmacija, M. Prica, B. Dalmacija, Dj. Kerkez, M. Bečelić-Tomin, S. Rončević, *Chemosphere*, **92** (2013) 1490 (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.063>)
2. J. Spasojević, S. Maletić, S. Rončević, D. Radnović, D. Čučak, B. Dalmacija, *Journal of Hazardous Materials*, **283** (2015) 60 (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.013>)
3. S. Rončević, J. Spasojević, S. Maletić, J. Molnar Jazić, M. Kragulj Isakovski, J. Agbaba, M. Grgić, B. Dalmacija, *Environmental Science and Pollution Research*, **23** (2016) 3239 (<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5566-4>)
4. V. Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, J. Milić, M. Ilić, S. Miletić, B. Jovančićević, M. Vrvic, *Hemijska industrija*, **66** (2012) 275 (<https://doi.org/10.2298/HEMIND110824084B>)
5. N. Marić, R. Petrović, Z. Nikić, V. Beškoski, P. Papić, I. Matić, M. Vrvic, *Zaštita materijala*, **58** (2017) 445
6. A. Kostić, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2007.
7. V. Beškoski, G. Gojgić-Cvijović, J. Milić, M. Ilić, S. Miletić, T. Šolević, M. Vrvic, *Chemosphere*, **83** (2011) 34 (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.020>)
8. N. Marić, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2016.
9. N. Marić, M. Ilić, S. Miletić, G. Gojgić-Cvijović, V. Beškoski, M. Vrvic, P. Papić, *Environmental Earth Sciences*, **74** (2015) 5211 (<https://doi.org/10.1007/s12665-015-4531-3>)
10. C. Löser, H. Seidel, A. Zehnsdorf, U. Stottmeister, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **49** (1998) 631 (<https://doi.org/10.1007/s002530051225>)
11. C.H. Collins, P.M. Lyne, J.M. Grange, J.O. Falkinham (Eds). *Microbiological Methods*, eighth edition. Arnold, London, 2004, p. 1 (ISBN 0 340 80896 9)
12. T. J. Rowbotham, T. Cross, *J. Gen. Microbiol.*, **100** (1977) 231 (<https://doi.org/10.1099/00221287-100-2-231>)
13. ISO 16703: Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography (2004)
14. V. Beškoski, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2011.
15. A. Rašović, B. Jovančićević, D. Sladić, Z. Kljajić, G. Scheeder, H. Wehner, *Hemijska industrija*, **56** (2002) 17 (<https://doi.org/10.2298/HEMIND0201017R>)