

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





**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

CIP- Каталогизacija y publikaciji
Nародна 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: 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

Naslojavanje TEMPO oksidisanim 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 Zemljič^{**}, 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^{1,4-6}, 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 native 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 nitroksil 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.

Ekperimentalni 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 ($T=20\pm 2$ C; $RV=65\pm 5$ %) 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 ($T=20\pm 2$ °C; $RV=65\pm 5$ %) 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:

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

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 CH_3COOH , uzorci mase 1 g i 0,905 g NaClO_2 . 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 (8×2 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.

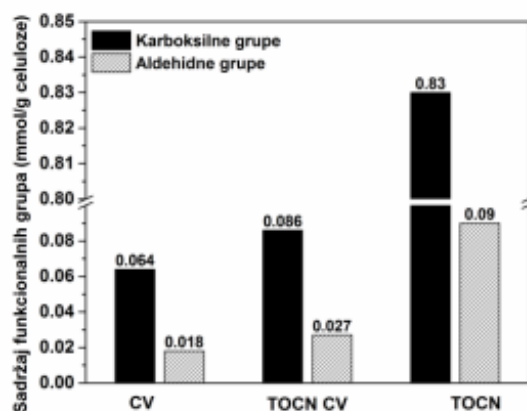
Redukcija bakterija (R , %) je izračunata upotrebom sledeće jednačine:

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

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

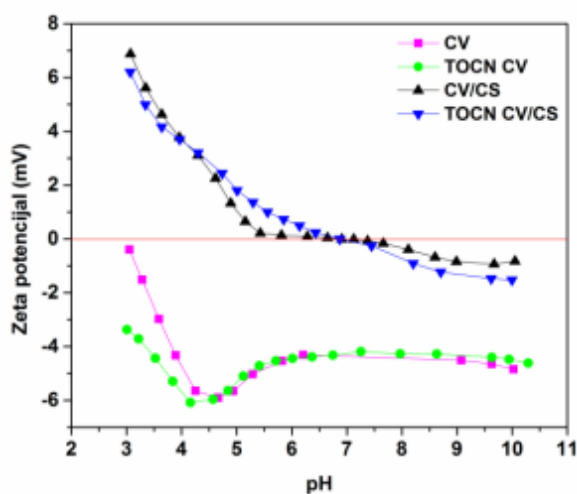
Elementalna analiza. Elementalna analiza je upotrebljena za određivanje sadržaja azota/hitozana u nemodifikovanoj i viskoznoj tkanini naslojenoj TOCN-om nakon funkcionalizacije sa hitozanom. U odnosu na nemodifikovanu, viskozna tkanina naslojena TOCN-om ima veću sposobnost adsorpcije hitozana za 47 % (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. aktivnih 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.

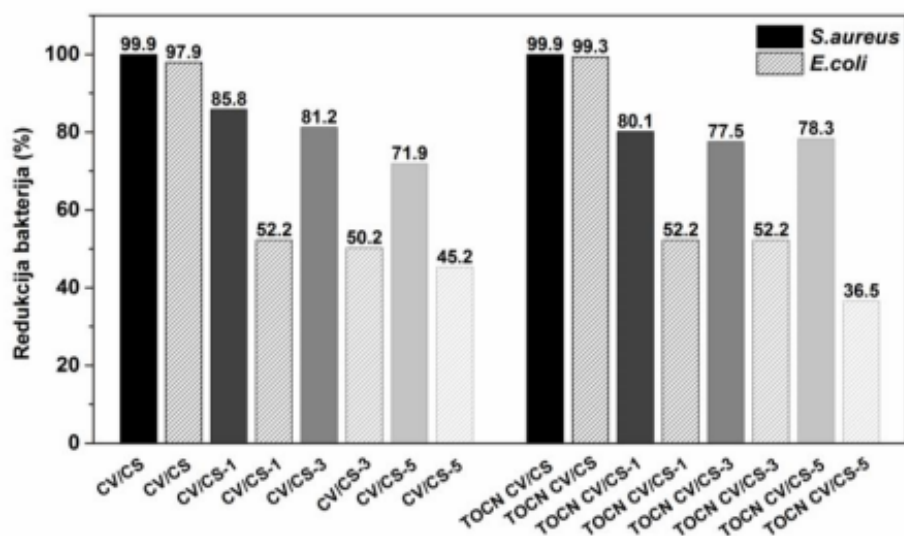
Mehanička svojstva. Hemijske modifikacije koje se sprovode radi uvođenja funkcionalnih grupa kao i funkcionalizacije sa hitozanom značajno pogoršavaju mehanička svojstva celuloznih materijala^{7-10,22-24} što se direktno odražava na njihovu trajnost. Iz tabele 3 se može uočiti da naslojavanje TOCN-a 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 celuloznih 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 moće 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 nemodifikovanom, viskozna 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-Zemljič, 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, *Holzforschung* **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, *Polimeros* **19** (2009) 241.
27. T. Ristić, S. Hribernik, L. Fras-Zemljic. *Cellulose* **22** (2015) 3811.