

Analiza antimikrobne prevlake sa površine medicinskog tekstila metodom tankoslojne kromatografije

Kirin, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:221150>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

DIPLOMSKI RAD

**ANALIZA ANTIMIKROBNE POVRŠINE MEDICINSKOG
TEKSTILA METODOM TANKOSLOJNE
KROMATOGRAFIJE**

Petra Kirin

Zagreb, rujan 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

Zavod za primijenjenu kemiju

DIPLOMSKI RAD

**ANALIZA ANTIMIKROBNE POVRŠINE MEDICINSKOG
TEKSTILA METODOM TANKOSLOJNE
KROMATOLOGRAFIJE**

Izv. prof. dr. dr. sc.

Iva Rezić

Petra Kirin

10757/TTI-TKME

Zagreb, rujan 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno-tehnološki fakultet

Studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Modul: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Zavod za primijenjenu kemiju

Diplomski rad

ANALIZA ANTIMIKROBNE POVRŠINE MEDICINSKOG TEKSTILA METODOM TANKOSLOJNE KROMATOGRFIJE

Petra Kirin

Broj stranica: 64

Broj tablica: 19

Broj slika: 42

Broj literaturnih izvora: 31

Mentor: izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić

Članovi povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Maja Somogy Škoc, predsjednica

2. izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić, mentorica

3. doc. dr. sc. Ksenija Doležal, članica

4. prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje i obrane rada: 26.09.2019. u 11:00 h

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. dr. sc. Ivi Rezić, izv. prof. dr. sc. Marku Vinceković te cijeloj grupi Agronomskog i Tekstilno-tehnološkog fakulteta bez koje ovaj rad nebi bio moguć.

Posebno hvala mojoj obitelji, prijateljima i najbližima za svu ljubav, strpljenje i podršku tokom studiranja. Vi ste bili moj oslonac i razlog za ustrajanje prema cilju.

SAŽETAK

U radu je prikazano ispitivanje sadržaja mikrokapsula alginata punjenih nanočesticama srebra koje pokazuju izuzetno snažna antimikrobna i antibakterijska svojstva, a koje su pogodne za nanašanje na tekstilne materijale i funkcionaliziranje površine. Nanočestice srebra imaju antibakterijsko djelovanje na širok spektar Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija, uključujući spojeve rezistentne na antibiotike. Imaju veliku primjenu zbog svoje kemijske stabilnosti, katalitičke aktivnosti, i visoke vodljivosti te izuzetnu antimikrobnu aktivnost zbog visokog omjera površine i volumena, što im osigurava bolji kontakt s mikroorganizmima. Metode inkapsulacije koriste se u tekstilnoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji kako bi dostavile biološki aktivne supstance na željena mjesta. Dostupnost novih aktivnih nanočestica otvorila je mogućnosti razvoja novih matrica i primjena koje se mogu koristiti u razvoju raznih proizvoda, a inkapsuliranje je relativno nova tehnologija koja omogućuje čuvanje, stabilnost i sporo otpuštanje aktivnih tvari. Materijale za oblikovanje mikrokapsula uglavnom čine ugljikohidrati (škrob, celuloza, gume), proteini (proteini mlijeka - kazeini i proteini sirutke, gluten, želatina) i lipidi (masne kiseline, alkoholi, gliceridi, voskovi, fosfolipidi) ili njihova kombinacija. Mikrokapsule postaju sve prisutnije u funkcionalizaciji tekstilnih polimera. Tehnike inkapsuliranja bioaktivnih sastojaka obuhvaćaju koacervaciju, mikrokapsuliranje raspršivanjem u struji toplog zraka, mikrokapsuliranje fluidiziranih čestica, mikrokapsuliranje ekstruzijom i superkričnim fluidima, emulgiranjem i kokristalizacijom. U ovom radu su priređene mikrokapsule ispitivane metodom tankoslojne kromatografije kako bi se odredio sadržaj srebra na uzorcima. Kromatografska metoda pokazala se kao vrlo brza, učinkovita i ekonomski isplativija metoda od mnogih instrumentalnih metoda te se preporuča za korištenje u mnogim ispitnim laboratorijima.

Ključne riječi: mikrokapsulacija, antimikrobna zaštita, srebro, kozmetotekstilije, tankoslojna kromatografija

ABSTRACT

This work presents thin layer chromatographic determination of the content of alginate microcapsules filled with silver nanoparticles that exhibit extremely strong antimicrobial and antibacterial properties, which are suitable for application on textile materials and their surface functionalization. Silver nanoparticles have anti-bacterial effects on a wide range of Gram-positive and Gram-negative bacteria, including antibiotic-resistant strains. They are widely used because of their chemical stability, catalytic activity, and high conductivity, as well as their exceptional antimicrobial activity due to their high surface-to-volume ratio, which provides them with better contact with microorganisms. Encapsulation methods are used in the textile, pharmaceutical and cosmetic industries to deliver biologically active substances to desired places. The availability of new active nanoparticles has opened up opportunities for the development of new matrices and applications that can be used in the development of various products, and encapsulation is a relatively new technology that enables the storage, stability and slow release of active substances. Materials for forming microcapsules are mainly carbohydrates (starch, cellulose, gums), proteins (milk proteins - caseins and whey proteins, gluten, gelatin) and lipids (fatty acid-line, alcohols, glycerides, waxes, phospholipids) or a combination thereof. Microcapsules are becoming increasingly present in the functionalization of textile polymers. Techniques for encapsulating bioactive constituents include co-conservation, micro-encapsulation by hot-air flow, micro-encapsulation of fluidized particles, micro-encapsulation by extrusion and supercritical fluids, emulsification and cocrystallization. In this work, microcapsules were investigated by thin layer chromatography to determine the silver content of the samples. The chromatographic method has proven to be a very fast, efficient and cost-effective method advantageous over many other instrumental methods and can be therefore recommended for usage in many test laboratories.

Key words: microencapsulation, antimicrobial protection, silver, cosmetic textile, thin layer chromatography

SADRŽAJ

ZAHVALA	ii
SAŽETAK	iii
ABSTRACT	iv
SADRŽAJ	v
1. UVOD.....	1
2. MIKROKAPSULACIJA.....	2
2.1. Što je mikrokapsulacija?	2
2.2. Aplikacija mikrokapsula na tekstil	2
2.3. Postupci mikrokapsuliranja	3
2.4. Prednosti mikrokapsulacije	4
2.5. Mikrokapsulacija u budućnosti	5
3. KOZMETOTEKSTILIJE	6
3.1. Definicija kozmetotekstilija	6
3.2. Kozmetička sredstva.....	8
3.3. Tekstilni supstrat.....	9
3.4. Tehnologije vezivanja kozmetičkih sredstva za tekstilni supstrat.....	9
3.4.1. Mikrokapsuliranje	9
3.4.2. Kompleksiranje	11
3.4.3. Naslojavanje.....	12
3.4.4. Cijepljenje	12
3.5. Otpuštanje kozmetičkog sredstva.....	12
3.6. Ispitivanje kozmetotekstilija	13
3.7. Komercijalno dostupne kozmetotekstilije	13
4. ANTIMIKROBNA ZAŠTITA.....	16
4.1. Strukture antimikrobnih sredstava	17
4.1.1. Kvaterni amonijevi spojevi.....	17
4.1.2. N-halamini	19
4.1.3. Kitozan	19
4.1.4. Polibigvanidi.....	21
4.1.5. Halogenidni fenoli	21
4.1.6. Nanočestice plemenitih metala i metalnih oksida	21
4.1.7. Bioaktivni biljni antimikrobni agensi	22
5. ETERIČNA ULJA.....	23
5.1. Djelovanje eteričnih ulja.....	27
5.2. Eterična ulja za poboljšanje zdravlja	27

5.3. Medicinska primjena.....	28
6. SOL-GEL	30
6.1. Sol-gel modifikacija tekstilija i primjena u tekstilstvu	31
6.2. Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom.....	32
6.2.1. Uranjanje	32
6.2.2. Vrtanja	34
7. EKSTRAKCIJA	35
7.1. Postupak ekstrakcije	36
8. KROMATOGRAFIJA.....	38
8.1. Tankoslojna kromatografija (TLC - Thyn Layer Chromatography)	39
8.1.1. Nepokretna faza.....	39
8.1.2. Pokretna faza	39
8.1.3. Postupci identifikacije	41
8.1.4. Princip fotometrijskog detektiranja mrlje	42
9. USPOREDBA EKSTRAKCIJE I KROMATOGRAFIJE.....	46
10. EKSPERIMENTALNI DIO	47
10.1. Mikrokapsulacija	47
10.2. Tankoslojna kromatografija, TLC.....	48
11. REZULTATI I RASPRAVA	49
12. ZAKLJUČAK.....	61
13. LITERATURA	62

1. UVOD

Sve je veći trend povećanja ljepote zdravim sredstvima, kao i odjeće te kućanskog tekstila koji ne sadrže samo njihove izvorne osnovne značajke, kao što je toplina i udobnost, već i više funkcije poput zaštite okoliša. Zahvaljujući brzom razvoju novih znanosti i tehnologije, tekstilni materijali također se koriste i u području kozmetike kao i antimikrobne zaštite. U kontaktu s ljudskim tijelom i kožom, kozmetički tekstil može biti dizajniran za prijenos aktivne tvari za kozmetičke svrhe, a kao alternativni način za osiguravanje zadovoljavajućih funkcija pojavljuje se tehnologija mikrokapsuliranja.

Primarno je istraživanje i usredotočenost razvoja proizvoda na mogućnosti i ograničenja kozmetike i primjena tekstila na zdravlje, moguće načine uključivanja aktivnih supstancu na funkcionalan način te praktične metode dokazivanja učinkovitosti proizvoda. [1]

Mikrokapsulacija je proces okruženja ili oblaganja jedne supstance unutar druge na vrlo malom mjerilu, dajući kapsule u rasponu od manje od jednog do nekoliko stotina μm . U medicinskom tekstilu i tehničkom tekstilu industrija sve više potiče korištenje sredstva mikrokapsuliranja za završne materijale i završna svojstva. Tekstilni proizvođači pokazuju sve veći interes za primjenu trajnih mirisa na tekstil i kožu uključujući i repelente insekata, boje, vitamine, antimikrobne lijekove i posebne medicinske primjene, antibiotike, hormone i druge lijekove. Važna prednost ove tehnologije je njeno kontrolirano otpuštanje svojstva što je najbolji izbor povećanje učinkovitosti i minimiziranje štete u okolišu.

Kozmetotekstil je prijenosno sredstvo za isporuku tvari ili mješavina tvari na ljudsku kožu koja se oslobađa tijekom vremena na različite dijelove ljudskog tijela te ima posebne funkcije. To je spoj kozmetičkog sredstva ili mješavine sredstava i tekstilnog supstrata.

Bakterije su često povezane s pojmom lošeg mirisa ili bolesti te se u tekstilnoj industriji pojam gubitka korisnih svojstva tkanine često odnosi na mikrobiološko propadanje vlakana. Kako bi se spriječio ovaj problem, važnost i zahtjevi antimikrobnih zaštita i dalje rastu, osobito za tekstilnu industriju, tj. za medicinsku i tehničku upotrebu.

Kromatografska analiza služi kako bi odijelili, identificirali te kvantitativno odredili kemijske sastojke koji su prisutni u složenim smjesama. U ovom istraživanju primjenjena je tankoslojna kromatografija, odnosno vrsta je tekućinske kromatografije u kojoj nepokretnu fazu čini tanki sloj sorbensa, dok je pokretna faza otapalo ili smjesa otapala.

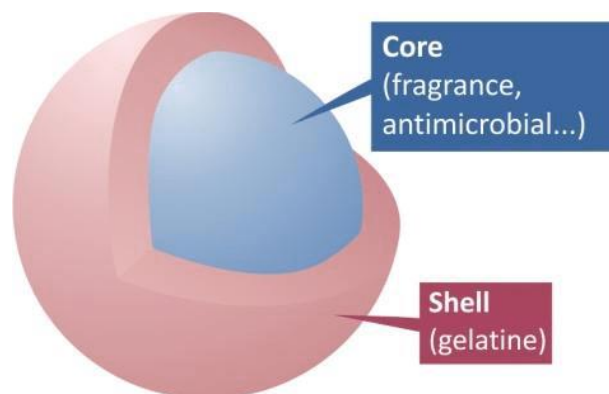
2. MIKROKAPSULACIJA

2.1. Što je mikrokapsulacija?

Mikrokapsulacija je proces u kojem su sitne čestice ili kapljice okružene premazom pri čemu su finalni produkti male kapsule korisnih svojstava. Mikrokapsulacija se također može definirati kao proces okruženja ili oblaganja jedne supstance unutar druge na vrlo malom mjerilu, dajući kapsule u rasponu od manje od jednog do nekoliko stotina μm . Potencijalni raspon veličina proizvedenih mikrokapsula je ogroman, s tipičnim promjerom između 2 i 2000 μm . Zidovi kapsule su obično debljine 0,5-150 μm , dok je udio jezgre materijala u kapsuli obično između 20 i 95% mase.

Tvar koja je enkapsulirana može se nazvati jezgrom, aktivnim sastojkom ili agentom, punjenjem ili unutarnjom fazom. Materijal koji obuhvaća jezgru označava se kao premaz, membrana, ljuska ili zid. Mikrokapsule mogu imati jedan zid ili višestruke ljuske raspoređene u različitim debljinama.

Struktura mikrokapsule prikazana je na slici:



Slika 1: Struktura mikrokapsule (jezgra i ovojnica) [2]

2.2. Aplikacija mikrokapsula na tekstil

Porijeklo procesa mikrokapsulacije nalazi se u farmaceutskoj i papirnoj industriji 1940-ih. Međutim, tekstilna industrija je započela s uvođenjem kapsuliranih proizvoda između 1980. i 1990. godine. Naime, farmaceutska industrija već dugo koristi mikrokapsulaciju za pripremu kapsula koje sadrže aktivne sastojke. Tijekom proteklih 10 godina ovaj su pristup široko istraživale poljoprivredna, prehrambena, kozmetička i tekstilna industrija.

Broj komercijalnih aplikacija mikrokapsula u tekstilnoj industriji i dalje raste, osobito u tekstilnoj industriji Zapadne Europe, Japana i Sjeverne Amerike.

Sve se više pojavljuje tekstil s novim svojstvima i dodanom vrijednošću. Npr. u medicinskom tekstilu ili tehničkom tekstilu industrija sve više potiče korištenje sredstva mikrokapsuliranja za završne materijale i završna svojstva, što nije bilo moguće ili jeftino pomoću druge tehnologije. Tekstilni proizvođači pokazuju sve veći interes za primjenu trajnih mirisa na tekstil i kožu. Ostale potencijalne primjene uključuju repelente insekata, boje, vitamine, antimikrobne lijekove i posebne medicinske primjene, antibiotike, hormone i druge lijekove. [3]

Mikrokapsulacija može imati dva različita cilja:

- a) blokirati tvar unutar mikrokapsule kada difuzija proizvoda nije poželjna
- b) postupno oslobađanje aktivnog sastojka unutar mikrokapsule koja bi u tom slučaju trebala imati krhkiji zid [1]

2.3. Postupci mikrokapsuliranja

Za inkapsuliranje mikročestica koriste se različiti postupci koji se dijele na fizikalne i kemijske. Izbor tehnike mikrokapsuliranja ovisi o tvarima koje se primjenjuju, veličini, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti, fizikalno-kemijskim svojstvima (tvari u jezgri i ovojnicama), o predloženom mehanizmu otpuštanja aktivne tvari iz jezgre te o troškovima samog procesa. Postupci mikrokapsuliranja nalaze se u tablici:

Tablica 1: Fizikalni i kemijski postupci mikrokapsuliranja

Fizikalne metode	Kemijske metode
Premaz zračnom suspenzijom	Polimerizacija matrice
Koekstruzija s potopljenim mlaznicama	Tehnologija liposoma
Koekstruzija sa stacionarnom mlaznicom	Jednostavna i složena koacervacija
Atomizacija rotirajućim diskom	Ekstrakcija otapala
Prskanje-sušenje	Isparavanje otapala
Prskanje-hlađenje	Odvajanje faza koacervacijom
Premazivanje fluidnim slojem	Polimerizacija na granici faza
Centrifugalni proces s više otvora	In-situ polimerizacija
Centrifugalna ekstruzija	Nanokapsulacija

Izbor tehnike ovisi o sljedećim parametrima:

- a) za koju svrhu će se mikrokapsule koristiti
- b) inertnosti prema sredstvu koje se inkapsulira i sredstvu za ovojnica
- c) zahtijevanom vremenu otpuštanja inkapsuliranog sredstva
- d) optimalnoj koncentraciji aktivnog sredstva za inkapsulaciju
- e) mehanizmu otpuštanja aktivnog sredstva iz mikrokapsule (npr. pH, pritisak, topljivost, vrijeme i agitacija (mućkanje))
- f) načinu otpuštanja aktivnog sredstva (kontinuirano, trenutno ili kontrolirano otpuštanje)
- g) veličini čestica, gustoći i zahtjevima stabilnosti inkapsuliranog sredstva
- h) cijeni mikrokapsula, preparata ili aplikacije s obzirom na krajnji proizvod [4].

2.4. Prednosti mikrokapsulacije

Trenutno se tehnologija mikrokapsulacije koristi u području kemijske dorade zbog svestranosti i fleksibilnosti. Velika prednost ove tehnologije je sposobnost zaštite aktivnih sastojaka od čimbenika kao što su oksidacija, toplina, kiselost, alkalnost, vlaga ili isparavanje. Također istovremeno štiti sastojke od interakcije s drugim spojevima u sustavu, što može rezultirati degradacijom ili polimerizacijom. Još jedna važna prednost ove tehnologije je njeno kontrolirano otpuštanje svojstva što je najbolji izbor povećanje učinkovitosti i minimiziranje štete u okolišu. [1]

Tablica 2: Prednosti mikrokapsulacije [1]

Prednosti mikrokapsulacije
Zaštita osjetljivih materijala od okruženja prije uporabe
Sprečavanje degradativnih reakcija (oksidacija, dehidracija)
Kontrolirano, trajno ili vremenski kontrolirano otpuštanje
Sigurno i praktično rukovanje toksičnim materijalima
Kontrolirana i ciljana isporuka lijeka
Rukovanje tekućinama kao krutim tvarima

Tablica 3: Namjena mikrokapsula u tekstilu [1]

Namjena mikrokapsulacija u tekstilu:
PCM
Zaštita od gorenja
Antimikrobna zaštita
Polikromne i teromokromne kapsule
Bojila, pigmenti itd.

2.5. Mikrokapsulacija u budućnosti

Najbolji način za većinu tekstilnih primjena mikrokapsula bi bio sustav koji je lako se nanosi, ne utječe na postojeća tekstilna svojstva i ima rok trajanja na odjeći koja omogućava normalni proces održavanja. Trenutno, iako kapsule mogu preživjeti 25-30 ciklusa pranja, glačanje i ostali procesi kao što je sušenje može uzrokovati dramatično smanjenje željenog učinka. U budućnosti će uvijek prevladavati želja potrošača za novim i jedinstvenim efektima. U sve većoj želji za udobnošću, potrošač zahtjeva uvijek svjež miris i mekoću. Očekuje i da će ta svojstva trajati životni vijek odjeće. Mikrokapsulacija može pružiti dugoročne rezultate određenih ciljeva. Zbog želja za zdravijim i produktivnijim stilom života potrebno je proizvoditi takav tekstil koji je u interakciji s potrošačem, koji utječe na smanjenje stresa, promicanje udobnosti i opuštanja kroz aktivnu dostavu iz mikrokapsule.

Mikrokapsulacija može igrati ulogu u kontinuiranom razvoju, npr. dopuštajući da kemikalije za senzore budu priključene na sportsku odjeću i medicinske proizvode tako da će moći upozoriti na štetu ili opasnost za korisnika. Sustavi se također mogu razviti tako da isporučuju izmjerene doze kemikalija za borbu, bol u mišićima ili druge ozbiljnije ozljede. Raspon potencijalne primjene mikrokapsulacije u tekstilu velik je koliko i mašta dizajnera ili proizvođača tekstila. [5]

3. KOZMETOTEKSTILIJE

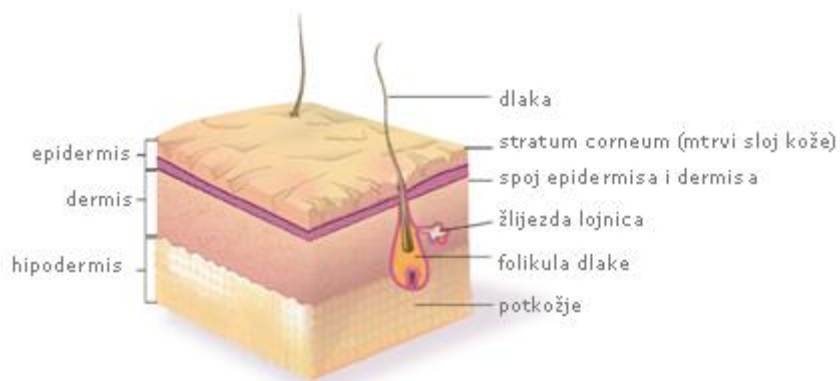
3.1. Definicija kozmetotekstilija

Kozmetotekstil je prijenosno sredstvo za isporuku tvari ili mješavina tvari na ljudsku kožu koja se oslobađa tijekom vremena na različite dijelove ljudskog tijela te ima posebne funkcije kao što su čišćenje kože, davanje mirisa, promjena izgleda kože, zaštita, korekcija tjelesnih mirisa ili općenito održavanje u dobrom stanju. Kozmetičke tekstilije su spoj kozmetičkog sredstva ili mješavine sredstava i tekstilnog supstrata. Kozmetičko sredstvo ili mješavine sredstava, mogu biti prirodnog ili sintetičkog podrijetla. Da bi neko aktivno sredstvo ili mješavina sredstava, koje se nanosi na tekstil, uopće bilo kozmetičko sredstvo mora zadovoljavati uvjet otpuštanja na kožu.

Povezivanje tekstila i kozmetike u obliku kozmetotekstilija je prilično novi koncept primjene i istraživanja koji je veoma značajan za 21. stoljeće. Potencijalan način pohrane kozmetičkog sredstva je mikrokapsulacija zbog mogućnosti kontroliranog otpuštanja aktivnog sredstva. Iako se mikrokapsule spominju i ranije za razne primjene u tekstilnoj industriji, tek se 1990-ih spominje njihova upotreba u kozmetičke svrhe. Jedan od primjera su mikrokapsule koje sadrže eterična ulja. Takve mikrokapsule nanese na tekstiliju tijekom nošenja, pri čemu dolazi do mehaničkog pritiska i trenja, otpuštaju miris ili daju neki drugi efekt, ovisno o vrsti eteričnog ulja.

Napredak u razvoju kozmetotekstilija je spor zbog problema postizanja istovremene učinkovitosti i postojanosti obrade. Jedan od problema je osjetljivost, odnosno nestabilnost mnogih kozmetičkih sastojaka, npr. parfemi su lako hlapljivi, a vitamini su osjetljivi na povišenu temperaturu. Cilj je zadržati kozmetičko sredstvo na tekstiliji nakon provedenog ciklusa pranja te omogućiti njegovo kontrolirano otpuštanje. Zato se kod aplikacije mikrokapsula na tekstil preporučuje korištenje vezivnih sredstava radi poboljšanja postojanosti na pranje. Za razumijevanje važnosti kozmetotekstilija, također je bitno poznavati kožu. Koža se dijeli na tri glavna dijela: *epidermu*, *dermu* i *hipodermu* pri čemu je epiderma ciljani sloj kože za kozmetiku (Slika 2). Epiderma se nalazi iznad svih ostalih slojeva te je u direktnom je dodiru s tekstilijom.

[4]



Slika 2: Struktura kože [5]

Tablica 4: Podjela kozmotekstilija prema utjecaju na ljudsko tijelo [4]

Namjena kozmotekstilija:
Mršavljenje
Hidratacija
Energizacija
Miris
Osvježavanje i opuštanje
Revitalizacija
Zaštita od UV zraka
Poboljšanje čvrstoće i elastičnosti kože

Odabir postupka ili tehnike ovisi o prirodi kozmetičkog sredstva i o prirodi tekstila te o količini kozmetičkog sastojka koja će se dodati.

Tablica 5: Postupci nanošenja kozmetičkog sredstva na tekstil [4]

Postupci nanošenja kozmetičkog sredstva na tekstil
Mikrokapsuliranje
Kompleksiranje
Naslojavanje
Cijepljenje
Dodatak kozmetičkih sredstava tijekom proizvodnje

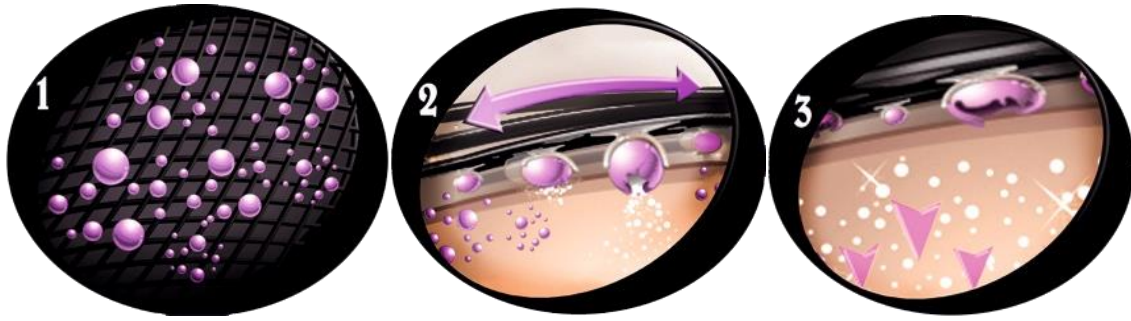
3.2. Kozmetička sredstva

Kozmetičko sredstvo je bilo koja tvar ili pripravak čija je namjena da u dodiru s različitim vanjskim dijelovima ljudskog tijela promijeni njihov izgled ili tjelesne mirise. Ovisno o učinku koji se želi postići na koži, npr. revitalizacija, hidratacija, zaštita kože, smanjenje i sprječavanje nastanka akni, mrlja, ekcema itd., mogu se koristiti različiti biljni pripravci. Oni pružaju određeni efekt za ciljane kozmetičke namjene. Npr. zeleni čaj djeluje kao hvatač slobodnih radikala, tj. ima antioksidativna svojstva te revitalizira kožu, povećava mikrocirkulaciju kože, a dodatno pruža i zaštitu od UV zračenja.

Najčešće se koriste eterična ulja. Znajući za njihova antiseptička (antibakterijska, antivirusna i antifungalna) svojstva koristila su se kod balzamiranja, čuvanja hrane i kao antimikrobna, analgetska, sedativna, protuupalna, spazmolitička sredstva te kao sredstva za lokalnu anesteziju. Zbog navedenih svojstava često se primjenjuju za kozmetičke tekstilije. Najčešće spominjana eterična ulja koja se koriste za kozmetičke tekstile su ulje lavande, ružmarina, čajevca, grejpa, bergamota itd.



Slika 3: Kozmetotekstilija (mikrokapsule sa biljnim sastojcima učinkovitim za smanjenje celulita aplikirane u ženske tajice) [6]



Slika 4: 3 faze do kontakta aktivnog sadržaja i kože;

1. Mikrokapsule s aktivnim kozmetičkim sadržajem apsorbirane u tkanini

2. Postupno oslobađanje aktivnog sastojka unutar mikrokapsule

3. Prodiranje aktivnog kozmetičkog sadržaja u kožu [7]

3.3. Tekstilni supstrat

Kao podloga za nanašanje kozmetičkih sredstava koriste se tkanine, pletiva ili netkane tekstilije. Tekstilni supstrat može biti biorazgradljiv ili nerazgradljiv. Pojedinačna vlakna mogu sadržavati biološki aktivna sredstva, lijekove u strukturi te aktivna sredstva koja mogu biti kovalentno vezana na funkcionalne skupine vlakna. Koriste se i netkane tekstilije proizvedene procesom elektroispredanja koje posljednjih godina nude mogućnost primjene lijekova i kozmetičkih sredstava za različite biomedicinske i medicinske aplikacije. Aktivna sredstva se fizički adsorbiraju, apsorbiraju, naslojavaju, vežu u obliku mikrokapsula ili kovalentno konjugiraju na tekstilni supstrat. Kod netkanih tekstila od nanovlakana dobivenih elektroispredanjem, aktivno sredstvo može se dodati i u otopinu prije ispredanja. Moguće je podešavanje promjera i orijentacije vlakana kako bi se postigla željena mehanička svojstva i željeni način otpuštanja aktivnog sredstva podešavanjem parametara procesa elektroispredanja, npr. električnim potencijalom, protokom polimerne otopine ili razmakom između bubnja i sakupljača niti. [4]

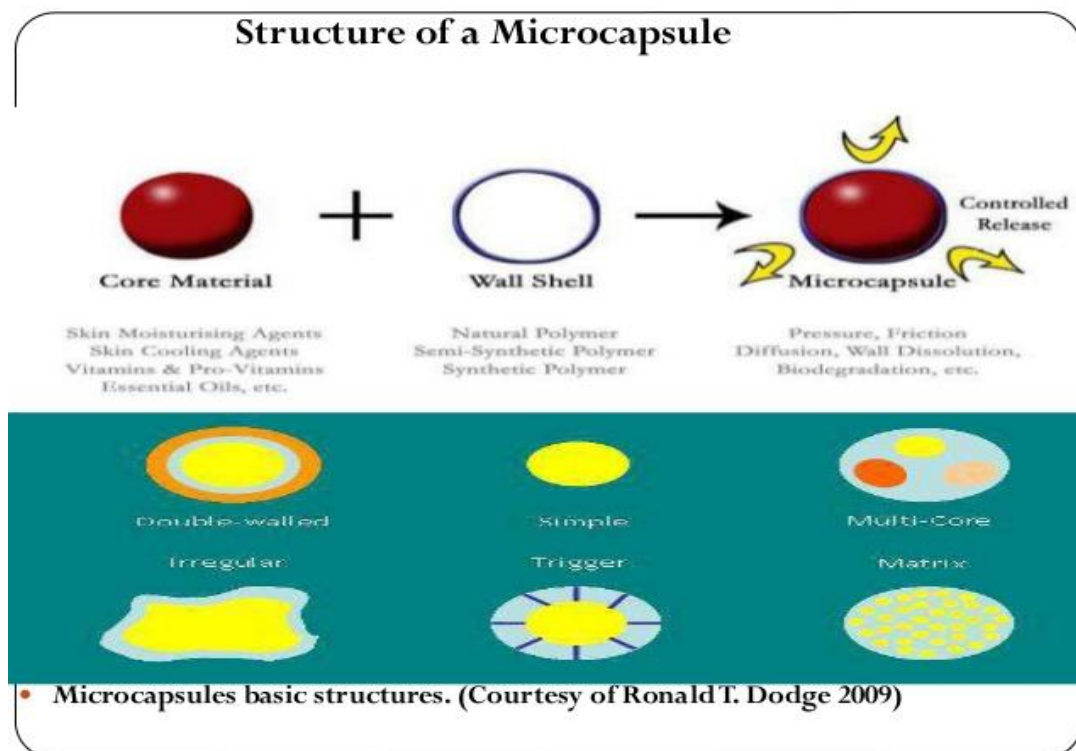
3.4. Tehnologije vezivanja kozmetičkih sredstava za tekstilni supstrat

3.4.1. Mikrokapsuliranje

Koncept mikrokapsulacije potječe iz 1930-ih godina kada se koristila tehnika nanašanja prskanjem (engl. spray-drying). Tehnologiju mikrokapsuliranja koristila je i NASA u ranim 1980-ima kod upravljanja toplinskim svojstvom odjeće, posebno za upotrebu kod svemirskih odijela. Inkapsulirali su se materijali s promjenom faza (PCM), kako bi se smanjile ekstremne razlike u temperaturi kojima su astronauti izloženi u svemiru. Nakon toga dolazi do širenja primjene

ove tehnologije u gotovo sva područja ljudskog djelovanja i potreba. U posljednjih 25 godina intenzivno se istražuje primjena mikrokapsula u poljoprivrednoj, prehrambenoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji.

Mikrokapsulacija je tehnika kojom se izoliraju čestice (u tekućem, krutom ili plinovitom stanju) unutar ovojnice te se dobivaju proizvodi sfernog oblika, mikro ili nanometarske veličine. Ovojnica štiti aktivnu tvar, tj. jezgru od vanjskog okruženja. Mikrokapsule su čestice u rasponu veličine 1–1000 μm koje sadrže aktivnu tvar (u tekućem ili krutom stanju) okruženu prirodnom, semi-sintetičkom ili sintetičkom polimernom ovojnicom. Struktura mikročestica se općenito može klasificirati na više načina: kao mikrokapsula s jednom jezgrom koja je okružena ovojnicom, kao mikrosfera s raspršenom jezgrom u kontinuiranoj mreži matrice te kao složeniije strukture (višeslojne mikrokapsule ili višeljusne mikrosfere). Za izradu jezgre najčešće se koriste otopine, disperzije ili emulzije. Kompatibilnost materijala jezgre s ovojnicom je važan kriterij za povećanje učinkovitosti mikrokapsulacije i često se provodi prethodna obrada materijala jezgre kako bi se poboljšala kompatibilnost. Inkapsulirati se mogu pigmenti, bojila, monomeri, katalizatori, sredstva za stvrdnjavanje, usporivači gorenja, omekšivači itd. [4]

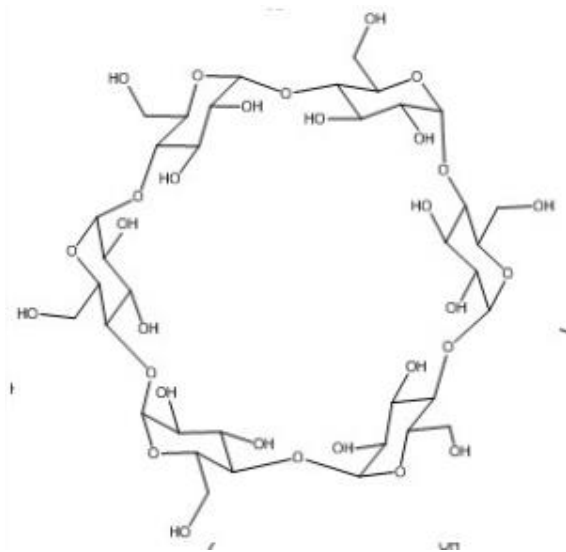


Slika 5: Bazična struktura mikrokapsule [8]

3.4.2. Kompleksiranje

Kompleksiranje je nastajanje kompleksnih spojeva između dvaju ili više vrsta iona ili molekula. Ukoliko se kompleksiranje koristi u području kozmetotekstilija, tada se najčešće odnosi na stvaranje inkluzijskih kompleksnih spojeva, npr. ciklodekstrina s velikim brojem organskih tvari. Ciklodekstrini su prirodni ciklički oligosaharidi koji nastaju tijekom enzimske razgradnje škroba. Najpoznatiji i industrijski dostupni su oblici α -, β - i γ - ciklodekstrin s 6, 7 i 8 D- glukozičnih podjedinica, koji čine šuplju strukturu koja ima polarne hidroksilne skupine i hidrofobnu unutrašnjost. D-glukozične jedinice su kovalentno vezane na ugljikove atome C1 i C4. Polumjer šupljina u kojima se mogu smjestiti aktivne tvari varira od 0,5 do 0,85 nm. Za stvaranje kompleksa, između aktivne tvari (gosta) i šupljine, tj. ciklodekstrina (domaćina), nije važno hoće li cijela aktivna tvar stati u šupljinu, dovoljno je da stane jedan dio. Na tekstilu se najčešće primjenjuje β -CD zbog jednostavne proizvodnje, izraženog promjera šupljine, cijene i jednostavnosti vezivanja na tekstilnu površinu. Ciklodekstrini se smatraju vrlo važnim pomoćnim sredstvima prihvatljivim za okoliš jer su biorazgradljivi i netoksični. Postoji nekoliko načina vezivanja ciklodekstrina na tekstilnu površinu. Fizikalne metode sastoje se od otapanja derivata ciklodekstrina s hidrofobnim lancima u polimernoj otopini prije formiranja samog vlakana. Kemijske metode uključuju sintezu derivata CD-a s ionskim bočnim skupinama koje su u međusobnom djelovanju s ionskim skupinama vezanim za vlakna te sinteze reaktivnih derivata CD-a koji se cijepa na tekstiliju uz pomoć veziva.

Trajno učvršćivanje (fiksiranje) ciklodekstrina na vlakana jedan je od atraktivnih mogućnosti kemijske modifikacije tekstilnih materijala. Kompleksi se mogu vezati za tekstiliju uz pomoć vezivnog sredstva (umreživača). [4]



Slika 6: Beta-ciklodekstrin [4]

3.4.3. Naslojavanje

Naslojavanje je jedna od jednostavnijih metoda direktnog nanošenja aktivnog sredstva na površinu tekstilije. Nanošenje se provodi uranjanjem tekstilije u kupelj u kojoj se nalazi aktivno sredstvo ili naslojavanjem mikro ili nano česticama ili kapsulama. Učinkovitost nanošenja aktivnih ovisi o vrsti vlakna i o aktivnom sredstvu. Aktivna sredstva s većim afinitetom će lako formirati tanki sloj na površini polimera. Problem je postizanje postupnog otpuštanja aktivnog sredstva. Kako bi se izbjegao taj problem, tekstilija se naslojava apreturom koja se sastoji od mikrokapsula i vezivnog sredstva te se tako može značajno smanjiti početno naglo otpuštanje i oslobađanje aktivnog sredstva. Također se primjenjuje naslojavanje nanočestica srebra u svrhu dobivanja antibakterijske površine. Dodatna učinkovitost se pospješuje primjenom ultrazvuka i ionskog zračenja. Slobodni radikali stvoreni na površini vlakna nakon izlaganja energetskom zračenju tvore stabilne kovalentne veze sa srebrom, što rezultira materijalom s učinkovitom antibakterijskom površinom. [4]

3.4.4. Cijepljenje

Iako se najčešće opisuje kovalentno cijepljenje mikrokapsula, posebno na prirodnim vlaknima, najčešća vrsta vezivanja uključuje korištenje veziva (bindera) specifično pogodnih za kozmetičke i tekstilne sustave. Najčešće korištena veziva su umreženi silikoni, poliakrilati, polietilen-vinilacetati i poliuretani. Potrebno je 0,25 % do 4,0 % (suhe tvari po masi tkanine) veziva za učinkovito vezivanje mikrokapsule, kompleksa ili nanosenih čestica na vlakna kako bi se smanjio njihov gubitak tijekom njege tekstilija. Brzina otpuštanja naslojenih kozmetičkih sredstava može biti prilagođena variranjem količine i vrste veziva koje se koristi. Velike količine veziva koja u potpunosti pokrivaju mikrokapsulu daju bolju zaštitu od pucanja tijekom trošenja i usporavaju oslobađanje kozmetičkih sredstava na kožu. Dodatna uloga veziva i mogućih drugih aditiva je dati odjevnom predmetu konvencionalna svojstva kao što su otpornost na prljavštinu i vlagu. [4]

3.5. Otpuštanje kozmetičkog sredstva

Nakon inkorporacije vezivnog sredstva u tekstilni materijal, bitan je postupak njegovog otpuštanja. Ponekad je primarni cilj da se aktivno sredstvo potpuno otpusti u određenom trenutku, a ponekad je cilj da je otpuštanje postupno tijekom vremena, kako bi proizvod što dulje zadržao željenu funkcionalnost. Otpuštanje aktivnog sredstva se kontrolirano i postupno može potaknuti mehaničkim djelovanjem (npr. trenjem), otapanjem, biorazgradnjom, difuzijom, toplinom, promjenom pH vrijednostima ili enzimatskom aktivnošću. Kod mikrokapsula kao nosioca aktivnih tvari izbor mehanizma i ovojnice mikrokapsule ovisi o konačnoj primjeni proizvoda s obzirom na fizikalnu i kemijsku stabilnost, koncentraciju, potrebnu veličinu čestica, mehanizam otpuštanja i troškove proizvodnje.

Aktivna tvar difundira kroz ovojnica mikroapsule određenom brzinom. Puknuće stjenke može biti inicirano na različite načine: mehanički, otapanjem, taljenjem, toplinskim ili UV/VIS zračenjem, biorazgradnjom, enzimatskom degradacijom, bubrenjem stjenki. Na brzinu difuzije u polimernoj matrici te na otpuštanje nekog aktivnog sredstva ili osmozu utječu pojedina svojstva polimerne mreže, kao što su: duljina i oblik polimernog lanca, fleksibilnost, mobilnost, sorpcijska i desorpcijska svojstva, stupanj plastificiranja ili potencijalne interakcije između polimera i aktivne tvari. [4]

3.6. Ispitivanje kozmetotekstilija

Postoji subjektivno i objektivno ocjenjivanje kozmetotekstilija za ispitivanje različitih kozmetičkih učinaka kao što su kemijska svojstva, toksičnost, prisustvo vitamina E, efikasnost, analiza mirisa, trajnost, označavanje itd. Za određene učinke se mogu primijeniti objektivne, a za neke subjektivne metode vrednovanja (putem upitnika ili razgovora) koje se nalaze u tablici [4].

Tablica 6: Objektivne i subjektivne metode vrednovanja kozmetotekstilija [4]

Objektivne metode	Subjektivne metode
Korneometrija – za ispitivanje efekta hidratacije kože	Rashlađivanje
Optička tehnika geometrije ljudske kože - za ispitivanje efekta hrapavosti kože	Mršavljenje - anticelulitni efekt
Određivanje promjena kod transepidermalnog gubitka vode - za ispitivanje funkcije barijere kože	

3.7. Komercijalno dostupne kozmotekstilije

Tehnologija mikroapsuliranja nudi mnoge mogućnosti poboljšanja svojstava tekstila ili ih poboljšava funkcijama s dodanom vrijednošću. Mnoge tvrtke koje se bave kemikalijama u tekstilstvu istražuju tržišta u ovom području i nude različite tretmane mikroapsulacije kojima je cilj njega kože.

Cognis-Skintex®

Cognis, tvrtka za kemijsku proizvodnju tekstila sa sjedištem u Njemačkoj, razvila je kozmetički tretman temeljen na mikroapsulaciji tekstila, poznat kao Skintex®, kao što je prikazano na slici.



Slika 7: Cognis - Skintex® Mikroapsulacija kozmoteksilija (Cognis, 2005) [9]

Aktivni sastojci su inkapsulirani kitozonom (tvar izrađena od školjke škampa). Mikroapsule su ugrađene na tkaninu ekstruzijom tijekom mokre obrade i primjenjuju se na prirodne i sintetičke materijale. Proizvode se hidratantni, rashlađujući, energizirajući, opuštajući proizvodi i sredstvo protiv komaraca. Aktivni sastojci se oslobađaju kroz dva odvojena mehanizma. Jedna od metoda je stvaranje svjetlosnog trenja između mikroapsula i kože. Druga važna metoda je da je membrana kitozana biorazgradiva pomoću enzima koji su prirodno prisutni u koži. Prema postojanosti na pranje ova aktivna sredstva ostat će nakon nekoliko pranja. Postoji mogućnost ponovnog nanosa aktivnih sastojaka radi produljenja funkcionalnih učinaka.

BioCap

Kemijska tvrtka sa sjedištem u Ujedinjenom Kraljevstvu pod imenom Speciality Textile Product također koristi tehnologiju mikroapsulacije za razvoj svojih proizvoda pod nazivom BioCap. Aktivni sastojci su oni koji se široko koriste u kozmetičkoj industriji, uključujući vitamine A, D, E i aloe veru, što pruža razne pogodnosti za njegu kože. Pri trenju se vitamini i aloe vera oslobađaju i apsorbiraju u ljudsko tijelo. Ova kozmetička obrada tekstila može se primijeniti na široku paletu tkanina od posteljine, donjeg rublja i majica do čarapa. Tvrtka trenutno istražuje anti-celulitne tretmane koji omogućuju učinak hlađenja tijela i termički regulirajući tretman koji ima učinak uravnoteženja temperature. Primjena sredstva za depilaciju u čarapama, koje je već patentirano, omogućuje automatsko uklanjanje neželjenih dlaka tijekom trošenja.

Woolmark Development International Ltd. (WDI)

Tehnologija osjetilne percepcije još je jedna nova tehnika mikrokapsulacije koju distribuira Woolmark Development International Ltd. To je sustav mikrokapsulacije tekstila s mirisom ili aktivnim sastojcima koji se otpuštaju kada postoji izravan kontakt s kožom. Slika prikazuje snimku komercijalnog proizvoda skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).



Slika 8: SEM snimka komercijalnog proizvoda [9]

Mikrokapsule sadrže različite prednosti, kao što je hidratantna koža, odbijanje insekata, antibakterijske i anti-gljivične sposobnosti i uklanjanje celulita. Tako one oslobađaju svoj sadržaj na kontroliran način. Sustav je kompatibilan sa svim vrstama vlakana i ima širok raspon primjene. Uspješna maloprodaja uključuje čarape i tajice (u SAD-u i Europi), pri čemu se koristi aloe vera za hidratantne učinke. [9]

4. ANTIMIKROBNA ZAŠTITA

Bakterije su često povezane s pojmom lošeg mirisa ili bolesti te se u tekstilnoj industriji pojam gubitka korisnih svojstva tkanine često odnosi na mikrobiološko propadanje vlakana. Kako bi se spriječio ovaj problem, važnost i zahtjevi antimikrobnih zaštita i dalje rastu, osobito za tekstilnu industriju, tj. za medicinsku i tehničku upotrebu.

Da bi se ove funkcionalnosti ostvarile, nanotehnologija nudi mnogo novih mogućnosti. Antimikrobna zaštita može se nanositi na tekstil mikrokapsulacijom. Otpuštanje aktivnih tvari mikrokapsula s antimikrobnim sredstvom je sporo ili trajno. Tekstili s antimikrobnim zaštitom poznati su na tržištu pod različitim nazivima, kao što su: Bacterbril, Biofresh, Terital, Trevia Bioactive, Amicor itd. [10]



Slika 9: Antimikrobi [11]

U posljednjih nekoliko godina, antimikrobna dorada tekstila postaje izuzetno važna u proizvodnji zaštitnih, dekorativnih i tehničkih tekstilnih proizvoda. Ovakva dorada pruža mogućnosti proširenja upotrebe takvog tekstila na različite primjene u tekstilnoj, farmaceutskoj, medicinskoj, inženjerskoj, poljoprivrednoj i prehrambenoj industriji. Antimikrobna obrada tekstila štiti korisnike od patogenih ili mikroorganizama koji stvaraju neugodne mirise, koji mogu uzrokovati medicinske i higijenske probleme te štiti tekstil od neželjenih estetskih promjena ili oštećenja uzrokovanih truljenjem, što može rezultirati smanjenom funkcionalnošću. Kao posljedica njihove važnosti, dramatično se povećao broj različitih antimikrobnih sredstava pogodnih za primjenu tekstila na tržištu. Ovi antimikrobni agenti razlikuju se po kemijskoj strukturi, učinkovitosti, načinu primjene i utjecaju na ljude i okoliš, kao i na troškove.

Prema istraživanjima, antimikrobi se dijele na biocide i biostate, vezane antimikrobne tvari i one koje se ispiru, sredstva za kontrolirano oslobađanje i sredstva za stvaranje barijera te na agense slabe i dobre otpornosti na pranje.

Općenito, aktivnost antimikrobnih završetaka može biti biocidni ili biostatski. Dok biocidi (baktericidi i fungicidi) uključuju agense koji ubijaju bakterije i gljivice, biostati (bakteriostati i fungistati) inhibiraju rast mikroorganizama. Način djelovanja izravno je povezan s koncentracijom aktivne tvari u tekstilu. Većina antimikrobnih sredstava u tekstilnim industrijama koristi mehanizam kontroliranog otpuštanja. Sredstva (koja se nazivaju i antimikrobna sredstva za ispiranje) nisu kemijski vezana na tekstilna vlakna i njihovo antimikrobno djelovanje pripisuje se njihovom postupnom i stalnom oslobađanju iz tekstila u njihovu okolinu. Učinkovitost antimikrobnog sredstva ovisi izravno o koncentraciji, koja ne smije pasti ispod MIC-a¹. Pri agensima koji su kemijski ugrađeni u površinu vlakana postoji kontroliran mehanizam oslobađanja, ali s aktivnom tvari koja se ispire u vodi. Prednost tih sredstava u odnosu na druga antimikrobna sredstva je da se mogu regenerirati pod odgovarajućim uvjetima. Vezane antimikrobne tvari uključuju završne obrade pri čemu su antimikrobna sredstva kemijski vezana na površinu tekstilnih vlakana, gdje ona djeluju kao barijera i kontroliraju mikroorganizme koji dolaze u dodir s površinom vlakana. Kovalentno vezanje sredstva na površinu tekstila može se osigurati ako je dovoljno reaktivne skupine u agensu i vlaknima, te ako se postupak nanošenja provodi u prikladnim uvjetima.

Za antimikrobnu doradu u tekstilnoj industriji važni su i okolišni i zdravstveni aspekti te aspekti sigurnosti. Bitno je naglasiti da oslobađanje završnih obrada tekstila u okolinu može imati negativan utjecaj na žive organizme u vodi. Srećom, vezana antimikrobna sredstva su ekološki pogodna jer ne uključuju postupak ispiranja otrovnih tvari u okoliš. [10]

4.1. Strukture antimikrobnih sredstava

4.1.1. Kvaterni amonijevi spojevi

Kationske površinski aktivne tvari, uključujući posebne kvaternerne amonijeve soli (QAS), vrlo su važni biocidi za koje se zna da su dugi niz godina bili učinkovita antiseptička i dezinfekcijska sredstva. Antimikrobna sredstva za tekstil, monoamonij i dimerne amonijeve površinski aktivne tvari s alkil, alkilaril i perfluoriranom ugljikovodičnom skupinom aktivni su protiv širokog kruga spektra mikroorganizama kao što su Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije, gljivice i određene vrste virusa. Antimikrobna aktivnost kvaternih amonijevih soli ovisi o dužini alkilnog lanca, prisutnosti perfluorirane skupine i broju kationskih amonijevih skupina u molekuli. Anti-

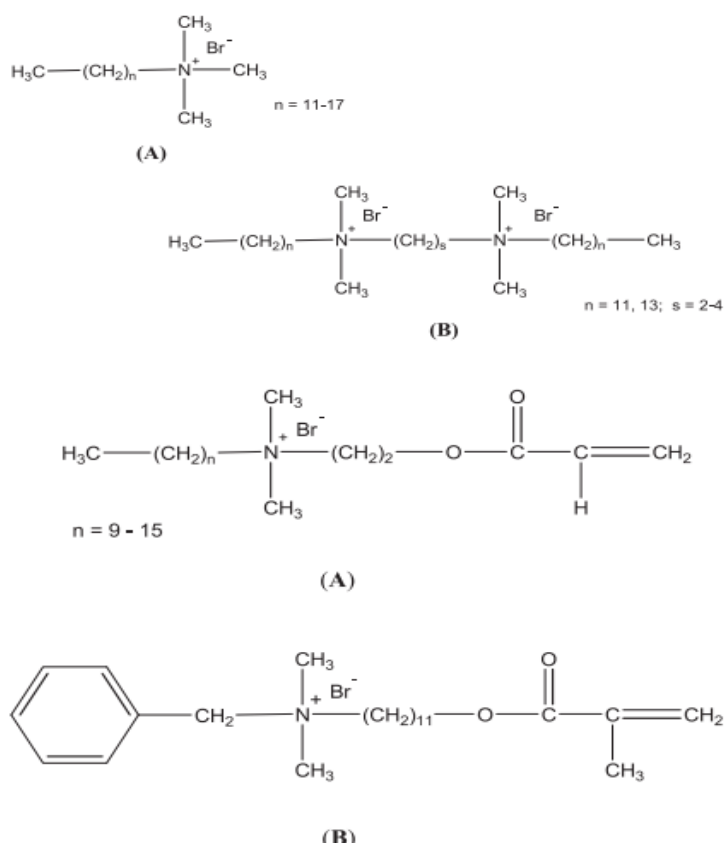
¹ Minimalna inhibitorna koncentracija (MIC) je najniža koncentracija antimikrobnog agensa kojom se sprječava vidljivo umnožavanje stanica mikroorganizama nakon inkubacije tokom noći.

mikrobna funkcija proizlazi iz interakcije između kationskih kvaternih amonijevih soli i negativno nabijene stanične membrane mikroba te takva interakcija rezultira stvaranjem kompleksa surfaktant-mikrob. To uzrokuje prekid svih bitnih funkcija stanične membrane i time prekid aktivnosti proteina. Kvaterne amonijeve soli također djeluju na bakterijsku DNA, uzrokujući gubitak sposobnosti umnožavanja. Ako je dugačak ugljikovodični lanac vezan na kationski amonij u strukturi, mogu se pojaviti dvije vrste interakcija između sredstva i mikroorganizma:

- polarna interakcija s kationskim dušikom amonijeve skupine
- nepolarna interakcija s hidrofobnim lancem.

Prodiranjem u hidrofobnu skupinu dolazi do mikroorganizma, što omogućuje alkilamonijskoj skupini da fizički prekine sve ključne funkcije stanica.

Unatoč mnogim pozitivnim svojstvima, kvaterne amonijeve soli imaju inherentnu slabost, a to je ispiranje sa tekstila. U strukturi kvaternih amonijevih soli ne postoje reaktivne funkcionalne skupine koje bi omogućile njegovo kemijsko povezivanje s vlaknima. [12]



Slika 10: Kemijska struktura amonijevih soli

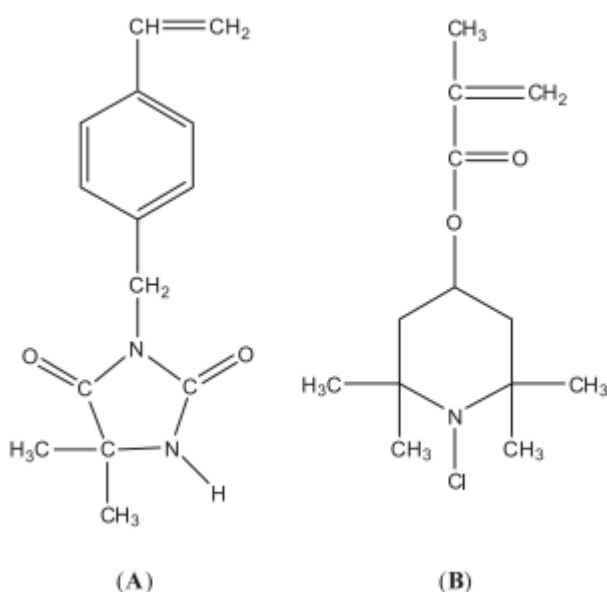
(A) alkiltrimetilamonij bromid

(B) dikvaterna amonijeva sol, alkandiil-a, co-bis (dimetilalkilamonij bromid) [12]

4.1.2. N-halamini

N-halamini su heterociklički organski spojevi koji sadrže jednu ili dvije kovalentne veze nastale između dušika i halogen elementa (N-X), pri čemu je to najčešće klor.

N-Cl veze različite stabilnosti mogu nastati kloriranjem aaminskih, amidnih ili imidnih skupina u razrijeđenom natrijev hipokloritu. N-halamini su biocidi aktivni za širok spektar bakterija, gljivica i virusa. Njihova antimikrobna svojstva temelje se na elektrofilnoj supstituciji Cl u N-Cl vezi s H. Ova reakcija može se provesti u prisutnosti vode i rezultira prijenosom Cl⁺ iona koji se mogu vezati na akceptorske regije mikroorganizama. To otežava enzimske i metaboličke procese, što dovodi do uništenja mikroorganizama. N-halamini se mogu primijeniti na različite tekstilne površine uključujući celulozu, poliamid i poliesterska vlakna. Kako bi se povećala njihova učinkovitost i trajnost antimikrobne obrade, istraživanja su bila usmjerena na sintezu N-halamidnih monomera s uključenom vinil reaktivnom skupinom koja može polimerizirati na celuloznim vlaknima pod odgovarajućim uvjetima za formiranje premaza s izvrsnom izdržljivošću nakon pranja. [12]



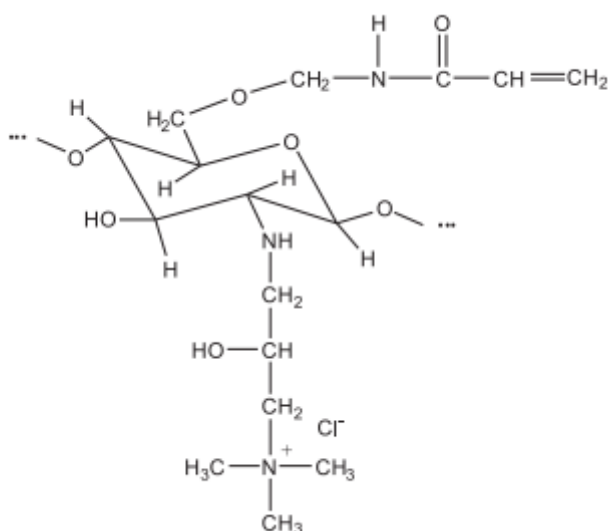
Slika 11: Kemijske strukture: (A) 3- (4'-vinilbenzil) -5,5- dimetilhidantoina,

(B) N-kloro-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil metakrilata [12]

4.1.3. Kitozan

Kitozan je deacetilirani derivat hitina. To je prirodni polisaharid koji se uglavnom dobiva iz koštura školjkaša. Zbog svoje antimikrobne aktivnosti, kitozan ima neke važne prednosti kao što su netoksičnost, biokompatibilnost i biorazgradljivost. Kitozan se može koristiti kao aditiv pri pređenju antimikrobnih vlakana i kao sredstvo za završnu obradu te za modifikaciju površine,

uglavnom od celuloze, mješavine celuloze/poliestera i vlakana vune. Kitozan je pozitivno nabijen i topljiv u kiselim do neutralnim otopinama jer amino skupine u kitozanu imaju pKa 6,5. Njegova antimikrobna funkcija proizlazi iz polikationske prirode. Pozitivno nabijene amino skupine mogu se vezati na negativno nabijene bakterijske površine, što dovodi do poremećaja stanične membrane i povećanja njene propusnosti. Kitozan također može imati interakciju s DNA mikroorganizama kako bi se spriječila sinteza proteina. Antimikrobna učinkovitost kitozana ovisi na njegovoj prosječnoj molekularnoj težini, stupnju deacetilacije i omjeru između protoniranog i neprotoniranog aminoskupine u strukturi. Vjeruje se da je kitozan manje molekularne mase više antimikrobno aktivan od oligomera kitozana. Učinkovitost se također povećava s povećanom deacetilacijom, koja može biti i preko 90%. Kako je antimikrobna aktivnost kitozana osjetljiva na pH i ograničena je na kisele uvjete, suvremeni antimikrobni agensi uključuju kvaternizirani N-kitozan i derivate karboksialkiliranih kitozana, koji su topljivi u vodi i pokazuju antimikrobno djelovanje u širokom rasponu pH. Važan nedostatak kitozana je njegova slaba adhezija na celulozna vlakna.. Da bi se kitozanu omogućilo da se čvrsto veže na celulozna vlakna, koriste se različita sredstva za umrežavanje, uključujući uglavnom polikarboksilne kiseline (1,2,3,4-butantetrakarboksilna i limunska kiselina) i derivate imidazolidinona. U prisutnosti sredstva za umrežavanje, hidroksilne skupine kitozana i celuloze mogu tvoriti kovalentne veze s karboksilnim skupinama polikarboksilne kiseline što dovodi do stvaranja poprečne veze između kitozana i celuloze. To uvelike poboljšava izdržljivost i otpornost na pranje. [12]



Slika 12: Kemijska struktura reaktivnog O-akrilamidometil-N - [(2-hidroksi-3-trimetilamonij) propil] kitozan klorida

4.1.4. Polibigvanidi

Polibigvanidi su polimerni polikationski amini koji uključuju kationske bigvanidne ponavljajuće jedinice odvojene povezivačima ugljikovodičnog lanca jednake ili različite dužine. Jedan od najvažnijih antimikrobnih sredstava među njima je poli(heksametilenbigvanid) (PHMB) s prosjekom od 11 bigvanidnih jedinica. PHMB se široko koristi u medicini kao antiseptik, posebno za prevenciju infekcije rane bakterijama otpornim na antibiotike. Zbog svoje visoke biocidne aktivnosti i niske toksičnosti koristi se u antimikrobnoj obradi tekstila, uglavnom za zaštitu celuloznih vlakana. [12]

4.1.5. Halogenidni fenoli

Među halogeniranim fenolima kao biocid najčešće se koristi triclosan 5-kloro-2- (2,4 diklorofenoksi) fenol. Prisutan je u mnogim proizvodima za njegu, deterdžentima i predmetima za kućanstvo, uključujući tekstil i plastiku. Triclosan je vrlo učinkovit protiv širokog raspona mikroorganizama, uključujući bakterije otporne na antibiotike. Vrlo je važno vezanje na krute površine s kontroliranim otpuštanjem kako ne bi bilo rizika razvoja otpornosti na mikroorganizme. [12]

4.1.6. Nanočestice plemenitih metala i metalnih oksida

Priprema metala nano veličine i metalnih oksida, uglavnom srebra (Ag) , titan dioksida (TiO₂), cink oksida (ZnO) i bakar II oksida (CuO), omogućila je razvoj nove generacije biocida. Utvrđeno je da nanočestice imaju jedinstvena kemijska, električna, optička i fizička svojstva i biološku aktivnost koja se mogu značajno razlikovati od ionskih i rasutih materijala i da su ta svojstva uglavnom određena veličinom, oblikom, sastavom, kristaliničnošću i strukturom nanočestica. Sinteza nanočestica metala imaju veliki utjecaj na njihovu veličinu, oblik i morfologiju. Kao što konvencionalna sinteza nanomaterijala uključuje upotrebu opasnih kemikalija, visoke energetske potrebe i rasipno pročišćavanje, većina novih metoda proizvodnje usmjerene su na "zelenu sintezu", uključujući neotrovne kemikalije, ekološki pogodna otapala i obnovljive materijale. Vjeruje se da antimikrobna aktivnost nanočestica metala proizlazi iz njihove male veličine čestica i visoke specifične površine. Antimikrobna aktivnost pripisuje se i metalnim ionima i nanočesticama. Učinkovitost snažno raste sa smanjenjem veličine, jer manje čestice imaju veću specifičnu površinu s kojim mogu djelovati na mikroorganizme. Osim izravne antimikrobne aktivnosti metala njihova velika specifična površina omogućuje veliko povećanje koncentracije metalnih kationa koji se oslobađaju, što rezultira povećanim biocidnom aktivnošću. [12]

4.1.7. Bioaktivni biljni antimikrobni agensi

Prirodna bioaktivna sredstva s antimikrobnim svojstvima postaju sve važnija za biofunkcionalizaciju tekstilnih vlakana jer omogućuju proizvodnju sigurnih, netoksičnih tekstilnih proizvoda. Ovi antimikrobni spojevi, koji se uglavnom izvlače iz biljaka, uključuju fenole i polifenole (jednostavni fenoli, fenolne kiseline, kinini, flavonoidi, flavoni, flavonoli, tanini i kumarini), terpenoide, eterična ulja, alkaloida, lektine, polipeptide i poliacetilene. Budući da su mnogi od identificiranih spojeva iz biljaka obojeni, koriste se kao prirodne antimikrobne boje i pigmenti za prirodno bojanje sintetičkih vlakana. Ekološki prihvatljivi pigmenti također su proizvedeni fermentacijom mikroorganizama kao što su gljivice i bakterije.

Za poboljšanje postojanosti pranja primijenjenih bioaktivnih biljnih antimikrobnih sredstava na tekstilna vlakna primjenjuje se umrežavanje sredstva sa smolom, npr. glioksal u kombinaciji s glikolom, ugrađujući tako tekuće bioaktivne komponente kao eterična ulja u sol-gel matricu, i mikrokapsulacija korištenjem faznog razdvajanja te nakon toga nanošenje mikrokapsula. [12]

5. ETERIČNA ULJA

Eterična ulja su snažni ekstrakti biljaka koji se dobivaju parnom destilacijom biljnog materijala. Izrazito su koncentrirana i mogu se koristiti u ljekovite svrhe, za ljepotu, opuštanje organizma ili za mnoge druge svrhe. Eterična ulja se često prevode i kao esencijalna ulja. To su hlapljivi, prirodni, složeni spojevi karakterizirani jakim mirisom i formiraju se iz aromatičnih biljaka kao sekundarnim metaboliti. Uz parnu destilaciju, neka eterična ulja dobivaju se i procesom hladnog prešanja biljnog materijala kako bi se ekstrahiralo ulje i očuvala kvaliteta. Poznata su po svojim antiseptičkim, tj. baktericidnim, virucidnim i fungicidnim ljekovitim svojstvima i mirisu te se koriste u konzerviranju hrane i kao antimikrobni, analgetski, sedativni, protuupalni, spazmolitički i lokalno anestetički lijekovi.

Prvotno su ih razvili Arapi u srednjem vijeku. Grčki i rimski povjesničari spominju samo ulje od Terpentina. Kao metoda proizvodnje eteričnih ulja na Istoku (Egipat, Indija i Perzija) više od 2000 godina koristila se destilacija koju su zatim poboljšali Arapi u 9. stoljeću. Prvi opisan proces destilacije eteričnog ulja opisao je Villanov (ca. 1235 - 1311), katalonski liječnik. Do 13. stoljeća eterična ulja (koja su izrađivale ljekarne) i njihovi učinci opisani su u farmakopeji, ali čini se da njihova upotreba nije bila široko rasprostranjena u Europi do 16. stoljeća. Prema francuskom liječniku, *Du Chesne(Quercetanus)*, u 17. stoljeću priprema eteričnih ulja bila je dobro poznata i ljekarne su se općenito opskrbljivale s 15 do 20 različitih ulja. Također, korištenje ulja čajevca za medicinske svrhe je dokumentirano krajem 18. stoljeća.

Prvo eksperimentalno mjerenje baktericidnih svojstava eteričnih ulja izvršio *De la Croix* 1881. godine. Međutim, tijekom 19. i 20. stoljeća upotreba eteričnih ulja u medicini postupno postaje sekundarna u odnosu na njihovu upotrebu za okus i aromu.

Danas su najraširenija u farmaceutskoj, sanitarnoj, kozmetičkoj, poljoprivrednoj i prehrambenoj industriji. [13]



Slika 13: Eterična ulja [13]

U prirodi, eterična ulja igraju važnu ulogu antibakterijske, antivirusne, antifungalne, insekticidne zaštite biljaka kao i zaštita od biljojeda smanjenjem apetita za takve biljke.

Eterična ulja izlučuju se iz različitih aromatičnih biljaka koje su lokalizirane u umjerenim do toplim zemljama Mediteranske i tropske zemlje u kojima zastupaju važan dio tradicionalne farmakopeje. Oni su tekući, hlapljivi, jasni i rijetko obojeni, lipidi topljivi u organskim otapalima s manjom gustoćom nego u vodi. Mogu ih sintetizirati svi biljni organi, tj. pupoljci, cvjetovi, lišće, stabljike, grančice, sjemenke, voće, korijenje, drvo ili kore te se pohranjuju u sekrecijskim stanicama, šupljinama, kanalima i epidermnim stanicama. Dakle, kako bi se dobilo eterično ulje konstantnog sastava, ono mora biti izdvojeno pod istim uvjetima od istog organa biljke u istom tlu, pod istom klimom i u istoj sezoni. Većina komercijaliziranih bitnih ulja se kemotipira² plinskom kromatografijom i spektrometrijskom analizom mase.

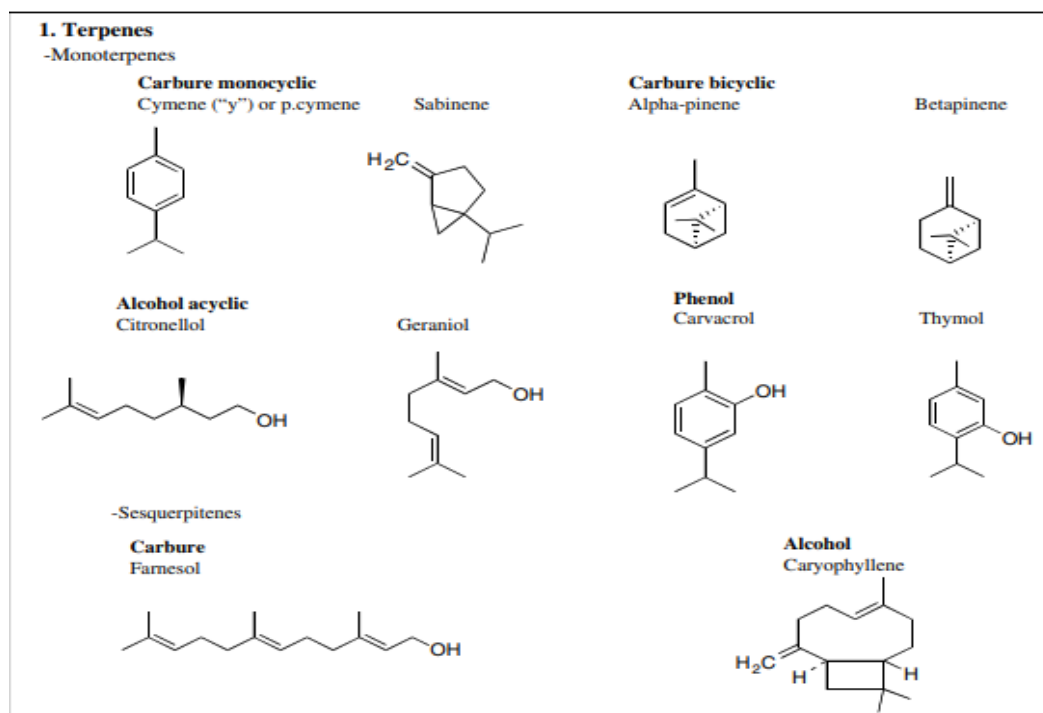
Trenutno je poznato oko 3000 vrsta esencijalnih ulja od kojih je 300 komercijalno važno, posebno za farmaceutsku, agronomsku, prehrambenu, sanitarnu, kozmetičku i parfemsku industriju. Koriste se, cjelovito ili samo neke njihove komponente, u parfemima i proizvodima za make-up, sanitarnim proizvodima, stomatologiji, poljoprivredi, kao konzervatori i dodaci hrani te prirodni lijekovi. Npr. *d-limonen*, *geranil acetat* ili *d-karvon* upotrebljavaju se u parfemima, za kreme, sapune, kao dodaci za okus hrane, kao mirisi za proizvode za čišćenje kućanstva i kao industrijska otapala. Štoviše, eterična ulja se koriste u masažama kao smjese s biljnim uljem ili u kupelji, ali najčešće u aromaterapiji. Zahvaljujući novoj atrakciji za prirodne proizvode kao što su eterična ulja, usprkos njihovoj širokoj upotrebi i poznavanju kao mirisa, važno je razviti bolje razumijevanje njihovog načina biološkog djelovanja za nove primjene u ljudskom zdravlju, poljoprivredi i okolišu. Neki od njih predstavljaju učinkovite alternative ili dopune sintetičkih spojeva kemijske industrije, bez prikazivanja sekundarnih efekata.

² Kemotip-različnost kemijskog sastava



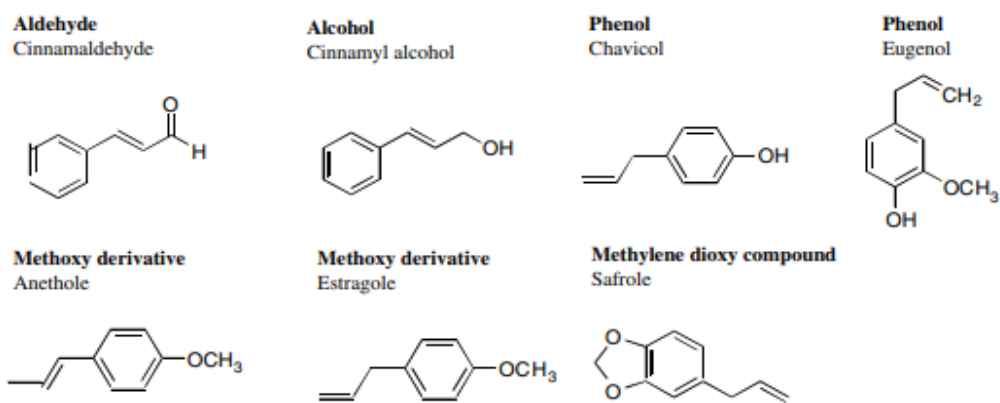
Slika 14: Kapsulacija eteričnih ulja [14]

Eterična ulja kao vrlo složene prirodne smjese mogu sadržavati oko 20-60 sastojaka pri sasvim različitim koncentracijama. Karakteriziraju ih dvije ili tri velike komponente prilično visokih koncentracija (20-70%) u usporedbi s ostalim sastojcima koji su prisutni u tragovima. Npr. carvacrol (30%) i timol (27%) su glavne komponente *Origanum compactum* eteričnog ulja, linalol (68%) eteričnog ulja *Coriandrum sativum*, α - i β -timon (57%) i kamfor (24%) eteričnog ulja *Artemisia herba-alba*, 1,8-cineola (50%) eteričnog ulja *Cinnamomum kamfora*, α -phellandrena (36%) i limonen (31%) listova i karvona (58%) i limonena (37%) eteričnog ulja sjemena *Anethum graveolens*, mentol (59%) i mentona (19%) esencijalnog ulja *Mentha piperita*. Općenito, ove glavne komponente određuju biološka svojstva bitnih ulja. Komponente uključuju dvije skupine od biosintetskog podrijetla. Glavna je skupina sastavljena terpena i terpenoida, a druga od aromatskih i alifatskih sastojaka, za koje je karakteristična niska molekularna masa (Slika 15 i 16).

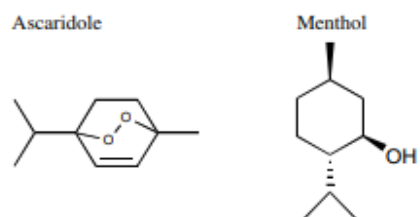


Slika 15: Kemijske strukture terpena [13]

2. Aromatic compounds



3. Terpenoides (Isoprenoides)



Slika 16: Kemijske strukture aromatskih spojeva [13]

5.1. Djelovanje eteričnih ulja

Eterična ulja vrlo su važna za industriju prirodne kozmetike. Ona pomažu izbjeći mnoge sintetičke i štetne sastojke u kozmetičkim proizvodima, iritacije i razne kemikalije u sredstvima za čišćenje. Neke od učestalih primjena eteričnih ulja su smirivanje organizma, poboljšanje zdravlja, u kućanstvu, za ljepotu, stvaranje ugodne atmosfere u prostorijama u kojima boravimo te za postizanje unutarnje ravnoteže. Eterična ulja imaju veoma snažno djelovanje na naše tijelo te njihovo korištenje u aromadifuzerima, na koži ili za raspršivanje pri čemu mogu doprinijeti sveukupnom stanju organizma. [13]



Slika 17: Eterična ulja i njihovo područje djelovanja [15]

5.2. Eterična ulja za poboljšanje zdravlja

Kod mnogih zdravstvenih stanja, eterična ulja mogu biti od velike pomoći jer predstavljaju potpuno prirodno rješenje. Ovisno o potrebama organizma, preporučljivo je dobro istražiti eterična ulja koja ćete koristiti ili se posavjetovati s licenciranim aromaterapeutom. Osim u proizvodima za njegu kože i kose, eterična ulja nalaze se i u prirodnim lijekovima, mastima ili tretmanima holističkih terapeuta. Dobrobiti eteričnih ulja je bezbroj, no svako eterično ulje ima određeno djelovanje ili pak nuspojave kojih moramo biti svjesni prije njegovog korištenja. U nastavku slijedi popis nekih eteričnih ulja koja se koriste za izravno liječenje i promoviranje zdravlja organizma (Tablica 7). [16]

Tablica 7: Vrste eteričnih ulja i njihovo djelovanje [16]

Eterično ulje	Namjena
Et. ulje klinčića	antibakterijsko, antivirusno i djelovanje protiv parazita
Et. ulje čajevca	antibakterijsko, antifungalno/antimikotičko i antivirusno djelovanje
Et. ulje eukaliptusa	pomaže kod respiratornih problema, pročišćava tijelo
Et. ulje čempresa	poboljšava cirkulaciju i pomaže kod varikoznih vena
Et. ulje tamjana	podigne imunitet, smanjuje upalne procese i staračke pjege
Et. ulje đumbira	smanjuje mučninu i upalne procese te potiče probavu
Et. ulje grejpa	potiče metabolizam i izlučivanje vode
Et. ulje origana	antibakterijsko, antivirusno i antifungalno/antimikotičko djelovanje
Et. ulje kadulje	pomaže kod upalnih procesa i podržava imunitet



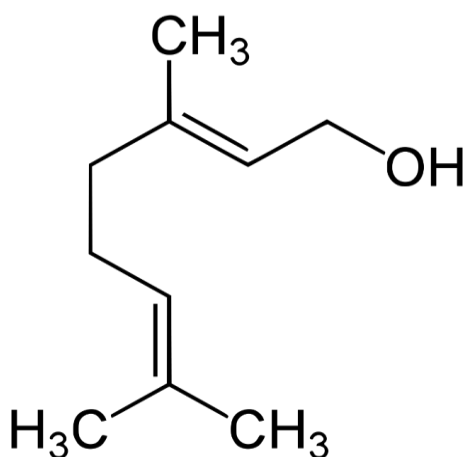
Slika 18: Eterična ulja [16]

5.3. Medicinska primjena

Citotoksični kapacitet eteričnih ulja koja se temelje na prooksidantnoj aktivnosti može ih učiniti izvrsnim antiseptikom i antimikrobnim sredstvima za osobnu upotrebu, tj. za pročišćavanje zraka, osobnu higijenu, pa čak i unutarnje uporabe putem oralne potrošnje kao i za insekticidnu uporabu za očuvanje usjeva ili zaliha hrane. Velika prednost eteričnih ulja je činjenica da su obično bez dugotrajnih genotoksičnih rizika. Osim toga, neki od njih pokazuju vrlo jasnu antimutagensku sposobnost što bi se moglo povezati s antikancerogenim djelovanjem.

Nedavne studije pokazale su da je prooksidantna aktivnost eteričnih ulja (ili nekih njihovih sastojaka i kod nekih polifenola) vrlo učinkovita u smanjenju lokalnog volumena tumora ili proliferacija tumorskih stanica pomoću apoptotičkih i/ili nekrotičnih učinaka. Pokazano je da *Myrica gale* eterično ulje ima antikancerogenu aktivnost na plućima i debelom crijevu. Salim i Fukushima (2003) su pokazali antiproliferativnu³ aktivnost i inhibiciju raka izazvanog 1,2-dimetilhidrazinom kod štakora pomoću eteričnog ulja *Nigella sativa*. Manosroi i sur. (2006) pokazali su inhibiciju proliferacije mišje leukemije i stanične linije karcinoma pomoću eteričnih ulja *Ocimum sanctum*, *Citrus citratus*, *Alpinia officinarum*, *Lavandula angustifolia*, *Vetiveria zizanioides*, *Zingiber montanum*, *Piper nigrum*, *Cymbopogon nardus*, *Curcuma longa*, *Ocimum basilicum*, *Citrus hystrix*, *Piper betle*, *Albizia lebbbeck*, *Ocimum americanum*, *Mentha spicata* i *Psidium guajava*.

Geraniol također inhibira stanicu raka debelog crijeva induciranjem membranske depolarizacije i ometanjem ionskih kanala. Također inhibira sintezu DNA i smanjuje volumen tumora debelog crijeva. Mnoge tumorske stanice karakteriziraju teške promjene u metabolizmu, pretjerano stvaranje mitohondrija i trajni oksidacijski stres. Eterična ulja, zbog njihove sposobnosti da utječu na funkciju mitohondrija mogu imati prooksidacijske učinke i tako postati pravi antitumorski agensi. Mnogo agenata za proizvodnju radikala u stvari se koriste u antitumorskim tretmanima. U slučaju tom slučaju, radikalna proizvodnja ulja mora biti vrlo dobro kontrolirana i ciljana bez da sama po sebi bude otrovna ili ima mutagene nuspojave u zdravom tkivu. Dakle, eterična ulja bi se mogla koristiti u modernoj medicinskoj primjeni. [18]



Slika 19: Kemijska formula Geraniol-a [17]

³ Proliferacija-umnožavanje stanica

6. SOL-GEL

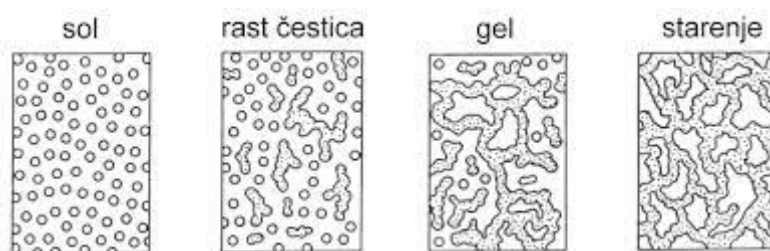
Sol-gel postupak otkriven je sredinom 19. stoljeća. Znatno se istražuje ranih tridesetih godina 20. stoljeća. Vrhunac zanimanja postignut je kada su dobiveni monolitni anorganski gelovi na niskim temperaturama te pretvoreni u staklo bez postupaka taljenja. W. Geffeken uočio je da se alkoksidi mogu koristiti za pripremu oksidnih prevlaka. Tako je otkriće mogućnosti organosilikonskih tvari u oblikovanju siloksanskih polimera s organskim bočnim skupinama potaknulo niz drugih aktivnosti. Utemeljena su kemijska i fizikalna načela za razumijevanje procesa hidrolize i kondenzacije sol-gel postupka. Nakon toga zanimanje i razvoj tehnike ubrzano raste.

Sol-gel je postupak nastajanja anorganske mreže iz kolidne otopine (soli), geliranjem sola, tj. formiranjem mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina je takva otopina koja sadrži vrlo sitne čestice (promjera od 1 nm do 1 μ m) koje su u tekućini jednako suspendirane. Međutim, gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje materijal poput želatine koji je krući od sola. Vrlo je bitan polazni materijal za sintezu sola. Takav materijal sastoji se od atoma metala koji su okruženi različitim reaktivnim ligandima. Primjeri najčešće korištenih liganada nalaze se u tablici. [18]

Tablica 8: Najčešće korišteni ligandi [18]

alkoksi	-O
metoksi	-OCH ₃
etoksi	-OCH ₂ CH ₃
n-propoksi	-O(CH ₂) ₂ CH ₃
izopropoksi	H ₃ C(-O)CHCH ₃
n-butoksi	-O(CH ₂) ₃ CH ₃
see-butoksi	H ₃ C(-O)CHCH ₂ CH ₃
izobutoksi	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
tert-butoksi	-OC(CH ₃) ₃

Sol-gel postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzionalna metaloksidna mreža. Kada reakcija hidrolize započne, na vodene reakcije odvijaju se jedna za drugom sve do nastanka gela. No, time se sol-gel proces ne zaustavlja. S obzirom na to da gel stari, dolazi do grananja stvaranjem Si-O-Si veza [18].



Slika 20: Nastanak gela [18]

6.1. Sol-gel modifikacija tekstilija i primjena u tekstilstvu

Najstariju primjenu sol-gel tehnologije čine tanki filmovi i prevlake. Tanki se filmovi oblikuju vrlo brzo postupkom uranjanja ili vrtnje uporabom vrlo male količine sirovina. Prednost je mogućnost jednolične prevlake velikih uzoraka kao što su cijevi, valjci, vlakna i dr. Najčešće korištene su optičke, elektroničke, zaštitne te porozne prevlake. Vrlo važna činjenica je da je sol-gel postupak vrlo pogodan za antimikrobnu zaštitu (samosterilizirajuće ili higijenske prevlake). Od 2003. godine prati se intenzivan razvoj nanočestica srebra za antimikrobne sol-gel prevlake. Osim toga nanočestice ZnO i TiO₂ koriste se u visokoučinkovitoj UV zaštiti za tekstilije. Zbog mogućnosti stvaranja raznih oblika materijala, od oblika prašaka, vlakana, slojeva, membrana, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja primjene (kemijsko inženjerstvo, zrakoplovstvo, svemirska tehnologija, optika, strojarstvo, tekstilno inženjerstvo) sol-gel postupak ima vrlo široku primjenu. Taj postupak je potpuno drugačiji pristup u površinskoj modifikaciji tekstilnih materijala, te se smatra jednim od najvažnijih otkrića u znanosti. Pruža velike mogućnosti pri stvaranju novih površinskih svojstava tekstilija (Tablica 9). [19]

Tablica 9: Primjeri poboljšanja svojstava tekstilija sol-gel postupkom [19]

Svojstva površine	Vodo/uljeodbojnost, otpornost na habanje, (foto-)katalitička aktivnost, funkcija barijere
Optička svojstva	Boja, fotokromatski efekt, UV-apsorpcija
Tekstilna svojstva	Pad tkanine, udobnost, opip, apsorptivnost, propusnost
Poboljšana svojstva	Otpornost na toplinu, magnetna svojstva, elektrovodljivoa svojstva
(Bio-)aktivni sustavi	Biocidne obrade

6.2. Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom

Prevlake dobivene sol-gel postupkom upotrebljavaju se za poboljšanje svojstava podloga te za zaštitu od mehaničkih, kemijskih ili mikrobioloških utjecaja. Postoji nekoliko takvih tehnika prevlačenja (Tablica 10).

Tablica 10: Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom [19]

Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom
Uranjanje (dip coating)
Naštrcavanje (spray coating)
Izlijevanje (flow coating)
Kapilarno prevlačenje (capillary coating)
Prevlačenje valjanjem (roll coating)
Tiskanje (printing coating)
Rotiranje (spin coating)
Kemijsko prevlačenje (chemical coating)

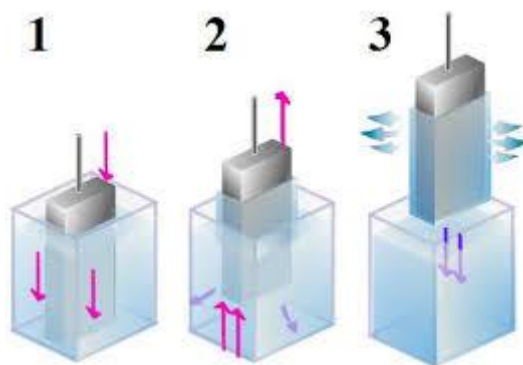
Vrlo je važno odabrati odgovarajući postupak nanošenja prevlake kao i dobro poznavanje prevlake i podloge. Glavne metode nanošenja su uranjanje i vrtnja. [19]

6.2.1. Uranjanje

Postupak uranjanja je postupak u kojem se podloga uranja u tekućinu te se nakon toga izvlači određenom brzinom pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Uranjanje se vrši vrlo sporo čime se omogućava orijentacija prevlake u povoljniju, zgusnutiju strukturu.

Postupak *uranjanja* sastoji se od 3 faze:

1. Uranjanje podloge u otopinu
2. Oblikovanje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
3. Geliranje prevlake isparavanjem otapala [19]



Slika 21: Postupak uranjanja u 3 faze [19]

Isparavanjem otapala dolazi do destabilizacije sola pri čemu dolazi do faze geliranja i oblikovanja tanke prevlake. Čestice sola se stabiliziraju površinskom napetošću. Privlačenje čestica dovodi do vrlo jakog geliranja. Sol-gel prevlaka gelira isparavanjem otapala tijekom sušenja, a djelovanjem kapilarnih sila fleksibilni gel se skuplja, dok otapalo isparava. S obzirom na to da dolazi do umrežavanja, prevlaka postaje kruća, tako da se prevlaka više ne može skupljati, a otapalo se povlači u porama gela. Dobiveni gel mora biti zgusnut toplinskim putem, dok sama temperatura zgrušavanja ovisi o sastavu. [19]

Postoji nekoliko čimbenika koji utječu na debljinu filma tijekom uranjanja (tablica).

Tablica 11: Čimbenici koji utječu na debljinu filma tijekom uranjanja [19]

Čimbenici koji utječu na debljinu filma
Viskoznost sola tokom uranjanja i izranjanja uzorka
Gravitacija
Površinska napetost sola
Inercija rubnih slojeva sola tijekom izranjanja iz sola
Gradijent površinske napetosti
Tlak spajanja/razdvajanja (utječe samo kada je debljina prevlake manja od 1 μm)

Osim klasičnog postupka uranjanja, postoje još uranjanje pod kutom te uranjanje i okretanje.

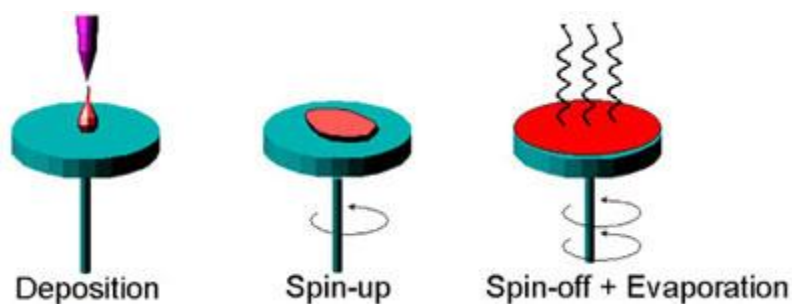
6.2.2. Vrtanja

Kod ovog postupka, podloga rotira oko osi, koja je okomita na površinu prevlačenja. Vrtanjem se mogu dobiti homogene debljine prevlaka i na neravnim podlogama. Debljina prevlake ovisi o kutnoj brzini, viskoznosti te brzini isparavanja otapala.

Postupak *vrtanje* sastoji se od 3 faze:

1. Nanošenje sola
2. Vrtanja
3. Prestanak vrtanje i geliranje isparavanjem otapala

U ovom slučaju, prevlaka se suši u dinamičnim uvjetima pri čemu se za nekoliko sekundi oblikuje hrapava površina. [19]



Slika 22: Postupak vrtanje u 3 faze [20]

Sol-gel postupak smatra se jednim od najvažnijih otkrića posljednjih desetljeća te je jedan od potpuno drugačijih pristupa modifikaciji koji ima puno potencijala. Postoji mogućnost razvoja novih, višefunkcionalnih svojstava tekstilnih materijala (materijala za posebne namjene). Međutim, u ovom postupku reakcije hidrolize i kondenzacije nisu potpuno razjašnjene, kao ni kinetika koja još uvijek nije potpuno definirana. [19]

7. EKSTRAKCIJA

„Ekstrakcija otapalima je odjeljivanje tvari iz vodenih otopina pomoću otapala ili u njemu otopljenih ekstraktanata, tj. organskih reaktanata (ekstrakcija kapljevito-kapljevito). To je laboratorijski i industrijski postupak i osnovna tehnološka operacija, koja se temelji na raspodjeli otopljene tvari između dviju kapljevina (otopine i otapala) koje se međusobno ne miješaju (teža i lakša faza) i koje su dovedene u tijesni dodir u vremenu, to pak omogućuje uspostavljanje ravnoteže. Prijenos tvari odvija se difuzijom otopljene tvari kroz faznu granicu fino raspršenih kapljica, najčešće otapala u otopini. Raspodjela tvari među fazama ovisi o topljivosti tih tvari ili tvari nastalih reakcijom s ekstraktantom otopljenim u organskoj fazi. Organska faza, obogaćena nakon postupka s tvari koja se ekstrahira, naziva se ekstrakt, a vodena faza osiromašena na toj tvari rafinat.“ [21]

„Učinkovitost ekstrakcijskog postupka najčešće se iskazuje omjerom koncentracija ekstrahirane tvari u organskoj i vodenoj fazi nakon ekstrakcije (*distribucijski omjer*). Kada je taj omjer već samo jednak jedinici (a može dosezati i nekoliko tisuća), znači da su koncentracije ekstrahirane tvari u obje uravnotežene faze jednake, pa je ponavljanjem ekstrakcije, tj. dovođenjem otopine koja se ekstrahira u dodir s jednakim volumenom svježeg otapala, moguće već nakon tri ponavljanja (tri stupnja) izdvojiti 87,5% željene tvari (50% + 25% + 12,5%). Na učinkovitost i selektivnost ekstrakcije, osim otapala, odnosno ekstraktanta, mogu utjecati i drugi čimbenici: temperatura, vrsta i koncentracija sastojaka ekstrakcijskoga sustava, volumni omjeri faza, vrijeme dodira i dr. Za ekstrakciju se upotrebljava velik broj poznatih organskih otapala (npr. kloroform, etilni eter, butilni alkohol), a u novije se doba sintetiziraju organski spojevi potrebnih ekstrakcijskih karakteristika (npr. organofosforni spojevi za ekstrakciju metala), koji se primjenjuju otopljeni u prikladnom organskom otapalu (npr. petroleju). U ekstrakcijske se sustave po potrebi dodaju i druga sredstva, kao što su npr. razrjeđivači.

Noviji su postupci u ekstrakciji otapalima superkrična ekstrakcija (superkrični ugljikov dioksid kao otapalo), koja ima posebnu primjenu u prehrambenoj tehnologiji (npr. u separaciji sastojaka prirodnih ulja) te ekstrakcija uz primjenu kapljevutih membrana (npr. uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda).“ [21]

Ekstrakcija tvari iz čvrstog materijala vodom zove se izluživanje. Tvar, koja se iz smjese tvari odjeljuje ekstrakcijom, prelazi u otopinu za njeno izdvajanje u čistom obliku. Nakon toga dobivenu otopinu je potrebno otpariti ili/i kristalizirati, a potom slijedi filtracija, centrifugiranje i sušenje. [22]

Tablica 12: Načini odjeljivanja faza, uklanjanja i regulacija otapala [22]

Načini odjeljivanja faza	Uklanjanje i regulacija otapala
Taloženje	Grijanje
Dekantiranje (bistrenje)	Destilacija
Filtracija	Otparavanje
Centrifugiranje	
Dodavanje specijalnih tvari koje izazivaju raslojavanje dvije tekuće faze	
Dodavanje tvari koje izazivaju kristalizaciju	

Ekstrakcija se sastoji od 3 stupnja:

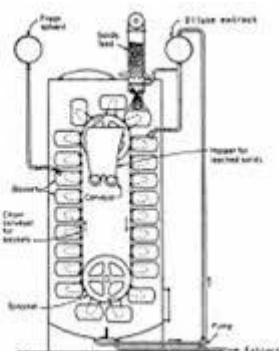
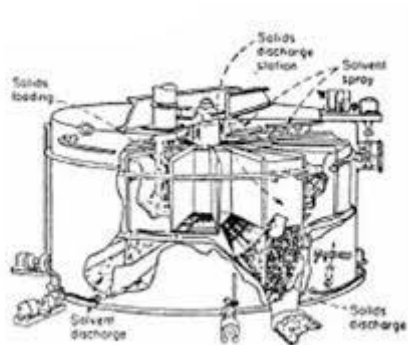
- a) Smjesa koja podliježe ekstrakciji dovodi se u tijesni kontakt s otapalom
- b) Odjeljivanje nastalih faza
- c) Uklanjanje i regeneracija otapala iz svake faze [22]

7.1. Postupak ekstrakcije

Smjesa se uvodi u ekstraktor uz dodatak čistog otapala pri čemu dolazi do difundiranja među fazama tvari i otopine do određene koncentracije. Otopina se odvodi u destilator i izdvaja se otapalo. Pare otapala odvede se u kondenzator i kondenziraju. Dolazi do prihvata kondenzata u spremniku odakle ulazi ponovo u ekstraktor. Postupak se ponavlja sve dok se iz smjese ne ekstrahira zadana količina tvari. [22] U tablici 13 navedeni su uređaji za ekstrakciju i vrste ekstrakcije.

Tablica 13: Uređaji za ekstrakciju i vrste ekstrakcije [22]

Uređaji za ekstrakciju	Vrste ekstrakcije
Ekstraktor s miješalicom	Kontinuirana i diskontinuirana
Ekstraktor difuzor	Jednostupna
Ekstraktor s posudama	Višestupna
Rotacijski ekstraktor	Višestupna protustrujna
	Ekstrakcija unakrsnim strujanjem s jednim otapalom



Slika 23: Rotacijski ekstraktor i ekstraktor s posudama [22]

8. KROMATOGRAFIJA

Kromatografija je dobila naziv od grčki *chroma* što znači boja i *graphein* pisati. Ovu metodu izumio je ruski botaničar Mijail Semenovič Cvet u 1/2 20. st. On je primijenio ovu metodu za odjeljivanje otopine pigmenata klorofila i ksantofila pomoću staklene kolone punjene zrnastim kalcijevim(II) karbonatom nakon čega je dobio odijeljene sastojke u vidu obojenih vrpca. Kromatografska analiza služi kako bi odijelili, identificirali te kvantitativno odredili kemijske sastojke koji su prisutni u složenim smjesama. Ovom se tehnikom sastojci smjese odjeljuju brzinama kojima ih plinovita, odnosno tekuća mobilna faza nosi kroz kolonu stacionarne faze. Odjeljivanje sastojaka temelji se na njihovim različitim brzinama kretanja kroz stacionarnu fazu. Stacionarna faza može biti čvrsta, gel ili tekuća. Pokretna faza je fluid koji prolazi kroz ili duž sloja.

Prema obliku kromatografske podloge, kromatografske metode mogu se podijeliti na kolonsku kromatografiju (nepokretna faza nalazi se unutar cijevi-kolone) i plošnu kromatografiju (nepokretna faza je ploha ili se pak nanosi na plohu). Kolonska kromatografija je metoda kod koje stacionarna faza ispunjava cijev kroz koju se pod utjecajem tlaka ili gravitacije kreće mobilna faza, dok je stacionarna faza u cijevi.

Plošna kromatografija je metoda kod koje mobilna faza prolazi kroz stacionarnu fazu pod utjecajem gravitacije ili kapilarnih sila, a stacionarna faza je ploha. Primjer plošne kromatografije je papirna kromatografija (PC) ili tankoslojna kromatografija (TLC). [23]

Tablica 14: Podjela kromatografije prema mehanizmu separacije [23]

Kromatografija	Opis metode
Adsorpcijska	Separacija sastojaka uzorka temelji se na razlici u afinitetu adsorpcije sastojaka uzorka prema površini aktivne čvrste faze.
Razdjelna	Separacija sastojaka uzorka temelji se na različitoj topljivosti sastojaka uzorka u nepokretnoj fazi (plinska kromatografija) ili na različitoj topljivosti sastojaka uzorka u pokretnoj i nepokretnoj fazi (tekućinska kromatografija).
Ionsko-izmjenjivačka	Separacija sastojaka uzorka temelji se na učincima isključenja kao što su razlike u veličini i/ili obliku molekula ili naboju.
Afinitetna	Posebna vrsta kromatografije u kojoj se koristi biološka interakcija analita i liganda.

8.1. Tankoslojna kromatografija (TLC - Thin Layer Chromatography)

Tankoslojna kromatografija vrsta je tekućinske kromatografije u kojoj nepokretnu fazu čini tanki sloj sorbensa, dok je pokretna faza otapalo ili smjesa otapala. [23]

8.1.1. Nepokretna faza

Izbor nepokretne faze ovisi o prirodi ispitivanog spoja, prirodni ravnoteže kromatografskog procesa te o vrsti veze između ispitivanog spoja i kromatografske podloge. Sorbensi koji se najčešće koriste su silikagel, celuloza, aluminijski oksid, poliamidi te polimerni ionski izmjenjivači.

Za razdvajanje vrlo polarnih spojeva koriste se celulozne kromatografske ploče. Postoji celuloza u obliku vlakana (prirodna celuloza) te ona u obliku štapića (mikrokristalična celuloza). Mikrokristalična celuloza dobiva se obradom celuloze kiselinom ili bazom. Prednost ove vrste celuloze je u sferoidnim zrnima, dok prirodna celuloza daje sitna vlakanca koja nisu prikladna za TLC.

Jedan od najupotrebljivanih sorbensa je silikagel, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dobiva se polimerizacijom ortosilicijeve kiseline tijekom neutralizacije silikata anorganskim kiselinama ili hidrolizom silicijeva tetraklorida, SiCl_4 , ili tetraetoksisilana, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Silikagel karakterizira velika specifična površina te veliki raspon prosječnog promjera pora. Zbog silanolnih skupina površina silikagela je blago kisela (pH~5). Samo zadržavanje na silikagelu kontrolirano je vrstom i brojem funkcionalnih skupina uzoraka i njihovim smještajem u prostoru. Najveće zadržavanje prikazuju proton donorske i proton akceptorske skupine, a nakon njih slijede dipolne i nepolarne skupine. [23]

8.1.2. Pokretna faza

Kako bi kromatografski sustav bio optimalan za razdvajanje željene smjese potrebno je odabrati pogodna otapala koja čine pokretnu fazu (razvijač). Također je potrebno osigurati vezu između ispitivanog uzorka, nepokretne i pokretne faze. Najčešće interakcije su van der Waalove sile, veze dipol-dipol, dipol-inducirani dipol i vodikova veza. Otapala se, s obzirom na sposobnost tvorbe vodikove veze, dijele na 5 skupina, kao što je prikazano u tablici 15. [23]

Tablica 15: Podjela otapala s obzirom na sposobnost tvorbe vodikove veze [23]

Otapala s obzirom na sposobnost tvorbe vodikove veze
Tekućine kod kojih se molekule međusobno povezuju višestrukim vodikovim vezama
Tekućine kod kojih se molekule povezuju vodikovom vezom i koje tvore vodikovu vezu s molekulama ispitivanog uzorka
Tekućine kod kojih molekule sadrže atome kisika, ali ne i atome vodika
Tekućine kod kojih molekule sadrže atom vodika, ali ne sadrži atome koji bi mogli imati udjela u vezi
Ostale tekućine kod kojih molekule tvore vodikovu vezu

Efikasni primjeri smjesa otapala su:

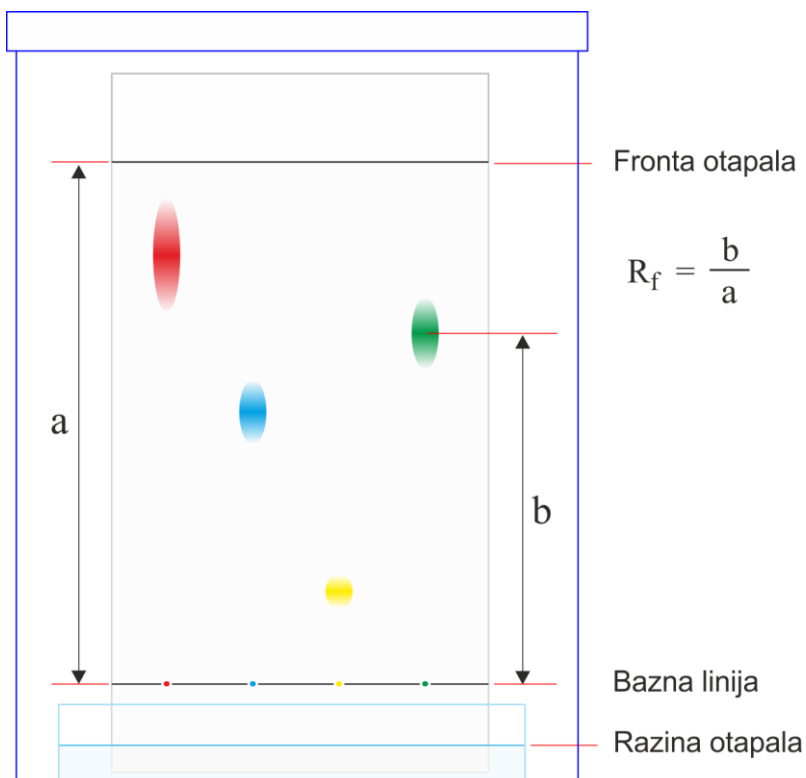
1. Acetonitril (ACN), uz HCl, H₂O, V= 73:12:15=22mL: 4,5 mL: 3,6 mL
2. Aceton C₃H₆O, uz HCl, H₂O= 86:6:8
3. Etanol C₂H₅OH(96%), HCl=90:10
4. SDS, HCl
5. 0.3 % SDS (natrij dodecil sulfat) pH 2,3+5% vodene otopine NaCl, 9:1
6. 0,01 M SDS pH 2,3 – 0.01 mL-tryptophan or L-histidine, 1:9

Nakon pripreme uzorak se nanosi u obliku točke ili linije na tanki sloj sorbensa, a razvijanje kromatograma provodi se u zatvorenoj komori. Tokom razvijanja, sastojci uzorka nalaze se između 2 faze. Ovisno o njihovoj topljivosti u razvijaju te privlačnim silama između spoja i nepokretne faze, sastojci će se kretati po sloju različitim brzinama. Što su manje čestice sorbensa to je teži prolaz pokretne faze. Kod većih čestica situacija je obrnuta. Iako je aktivna površina manja, protok pokretne faze je u tom slučaju brži. Brzina također ovisi i o temperaturi, gdje u teoriji s porastom temperature raste brzina razvijanja kromatograma, no u ovom se slučaju javlja problem isparavanja otapala.

Mjerilo pokretljivosti sastojaka uzorka je R_f vrijednost. To je parametar za karakterizaciju položaja zone uzorka, odnosno to je omjer udaljenosti koju je prešao spoj te udaljenosti koju je prešao razvijlač.

$$R_f = \frac{\text{udaljenost od starta do mrlje (cm)}}{\text{udaljenost od starta do fronte razvijlača (cm)}}$$

Pomoću ove vrijednosti, obojenosti mrlja te usporedbom mrlja sastojaka uzorka s mrljama čistih spojeva koji su paralelno kromatografirani identificiraju se spojevi na kromatogramu. [23]



Slika 24: Shema tankoslojne kromatografije [24]

8.1.3. Postupci identifikacije

S obzirom na to da je većina tvari koje se ispituju pomoću tankoslojne kromatografije neobojena, potrebna je detekcija tih tvari nakon završenog procesa. Prva detekcija je vizualna. Vršiti se promatranje kromatograma uz obično svjetlo ili pod UV lampom. Osim toga, mrlje se mogu detektirati i instrumentima. Pri tome je vrlo važno mrlje učiniti vidljivima. To se može učiniti na nekoliko načina, kao što je prikazano u tablici 16. [23]

Tablica 16: Postizanje vizualizacije razvijenih tvari [23]

Postizanje vizualizacije
Djelovanjem reagensa na razdvojeni spoj u mrlji
Indikatorom
Djelovanjem topline ili svjetla
Inhibitorskim djelovanjem razdvojenog spoja na razvoj nekih mikrobioloških kultura
Učinkom razdvojenog spoja na reakciju između dva reagensa

Kromatogram se pri vizualnoj detekciji promatra na običnom svjetlu prostim okom. Može se koristiti i UV zračenje (za bezbojne tvari). Mrlje se razlikuju prema boji i nijansi. Tvari apsorbiraju dio bijele svjetlosti u vidljivom području te se zaostalo komplementarno zračenje reflektira i na taj način može se vidjeti prostim okom. Vrlo je bitno postizanje takvog obojenja koje će ljudsko oko moći najlakše detektirati. U slučaju instrumentalne detekcije koristi se spektrofotometar, a ako se radi o radioaktivnim sastojcima tada se mjeri radioaktivnost. [23]

8.1.4. Princip fotometrijskog detektiranja mrlje

Uski snop zračenja iz izvora pada na kromatografski sloj. U tom sloju dolazi do raspršenja višestrukim prelamanjem zbog različite geometrije zrnaca, a dio raspršenog zračenja ulazi u fotomultiplikator te preko pojačala uzrokuje stvaranje signala koji se zapisuje.

Obično se mrlje na kromatogramu snimaju tako da ploča putuje od starta prema fronti. Prisutnost nekog spoja može mijenjati jačinu signala. Spojevi apsorbiraju dio zračenja i time slabe signal. Za dobivanje prvih podataka služi usporedba položaja mrlje na kromatogramu nepoznatih spojeva s položajem mrlja niza poznatih čistih spojeva. [23]

Nakon toga slijedi mogućnost identifikacije uzorka. Postoji nekoliko načina identifikacije (tablica 17).

Tablica 17: Načini identifikacije uzoraka [23]

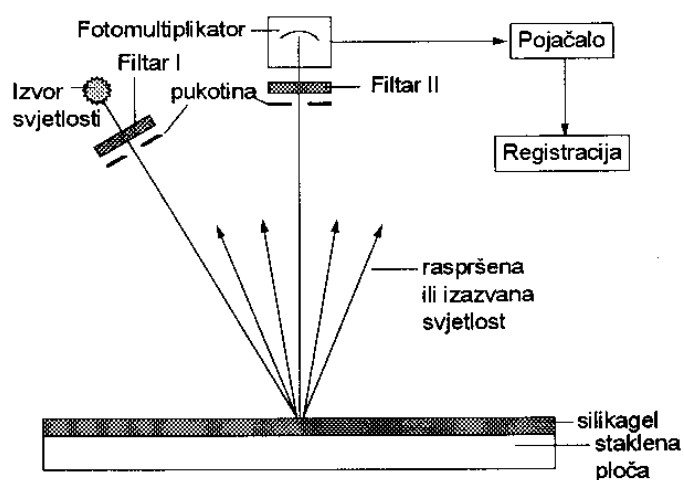
Identifikacija uzoraka
Identifikacija prema položaju mrlje na kromatogramu
Identifikacija bojenjem mrlja specifičnim reagensima
Identifikacija spektrofotometrijskim postupkom

U slučaju da se uzorak ne može identificirati pomoću R_f vrijednosti ili reakcijama obojenja, sloj adsorbensa na kojem se nalazi supstanca skida se s ploče te se supstanca ekstrahira i određuje drugom pogodnom fizikalno-kemijskom metodom.

Instrumenti koji se mogu koristiti pri identifikaciji su linomat i videodenzitometar.



Slika 25: Linomat [25]

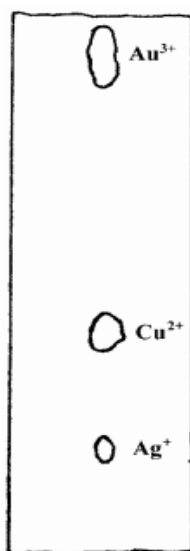


Slika 26: Princip (spektro) fotometriiranja mrlja video denzitometrom [26]

S obzirom na to da je TCL vrlo efikasna, brza te jeftina metoda separacije, koristi se u širokom spektru istraživanja. Najčešće su to istraživanja vezana uz zagađenje zraka, vode, tla, farmaceutsku industriju, biokemiju, medicinu, analizu hrane i geokemiju. Mnoge studije koriste TLC kao metodu separacije. Slijedi nekoliko primjera uz različite razvijaače.

U istraživačkom radu *Micellar Mobile Phase Systems: Simultaneous Separation of Co-existing Gold (III), Copper (II) and Silver (I) and Quantitative Spectrophotometric Measurement of Copper (II)* pri TLC metalnih kationa korišten je silikagel te eluent u kombinaciji s tenzidima. Zbog svoje male toksičnosti, niske cijene, poboljšane sposobnosti razdvajanja, nezapaljivosti, sposobnosti odvajanja hidrofilnih i hidrofobnih otopina, micelarna mobilna faza smatra se

zanimljivom aplikacijom u kromatografiji. MMP⁴ prvi je predložio Armstrong zajedno sa svojim suradnicima. U ovom istraživanju, sustav koji se sastoji od silikagela kao stacionarne faze te 0.3 % SDS (pH 2.3) + 5% vodena otopina NaCl (9:1) kao mobilne faze identificiran je kao najpovoljniji sustav za odvajanje i indentifikaciju koegzistencije bakra, zlata i srebra kao što se vidi na slici. [27]



Slika 27: Odvojeni uzorci Au^{3+} , Cu^{2+} i Ag^+ pomoću 0.3 % SDS (pH 2.3) + 5% NaCl (9:1) [27]

U istraživačkom radu pod nazivom *Thin layer chromatographic separation and recovery of gold and silver from secondary sources* za odvajanje Au^{3+} i Ag^+ iona od pratećih metalnih iona koristila se tankoslojna kromatografija s metodama spektrofotometrije i titrimetrije. Dakle, metode su se koristile za dobivanje zlata i srebra iz sekundarnih izvora. Od raznih metoda razdvajanja, TLC se pokazala kao najefikasnija, najbrža i najjeftinija metoda, a silikagel ploča pokazala se najboljom za takvu vrstu separacije. Nakon cjelokupnog postupka razvijanja kromatograma koristile su se kolorimetrija za kvantitativno određivanje zlata te volumetrijska analiza za kvantitativno određivanje srebra pri čemu je zaključak da je od sekundarnih izvora, kombinacijom ovih metoda, uspješno odvojeno 91.4-95 % srebra i zlata. [28]

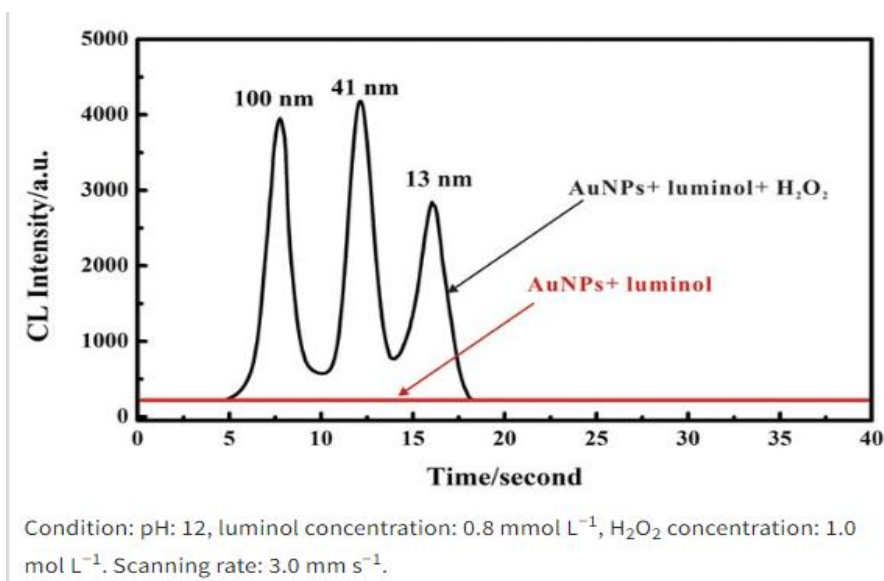
Nanočestice se, zbog svojih posebnih svojstava, široko primjenjuju u industriji, medicini i raznim materijalima. Nanočestice zlata se, zbog veće elektronske gustoće, dielektričnih svojstava i katalitičkog učinka i velike biokompatibilnosti, koriste u velikoj mjeri u katalizi, kao sonde za optički mikroskop, biosenzori i sl. Međutim, neke studije su pokazale da koncentracija

⁴ MMP (MICELARNA MOBILNA FAZA) - otopine koje sadrže tenzide u koncentraciji iznad svoje kritične micelarne koncentracije, CMC

i veličina uvelike utječu na toksičnost. Stoga je od velikog interesa razviti nove metode za određivanje veličine i kvantifikaciju nanočestica zlata.

Predložene su razne analitičke metode za izolaciju i detekciju nanočestica zlata u okolišnim materijala, uključujući CPE, SPE, FFF, SEC, HDC i CE. Spajanjem TLC s masenom spektrometrijom induktivno spregnute plazme s laserskom ablacijom (LA-ICP-MS) moguće je postići kvantitativnu karakterizaciju nanočestica zlata različite veličine. Važno je naglasiti da je LA-ICP-MS metoda vrlo skupa, složena te nedostupna većem broju laboratorija.

U studijama je dokazano da TLC može učinkovito odvojiti različite veličine nanočestica zlata te da manje čestice migriraju brže od većih. U ovom slučaju se istražuje sposobnost TLC-CL metode u određivanju veličine nanočestica zlata. Nakon adekvatne obrade, prikazan je karakteristični profil CL signala dobiven linijskim skeniranjem duž TLC kanala. Opažena su tri karakteristična maksimuma; 13nm, 41 nm i 100 nm (slika 28).



Slika 28: Sposobnost TLC-CL metode za detektiranje i razlikovanje nanočestica zlata različitih veličina; maksimumi: 13 nm, 41 nm i 100 nm [29]

Na temelju ovih zapažanja čini se da je spajanjem TLC i CL moguće razdvojiti i kvantificirati ove vrijednosti u jednom analitičkom koraku.

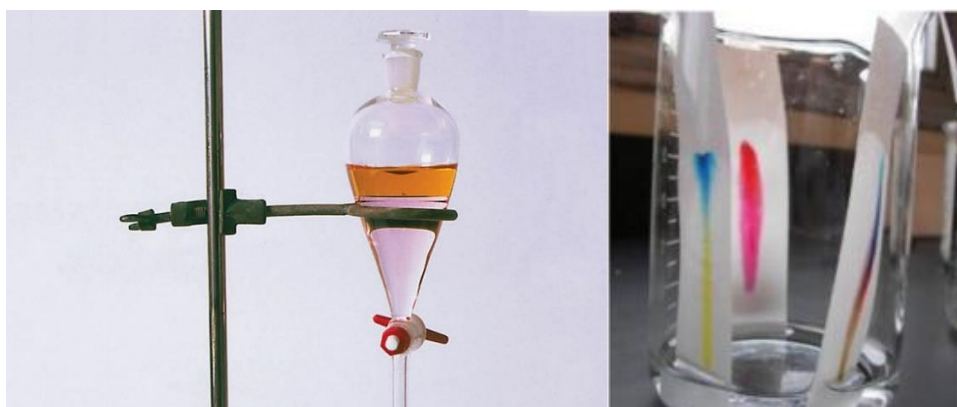
U usporedbi s ostalim metodama, prednost ove kombinacije metoda je jednostavnost, visoka osjetljivost, praktičnost, brzina te jednostavnost instrumenata. Ovime se pruža alternativni način za kvantifikaciju nanočestica zlata. Potrebno je provesti daljnja istraživanja kako bi se metoda provela i na druge nanočestice na bazi metala. [29]

9. USPOREDBA EKSTRAKCIJE I KROMATOGRAFIJE

Ekstrakcija je metoda odvajanja čistih tvari iz smjese koja se zasniva na različitoj topljivosti te tvari u različitim otapalima (koja se ne miješaju). Ako su otapala u kontaktu, tvar prelazi u otapalo u kojem mu je topljivost veća. Npr. ako se sok iz samljevene biljke pomiješa s eterom ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) i ostavi mirovati odijelit će se dva sloja, vodeni i iznad njega lakši eter s otopljenim traženim spojevima.

Kromatografija je slična ekstrakciji jer se obje metode temelje na razdjeljivanju između dvije faze. Međutim, jedna faza (*stacionarna*) miruje u kromatografskoj koloni dok druga (*mobilna*) nosi uzorak preko nje. Tvari koje odjeljujemo nemaju jednaku pokretljivost u stacionarnoj fazi pa iz kolone izlaze jedna po jedna zasebno. Mobilna faza može biti tekuća, plinovita ili superkritična tekućina⁵, a stacionarna faza je tekuća, čvrsta ili gel. Odjeljivanje može biti bazirano na različitoj topljivosti, adsorpciji, ionskoj izmjeni ili veličini molekula pojedinih sastojaka smjese. Ako se koristi silikagel kao stacionarna faza, a smjesa vode i alkohola kao mobilna faza, sastojci smjese putuju nošeni otapalom različitim brzinama i ostavljaju nevidljive mrlje na kromatogramu.

Npr. pri tankoslojnoj kromatografiji stacionarna faza je tanki premaz nekog adsorbensa na pločici. Ukoliko imamo smjesu propanola ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) i heksanola ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) otopljenu u kloroformu, kapne se malo te otopine na staklenu pločicu sa slojem silikagela i uroni se donji rub u kloroform, otapalo će putovati difuzijom gore preko pločice. Pojedini sastojci neće putovati istom brzinom, nego će se početi odjeljivati jer se propanol jače veže uz silikagel i sporije putuje. [30]



Slika 29: Prikaz ekstrakcije i kromatografije [30,31]

⁵ Superkritična tekućina je tekućina zagrijana iznad kritične temperature uz visok tlak te ima svojstva i plina i tekućine

10. EKSPERIMENTALNI DIO

10.1. Mikrokapsulacija

Prvi dio eksperimentalnog rada provodio se na Agronomskom fakultetu pri čemu se radila mikrokapsulacija pripremljenih uzoraka nanočestica srebra.

Mikrokapsule ćemo, osim nanočesticama, ispuniti i njihovim smjesama s prirodnim eteričnim uljima koja su poznata antimikrobna sredstva zbog prisutnosti fenolnih spojeva zbog čega se predlažu kao učinkoviti, ekološki prihvatljivi, ekonomični i netoksični akaricidi⁶ za ljude u zatvorenom prostoru. Većina eteričnih ulja su hlapljive tvari koje lako oksidiraju, što ograničava njihovu praktičnu uporabu, ali to se može spriječiti njihovom inkapsulacijom. Osim toga inkapsulacijom se omogućuje njihovo otpuštanje u određenim vremenskim intervalima, pa očekujemo da ćemo njihovom smjesom s nanočesticama postići izuzetno antimikrobno potentne smjese. Tako su primjerice razvijena akaricidna nano-vlakna najlona 66 elektroispredanjem s mikrokapsulama koje sadrže ulje klinčića, a povećanje udjela mikrokapsula od 5 do 15% značajno je povećalo biološki učinak protiv grinja *Dermatophagoides farinae*. U ovom će se radu postupak inkapsulacije nanočestica srebra provesti na uređaju Buchi enkapsulator B-390 procesom ionskog geliranja na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu, Zavod za kemiju u grupi Marka Vincekovića. Veličina pripremljenih mikrokapsula biti će u intervalu od 160 μm do 4 mm.

Uređaj na kojemu se vršila inkapsulacija naziva se Buchi enkapsulator B-390.



Slika 30: Uređaj za mikrokapsuliranje

⁶ Akaricidi su sredstva namjenjena za suzbijanje grinja

10.2. Tankoslojna kromatografija, TLC

Nakon procesa mikrokapsuliranja, provodi se tankoslojna kromatografija (mjerena su obavljena na Zavodu za primijenjenu kemiju Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu). Ispitani uzorci su bili uzorci priređeni iz p.a. kemikalija srebrovog nitrata, srebrovog klorida i srebrovih iona te nanočestica iz mikrokapsula AgNO_3 (300 μg) te mikrokapsula AgCl (300 μg). Potrebno je za sve uzorke pripremiti razvijač s točno odmjerenim volumenom otapala. Otapala se moraju dobro sjediniti kako bi nastala potpuno homogena smjesa. Kada je smjesa gotova važno je poklopiti komoru za razvijanje kromatograma kako bi se zasitila parama razvijača. Dok se pare razvijaju, ručno se, pomoću kapilara, nanose uzorci (udaljenosti 2 cm od ruba u točku) na dvije različite kromatografske podloge (silikagel i celuloza). Kada su uzorci nanešeni i osušeni, odlažu se u komoru zasićenu parama te ostave 2 sata kako bi se razvio kromatogram.

Korištene anorganske kemikalije u pripremi uzoraka:

1. Cinkov oksid, NanoArc ZN-0656, 50% u H_2O (Proizvođač: Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka),
2. Nanočestice srebra, koloidno dispergirane (engl. Silver nanospheres, 50 nm avg.part. size, PVP funtionalized, Proizvođač: Sigma-Aldrich Chemie, Njemačka Ag MW:107.87 g/mol; d: 1.001 g/mL at 25 C°),
3. srebro nitrat, 99+%, AgNO_3 (Proizvođač: Alfa Awsar GmbH & Co KG, Njemačka)

Razvijač:

1. Acetonitril (ACN), uz HCl, H_2O , V= 73:12:15=22mL: 4,5 mL: 3,6 mL

Podloge (ploče):

1. Silikagel: Ploča TLC POLYHRAM SIL G/UV254, 20x20 cm a25;MN
(Proizvođač: Macherey-Nagel HmbH Co KG, Njemačka)
2. Celuloza: Ploča TLC POLYGRAM CEL 300, 0,1 mm, 20x20 cm, a25; polyester MN
(Proizvođač: Macherey-Nagel HmbH Co KG, Njemačka)

11. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati pripreme mikrokapsula:

Prilikom pripreme mikrokapsula u početku je bilo nužno da se uređaj za inkapsulaciju *Buchi B-390* ispiru prvo etanolom, a potom destiliranom vodom. Postupak ispiranja provodi se nekoliko minuta i to na način da se boca etanola (a potom vode) spoji na uređaj te se otvori plin (dušik) koji potom zajedno cirkuliraju i na taj način ga pročišćavaju. Tanki mlaz etanola (vode), plina dušika i nečistoće izlaze u posebnu čašu gdje se tekućina nakon završetka procesa čišćenja baca.

Za vrijeme procesa čišćenja, pripremani su uzorci. U ovom slučaju koriste se uzorak 2 (srebrov nitrat, AgNO_3) te uzorak 3 (srebrov klorid, AgCl). Uzorci se pripremaju na način da se pripreme tikvice od 2 x 100 mL u koje se potom ulije po 75 mL 1,5 % otopine natrijevog alginata, $2\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, te se napune još 15 mL vodom do oznake. Potrebno je dobro promućkati da se smjesa homogenizira.

S pripremljenom otopinom razrijeđenog natrijevog alginata ispirana je epica s uzorkom 2 te se na taj način uzorak prebacuje u posebnu bočicu zajedno sa preostalom količinom razrijeđenog natrijevog alginata. Ponovno se miješa kako bi se uzorak i natrijev alginat dobro homogenizirali.

Nakon toga je bilo potrebno pripremiti 500 mL 1% otopine kalcijevog klorida, CaCl_2 .

S obzirom na to da su pripremljene sve otopine te je uređaj pročišćen, potrebno je zatim bilo postaviti parametre. (*Parametri*: \varnothing (promjer nastavka) = 300 μm , f (frekvencija) = 400 Hz i p (tlak) \sim 70 mbar).

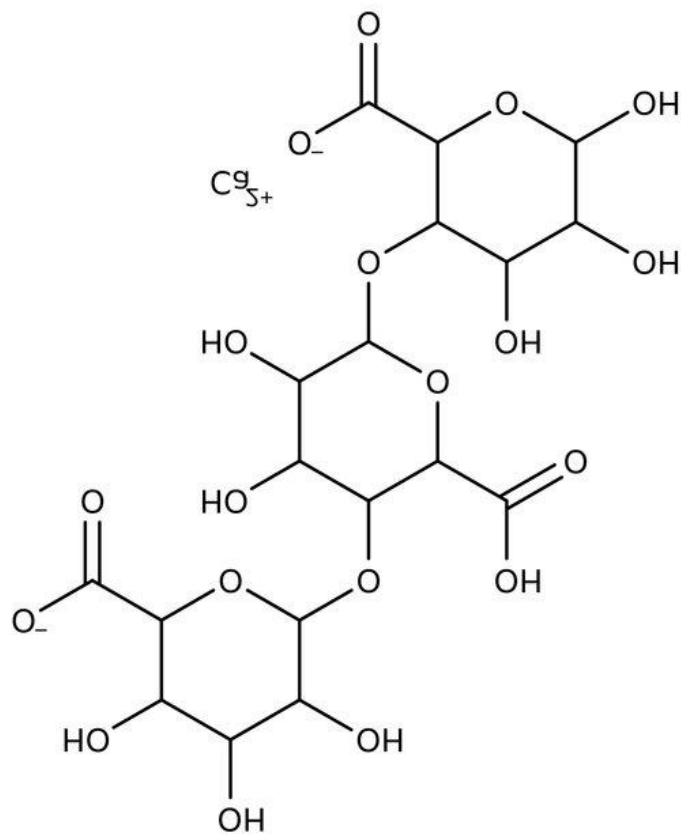
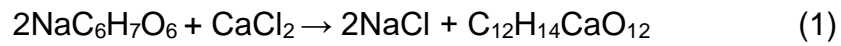


Slika 31: Nastavci za promjer mikrokapsula

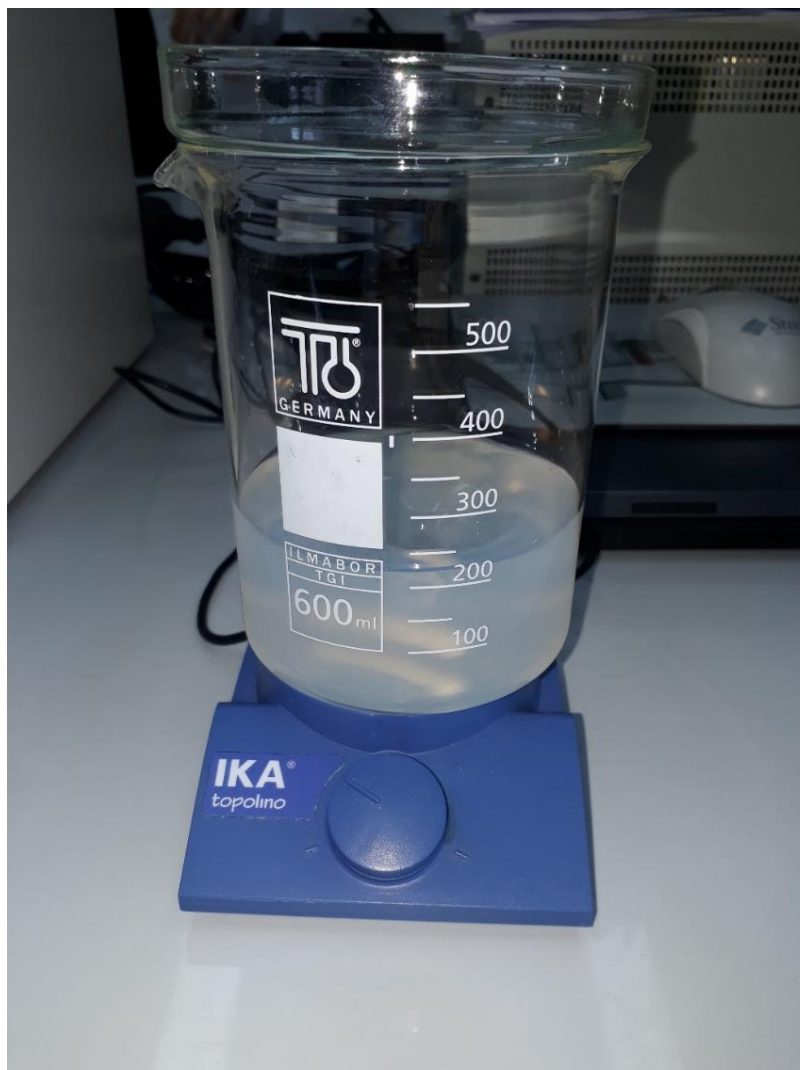
Na slici 31 prikazani su su razni nastavci koji se stavljaju u uređaj na samome početku, prije procesa mikrokapsuliranja. Nastavci se biraju ovisno o potrebnoj veličini i vrsti mikrokapsula. Mi smo u ovom slučaju koristili nastavak za mikrokapsule promjera 300 μm .

Inkapsuliranje je provedeno tako da se boca s otopinom uzorka i natrijevog alginata postavi s lijeve strane, pusti se plin te smjesa lagano teče prema naprijed u čašu s kalcijevim kloridom (uz konstantno miješanje magnetom) pri čemu se formiraju male kapsule, odnosno sfere (jer nemaju ovojnicu). Proces traje sve dok se sva otopina ne inkapsulira. Nakon završetka procesa, smjesa se ostavi miješati još pola sata.

Kod procesa miješanja mogle su se uočiti vidljive promjene od mutne otopine do postupnog stvaranja taloga bijele boje. Dakle, reakcijom natrijevog alginata i kalcijevog klorida nastaje kalcijev alginat (i natrijev klorid), odnosno dolazi do formiranja gela prema reakciji:



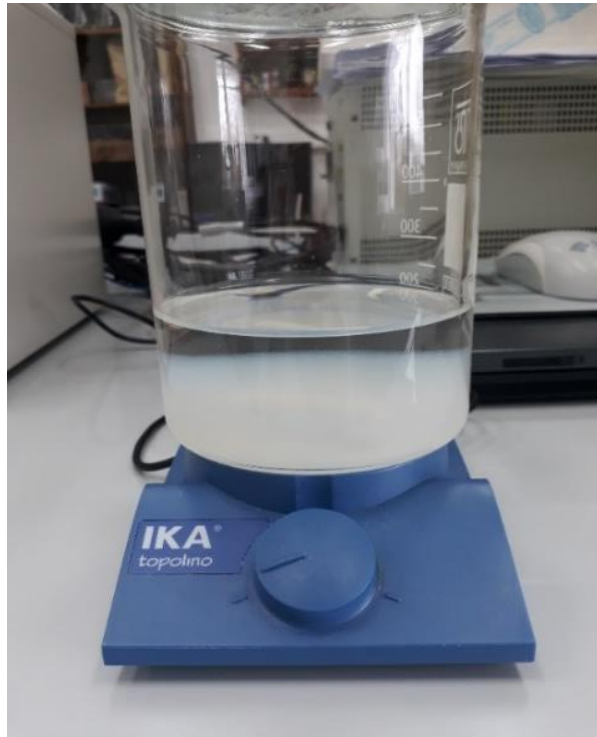
Slika 32: Strukturna formula kalcijevog alginata



Slika 33: Miješanje sfera

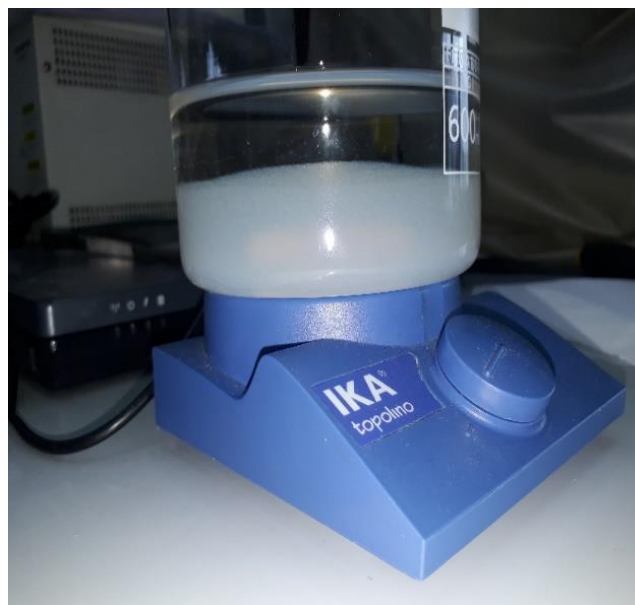
Nakon što je sva smjesa iscurila kroz mikrokapsulator u čašu s CaCl_2 , čaša je odložena na magnetni mješač.

Rezultati su prikazani na slici 33, na kojoj se može se uočiti kako je dobivena otopina bila vrlo mutna, prozirno bijele boje zbog čega uzorci nisu mogli biti analizirani niti jednom adekvatnom UV-VIS spektroskopskom metodom. Otopina se miješala još nekoliko minuta. Što su mikrokapsule stajale duže u toj otopini, to su dobivene ovojnice sfera bile deblje i bolje.



Slika 34: Talog mikroapsula

Kada je magnetni mješač zaustavljen potrebno je bilo osigurati da se smjesa ostavi mirovati još 30 minuta. Postupno se moglo vidjeti kako formirane sfere padaju na dno i formiraju talog bijele boje. Na površini je ostala samo otopina CaCl_2 .



Slika 35: Talog mikroapsula

Nakon 30 minuta sfere su poprimile puno jasniji oblik te je proces taloženja bio gotov. Time je postupak završen, a sfere su bile spremne za proces filtriranja.



Slika 36: Filtracija mikrokapsula

Filtracija mikrokapsula prikazana je na slici 36, a provodila se kroz tkaninu. Tokom filtracije, sfere je bilo potrebno isprati sterilnom vodom. Sam proces trajao je vrlo sporo. Sfere su tako priređene bile vrlo meke te je zamijećeno kako otjecanjem viška tekućine one ostaju na tkanini skoro prozirne boje.

S obzirom na to da su dobivene sfere bile vrlo nježne, zrnate i mekane potrebno ih je bilo vrlo pažljivo prebaciti žličicom u kivetu (slika 37). Kako bi ostale neoštećene i u što većem broju morale su se precizno i pažljivo sastrugati s tkanine.



Slika 37: Prebacivanje gotovih sfera u kivetu



Slika 38: Prebačene sfere u kiveti

Kivete sa sferama moraju se skladištiti na hladnom i tamnom mjestu jer se u suprotnom one raspadnu i razvodne na previsokoj temperaturi.

Nadalje, ovisno o sastavu i namjeni, mikrokapsule mogu biti različitih boja kao i veličina i oblika, a ne samo prozirne kao što su priređene za potrebe ovog diplomskog rada (slika 39).



Slika 39: Mikrokapsule raznih vrsta i veličina

Tankoslojna kromatografija

Razvijene su pločice na kojima su bili nanašani uzorci srebra (Ag) i zlata (Au). Uzorci ispitivani u istoj pokrenoj fazi, ali na 2 različite podloge, silikagel i celuloza.

Pritom je korišten razvijlač:

1) ACN:HCL:H₂O=22 mL: 4,5 mL: 3,6 mL

Ovaj razvijlač dobiven je nakon provođenja niza preliminarnih ispitivanja raznih omjera razvijlača koji su prikazani u slijedećoj tablici.

Tablica 18: Rezultati preliminarnih ispitivanja raznih sastava razvijlača volumnih omjera acetonitrila, klorovodične kiseline i vode

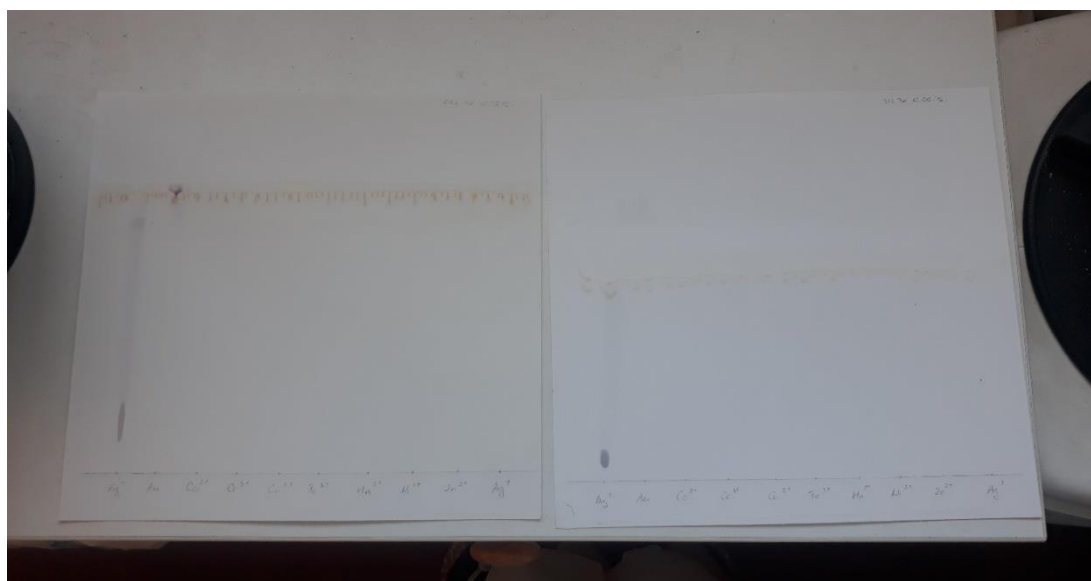
Razvijlač	φ / %			R _f poč	R _f kon	R _f	W cm	vrijeme min
	ACN	HCl	H ₂ O					
A	40	10	50	0,790	0,900	0,847	0,8800	36
B	90	10	0	0,092	0,225	0,155	1,1039	31
C	40	60	0	0,741	0,877	0,826	1,0880	90
D	40	36	24	0,938	0,976	0,976	0,3079	53
E	66	10	24	0,399	0,520	0,456	0,9801	37
F	65	35	0	0,899	0,993	0,941	0,7614	58
G	56,6	26,6	16,6	0,924	1,000	0,969	0,6232	49
H	80	10	10	0,889	0,969	0,934	0,6480	24
I	60	30	10	0,838	0,937	0,919	0,7920	45
J	40	50	10	0,825	0,914	0,886	0,7209	64
K	50	50	0	0,795	0,904	0,866	0,8720	78

Nakon što su uzorci Ag i Au pažljivo nanešeni u točku, razvijali su se 2 sata u zatvorenoj komori s razvijanjem. Rezultat pripreme je prikazan na slici 40.



Slika 40: Razvijanje kromatograma

Nakon razvijanja kromatograma provedena je vizualizacija s parama amonijaka, NH_3 . Rezultati su prikazani na slici 41.



Slika 41: Razvijen kromatogram Ag^+ i Au^+

Nakon vizualizacije izračunata je R_f vrijednost na temelju izmjerenih parametara kako slijedi:

$$R_f(\text{Ag}^+, \text{Cel}) = \frac{2}{13,5} = 0,15$$

$$R_f(\text{Au}, \text{Cel}) = \frac{13,2}{13,5} = 0,98$$

$$R_f(\text{Ag}^+, \text{Sil}) = \frac{1}{14} = 0,07$$

$$R_f(\text{Au}, \text{Sil}) = \frac{12}{14} = 0,86$$

Na druge dvije silikagel i celulozne kromatografske ploče nanešeni su svi uzorci. Epice (uzorak 1-AgNO₃, uzorak 2-AgNO₃, uzorak 3-AgCl) isprane su s 1 kapi demineralizirane vode. Potom su nanešeni uzorci anorganskih kemikalija te mikrokapsule. Mikrokapsule su prvotno nanešene na jažice te su utisnute staklenim štapićem kako bi se došlo do same jezgre. Ponovljen je postupak kao i sa Ag⁺ i Au sa istim razvijačem (ACN+HCl+H₂O).

Prilikom razvijanja kromatograma (2 h) te vizualizacije parama amonijaka (NH₃) dobiveni su rezultati koji su prikazani na slici 42.



Slika 42: Razvijeni kromatogram s uzorcima 1-8 nakon vizualizacije parama NH₃

Nakon ove vizualizacije vidljivi su uzorci 2 i 6. Uzorak 2 je AgNO₃ (epica), a uzorak 6 je AgNO₃ (čisti iz bočice).

Izračunate su R_f vrijednosti kako slijedi:

$$R_f (\text{uzorak 2, Cel}) = \frac{3}{12.6} = 0.24$$

$$R_f (\text{uzorak 6, Cel}) = \frac{6}{12.6} = 0.48$$

$$R_f (\text{uzorak 2, Sil}) = \frac{0.5}{11} = 0.05$$

$$R_f (\text{uzorak 6, Sil}) = \frac{3}{11} = 0.27$$

Ostale uzorke bilo je potrebno je vizualizirati pod UV lampom pomoću videodenzitometra. Kako je ovaj instrument još u nabavi, u ovom radu su prikazani samo rezultati koji su detektirani pod vidljivim svjetlom.

Usporedba rezultata dobivenih na dvije različite podloge prikazana je u Tablici 19.

Tablica 19: Usporedba rezultata

	$R_f \text{ Ag}^+$	$R_f \text{ Au}$	R_f uzorak 2	R_f uzorak 6
Celuloza	0,15	0.98	0.24	0.48
Silikagel	0,07	0,86	0.05	0.27

R_f vrijednosti za Ag^+ iznose 0,15 (cel. pl) i 0.07 (sil. pl); za Au 0.98 (cel. p.l) i 0,86 (sil. pl); za uzorak 2 0.24 (cel. pl) i 0.05 (sil. pl); za uzorak 6 0.48 (cel. pl) i 0.27 (cel. pl). U oba slučaja možemo uočiti da su R_f vrijednosti uzoraka razvijenim na silikagelu nešto manje od onih razvijenih na celuloznoj pločici. R_f vrijednosti zlata su znatno veće (~ 1) od R_f vrijednosti srebra.

Iz dobivenih rezultata uočava se kako je metoda tankoslojne kromatografije pogodna za brzu i učinkovitu analizu srebra u uzorcima mikrokapsula, što omogućava daljnji razvoj ove metode i njenu primjenu na tekstilima koji su obrađeni ili tretirani mikrokapsulama – poput medicinskih tekstilnih materijala ili kozmetičkih materijala.

12. ZAKLJUČAK

U ovom je radu prikazan razvoj metode tankoslojne kromatografije za izdvajanje, praćenje i određivanje srebra iz uzoraka mikrokapsula punjenih nanočesticama srebra. Tankoslojna kromatografija je brza i učinkovita metoda analize koja ima ogromnu prednost da analit razdvaja od matrice i omogućava njegovu analizu u jednom koraku. Stoga je u ovom radu primijenjena za analizu srebra iz srebrovih nanočestica. Nanočestice srebra odabrane su jer je poznato da one imaju antibakterijsko djelovanje na širok spektar Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija, uključujući sojeve rezistentne na antibiotike. Nadalje, poznato je kako nanočestice srebra imaju veliku primjenu zbog svoje kemijske stabilnosti i katalitičke aktivnosti u medicinskim i kozmetičkim tekstilnim materijalima. Mikrokapsule ispitivane u ovom radu priređene su metodom inkapsulacije koja se već naširoko koristi u tekstilnoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Svrha inkapsulacije je dostava biološki aktivne supstance na željena mjesta na tekstilnom materijalu. Dostupnost novih aktivnih nanočestica otvorila je mogućnosti razvoja novih matrica i primjena koje se mogu koristiti u razvoju raznih proizvoda, a inkapsuliranje je relativno nova tehnologija koja omogućuje čuvanje, stabilnost i sporo otpuštanje aktivnih tvari.

13. LITERATURA

- [1]<http://www.nononsensecosmetic.org/wp-content/uploads/2013/05/paper-1.pdf>, 31.05.2019.,
- [2]https://www.researchgate.net/profile/Maria_Escoto_Palacios2/publication/324390477/figure/fig9/AS:613816488435712@1523356663671/Microcapsule-structure-Shell-polymeric-cover-Core-encapsulated-active-chemical.png, 12.08.2019.,
- [3] Gordon Nelson, Ashton House, No 1 The Parks, Logde Lane, Newton-Le-Willows: Application of microencapsulation in textiles , WA12 OJQ, UK Received 25 December 2001; received in revised form 21 January 2002; accepted 6 February 2002, 12.08.2019,
- [4] Matijević I, Bischof S, Pušić T: Kozmetička sredstva na tekstilu: kozmetotekstilije, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju Zagreb, 2015., 14.03.2019.
- [5]<https://www.muradcentar.com.hr/images/pages/the-science-of-cellular-water/cwpPoor-Skin.jpg>, 31.05.2019.
- [6]https://www.google.hr/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwibl_zBk9TfAhXHDuwKHRdOC6oQjRx6BAgBEAU&url=https%3A%2F%2Furun.n11.com%2Ftayt%2Fsuper-akilli-zayiflama-tayt-mikro-kapsullu-ileri-teknoloji-P95147367&psig=AOvVaw0u6F5uSirYdIldsLrZW9ez&ust=1546690947010214, 20.12.2018.
- [7] <https://www.camasirim.com/Data/EditorFiles/magicwave-nasil-1.png>, 19.12.2018.
- [8]<https://image.slidesharecdn.com/microencapsulation-140425045237-phpapp02/95/micro-encapsulation-8-638.jpg?cb=1398401791>, 21.05.2019.
- [9]<http://www.nononsensecosmetic.org/wp-content/uploads/2013/05/paper-1.pdf>, 13.05.2019.
- [10] Mrs. Shamim Banu A. Byadgi: Microencapsulation: techniques and characteristics, presentation, 16.07.2019.
- [11]<https://ec.europa.eu/jrc/en/science-update/engineering-effective-antimicrobial-agents>, 17.07.2019.
- [12] Barbara Simoncic, Brigita Tomsic: Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles – A Review , Article in Textile Research Journal · September 2010, 16.07.2019.
- [13] F. Bakkali a,b, S. Averbeck a , D. Averbeck a,*, M. Idaomar: Biological effects of essential oils – A review, Food and Chemical Toxicology 46 (2008) 446–475, 14.07.2019.
- [14] <http://doseofjoy.com/wp-content/uploads/2015/09/10-Making-Capsules1-wm-WEB.jpg>, 17.03.2019.

- [15] <https://2.bp.blogspot.com/--x4g8Xtq2qE/Uh-bcO6MOyl/AA-AAAAAAAYQ/dZrXpWK6qJ8/s1600/Medicine+Cabinet+Makeover+Symptoms.jpg>, 17.03.2019.
- [16] <https://www.krenizdravo.rtl.hr/ljepota/aromaterapija/vodic-kroz-etericna-ulja-koje-su-sve-primjene>, 17.03.2019.
- [17] <https://www.google.hr/url?sa=i&source=imgres&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahU-KEwiMl6buh6DfAhWECOWKHTNmBdcQjRx6BAgBEAU&url=https%3A%2F%2Fca.wikipedia.org%2Fwiki%2FGeraniol&psig=AOvVaw0NRgRAVojj1UNf3tUU-PEyU&ust=1544902345985931>, 20.08.2019.
- [18] R. K. Iler: The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979, 20.08.2019.
- [19] Somogyi Škoc, Maja; Macan, Jelena; Pezelj, Emira: Primjena sol-gel procesa za modifikaciju površine i svojstava tekstilija Tekstil 60(1), pp. 18-29, 20.08.2019.
- [20] <http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/images/sol-gel/image005.jpg>, 20.08.2019.
- [21] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=17468>, 21.08.2019.
- [22] www.pbf.unizg.hr/content/download/2617/25108/version/1/.../EKSTRAKCIJA.pdf, 03.01.2019.
- [23] Marija Kaštelan-Macan, Marica Medić-Šarić, Srećko Turina: Plošna kromatografija Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko biokemijski fakultet, Zagreb, 2006. 03.01.2019.
- [24] https://www.periodni.com/gallery/papirna_kromatografija.png, 03.01.2019.
- [25] <http://www.chromatografia-arch.umcs.lublin.pl/aparatura/linomat5-pl.php>, 10.01.2019.
- [26] <https://www.yumpu.com/xx/document/read/14040676/milan-tomljanovic-univerzitet-u-zenici>, 10.01.2019.
- [27] Ali Mohammad, Yasir Hamid Sirwal and Sufia Hena: Thin-Layer Chromatography of Certain Metal Cations with Anionic Micellar Mobile Phase Systems: Simultaneous Separation of Co-existing Gold (III), Copper (II) and Silver (I) and Quantitative Spectrophotometric Measurement of Copper (II), Chromatography, Vol.24 No.3 (2003), 135.-145.), 19.07.2019.
- [28] A. Mohammad, S. Sxed, L. M. Sharma and A. A. Syed: Thin layer chromatographic separation and recovery of gold and silver from secondary sources, Acta Chromatigraphica, NO. 11, 2001, 183-195, 19.07.2019.
- [29] Neng Yan, Zhenli Zhu, Dong He, Lanlan Jin, Hongtao Zheng and Shenghong Hu:

Simultaneous Determination of Size and Quantification of Gold Nanoparticles by Direct Coupling Thin layer Chromatography with Catalyzed Luminol Chemiluminescence, Scientific reports 6, Article number: 24577 (2016), 19.07.2019.

[30] <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=873>, 19.07.2019.

[31] <http://www.grafein-logia.com/assets/img/new/kroma.jpg>, 19.07.2019.