

The International  
Year of the  
Periodic Table

2019

IYPT



56. savetovanje  
Srpskog hemijskog društva

# KNJIGA RADOVA

56<sup>th</sup> Meeting of  
the Serbian Chemical Society

## PROCEEDINGS

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





**56. SAVETOVANJE  
SRPSKOG HEMIJSKOG  
DRUŠTVA**

**KNJIGA  
RADOVA**

**56<sup>th</sup> MEETING OF  
THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

**Proceedings**

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

CIP- Каталогизacija y publikaciji  
Народна библиотека Србије

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)

Књига радова [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

Системски захтеви: Нису наведени. - Доступно i на: [www.shd.org.rs/56shd.pdf](http://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

56<sup>th</sup> 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](http://www.shd.org.rs), E-mail: [Office@shd.org.rs](mailto: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](http://www.shd.org.rs/56shd.pdf)

ISBN 978-86-7132-074-0

## 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*

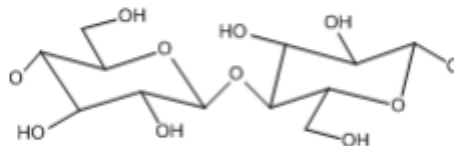
*\*Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Vilema Pusmana 17,  
16000 Leskovac, Srbija*

*\*\*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 gradje pamuka celuloza, hemijski postupci kojima podleže celuloza se primenjuju na pamuku.<sup>1,2</sup>

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.<sup>2,3</sup>



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).<sup>4-6</sup> Neselektivna oksidaciona sredstva, poput kalijum-permanganata (KMnO<sub>4</sub>), mogu da oksidišu OH grupe na različitim C-atomima i do različitog stepena, u zavisnosti od uslova pod kojima se vrši oksidacija.<sup>1,2,7</sup> 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 amorfni 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 amorfni područja u vlaknu<sup>1-4</sup>.

Oksiceluloza se karakteriše poboljšanim sorpcionim svojstvima i može se koristiti za dalje hemijsko modifikovanje (npr. vezivanje biološki aktivnih supstanci za vlakno<sup>6</sup>). Poznavanjem sadržaja funkcionalnih grupa i sorpcionih svojstava, kao i površinskog naelektrisanja oksidovane 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.

#### **Eksperimentalni materijal i metode**

Kao eksperimentalni 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<sup>-3</sup> 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 MnO<sub>2</sub> sa vlakana koji se javlja kao sporedni proizvod oksidacije<sup>7</sup> 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 cm<sup>3</sup> 0,01 mol·dm<sup>-3</sup> HCl u trajanju od 1 h nakon čega su isprani destilovanom vodom. Zatim su uzorci tretirani sa 30 cm<sup>3</sup> 0,25 mol·dm<sup>-3</sup> Ca-acetata i 50 cm<sup>3</sup> destilovane vode tokom 120 min uz mešanje. Sadržaj karboksilnih grupa se određuje titracijom 30 cm<sup>3</sup> rastvora, natrijum-hidroksidom koncentracije 0,01 mol·dm<sup>-3</sup>, 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, cm<sup>3</sup>;  
 $m$ - 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.

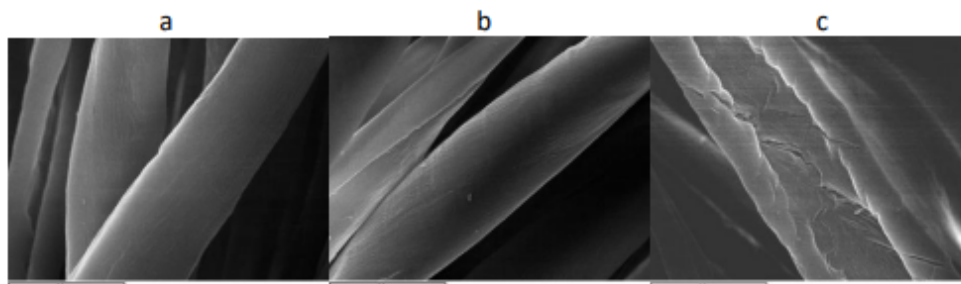
### **Merenje elektrokinetičkog potencijala ( $\zeta$ ) uzoraka**

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  $0,001 \text{ mol-dm}^{-3}$  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  $0,05 \text{ mol-dm}^{-3}$  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  $0,01 \text{ mol-dm}^{-3}$   $\text{KMnO}_4$  (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  $\text{KMnO}_4$  do  $0,4 \text{ mol-dm}^{-3}$ , postiže se izmena površine vlakana (slika 2c).



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

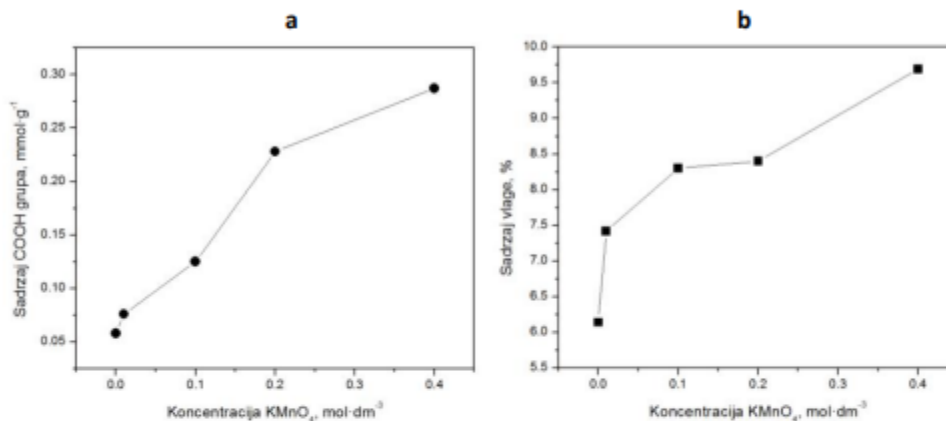
U celom uzorku primetna je hrapavija površina vlakana u poređenju sa neoksidisanim uzorkom i primećuju se pore i pukotine nastale na vlaknima tokom oksidacije. Ovo je i očekivano, imajući u vidu da oksidaciona sredstva utiču na kristalna i amorfna područja u celulozi<sup>2-4</sup>, kao i da se mogu ukloniti necelulozne komponente prisutne na površini celuloznog vlakna.<sup>4</sup>

#### **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  $\text{KMnO}_4$ .

Sa dijagrama na slici 3 se jasno vidi da povećanje koncentracije  $\text{KMnO}_4$  dovodi do povećanja i sadržaja COOH grupa i sadržaja vlage. Najveći porast količine COOH grupa i sadržaja vlage je ostvaren primenom najveće koncentracije  $\text{KMnO}_4$  i oksidacijom sa  $0,4 \text{ mol-dm}^{-3}$  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.



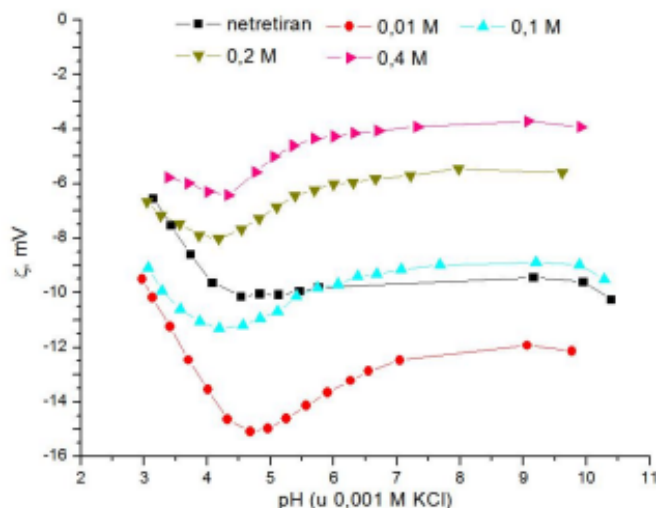
Slika 3. Zavisnost sadržaja karboksilnih grupa (a) i sadržaja vlage (b) u pamučnim uzorcima od koncentracije oksidacionog sredstva

#### **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 ( $\zeta$ ) pamuka u vodenom rastvoru elektrolita pri opsegu pH vrednosti 3-10.

Iz rezultata dobijenih merenjem  $\zeta$  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  $\zeta$  potencijala posledica prisustva funkcionalnih grupa koje se negativno naelektrišu u kontaktu sa fluidom, i obrnuto, a bubrenje uzoraka pak utiče na vrednosti  $\zeta$  potencijala u alkalnoj i neutralnoj pH, tzv. plato dijagrama zavisnosti potencijala od pH.<sup>8,9</sup>

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,  $\zeta$  potencijal raste i približava se pozitivnim vrednostima. Ovo je posledica deprotonovanja hidroksilnih 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 ( $\zeta$ ) oksidisanog pamuka merenog pri različitim vrednostima pH, od koncentracije oksidacionog sredstva

Oksidacija najnižom koncentracijom  $\text{KMnO}_4$  ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) 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.<sup>10-12</sup> 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  $\text{KMnO}_4$ , uprkos mnogo većoj količini COOH grupa koje bi trebale da dodatno snize  $\zeta$  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  $\zeta$  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  $\text{KMnO}_4$ , 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 (KMnO<sub>4</sub>) 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 KMnO<sub>4</sub> 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 KMnO<sub>4</sub> 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.