

Mogućnosti primene sorbenata aktiviranih jonima metala za mikrobiološko prečišćavanje vode

Maja Đolić¹, Branislava Lekić², Vladana Rajaković-Ognjanović², Ljiljana Janković-Mandić¹, Mihajlo Jović¹, Antonije Onjia¹, Ljubinka Rajaković³

Originalni naučni rad
UDC:628.161.2/3

UVOD

Sve intenzivnije i učestalije demografske promene na zemlji uslovljavaju rast nivoa zagađenja, odnosno povećanje obima vremenskog i prostornog onečišćenja svih ekoloških medijuma. Paralelno sa ovim fenomenom, potreba za higijenski ispravnom vodom je sve veća. Voda za ljudsku upotrebu, bilo da je za piće ili rekreaciju, pored hemijske ispravnosti, ne sme da sadrži patogene mikroorganizme i uzročnike zaraznih bolesti.

Higijenska ispravnost vode za piće na osnovu EU (Directive 98/93/EC) regulisana je zakonom Republike Srbije u okviru Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. List SRJ, 42/1998). Mikrobiološka ispravnost rekreacionih voda, prema preporuci EU (Directive 2006/7/EC), predstavlja jednu od važnih odrednica za praćenje i upravljanje kvalitetom voda za kupanje.

Prirodna voda sadrži mnoga onečišćenja i pri izboru postupaka za njeno prečišćavanje, uvek se vodi računa o svakom onečišćenju pojedinačno, ili se biraju postupci univerzalne efikasnosti. Za uklanjanje toksičnih teških metala iz vode koriste se različiti tehnološki postupci i metode kao što su hemijsko taloženje, ultrafiltracija, adsorpcija, jonska izmena [1].

Problematika prečišćavanja vode od bakterioloških zagađivača ne može se posmatrati odvojeno, već u sklopu ostalih načina prečišćavanja. Upotreba različitih sorpcionih procesa u poslednje dve decenije je od višestrukog značaja. Pored uklanjanja teških metala i organskih polutanata [2], impregnacija nekih adsorpcionih materijala filmom metala (jona, oksida ili hidroksida), jedan je od najčešće korišćenih postupaka za aktivnu filtraciju i/ili antibak-

terijsko prečišćavanje vode [3]. Efikasno uklanjanje mikroorganizama u vodi posledica je dejstva dva mehanizma: slobodnih jona teških metala u malim koncentracijama u rastvoru i antimikrobnog dejstva materijala presvučenih metalom.

U ovom radu analizirani su različiti aspekti primene metala srebra, bakra i cinka kao hemijski aktivnih agenasa i kriterijumi za izbor pogodnih nosača, kako prirodnih, tako i veštačkih.

1. DEZINFEKCIJA

1.1. Pojam dezinfekcije

Dezinfekcija vode predstavlja osnovni proces prerade vode pri kojem se uništavaju ili inaktiviraju patogeni mikroorganizmi [4]. U širem smislu, dezinfekcija se može definisati i kao uništavanje ili inaktiviranje određene vrste mikroorganizama, u određenoj stepenu njihovog razvoja. Proces dezinfekcije se razlikuje od procesa sterilizacije, pod kojim se podrazumeva potpuno uništavanje ili inaktivacija svih mikroorganizama u jednoj sredini. Uspešna dezinfekcija vode može se izvršiti samo u bistroj vodi. I neznatno zamućena voda ometa proces dezinfekcije i ne garantuje dobijanje bakteriološki ispravne vode. Stoga se procesom dezinfekcije tretira voda kojoj su prethodile ostale faze prečišćavanja – taloženje, koagulacija i filtracija, jer u izbristrenoj vodi nema čestica lebdećih materija koje bi mogle zaštititi bakterije od dezinfekcionog sredstva [5]. Ovi postupci, pored poboljšanja organoleptičkih osobina vode, značajno umanjuju broj prisutnih mikroorganizama, ali ne garantuju njihovo potpuno eliminisanje. Efikasno taloženje i koagulacija mogu da redukuju 90 do 95 % mikroorganizama iz vode.

Dezinfekcioni procesi se ostvaruju: i) direktnom primenom toplote (termička dezinfekcija); ii) zračenjem (ultraljubičasto i X zračenje); iii) primenom ultrazvuka i iv) primenom hemijskih agenasa (hemijska dezinfekcija). Hemijske metode dezinfekcije obuhvataju primenu velikog broja agenasa kao što su teški metali (srebro, bakar, cink i drugi), mine-

Adrese autora: ¹Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, ²Univerzitet u Beogradu, Građevinski fakultet, Beograd, ³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Rad primljen: 28. 08. 2014.

Rad prihvaćen: 31. 10. 2014.

ralne kiseline i baze, halogeni elementi (najčešće korišćeni hlor), ozon, peroksidi [5].

1.2. Mehanizam dezinfekcije

Mehanizam procesa razaranja patogenih organizama zavisi pre svega od vrste i prirode dezinfekcionog sredstva i mikroorganizama na koje se deluje. Dezinfekcioni procesi se uglavnom zasnivaju na narušavanju proteinske strukture. Većina dezinfektanata deluje razorno na ćelijsku protoplazmu, odnosno vrši se inaktiviranje kritičnih enzimskih sistema, koji su bitni za odvijanje mikrobioloških životnih procesa [6]. U pitanju su intercelularni enzimi (enzimi koji se obrazuju i ostaju unutar bakterijske ćelije) i najverovatniji je mehanizam dezinfekcije koji se sastoji iz dve faze: prodiranje dezinfekcionog sredstva kroz zid ćelije i reagovanje dezinfektanata sa enzimima unutar ćelija.

Ispravnost ovakvih pretpostavki potvrđuje činjenica da su neutralni molekuli efikasniji baktericidi od jona, najverovatnije zbog negativnog naelektrisanja zida bakterijske ćelije. Naime, dok neutralni molekuli dezinfektanata (npr. molekul hipohloraste kiseline, HClO) mogu slobodno da difunduju kroz ćeliju opnu, prolazak anjona kroz nju je otežan elektrostatičkim odbijanjem (npr. hipohloritni anjon, ClO⁻) [5]. Ovu hipotezu potvrđuje i eksperimentalno utvrđena činjenica da na spoljnoj strani bakterijske opne dolazi do adsorpcije katjona.

Adsorpciona teorija razgradnje mikroorganizama pod dejstvom katjona pretpostavlja sledeća delovanja: a) *bakteristatsko* – katjoni se adsorbuju na ćelijskoj membrani, ćelija ostaje živa, ali se time narušavaju neke njene funkcije, (kao što je razmnožavanje) i b) *baktericidno* – katjoni dalje prodiru u unutrašnjost ćelije kroz membranu i inhibiraju enzime lanca disanja i procese oksidacije, zbog čega ćelija umire [6].

Impregnacija različitih materijala jonima metala, odnosno korišćenje aktivnih sorbenata u procesu filtracije dalo je značajne rezultate, kako u hemijskom, tako i u mikrobiološkom prečišćavanju vode. Proces aktivacije zavisi od prirode materijala i prirode hemijskog agensa koji se koristi u procesu 'presvlačenja'.

2. AKTIVACIJA SORPCIONIH MATERIJALA

2.1. Upotreba jona metala u dezinfekcionim procesima

Tokom XX veka, na osnovu velikog broja studija utvrđeno je da izvesni metali (Ag, Cu, Zn, Hg, Sn, Pb, Bi, Cd, Cr, Ti) pokazuju značajne baktericidne osobine [7]. Dezinfekciono delovanje teških metala prvi put je uočeno kod srebra, a ono je istovremeno i dezinfekciono najefikasniji teški metal [4]. Prvi ozbiljniji rad o dezinfekcionom delovanju srebra objavio je švajcarski boraničar Nageli

1893. god, koji je germicidno delovanje nazvao *oligodinamičkim delovanjem* (delovanje u malim količinama-niskim koncentracijama). Najniža koncentracija srebra za koju je utvrđeno da ubija bakterije je količina od 0.016 mg/L, ali se praksi koriste veće koncentracije i kraće vreme kontakta [5]. Utvrđeno je da se letalne koncentracije srebrnog jona za E.Coli kreću između 0.006 i 0.5 mg/L sa vremenom kontakta 24 i 2 h, respektivno [5]. Na osnovu Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. List SRJ 42/1998), maksimalno dozvoljena koncentracija srebra u vodi za piće je 10 µg/L.

Srebrni joni u oblasti koncentracije µg/L ne daju nikakav ukus i nije toksičan za čoveka. Joni srebra ne deluju razarajuće na ćelije makroorganizama. Džejms Kolins, biomedicinski inženjer sa Boston Univerziteta u Masačusetsu, u naučnom radu objavljenom 2013. godine u "*Translational Medicine*" pokazao je da srebro pojačava dejstvo antibiotika od 10 do 1000 puta [8]. Ovo istraživanje potkrepljuje sve češću primenu koloidnog srebra u medicinske svrhe.

2.2. Priroda sorpcionih materijala

U poslednje dve decenije veliku primenu u sorpcionim procesima imaju lako dostupni, široko rasprostranjeni i jeftini (eng. *low cost*) sorbenti [1]. Koriste se materijali različitog porekla: i) prirodni: zeoliti (najrasprostranjeniji klinoptilolit), gline (bentonit, sepiolit, montmorilonit), kalcit, kvarcni pesak, zatim ii) modifikovani sorbenti: aktivna alumina, aktivni ugalj i sl., iii) otpadni materijali: filterski pesak, otpadna šljaka i iv) veštački materijali, u koje spadaju različiti tipovi sintetizovanih zeolita, jonoizmenjivačkih smola i dr. materijala. Od izuzetnog značaja je upotreba komercijalnih materijala, koje pored selektivnog dejstva (za uklanjanje određenog metala), aktiviranjem pokazuju i antimikrobno dejstvo čime se ostvaruje sinergijski efekat u uklanjanju onečišćenja [9]. Proces 'presvlačenja' površine materijala najčešće se se procesom adsorpcije. Prednost ovakve aktivacije je jednostavnost, brzina i efikasnost.

2.3. Mehanizam adsorpcije

Adsorpcija predstavlja povećanje koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini. Čvrsta faza na čijoj površini se odigrava adsorpcija naziva se adsorbent, a supstanca koja se adsorbira adsorbat. Pojavu adsorpcije treba razlikovati od pojave apsorpcije, kod koje je cela količina supstance ravnomerno raspoređena u čvrstoj fazi. U slučaju kada je ove procese teško ili nemoguće razlikovati koristi se izraz sorpcija. Adsorpcija je ravnotežni proces. Uspostavljanje ravnoteže može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko časova, ali postoje i slučajevi kada uravnoteženje traje znatno duže, naročito kada se radi o adsorpciji iz rastvora [10].

2.4. Faktori koji utiču na proces adsorpcije

Uticaj na adsorpcioni proces imaju sledeći faktori: razvijenost površine, priroda adsorbata (hemijskog agensa), veličina molekula adsorbata, struktura i oblik molekula adsorbata, sposobnost disocijacije, polarnost adsorbata, pH-vrednost rastvora, temperatura i priroda adsorbata [10].

Adsorpcija je površinska pojava pa je stepen adsorpcije srazmeran specifičnoj površini, odnosno razvijenosti površine. Specifična površina podrazumeva deo ukupne površine koji je rasoloživ za adsorpciju. Očigledno da je stepen adsorpcije, ostvaren po jedinici mase adsorbata veći ako je adsorbent više spraošen i što je porozniji. Specifične površine često korišćenih materijala kreću od nekoliko m^2 (bentonit-5 m^2), nekoliko stotina m^2 (aktivna alumina-200 m^2 , aktivni ugalj-1000 m^2) do reda veličine od km^2 (zeolit-1 km^2).

Veličina molekula adsorbata posebno je značajna za adsorpciju na poroznom adsorbentu. Utvrđeno je da se molekuli većih dimenzija manje sorbuju u odnosu na manje molekule jer se sorpcija viša na spoljnim kristalnim ravnima. Očigledno je da će se za datu supstancu adsorpcioni proces odvijati utoliko brže ukoliko su molekuli adsorbata manji [10].

Tabela 1 - Pregled različitih materijala, aktivnih agenasa i njihovih hemijskih oblika, sorpcionih kapaciteta aktiviranih medijuma (mg/g) i antimikrobnog dejstva.

Broj	Material	Metal	Hemijski oblik metala	Sorpcioni kapacitet, mg/g	Antimikrobno dejstvo	Ref
1	Aktivni ugalj	Zn	Zn(OH) ₂	3.70	<i>Escherichia Coli</i>	3
2	Aktivni ugalj	Cu	Cu ²⁺ , Cu(OH) ₂	5.90, 16.0	<i>Escherichia Coli</i>	3
3	Zeolit	Cu, Zn, Ni	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	26.0, 14.7, 5.20	<i>Escherichia Coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i>	11
4	Zeolit	Zn	Zn ²⁺ , Zn(OH) ₂	11.0, 2.50	<i>Escherichia Coli</i>	3
5	Zeolit	Cu	Cu ²⁺ , CuO	13.0, 5.60	<i>Escherichia Coli</i>	3
6	Zeolit X	Ag	Ag ⁺	20.0	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Staphylococcus aureus</i>	13
7	Klinoptilolit	Ag, Cu, Zn	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	15.8, 5.54, 9.25	<i>Escherichia Coli</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	18
8	Montmorilonit	Ag, Cu, Zn	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺		<i>Pycnoporus cinnabarinus</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	14
9	Sepiolit	Cu	Cu ²⁺	10.0	<i>Escherichia Coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i>	15
10	Faujasit	Ag	Ag ⁺		<i>Bacillus subtilis</i> , <i>Candida albicans</i>	12

3.2. Različiti aspekti za izbor hemijskog agensa

Optimalan izbor odgovarajućeg hemijskog agensa zasniva se prvenstveno na:

1) Veličini jona adsorbata

Pored prirode materijala, veličina jona odnosno poluprečnik hidratiranih jona metala utiče na efikasnost sorpcionog procesa, a samim tim i na aktivaciju materijala. Naime, pokazano je da joni metala manjih jonskih prečnika imaju veće hidratirane prečnike, a samim tim se teže adsorbuju na površinu materijala [17]. Tako dvovalentni katjoni Ca²⁺

3. MOGUĆNOSTI PRIMENE AKTIVIRANIH MATERIJALA ZA ANTIMIKROBNO DEJSTVO

3.1. Kriterijumi za izbor pogodnog nosača

Izbor pogodnog nosača za hemijsku aktivaciju, u praktičnom smislu, najviše zavisi od tipa sistema koji je projektovan za dezinfekcioni proces. Ako se materijal koristi kao ispunna kolona (protočnih sistema), najčešće se koriste stabilni prirodni materijali, kao što su različiti tipovi zeolita: klinoptilolit [11], faujasit [12] i zeolit X [13]. Usled značnog prisustva magnezijumovih soli, gline poput montmorilonita [14], sepiolita [15], bentonita i kaolinita [16] uglavnom imaju svojstvo 'lepljivosti' što smanjuje poroznost materijala i ograničava njihovu upotrebu na šaržne sisteme. U novije vreme, sve češću primenu u sorpcionim procesima nalaze i oksidi metala [9]. Pronalaženje novih, alternativnih materijala, jeftinih i dostupnih, još uvek predstavlja naučni i stručni izazov u aktuelnim istraživanjima sorpcionih procesa.

U tabeli 1 prikazani su različiti materijali, aktivni agensi-metali i njihovi hemijski oblici (joni/oksidi/hidroksidi), sorpcioni kapaciteti aktiviranih medijuma (izraženi u mg aktivne supstance po g adsorbenta), kao i specifično antimikrobno dejstvo.

i Mg²⁺ obično imaju veće hidratirane prečnike od jednovalentnih katjona Na⁺ i K⁺ pa se teže uklanjaju iz vodenog rastvora [18]. Suprotno tome, joni metala koji su većih kristalnih prečnika, u vodenim rastvorima imaju manje hidratirane prečnike pa je njihove uklajnanje iz vodenog medijuma efikasnije. Tako npr. Ag⁺ ima veći kristalni prečnik od Cu²⁺ i Zn²⁺, ali samim tim i manji hidratirani prečnik što omogućava efikasnije vezivanje za površinu sorbenta. Mala veličina hidratiranih jona srebra utiče na njihovu bolju adsorpciju iz rastvora, odnosno na efikasniju aktivaciju materijala. Na osnovu poda-

taka prikazanih u tabeli 1 uočava se da je efikasnija aktivacija postignuta jonima srebra, u odnosu na jone bakra i zinka. Naime, u poređenju afiniteta različitih zeolita prema pomenutim metalima, prikazan je redosled sorpcije selektivnosti: $Ag > Zn > Cu$ [18], odnosno $Cu > Zn > Ni$ [11].

2) Hemijskom obliku metala

Pri aktivaciji materijala, od velikog je značaja izbor hemijskog oblika određenog metala kojim se ta aktivacija vrši. Pokazano je da kod metala srebra, upotrebom različitih soli srebra, efikasnost procesa impregnacije aktivnog uglja se smanjuje u sledećem poretku: nitrati > sulfati > citrati > acetati > oksalati, gde su vrednosti sorpcionim kapaciteta: 77.4, 76.4, 66.2, 65.4, 6.63 mg/g, respektivno [19]. Sorpcija metala srebra je veoma brz proces. U prvih nekoliko sekundi aktivacije ugljeničnog materijala, ostvari se oko 10% ukupne sorpcije, dok se u periodu od 5 min realizuje 40 % ukupne aktivacije [19]. Sa druge strane, posmatrajući koncentraciju jona koji se oslobađaju u rastvor (slobodni joni povećavaju ukupan antimikrobni efekat), uočen je veoma niski stepen desorpcije. Nakon rastvaranja (prethodno aktiviranog) ugljeničnog materijala u destilovanoj vodi, u trajanju od 24 h, izmereno je oko 2 % od ukupne koncentracije jona srebra korišćene u procesu impregnacije [20].

U tabeli 1 prikazane su vrednosti sorpcionih kapaciteta dobijenih kako za aktivaciju površina slobodnim jonima metala prisutnim u rastvoru, tako i za oblik njihovih oksida i/ili hidroksida. Naime, iako su kod pojedinih sorbenata vrednosti sorpcionih kapaciteta niži kod aktivacije sorbenata oblicima oksida ili hidroksida metala (broj 4 i 5, Tabela 1), pokazano je da su ovako modifikovani materijali dovoljno efikasni deficijenti [3]. Pored reakcije jona metala na samoj aktiviranoj površini, značajno je i oslobađanje jona srebra u njegova stabilnost u vodi. Kako su oblici hidr(oksida) manje rastvorljivi oblici u vodi [3], usled slabije izražene desorpcije mogući benefiti ovako pripremljenih filterskih ispuna su duži radni vek filtera i ekonomska isplativost dezinfekcionog procesa.

3) Sorpcionom kapacitetu

U ranijim istraživanjima pokazano je da efikasnost antimikrobnog dejstva zavisi i od količine adsorbovanog agensa [18]. Naime, suprotno očekivanom, nekada veliki sorpcioni kapaciteti (velika količina adsorbata po gr adsorbenta) ne rezultuju velikim inhibitornim dejstvom samog materijala. Ovo je često posledica smanjene poroznosti materijala usled 'gusto' adsorbovanih jona srebra. Drugim rečima, pretpostavka je da je onemogućen pristup bakterije slobodnom prostoru na nosaču. Još jedan fenomen se navodi kao moguće objašnjenje smanjene inhibicije. Redukcija jona srebra adsorbovanih na površini materijala iz Ag^+ u elementarnu formu Ag koja je poznata da ne pokazuje antimikrobno dejstvo [18]. Sa druge strane, nakon višerasovne desorpcije ili smanjene količine hemij-

skog agensa prisutnog na površini materijala, potvrđeno je bolje antimikrobno dejstvo aktiviranog sorbenta. Kada je koncentracija Ag^+ -jona na površini nosača niža, usled veće poroznosti materijala i manje razlika u elektropotencijalu, pojava redukovanja naelektrisanja jona srebra je manje izražena.

Svi navedeni aspekti su od praktičnog značaja za impregnaciju određenog materijala. Potrebno je odabrati najpogodniji hemijski oblik metala, kao i odrediti najmanju koncentraciju agensa za koju se postižu zadovoljavajući efekti aktivacije. Bitan zahtev pri tome je da se u najkraćem vremenu (od nekoliko minuta) sa rastvorom najniže koncentracije ostvari maksimalno veživanje metala za raspoloživu površinu materijala. Veoma je važno i razgraničiti antimikrobno dejstvo kao posledicu prisustva slobodnih jona u rastvoru i dejstva jona na površini sorbenta. Predmet našeg daljeg istraživanja je rasvetliti mehanizam antibakterijskog delovanja jona metala prisutnih na nosaču i utvrditi eventualne razlike usled prisustva različitih hemijskih oblika (specijacije) jona metala.

ZAKLJUČAK

Prirodna voda sadrži mnoga onečišćenja i pri izboru postupaka za njeno prečišćavanje, uvek se vodi računa o svakom onečišćenju pojedinačno, ili se biraju postupci univerzalne efikasnosti.

Pored uklanjanja teških metala i organskih polutanata, impregnacija nekih adsorpcionih materijala filmom metala, jedan je od najčešće korišćenih postupaka za aktivnu filtraciju i/ili antibakterijsko prečišćavanje vode. U savremenim istraživanjima, široku primenu nalaze kako prirodni, veštački, modifikovani i otpadni materijali, a od hemijskih agensa najčešće korišćeni metali su srebro, bakar i cink. Inhibitorno dejstvo aktiviranih sorbenata praćeni su na različitim kulturama, najčešće *Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* i drugim. Unapređenje postupaka impregnacije materijala i razumevanje samog mehanizma antibakterijskog delovanja na površini sorbenta, predstavlja aktuelnu tendenciju u razvoju i primeni aktivne filtracije.

Mogućnost korišćenja aktivnih materijala treba usmeriti ka njihovoj višefunkcionalnoj upotrebi i jednostavnoj aktivaciji.

Zahvalnost

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kroz projekat III43009.

LITERATURA

- [1] E. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 407-418.