
Igor Prlina

Uticaj ultrazvuka na dobijanje ozona elektrolitičkim metodom

U ovom istraživanju određivan je uticaj delovanja ultrazvuka na dobijanje ozona elektrolitičkim putem. Elektrolizovan je tromolaran rastvor sumporne kiseline uz upotrebu platinske i grafitne elektrode. Jodometrijom je određena koncentracija ozona u rastvoru sumporne kiseline nakon elektrolize različitog trajanja: od 5; 7,5; 15; 60 i 180 minuta, uz delovanje ultrazvuka i bez njega. Utvrđeno je da je vrednost koncentracije zasićenja rastvora ozonom veća bez delovanja ultrazvuka nego uz njegovo dejstvo. Utvrđeno je da je pri manjim vremenima trajanja elektrolize koncentracija ozona u rastvoru veća uz ultrazvuk nego bez njega. Maksimalna razlika koncentracija ozona u rastvoru uz delovanje ultrazvuka i bez njega ostvarena je pri oko 6 minuta trajanja elektrolize. Upotreba ultrazvuka tokom prvih 6 minuta elektrolize skraćuje vreme potrebno za postizanje koncentracije zasićenja rastvora ozonom bez upotrebe ultrazvuka. Ukupna ušteda vremena iznosi oko 5 minuta, što predstavlja oko 8.5% ukupnog vremena. S obzirom na to da do povećanja efikasnosti dobijanja ozona dolazi zbog smanjenja elektrodne zasićenosti delovanjem ultrazvukom, pretpostavlja se da je količina nastalog nerastvorenog ozona u gasovitom agregatnom stanju veća uz delovanje ultrazvuka nego bez njega pri bilo kojoj dužini trajanja elektrolize.

Uvod

Ozon je alotropska modifikacija kiseonika. Sastoji se od tri atoma kiseonika. Pri normalnim uslovima on je gas bledo ljubičaste boje i karakterističnog mirisa dok je u većim koncentracijama otrovan po ljudski organizam. Ozon se najčešće dobija iz dvoatomskog kiseonika, i to se iz tri zapremine O_2 dobijaju dve zapremine O_3 . Ravnoteža reakcije je znatno pomerenka ka dvoatomskom kiseoniku (konstanta ravnoteže je reda veličine $10\text{-}54 \text{ dm}^3/\text{mol}$), pa je udeo ozona praktično zanemarljiv. Iako je reakcija endotermna, zagrevanje ne pogoduje dobijanju ozona. Međutim, ako energiju dovodimo u vidu električne ili radijacione energije, ravnoteža se naglo pomera u smeru stvaranja ozona (Ostojić 2006).

*Igor Prlina (1990),
Beograd, Slovenska 36,
učenik 4. razreda
Zemunske gimnazije*

*MENTOR:
dr Dragan Manojlović,
Hemijski fakultet
Univerziteta u Beogradu*

Ozon je jako oksidaciono sredstvo koji ima oksidacioni potencijal 2.07 V. Njegov oksidacioni potencijal je veći od oksidacionog potencijala vodonik peroksida (1.77 V), a manji od oksidacionog potencijala fluora (3.03 V). Međutim, razlaganjem ozona, naročito pod dejstvom UV svetlosti, nastaju $\cdot\text{OH}$ radikali, čiji je oksidacioni potencijal 2.80 V, pa se na taj način može povećati njegova efikasnost.

Dezinfekciono dejstvo ozona se zasniva na razgradnji lipida ćelijskih membrana bakterija. Zbog ovih osobina, ozon ima sve veću praktičnu primenu pri prečišćavanju voda i sve se više koristi u svetu, kao i kod nas.

Glavne metode za dobijanja ozona su:

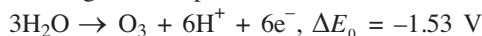
u laboratorijskim uslovima:

- termičko dobijanje;
- delovanje ultraljubičastog i radioaktivnog zračenja;
- elektroliza vodenog rastvora H_2SO_4 ;
- zagrevanje kalijum-perhlorata;
- električno pražnjenje;

u industrijske svrhe:

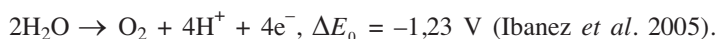
- fotohemijsko dobijanje;
- elektrolitičko dobijanje;
- radiohemijsko dobijanje;
- električno pražnjenje.

U laboratoriji, ozon može da se proizvede elektrolizom sumporne kiseline uz grafitnu i platinsku elektrodu. Reakcije koje se odvijaju su:



U zbirnoj reakciji, tri mola vode daju tri mola vodonika i jedan mol ozona.

Takođe se odvija i konkurentna reakcija nastajanja dvoatomskog kiseonika:



Cilj ovog rada je određivanje uticaja ultrazvuka na dobijanje ozona elektrolitičkim putem. Kako je elektrolitički metod jedan od zastupljenijih pri proizvodnji ozona, povećanje prinosa ozona povećava ekonomičnost procesa.

Materijal i metode

Ozon je dobijan elektrolizom tromolarnog rastvora sumporne kiseline, pri naponu od približno 7 V i jačini struje od oko 3.25 A. Korišćen je izvor struje Sinometer DC power supply HY3005D. Kao katoda upotrebljena je platinska elektroda, a kao anoda grafitna elektroda. Tokom elektrolize održavana je konstantna temperatura. Posuda za elektrolizu bila je zatvorena u cilju zadržavanja gasovitog ozona u sistemu. Proces

elektrolize trajao je po 5, 7.5, 15, 30, 60 i 180 minuta. Količina rastvorenog ozona određivana je jodometrijskom metodom. Količina ozona nije određivana neposredno po završetku elektrolize. Titracija je rađena pet minuta po završetku elektrolize, kako bi se koncentracija ozona u rastvoru stabilizovala. Količina ozona određivana je za celokupan rastvor (a ne samo u alikvotu) kako bi se izbegla greška koja bi nastala kao posledica postojanja gradijenta koncentracije ozona usled elektrolize. Potom je postupak ponovljen, uz izlaganje elektrolitičke ćelije delovanju ultrazvuka konstantne frekvencije od 43 kHz dobijenog pomoću L&R ultrasonics quantrex 210H.

Rezultati i diskusija

Na osnovu eksperimentalnih rezultata određena je zavisnost koncentracije rastvorenog ozona u elektrolizovanom rastvoru u zavisnosti od vremena, sa ultrazvukom i bez njega.

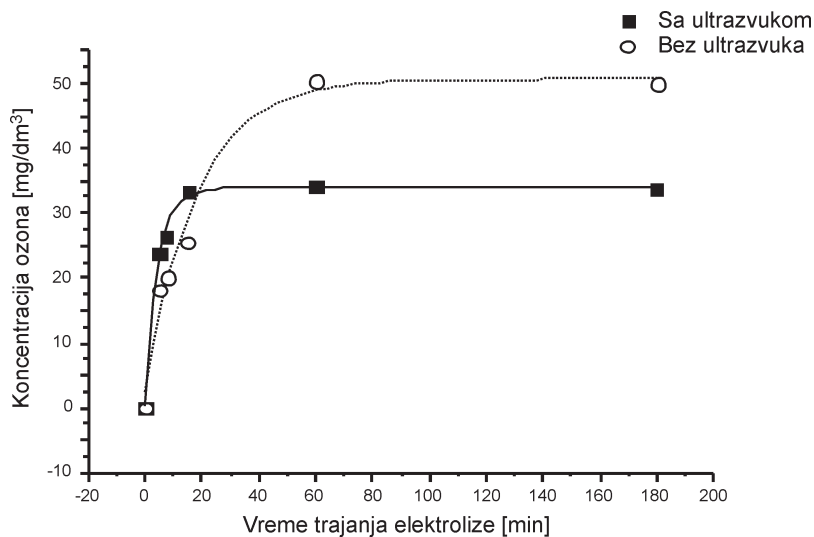
Rezultati su dati u tabeli 1 i na slici 1. Na osnovu podataka sa slike 1 određena je razlika koncentracija uz dejstvo ultrazvuka i bez njega. Vrednosti razlika date su na slici 2.

Tabela 1. Koncentracija rastvorenog ozona u zavisnosti od trajanja elektrolize [mg/L]

| dužina trajanja elektrolize | bez ultrazvuka | sa ultrazvukom |
|-----------------------------|----------------|----------------|
| 5 minuta | 18.24 | 23.61 |
| 7,5 minuta | 20.16 | 26.40 |
| 15 minuta | 25.60 | 33.22 |
| 60 minuta | 50.40 | 34.08 |
| 180 minuta | 50.01 | 33.6 |

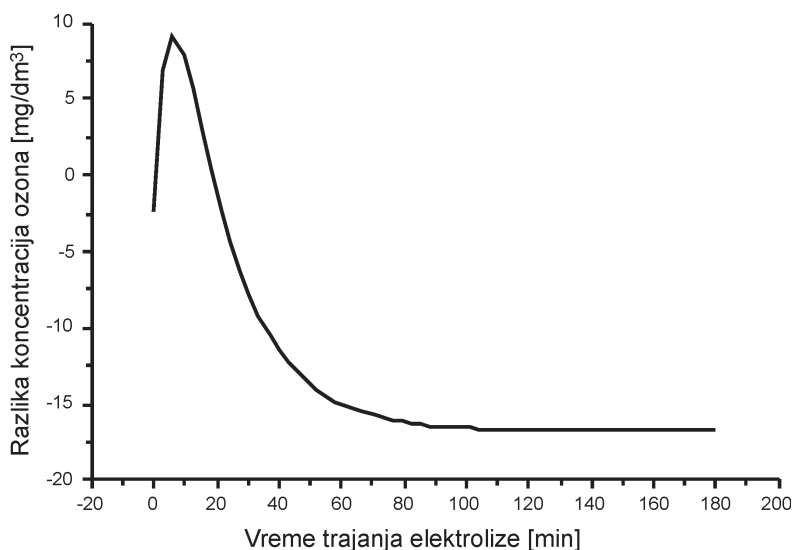
Na osnovu podataka prikazanih na slici 1 primećuje se da koncentracija ozona i uz ultrazvuk i bez njega raste eksponencionalno sa vremenom sve do pojave zasićenja rastvora ozonom i uspostavljanja konstantne maksimalne koncentracije. Pojava zasićenja rastvora se javlja ranije sa ultrazvukom nego bez njega, usled toga što je koncentracija zasićenja ozonom manja uz ultrazvuk nego bez njega, kao i bržeg rasta koncentracije rastvorenog ozona uz ultrazvuk.

Na osnovu podataka prikazanih na slici 2 primećuje se da razlika koncentracija sa ultrazvukom i bez njega raste sa vremenom, sve do dostizanja maksimalne vrednosti razlike od 9.02 mg/dm^3 , pri oko 6 minuta trajanja elektrolize. Tad razlika naglo opada, te je pri većim vrednostima vremena elektrolize koncentracija ozona bez ultrazvuka veća od koncentracije uz ultrazvuk.



Slika 1.
Koncentracija
rastvorenog ozona u
zavisnosti od trajanja
elektrolize

Figure 1.
Concentration of
soluted ozone
depending on
duration of
electrolysis;
black square – with
ultrasound; white
circle – without
ultrasound;



Slika 2.
Razlike koncentracija
ozona sa i bez
dejstva ultrazvuka

Figure 2.
Difference between
ozone concentration
with and without
using ultrasound

Elektrolizom bez ultrazvuka potrebno je približno 5 minuta više da se dostigne koncentracija ozona dobijenog uz dejstvo ultrazvuka posle 6 minuta elektrolize. S obzirom da je za postizanje zasićenja bez upotrebe ultrazvuka potrebno oko 60 min, upotreba ultrazvuka tokom prvih 6 minuta smanjuje potrebno vreme trajanja elektrolize za oko 8,5 posto.

Smatra se da do razlike u koncentracijama zasićenja sa i bez ultrazvuka dolazi zbog smanjene rastvorljivosti ozona u prisustvu ultrazvuka, jer ultrazvuk istiskuje gas iz rastvora. Ultrazvuk izaziva pojavu mikrokavitacija koje implodiraju u rastvoru, lokalno podižući temperaturu znatno iznad tačke ključanja vode. To dovodi do oslobađanja molekula

ozona, od kojih se samo deo ponovo rastvori pri putu ka površini (Dumić i Baljžović 2007).

Pretpostavlja se da do pozitivnog efekta ultrazvuka na dobijanje ozona dolazi usled prezasićenosti elektrode na koju ne deluje ultrazvuk. Upotreba ultrazvuka povećava prinos elektrolize usled smanjenja elektrodne zasićenosti, pojave da gas adsorbovan na radnu površinu elektrode onemogućava kontakt između elektrode i drugih elektroaktivnih čestica, na taj način onemogućujući elektrohemijisku redoks reakciju. Upotreba ultrazvuka umanjuje ovaj efekat, tako što delovanje ultrazvuka istiskuje gas adsorbovan na elektrodu, povećavajući efektivnu radnu površinu. Pojava elektrodne prezasićenosti ne prestaje pri zasićenju rastvora ozonom, pa se pretpostavlja da se daljom upotrebom ultrazvuka, i posle ostvarenja zasićenja u rastvoru, oslobodi više gasovitog ozona nego bez ultrazvuka posle zasićenja.

Zaključak

Na osnovu rezultata može se zaključiti da ultrazvuk deluje povoljno na dobijanje rastvorenog ozona elektrohemijiskim putem, do postizanja zasićenja rastvora ozona. Uticaj ultrazvuka najpovoljniji je ukoliko traje do šestog minuta elektrolize, kada je razlika koncentracija ozona u rastvoru uz delovanje ultrazvuka i bez njega maksimalna. Tad se postiže ukupna ušteda vremena od oko 5 minuta, odnosno 8.5% ukupnog vremena elektrolize potrebnog za dostizanje zasićenja rastvora ozonom. Pretpostavlja se da i nakon zasićenja ultrazvuk deluje povoljno na prinos izdvojenog gasovitog ozona.

Literatura

- Dumić A., Baljžović M. 2007. Uticaj ultrazvuka na elektrohemijisko izdvajanje vodonika na različitim elektrodama. *Petničke sveske*, **61**: 231.
- Ibanez J. G., Mayen-Mondragon R., Moran-Moran M. T. 2005. Laboratory Experiments on the Electrochemical Remediation of the Environment. Part 7: Microscale Production of Ozone. *Journal of Chemical Education*, **82**: 1546.
- Kuraica M. M., Obradović B. M., Manojlović D., Ostojić D. R., Purić J. 2004. Ozonized Water Generator Based on Coaxial Dielectric-Barrier-Discharge in Air. *Vacuum*, **73**: 705.
- Ostojić D. R. 2006. Primena novog tipa ozonizatora sa dielektričnim-barijernim pražnjenjem za tretman sirove i otpadne vode. Magistarski rad, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd.

Effect of Ultrasound on Production of Ozone by Electrolytic Method

The effect of ultrasound on the production of ozone was determined in this research. Electrolysis was conducted on sulphuric acid 3 mol/dm^3 solutions, at a voltage of approximately 7 V and current intensity of approximately 3.25 A, using platinum and graphite electrodes. The concentration of ozone in sulphuric acid solution was determined by iodometry, after 5, 7.5, 15, 60 and 180 minutes of electrolysis, with and without using ultrasound (Figure 1). It was determined that the value of concentration of ozone solution saturation is greater without using ultrasound than with it. It is determined that the ozone concentration in the solution is greater with than without using ultrasound at shorter times of electrolysis. The difference of ozone concentration in the solution with and without using ultrasound is greatest at approximately 6 minutes of electrolysis (Figure 2). It is assumed that the difference between saturation concentration with and without using ultrasound is the result of decreased ozone solubility when ultrasound is applied, as ultrasound thrusts ozone out of the solution. Ultrasound causes microcavities which implode in the solution, significantly raising temperature locally. It causes ozone molecules to leave the solution, of which only a small quantity resolutes on their way to surface. It is presumed that the positive effect of ultrasound on the production of ozone is the result of electrode oversaturation, when ultrasound is not applied. Using ultrasound increases the electrolysis yield as the result of decreased electrode saturation, a phenomenon occurring when gas is adsorbed on the active surface of the electrode, preventing contact between the electrode and other electroactive particles and the related redox chemical reaction. Using ultrasound decreases this effect by thrusting adsorbed gas away from the electrode, therefore increasing the effective active surface. Using ultrasound during the first 6 minutes of electrolysis shortens the time needed for achieving the concentration of ozone solution saturation without using ultrasound. The total time saved is approximately 5 minutes, which is about 8.5% of the total time. Therefore, electric energy consumption is reduced, and the process efficiency is increased. Since the increased efficiency of the production of ozone is the result of electrode saturation being decreased by using ultrasound, it is assumed that the quantity of unsoluted ozone in gas aggregate state is greater with using ultrasound than without it at any given electrolysis length.



Određivanje aktivnosti i stabilnosti lipaze iz soja *Pseudomonas aeruginosa* san-ai u organskim rastvaračima

Enzimi su biokatalizatori koji učestvuju u velikom broju reakcija. Veoma važna osobina enzima jeste aktivnost u vodenoj sredini. Neke značajne reakcije se moraju odigrati u prisustvu organskih rastvarača. Lipaze su enzimi koji katalizuju hidrolazu triacil-glicerola i jedni su od retkih enzima koji pokazuju aktivnost i u organskim rastvaračima, zbog toga je veoma bitno ispitati i odrediti u kojim organskim rastvaračima lipaza pokazuje najveću aktivnost ali i stabilnost. U ovom radu ispitana je aktivnost lipaze iz soja *Pseudomonas aeruginosa* san-ai u organskim rastvaračima spektrofotometrijskom metodom, čime su određeni rastvarači u kojima je lipaza najaktivnija, a zatim i stabilnost lipaze u tim, najpovoljnijim organskim rastvaračima. Dobijeni rezultati pokazuju da je lipaza najaktivnija u acetonu i dimetilsulfoksidu, a da je njena stabilnost veća u acetonu.

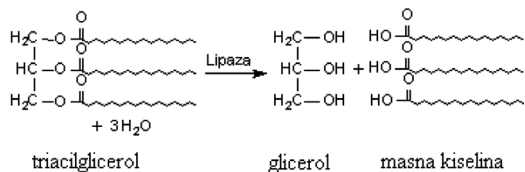
Uvod

Većina organskih molekula neophodnih za život nastaje katalitičkom aktivnošću enzima u prisustvu vode. Enzimi su biokatalizatori, čija aktivnost zavisi od reakcionih uslova (pH, temperatura, polarnost rastvarača, prisustvo određenih jona). Osobina enzima da katalizuju reakcije samo u vodenim sredinama nekada može predstavljati problem. Neka komercijalno važna organska jedinjenja su u vodi nerastvorna ili nestabilna. Takva jedinjenja moraju biti sintetisana u prisustvu organskih rastvarača, odnosno u nevodenoj sredini. Prednost organskih rastvarača je ta što oni povećavaju rastvorljivost nepolarnih supstrata što povećava aktivnost enzima. Međutim, nepovoljno svojstvo organskih rastvarača je to da mogu denatu-

risati enzim ili smanjiti njegovu aktivnost (Ogino i Ishikawa 2001).

Za nevodene enzimске reakcije koriste se monofazni i dvofazni rastvarači. Monofazni rastvarači predstavljaju sisteme vode i organskih rastvarača koji se mešaju sa vodom, dok dvofazni predstavljaju sisteme vode i organskih rastvarača koji se ne mešaju sa vodom. Monofazni rastvarači su bitni jer omogućavaju bolju kontrolu koncentracije supstrata i proizvoda reakcije oko enzima, samim tim oni povećavaju enzimsku aktivnost (Ogino i Ishikawa 2001).

Lipaza (EC 3.1.1.3) je triacilglicerol hidrolaza koja, hidrolizujući triacilglicerole, daje di- i mono- acil glicerole, masne kiseline i glicerol kao krajnje produkte (slika 1). Lipaze su površinski aktivni enzimi zato što vezujući se za emulgovane triacil-glicerolne supstrate značajno povećavaju svoju hidrolitičku aktivnost u odnosu na supstrate rastvorene u vodi (po tome se razlikuju od esteraza). Lipaze nastaju kao produkti mikroorganizama ali i u ljudskom organizmu. Osim uloge koju ima u organizmu lipaza se koristi u industrijske svrhe. Veliki broj istraživanja bavi se ovom vrstom enzima. Jedan od razloga jeste aktivnost i stabilnost lipaze u organskim rastvaračima.



Slika 1. Hidroliza triacilglicerola

Figure 1. Hydrolysis of triglycerides

Cilj ovog rada bio je ispitivanje uticaja organskih rastvarača na aktivnost i stabilnost lipaze iz soja *Pseudomonas aeruginosa* san-ai u organskim rastvaračima.

Marija Marković (1991), Leskovac, Norvežanska 31/3, učenica 3. razreda Gimnazije u Leskovcu

MENTOR: Vladimir Prokopović, student Hemijskog fakulteta u Beogradu

Materijal i metode

Za ispitivanje uticaja organskih rastvarača na aktivnost i stabilnost lipaze korišćena je fermentaciona smeša *Pseudomonas aeruginosa san-ai* i organski rastvarači: 2-metil-2-propanol (terc-butanol), dioksan, 2-propanon (acetone), dimetilformamid (DMF), metanol, dimetilsulfoksid (DMSO) i tetrahidrofuran (THF). Najpre je bilo potrebno ispitati uticaj organskih rastvarača na aktivnost lipaze spektrofotometrijskom metodom. Na osnovu dobijenih rezultata za aktivnost lipaze, u onim organskim rastvaračima u kojima je lipaza pokazala najveću aktivnost ispitivana je i njena stabilnost.

Fermentaciona smeša *Pseudomonas aeruginosa san-ai*. Kultura *Pseudomonas aeruginosa san-ai* aktivirana je presejavanjem na selektivni cetrimid agar a nakon toga na hranljivi agar i gajena je 24 sata na 30°C. Predfermentacija se izvodi u Erlenmajerovim bocama u osnovnoj, Lauria Bertani (LB), podlozi tokom 20 časova na temperaturi 30°C. Fermentacija se izvodi na optimalnoj podlozi (LB podloga sa dodatkom suncokretovog ulja i detergenta) na 30°C kao što je detaljno opisano.

Sastav podloge. Optimalna podloga (podloga za fermentaciju):

- pepton 1, 10g/L
- ekstrakt kvasca, 5g/L
- NaCl, 5g/L
- 0.7% w/v suncokretovog ulja
- Tween 80 1g/L

Fermentacija se izvodi 5 dana nakon čega se prekida. Fermentaciona tečnost se zatim centrifugira 20 min na 4000 g u cilju uklanjanja ćelija.

Aktivnost lipaze određivana je spektrofotometrijski, korišćenjem metode zasnovane na hidrolizi pNPP-a. Reakciona smeša se sastojala od 100 μL rastvora enzima (10,26 UimL⁻¹), 1000 μL rastvarača i 1000 μL supstrata. Enzimaska aktivnost se prati merenjem promene apsorbance na λ = 410 nm. Jedna enzimaska jedinica je količina enzima potrebna za dobijanje 1 μL p-nitrofenola za jedan minut u datim uslovima (pH 8.0; 25°C).

Enzimaska aktivnost rastvora enzima se izražava i koncentracijom enzimске aktivnosti. Koncentracija enzimске aktivnosti je broj enzimskih jedinica po mililitru rastvora enzima i računa se po formuli:

$$C_e = \frac{\Delta A \cdot V_{rs}}{V_e \cdot \epsilon \cdot \Delta t} \cdot R \cdot 10^3$$

gde je ΔA – promena apsorbance za vreme Δt, V_{rs} – zapremina reakcione smeše, V_e – zapremina rastvora enzima R puta razblaženog i ε – ekstinkcioni koeficijent (pNP, ε = 1500 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Stabilnost lipaze u acetonu i DMSO-u praćena je tokom pet sati. Pripremljeni su rastvori lipaze u ovim rastvaračima (150 μL rastvora lipaze i 1350 μL organskog rastvarača). Uzimani su alikvoti u određenim vremenskim intervalima (nakon 30, 60, 120, 180, 300 minuta) i određivana zaostala aktivnost u njima. Stabilnost lipaze izražena je poluživotom enzima. Poluživot enzima predstavlja vreme za koje se aktivnost enzima smanji na polovinu početne vrednosti.

Sorensov pufer je pripremljen rastvaranjem 207 mg natrijum-dezoksilata u 90 mL fosfatnog pufera (50 mmol/L, pH 8.0) uz mešanje na magnetnoj mešalici. Po potpunom rastvaranju natrijum-dezoksilata dodato je 100 mg gumiarabike u dati rastvor uz neprekidno mešanje.

Supstrat za ispitivanje aktivnosti lipaze je pripremljen tako što je rastvoreno 30 mg para-nitrofenilpalmitat-a (p-NPP) u 10 mL izopropanola i izložen ultrazvuku 30 sekundi. Zatim je dodato 90 mL Sorensovog pufera i izloženo ultrazvuku još šest minuta.

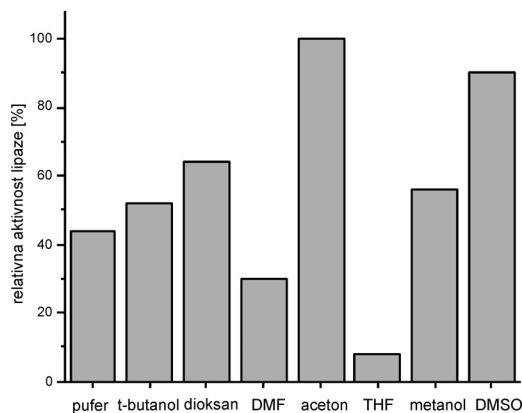
Rezultati i diskusija

Dobijeni rezultati pokazuju da je aktivnost lipaze u THF-u i DMF-u manja nego u vodenoj sredini, dok je u ostalim rastvaračima znatno veća. Najveću aktivnost lipaza ima u acetonu i DMSO-u (slika 2).

Na osnovu ovih rezultata određivana je stabilnost lipaze u acetonu i DMSO-u. Poluživot lipaze u acetonu je čak 20 minuta dok je u DMSO-u osam minuta. Aktivnost lipaze rastvorene u organskim rastvaračima u zavisnosti od vremena prikazana je na slici 3.

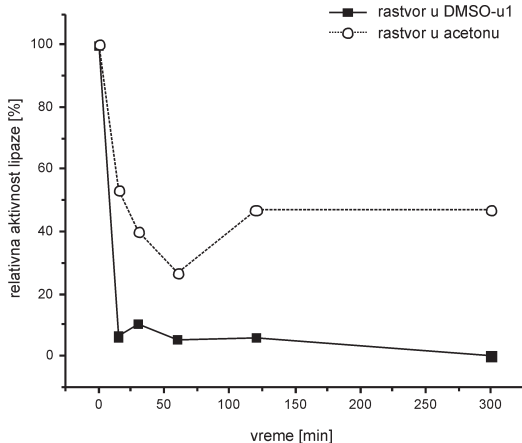
Očekivalo se da će lipaza pokazati najveću aktivnost u najpolarnijem rastvaraču (DMSO) ali je ona pokazala najveću u acetonu. Može se pretpostaviti da je uzrok veće aktivnosti lipaze u acetonu interakcija između acetona i inhibitora lipaze, tj. da je aceton blokirao inhibitor u većoj meri od DMSO-a.

Na osnovu poluživota lipaze u ovim rastvaračima može se zaključiti da je lipaza stabilnija u acetonu. Manja stabilnost lipaze u DMSO-u može biti uzrok manje aktivnosti lipaze u ovom rastvaraču nego u acetonu.



Slika 2. Aktivnost lipaze u različitim rastvaračima

Figure 2. Lipase activity in various organic solvents



Slika 3. Aktivnost lipaze tokom vremena u prisustvu acetona i DMSO-a

Figure 3. Lipase activity in DMSO and acetone during time

Zaključak

Ispitivanje aktivnosti lipaze u organskim rastvaračima je pokazalo da lipaza ima veću aktivnost u acetonu i DMSO-u i ta aktivnost je dva puta veća nego u vodenoj sredini. Poluživot lipaze u DMSO-u je osam minuta dok je u acetonu čak 20 minuta (dva i po puta duži). Navedene osobine lipaze iz soja *Pseudomonas aeruginosa san-ai* pokazuju da se ovaj

enzim može koristiti i u nevodenoj sredini i to sa značajnim učinkom. Dobijeni rezultati mogu koristiti u daljem proučavanju lipaza u nevodenoj sredini.

Zahvalnost. Mnogo truda i rada bilo je potrebno uložiti u ovo istraživanje. Meni ono ne bi bilo moguće da nije bilo određenih ljudi. Pre svega veliko hvala mom mentoru i dragom prijatelju Vladimiru Prokopoviću, studentu II godine Hemijskog fakulteta u Beogradu, na ideji, ogromnom strpljenju i neiscrpnim savetima. Takođe bih se zahvalila i dr Nenadu Milosaviću, naučnom saradniku Centra za hemiju IHTM-a, na ogromnoj pomoći u realizaciji ovog rada, idejama i značajnim savetima.

Literatura

- Grujić-Injac B. 1983. *Hemija prirodnih proizvoda*. Niš: Univerzitet u Nišu
- Karadzic I., Masui V., Izrael L., Fujiwara N. 2006. Purification and characterization of an alkaline lipase from *Pseudomonas aeruginosa* isolated from putrid mineral cutting oil ascomponent of metalworking fluid. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **102** (2): 82.
- Koraćević D., Bjelaković G., Đorđević B. V. 2006. *Biohemija*. Beograd: Savremena administracija
- Mihailović B. M. 2000. *Biohemija*. Beograd: Naučna knjiga
- Ogino H., Ishikawa H. 2001. Enzymes which are stable in the presence of organic solvents. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92** (2): 109.
- Rozengart V. I. 1956. *Enzimi – pokretači života*. Beograd: Centar, književna izdavačka zadruga

Marija Marković


Determination of Activity And Stability of Lipase from *Pseudomonas Aeruginosa San-Ai* in Organic Solvents

Enzymes are very important biocatalysts in biochemical and biological research, because of their capability for regulating chemical reactions in organisms, but also in artificial conditions. One subgroup of enzymes are lipase, triacyl glycerol ester hy-

drolases (E.C. 3.1.1.3), which by hydrolysis of triacylglycerols give mono- and di-acylglycerols and fatty acids. This enzyme is active only in water surroundings. This characteristic is a very big problem when there is a need for hydrolysis in an organic surrounding. We can bypass this problem by using some single-phase and two-phase solvent systems – systems of water and water-soluble organic solvent or water and water-insoluble organic solvent.

There is a need to determine organic solvents in which lipase shows the greatest activity and stability. Because of that, in this research we determined the activity and stability of lipase in organic solvents. For the determination, we used lipase of the cluster *Pseudomonas aeuginosa*, gathered from the Faculty of Chemistry, University of Belgrade. Organic solvents used in the research are t-butanol, dioxane, acetone, dimethylformamide (DMF), methanol, dimethyl sulfoxide (DMSO) and

tetrahydrofuran (THF). LIPASE activity was determined spectroscopically, based on hydrolysis p-nitrophenylpalmitat in presence of organic solvents.

Results of this research show that lipase has the greatest activity in acetone and DMSO, which is twice the activity of lipase in water surroundings. Based on these results, we were determining stability of lipase in acetone and DMSO. Stability was monitored during the period of five hours by determining lipase activity in the given solvents. That showed that lipase is more stable in acetone, and that its half-life in this solvent is 20 minutes, while in DMSO it is 8 minutes. We can assume the cause of these results. That cause can be the stability of lipase in acetone, which is quite bigger than in DMSO, or it can be an interaction between solvents and enzyme inhibitors. This assumption can be a base for further research. 

Stefan Ilić i Aleksandar Salim

Kinetička metoda za određivanje vanadijuma

U ovom radu ispitana je selektivna i osetljiva kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma (V). Metoda je zasnovana na katalitičkom dejstvu vanadijuma (V) na reakciju oksidacije rezorcinola kalijum-bromatom, pri temperaturi $31 \pm 1^\circ\text{C}$. Brzina hemijske reakcije je praćena spektrofotometrijski, tj. praćena je promena apsorbance proizvoda oksidacije u zavisnosti od vremena, na talasnoj dužini od 455 nm u periodu od 10 min. Dobijeni rezultati su obrađivani metodom početnih brzina (metodom tangensa). Određena je optimalna pH vrednost H_3PO_4 , kao i operativne koncentracije rezorcinola i kalijum-bromata. Optimalna pH vrednost H_3PO_4 iznosi 1,1. Operativna koncentracija kalijum-bromata iznosi 25×10^{-3} , a rezorcinola 35×10^{-3} . Konstruisana je kalibraciona kriva koja predstavlja zavisnost brzine oksidacije od koncentracije vanadijuma (V). Dobijena kalibraciona kriva ima korelacioni koeficijent 0.9946. Vanadijum je određivan u opsegu koncentracija od 1.71 do 9.92 $\mu\text{g/mL}$, sa standardnim devijacijama 1.36-4.89%. Ispitan je uticaj različitih jona na brzinu reakcije oksidacije rezorcinola. Iz dobijenih rezultata se zaključuje da metoda pokazuje dobru selektivnost prema jonima Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} , Co^{2+} i Ce^{4+} .

Uvod

Vanadijum je metal 5. grupe periodnog sistema elemenata, koji ima važnu biološku funkciju, ali se takođe upotrebljava u industriji kao dodatak čeliku. Smatra se da su sva jedinjenja koja sadrže vanadijum otrovna i da toksičnost raste sa povećanjem oksidacionog broja vanadijuma u njima (Filipović i Lipanović 1987). Vanadijum je prisutan u boksitu i fosilnim gorivima, čijim sagorevanjem dospeva u životnu sredinu (Greenwood i Earnshaw 1997). Vanadijum se zbog svojih katalitičkih osobina često

upotrebljava kao katalizator u organskoj industriji. Njegovo svojstvo da katalizuje veliki broj reakcija u organskoj hemiji upotrebljeno je za osmišljavanje novih metoda za njegovo određivanje.

Fenoli su organska jedinjenja kod kojih je hidroksilna grupa (OH) vezana direktno za benzenov prsten. Klasi fenola pripada i rezorcinol(1,3-dihidroksibenzen). Lako podležu reakcijama oksidacije, pri kojima kao proizvodi nastaju intenzivno obojena jedinjenja, hinoni (Vollhardt i Schore 2006). Oksidaciona sredstva koja se često primenjuju u reakcijama oksidacije fenola su vodonik-peroksid, kalijum-hlorat, kalijum-peroksodisulfat. Oksidacija je moguća i vazдушnim kiseonikom, a katalizuju ih mikrokoličine jona metala (poput Fe^{3+} , Cu^{2+} , itd). Katalitička dejstva ovih metala upotrebljena su u cilju osmišljavanja kinetičkih metoda za njihovo određivanje (Perez-Bendito i Silva 1988).

Kinetičke metode su metode kojima se kvantitativno određuju tragovi metala koji imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije. Ove analitičke metode se zasnivaju na praćenju brzine reakcije i faktora koji na nju utiču. Faktori koji utiču na brzinu reakcije su: temperatura i pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, priroda rastvarača, jonska sila rastvora, kao i prisustvo katalizatora, aktivatora ili inhibitora u reakcionoj smeši (Rančić 2005). Kinetičke metode obuhvataju i reakcije koje se zasnivaju na redoks procesima i često su to reakcije oksidacije neke organske supstance (npr. fenola). Kako se iz bezbojnih rastvora fenola oksidacijom dobijaju intenzivno obojeni hinona, brzina reakcije može se pratiti spektrofotometrijski (Pešić i Drakulović 2005).

Stefan Ilić (1990) Čačak, Učitelja Marinovića 23, učenik 4. razreda Gimnazije u Čačku

Aleksandar Salim (1990) Kragujevac, Dimitrija Tucovića 14/3, učenik 4. razreda Prve tehničke škole u Kragujevcu

MENTOR: Miloš Pešić, student II godine Hemijskog fakulteta u Beogradu

Cilj ovog rada bio je da se ispita mogućnost primene katalitičkog dejstva vanadijuma u procesu oksidacije rezorcinola kalijum-bromatom, kao potencijalne kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma.

Materijal i metode

Za obradu eksperimentalno dobijenih podataka primenjena je metoda početnih brzina (metoda tangensa). Na osnovu ove metode praćena je promena apsorbance reakcione smeše sa vremenom u zavisnosti od različitih koncentracija vanadijuma. Grafik promene apsorbance reakcione smeše u zavisnosti od vremena u jednom svom delu sadrži prav segment, čiji koeficijent pravca ($\text{tg } \alpha$) predstavlja brzinu reakcije. Dobijeni koeficijent pravca koristi se za konstruisanje kalibracione krive koja se koristi za određivanje koncentracije katalizatora (Perez-Bendito i Silva 1988).

Nekatalizovana reakcija je reakciona smeša koju čine rezorcinol i kalijum-bromat. Katalizovana reakcija je reakciona smeša koju čine rezorcinol, kalijum-bromat i amonijum-vanadat.

Za katalizovanu reakciju oksidacije rezorcinola određen je red reakcije. Red reakcije predstavlja zavisnost brzine reakcije od koncentracije reaktanta. Da bi se odredio red reakcije potrebno je odrediti parcijalni red svakog reaktanta koji učestvuje u reakciji. Parcijalni red predstavlja zavisnost brzine reakcije od koncentracije posmatranog reaktanta. Red reakcije se izračunava kao suma svih parcijalnih redova svakog reaktanta.

Kako katalitička svojstva vanadijuma zavise od pH vrednosti reakcione smeše i koncentracije reaktanta u reakciji, određeni su optimalni uslovi u kojima se metoda izvodila. Za postizanje različitih pH vrednosti reakcione smeše korišćen je rastvor fosforne kiseline. Fosforna kiselina je dodavana i kako bi se održala stalna jonska sila, koja utiče na brzinu reakcije, ali i zbog njene osobine da se kompleksira sa metalnim jonima, što utiče na selektivnost metode.

Optimalna pH vrednost fosforne kiseline je ona vrednost pri kojoj je razlika u brzinama nekatalizovanih i katalizovanih reakcija najveća. Pri toj pH vrednosti katalizator najbolje ispoljava svoje katalitičko dejstvo. Da bi se odredila optimalna pH vrednost bilo je potrebno pratiti nekatalizovanu i

katalizovanu reakciju za različite pH vrednosti fosforne kiseline.

Optimalna koncentracija kalijum-bromata i rezorcinola bi bila ona koncentracija pri kojoj je razlika u brzinama nekatalizovane i katalizovane reakcije najveća. Međutim, pri većim koncentracijama može doći do taloženja produkta, hinona, što onemogućava spektrofotometrijsko praćenje. Za određivanje optimalne koncentracije kalijum-bromata i rezorcinola bilo je neophodno pratiti nekatalizovanu i katalizovanu reakciju, pri različitim koncentracijama ovih reaktanata.

U cilju ispitivanja mogućnosti primene nove kinetičke metode ispitana je i selektivnost metode prema određenom broju jona. Uticaj ispitanih jona se ispoljava u promeni brzine reakcije. Ispitani joni su bili oni koji se najčešće mogu naći u ulozi katalizatora, kao i oni joni metala koji se relativno često sreću u prirodi.

Sva spektrofotometrijska merenja obavljena su na instrumentu tipa GBC CINTRA 10 UV Vis Spectrometer sa kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm na talasnoj dužini od 455 nm, pri temperaturi od $31 \pm 1^\circ\text{C}$.

Korišćeni su rastvori kalijum-bromata (KBrO_3 , Merck-Alkaloid, p.a.) koncentracije 0.42 M, rezorcinola ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, SuperLab, p.a.) koncentracije 0.42 M i amonijum-vanadata (NH_4VO_3 , Merck, p.a.) koncentracije 150 $\mu\text{g/mL}$.

Snimanje je vršeno na sledeći način: Reakciona smeša nekatalizovane reakcije sastojala se od 1.5 mL pufera, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola i 0.5 mL destilovane vode (7.5 $\mu\text{S/cm}$). Reakciona smeša katalizovane reakcije sastojala se od 1.5 mL pufera, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola i 0.5 mL amonijum-vanadata. Slepna proba je sadržala 1.5 mL pufera, 1 mL destilovane vode i 0.5 mL rezorcinola. Period od dodatka amonijum-vanadata do početka snimanja promene apsorbance je bio konstantan (30 s). Praćenje reakcija je trajalo 10 min.

Vanadijum korišćen za ovu metodu bio je u obliku amonijum-vanadata. Za određivanje koncentracije vanadijuma u rastvoru korišćena je kompleksometrijska titracija (Savić i Savić 1990). Višak kompleksirajućeg sredstva etilendiamin-tetraacetata (EDTA) određen je retitracijom rastvorom cink-hlorida (ZnCl_2). Da bi se koristila ova metoda bilo je neophodno redukovati vanadijum V (V) do vanadijuma IV (IV). Korišćeni su standardni rastvori EDTA (Kemika, p.a.)

koncentracije 0.0097 M i ZnCl_2 (Kemika, p.a.) koncentracije 0.0107 M.

Određivanje koncentracija vanadijuma referentnom metodom. Vanadijum (V) iz 25 mL rastvora vanadata je redukovano do vanadil-jona (VO^{2+}) sumpor(IV)-oksidom. Zatim je rastvoru vanadil-jona dodato 5 mL standardnog rastvora EDTA, pa je višak EDTA titrovan standardnim rastvorom ZnCl_2 . Iz utrošene zapremine rastvora ZnCl_2 određen je višak EDTA. Pošto EDTA i vanadil jon reaguju u odnosu 1:1, iz razlike količina dodatog EDTA i određenog viška dobijena je količina vanadil jona, koja je ekvivalentna količini vanadijuma (V).

Određivanje optimalne pH-vrednosti fosforne kiseline. Za određivanje optimalne pH vrednosti fosforne kiseline korišćeni su rastvori fosforne kiseline različitih pH vrednosti (1.1, 1.6, 2.0, 2.4). Pri navedenim pH vrednostima vanadijum je postojan u obliku vanadata (VO_3^-). Za pravljenje rastvora korišćena je 1.0 M fosforna kiselina (H_3PO_4 , Zorka Pharma, p.a.), a pH vrednost je podešavana upotrebom natrijum-hidroksida (NaOH, MP Hemija, p.a.). Za određivanje optimalne pH korišćeni su rastvori dobijeni kalijum-bromata, rezorcinola i vanadijuma koncentracija 15×10^{-3} M, 15×10^{-3} M, odnosno 2.88 $\mu\text{g/mL}$.

Određivanje optimalne koncentracije kalijum-bromata. Napravljena je serija rastvora kalijum-bromata sledećih koncentracija: 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 i 40 mM. Za određivanje optimalne koncentracije kalijum-bromata korišćen je pufer optimalne pH vrednosti, koja je prethodno određena, i rastvori rezorcinola 15×10^{-3} M i vanadijuma koncentracije 2.88 $\mu\text{g/mL}$.

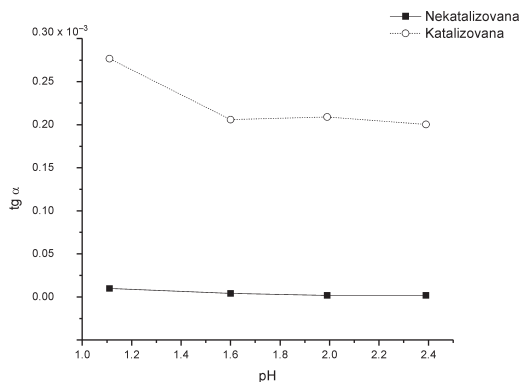
Određivanje optimalne koncentracije rezorcinola. Radi određivanja optimalne koncentracije rezorcinola napravljena je serija rastvora ovog fenola različitih koncentracija (1, 5, 15, 20, 30, 35, 40, 50 i 70 mM). Korišćeni su pufer optimalne pH vrednosti, kalijum-bromat operativne koncentracije i vanadijum koncentracije 2.88 $\mu\text{g/mL}$.

Određivanje selektivnosti metode. Za ispitivanje selektivnosti metode korišćeni su rastvori $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{CrCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Zorka, p.a.), $\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, p. a.), $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (Merck-Alkaloid, p.a.),

AgNO_3 (Alkaloid, p.a.), $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ (Merck, p.a.), Na_2WO_4 , (Merck, p.a.), HgCl_2 (Kemika, p.a.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, p.a.), Na-tartarata ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, Alkaloid, p.a.). Koncentracije ispitivanih jona bile su ekvivalentne koncentraciji vanadijuma, odnosno 10, 100 puta manje ili veće. Prilikom ispitivanja selektivnosti metode umesto 0.5 mL amonijum-vanadata korišćeno je 0.25 mL amonijum-vanadata i 0.25 mL rastvora ispitivanog jona, za koji postoji sumnja da će ometati reakciju. Za pH vrednost pufera i koncentracije rastvora kalijum-bromata i rezorcinola uzete su optimalne (operativne) vrednosti, dok je za koncentraciju vanadijuma uzeta koncentracija od 4.96 $\mu\text{g/mL}$.

Rezultati i diskusija

Optimalni uslovi. Radi određivanja optimalne pH vrednosti fosforne kiseline praćene su brzine nekatalizovane i katalizovane reakcije.

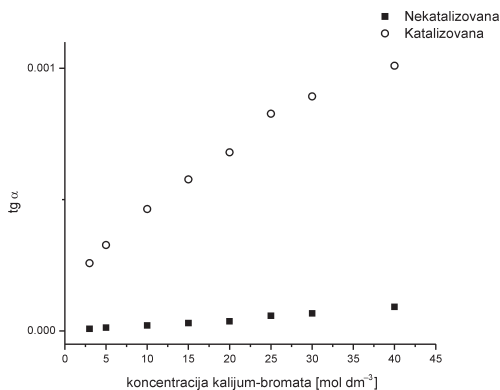


Slika 1. Zavisnost koeficijenta pravca prave (tg α) od pH vrednosti

Figure 1. Slope (tg α) dependence vs. pH value; black square – not catalyzed, white circle – catalyzed

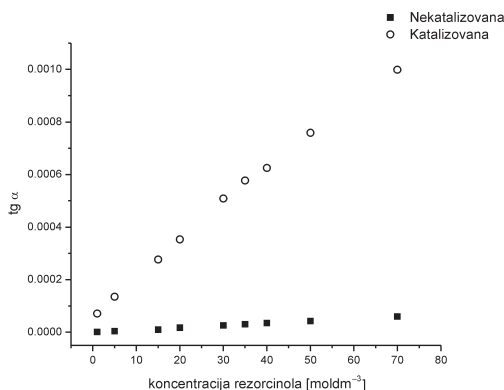
Pri pH vrednosti fosforne kiseline od 1,1 uočena je najveća razlika u brzinama katalizovane i nekatalizovane reakcije, zbog čega je ova pH vrednost uzeta za optimalnu.

Na osnovu slika 2 i 3 koje su dobijene ispitivanjem uticaja koncentracija kalijum-bromata i rezorcinola na brzinu reakcije, ne može se doneti zaključak o optimalnim koncentracijama jer se ne uočava nagla promena brzine reakcije sa promenom koncentracije reaktanata. Bilo je potrebno izabrati



Slika 2. Zavisnost koficijenta pravca prave ($\text{tg } \alpha$) od koncentracije kalijum-bromata

Figure 2. Slope ($\text{tg } \alpha$) dependence vs. potassium bromate concentrations; black square – not catalyzed, white circle – catalyzed

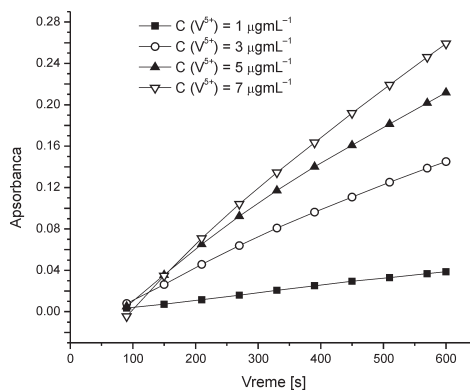


Slika 3. Zavisnost koficijenta pravca prave ($\text{tg } \alpha$) od koncentracije rezorcinola

Figure 3. Slope ($\text{tg } \alpha$) dependence vs. resorcinol concentrations; black square – not catalyzed, white circle – catalyzed

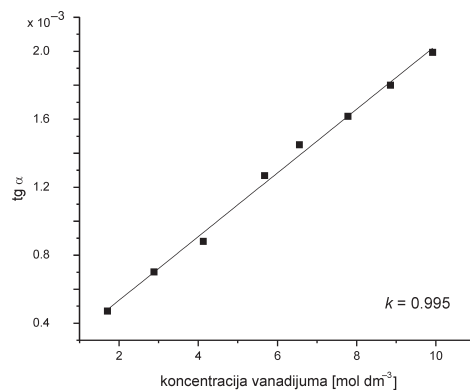
operativne koncentracije koje će se koristiti za dalji rad, te je odlučeno da to budu koncentracije pri kojima je brzina reakcije odgovarajuća za spektrofotometrijsko praćenje u vremenskom intervalu od 10 minuta. Odabrana koncentracija kalijum-bromata je 25×10^{-3} , a rezorcinola 35×10^{-3} M.

Kalibraciona kriva vanadijuma. Meranjem brzine oksidacije tj. promene apsorbanci rastvora u zavisnosti od vremena, pri različitim koncentracijama vanadijuma, pokazano je da se brzina hemijske reakcije



Slika 4. Zavisnost promene apsorbance sa porastom koncentracijama vanadijuma

Figure 4. Effect of vanadium concentration on the absorbance

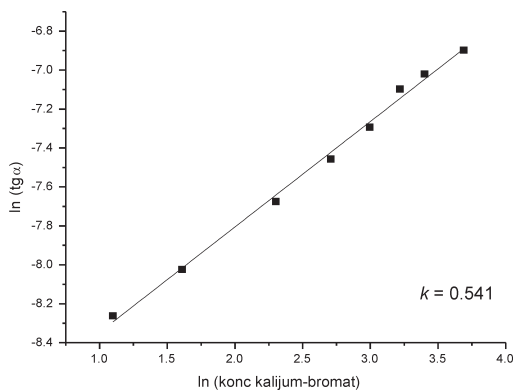


Slika 5. Zavisnost promene apsorbance sa koncentracijom vanadijuma

Figure 5. Effect of vanadium concentrations on the absorbance

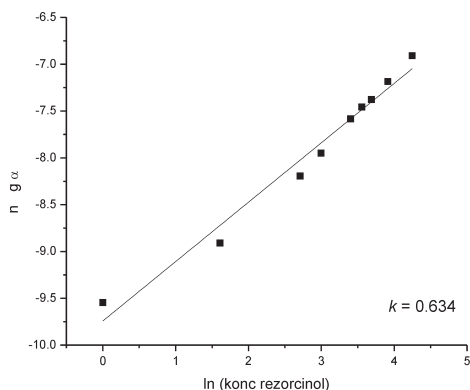
povećava sa povećanjem koncentracije vanadijuma (slika 4). ukazuje na katalitičko dejstvo vanadijuma na oksidaciju rezorcinola kalijum-bromatom.

Snimanjem promene apsorbanci sa vremenom za različite koncentracije vanadijuma, a zatim računanjem koficijenta pravca ovih pravih, konstruisan je grafik zavisnosti koficijenta pravca prave od koncentracije vanadijuma (slika 5). Ovaj grafik predstavlja kalibracionu krivu za određivanje nepoznatih koncentracija vanadijuma. Konstruisana prava



Slika 6. Zavisnost promene apsorbance od koncentracije kalijum-bromata

Figure 6. Effect of potassium bromate concentrations on the absorbance

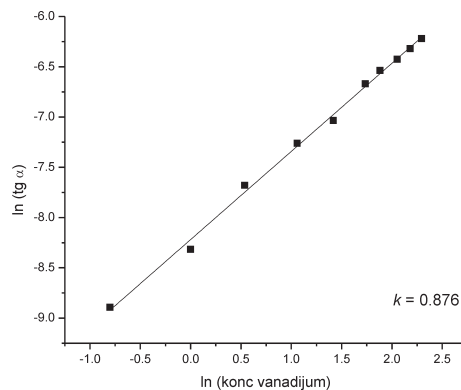


Slika 7. Zavisnost promene apsorbance od koncentracije rezorcinola

Figure 7. Effect of resorcinol concentrations on the absorbance

ima korelacioni koeficijent 0.9946 za 8 različitih tačaka na grafiku tj. osam različitih koncentracija vanadijuma.

Obradom podataka određena je standardna devijacija čija je vrednost varirala u opsegu od 1.36 do 4.89%. Najniža određivana koncentracija amonijum-vanadata iznosi 1.71 $\mu\text{g/mL}$, pri kojoj standardna devijacija iznosi 4.89%. Najviša ispitivana koncentracija iznosi 9.92 $\mu\text{g/mL}$, sa standardnom devijacijom od 1.64%.



Slika 8. Zavisnost promene apsorbance od koncentracije amonijum-vanadata

Figure 8. Effect of ammonium vanadate concentration on the absorbance

Na osnovu dobijenih podataka o brzini reakcije izračunati su parcijalni redovi reakcije u odnosu na kalijum-bromat, rezorcinol i amonijum-vanadat, koji iznose respektivno 0.54, 0.63, odnosno 0.88. Prema tome jednačina za brzinu reakcije ima oblik:

$$v = k [\text{KBrO}_3]^{0.54} [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^{0.63} [\text{NH}_4\text{VO}_3]^{0.88}$$

Ukupan red reakcije iznosi 2.05, čime je pokazano da je reakcija drugog reda. Na slikama 6, 7 i 8 predstavljeni su grafici zavisnosti prirodnih logaritama koeficijenata pravca od prirodnih logaritama koncentracija. Koeficijenti pravaca pravih segmenata tih grafika predstavljaju parcijalne redove reakcije (Dondur 1992).

Selektivnost metode. Radi provere selektivnosti metode ispitan je uticaj prisustva određenog broja jona u reakcionoj smeši na brzinu oksidacije rezorcinola.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se u prisustvu Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} jona, u koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma, ne pokazuju značajan katalički uticaj na kinetičko određivanje vanadijuma. Odstupanje od tačne koncentracije vanadijuma u rastvoru nije veliko i može biti posledica promene greške u pravljenju rastvora, pošto se radi o malim koncentracijama. Dobijeno odstupanje može biti i posledica promene temperature rastvora, usled neadekvatnog načina održavanja temperature. Takođe se može zaključiti da Co^{2+} i Ce^{4+} zanemarljivo utiču na određivanje vanadijuma i u većim koncentracijama od vanadi-

juma. U koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} imaju katalitičko dejstvo na reakciju, što otežava određivanje koncentracija vanadijuma. Ispitan je uticaj ovih jona u manjim koncentracijama od vanadijuma. Može se zaključiti da pri manjim koncentracijama ne pokazuju značajan uticaj na brzinu oksidacije rezorcinola.

Tabela 1. Selektivnost određivanja vanadijuma

| Ispitivani jon | Odnos koncentracija ispitivanog jona i vanadijuma u rastvoru | Odstupanje (%) |
|---------------------------------------|--|----------------|
| Al^{3+} | 1:1 | 6.40 |
| Cr^{3+} | 1:10 | -4.40 |
| Mn^{2+} | 1:1 | 2.10 |
| Fe^{3+} | 1:10 | -0.06 |
| Co^{2+} | 10:1 | 3.20 |
| Ni^{2+} | 1:10 | 3.20 |
| Cu^{2+} | 1:1 | 1.00 |
| Zn^{2+} | 1:1 | 3.20 |
| Ag^+ | 1:10 | -6.50 |
| Ce^{4+} | 100:1 | -1.10 |
| Hg^{2+} | 1:10 | 3.20 |
| Pb^{2+} | 1:1 | 1.00 |
| W^{6+} | 1:1 | -3.30 |
| $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ | 1:1 | -5.40 |

Statističkom obradom dobijenih rezultata, odnosno izradom F-testa i t-testa može se reći da metoda nije opterećena sistematskom greškom i da je pri 99% nivou poverenja pogodna za određivanje koncentracija vanadijuma većih od 1.70 $\mu\text{g/mL}$.

Zaključak

Razvijena je nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma koja se zasniva na katalitičkom dejstvu vanadijuma na reakciju oksidacije rezorcinola kalijum-bromatima. Utvrđeni su optimalni (operativni) uslovi za katalizovanu reakciju: pH vrednost fosforne kiseline – 1.1, koncentracija rezorcinola – 35×10^{-3} M, koncentracija kalijum-bromata – 25×10^{-3} M. Takođe je određena jednaka brzina katalizovane reakcije:

$$v = k [\text{KBrO}_3]^{0.54} [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^{0.63} [\text{NH}_4\text{VO}_3]^{0.88}$$

Razvijena metoda je pogodna za određivanje koncentracija u intervalu koncentracija od 1.70 do 9.92 $\mu\text{g/mL}$. Metoda je pokazala dobru selektivnost. U koncentracijama koje su jednake koncentraciji vanadijuma joni Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} ne utiču na brzinu reakcije, dok Co^{2+} ni u 10 puta većoj, a Ce^{4+} ni u 100 puta većoj koncentraciji ne utiču na brzinu hemijske reakcije. S druge strane, joni Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} u koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma imaju katalitičko dejstvo prema oksidaciji rezorcinola, te je određivanje vanadijuma ovom metodom onemogućeno u njihovom prisustvu. Međutim, u 10 puta manjoj koncentraciji od koncentracije vanadijuma, navedeni joni ne utiču značajno na određivanje vanadijuma.

Literatura

- Bihelović F. 2000. Primena reakcije katalitičke oksidacije mono-, di- i tri-hidroksi arena bodonik-peroksidom za određivanje mikrokoličina bakra. *Petničke sveske*, 51: 171.
- Dondur V. 1992. *Hemijska kinetika*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
- Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Greenwood N. N., Earnshaw A. 1997. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann
- Harvey D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill
- Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J., Denney R. C. 1989. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Harlow: Longman
- Perez-Bendito D., Silva M. 1988. *Kinetic methods in analytical chemistry*. Chichester: Horwood
- Pešić M., Drakulović M. 2005. Oksidacija hidrohina kalijum-hloratom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma, *Petničke sveske*, 58: 181.
- Rančić S. 2005. *Optimizacija kinetičkih spektrofotometrijskih metoda za određivanje toksičnih elemenata, doktorska disertacija*. Beograd: Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu
- Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije – klasične metode*. Sarajevo: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva


Skoog D. A. 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. New York: Thomson

Vollhardt P. C., Schore N. E. 2006. *Organska hemija*. Beograd: Data Status

Stefan Ilić and Aleksandar Salim

Kinetic Method for Determination of Vanadium

In this work is developed a selective and sensitive method for the determination of microtraces of vanadium. The optimization of operating conditions regarding concentrations of the reagents, optimal acidity of H_3PO_4 and interferences are also investigated. The method is based on the catalytic effect of vanadium (V) on the reaction of oxidation of resorcinol by potassium bromate, on a temperature of $31^\circ C$. The reaction is monitored spectrophotometrically by measuring the increase in absorbance of oxidation products at 455 nm in a 10 minute period of time. Results were arranged with the initial-rate method. Several pH values of H_3PO_4 were examined and it was found that on $pH = 1.1$ vanadium demonstrates best activity (Figure 1.). The effect of different concentrations of resorcinol and

potassium bromate was examined in order to optimize reaction conditions. It was concluded, based on figures 2 and 3, that the operative concentration of resorcinol is $25 \times 10^{-3} M$ and potassium bromate $25 \times 10^{-3} M$. A calibration graph was constructed under optimal pH value of H_3PO_4 and operative concentrations of resorcinol and potassium bromate. Calibration graphs were obtained by drawing a dependence of rate of oxidation reaction with different concentrations of vanadium (V) (Figure 5). According to Figure 8, it was concluded that the tested method is applicable in determination of vanadium (V) in the concentration range of 1.71 to 9.92 mg/mL, with standard deviations 1.36 to 4.89%. Influence on reaction of oxidation of various ions was investigated and results are displayed in Table 1. In same concentrations as vanadium (V) Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} ions did not show any significant influence on the rate of oxidation. In concentrations 10 and 100 times larger than vanadium (V), Co^{2+} i Ce^{4+} ions show that they also do not have a considerable effect on the rate of oxidation, although Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} ions manifested a catalytic effect on the rate of oxidation. In their presence determination is difficult. Also, the effect of these ions in lower concentrations was investigated. They do not have any significant effect in lower concentrations. 

Karakterizacija pH-osetljivih hidrogelova itakonske kiseline

Hidrogelovi su umreženi hidrofилni polimeri koji poseduju povoljna fizička svojstva, koja omogućavaju apsorpciju vode i fizioloških tečnosti. Iz ovih razloga su veoma značajni i često primenjivani u medicini i farmaciji. U ovom radu ispitivan je uticaj pH na bubrenje poli(N-izopropilakrilamida) (NIPAM) hidrogelova sa različitim udelom itakonske kiseline u sastavu. Korišćeni uzorci su bili sa 0, 5, 10 i 15 masenih procenata itakonske kiseline, na pH 2.2, 4.0 i 6.8. Stepen bubrenja hidrogelova je određivan kao količnik zapremine u određenom trenutku i zapremine suvog uzorka. Zapremina je računata na osnovu dimenzija debljine i srednje vrednosti poluprečnika dobijenih korišćenjem nonijusa i obradom fotografija hidrogelova. Uočeno je da je pH 4,0 najoptimalnija za ispitivanje hidrogelova sa 5 i 10 masenih procenata itakonske kiseline, zbog intereagujućeg efekta bubrenja NIPAM-a i itakonske kiseline. Utvrđeno je da se ponašanje hidrogela može predvideti na osnovu njegove strukture i sredine u kojoj se očekuje njegovo dejstvo, tako da pri nižim pH bolje bubri čist NIPAM, dok je na pH 6.8 najizraženije bubrenje hidrogela sa 15 masenih procenata itakonske kiseline.

Uvod

Hidrogelovi su umreženi hidrofилni polimeri koji imaju vrlo izražen afinitet prema apsorpciji vode i fizioloških tečnosti. Mali površinski napon između graničnih površina u odnosu na vodu i fiziološke tečnosti, sposobnost bubrenja u vodi i organskim rastvaračima i nerastvorljivost u njima, zbog čega su značajni i često primenjivani u medicini i farmaciji. U zavisnosti od sastava hidrogela može se uticati na

njegovo bubrenje promenom parametara sredine: pH vrednosti, temperature, jonske jačine, elektromagnetnog zračenja, sastava rasvarača i dr. Posebno je značajan uticaj temperature i pH vrednosti sredine jer su ovo faktori koji se najčešće menjaju u biološkim i hemijskim sistemima.

Cilj rada je karakterizacija hidrogelova itakonske kiseline osjetljivih na pH i ispitivanje kinetike i mehanizma bubrenja u rastvorima različite pH.

Teorijski deo

Itakonska kiselina (karakteristike su date u tabeli 1) predstavlja alternativu akrilnoj i metakrilnoj kiselini koje se dobijaju iz petrohemijskih izvora i koje su se do sada koristile kao jedna od komponenata u pH-osetljivim hidrogelovima. Za razliku od akrilne i metakrilne kiseline koje su monokarbonske, itakonska kiselina ima dve karboksilne grupe (slika 1) što doprinosi većoj hidrofилnosti, svojstvu veoma važnom za pH-osetljive hidrogelove.

Tabela 1. Karakteristike itakonske kiseline

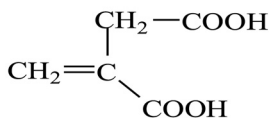
| Molska masa [g/mol] | Temperatura topljenja [°C] | pKa vrednosti |
|---------------------|----------------------------|--|
| 130.1 | 167-168 | pKa ₁ = 3.85 pKa ₂ = 5.44 |

Osnovne strukturne jedinice hidrogelova potiču od monomera koji sadrže bočne grupe koje mogu imati sposobnost jonizacije, čije ponašanje prilikom bubrenja zavisi od pH vrednosti sredine. U zavisnosti od vrste bočnih grupa razlikuju se katjonski i anjonski hidrogelovi. Katjonski hidrogelovi uglavnom imaju amino-grupe, dok anjonski hidrogelovi najčešće kao bočne grupe imaju karboksilne ili sulfonske grupe.

Aleksandra Momčilović (1991), Farkaždin, Maršala Tita 104, učenica 3. razreda Medicinske škole u Zrenjaninu

Jelena Stevanović (1990), Beograd, Topličin venac 17, učenica 4. razreda XIII beogradske gimnazije

MENTOR: Melina Kalagasidis-Krušić, TMF Beograd



Slika 1. Struktura itakonske kiseline

Figure 1. Structure of itaconic acid

U puferima odgovarajuće pH vrednosti i jonske jačine, jonske bočne grupe na polimernim lancima mogu da jonizuju, pri čemu se razvija stalno naelektrisanje na gelu. Kao rezultat elektrostatičkih odbojnih sila, koje se javljaju između naelektrisanja iste vrste, dolazi do istezanja lanaca polimera što dovodi do povećanja količine rastvarača u mreži, a time i ravnotežnog stepena bubrenja. Jonski hidrogelovi, kao rezultat promene pH sredine, pokazuju trenutnu ili postepenu promenu u dinamici i ravnoteži prilikom bubrenja.

U strukturi polimera mogu se javljati bazne ili kisele bočne grupe, koje utiču na bubrenje gela u različitim pH vrednostima rastvora. Ukoliko je pH vrednost manja od pKa kiseline, gel je u nejonizovanom stanju bubrenje nije primetno. Do jonizacije dolazi kada pH sredine poraste iznad pKa jonizujućih grupa. Stepem jonizacije kiselih bočnih grupa utiče na ponašanje hidrogelova prilikom bubrenja zahvaljujući razlikama u gustini negativnog naelektrisanja u mreži hidrogela. Sa porastom stepena jonizacije, povećanjem pH vrednosti sistema, količina stalnog naelektrisanja raste prouzrokujući povećano elektrostatičko odbijanje između negativno naelektrisanih kiselih grupa, pa stoga i lanaca. Kao posledica toga hidrofilnost mreže raste, a samim tim i stepen bubrenja. Na višim pH vrednostima sredine, stepen jonizacije je povećan sto dovodi do povećanog elektrostatičkog odbijanja. To izaziva značajno povećanje hidrofilnosti i veći stepen bubrenja.

Suprotno ponašanje je uočeno kod gelova koji sadrže amino grupe u bočnom lancu. U ovom slučaju, bubrenje zavisi od toga da li je pH vrednost okolnog medijuma manja od pKb vrednosti amino grupa. Za pH vrednost ispod pKa vrednosti gel bubri, a kada je pH vrednost iznad pKb gel se kontrahuje. U slučaju amfolita (npr. proteini i poliaminokiseline), odnosno gelova koji sadrže i kisele i bazne grupe, odlučujući faktor je izoelektrična tačka (pH vrednost na kojoj je ukupno naelektrisanje kiselih i baznih

grupa jednako nuli). Poliamfoliti bubre na vrlo niskim i vrlo visokim pH vrednostima jer tada dolazi do jonizacije grupa koje ulaze u sastav poliamfolita. Polikatjonski hidrogelovi bubre pri niskim pH vrednostima pa se mogu koristiti za kontrolisano otpuštanje lekovitih supstanci u želucu gde se pH vrednost kreće od 1-3, dok polianjonski hidrogelovi bubre pri višim pH vrednostima, te se stoga mogu koristiti za oslobađanje fiziološki aktivnih supstanci u tankom i debelom crevu, gde se pH vrednost kreće od 5.5-7 u tankom i 7-8 u debelom crevu (Krušić 2007; Đaković 2006)

Eksperimentalni deo

Hidrogelovi (ispitivani uzorci sintetisani su na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu) su karakterisani merenjem ravnotežnog stepena bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti 2.2, 4.0 i 6.8 na temperaturi od 30°C.

Dimenzije suvih uzoraka u obliku diska merene su korišćenjem digitalnog nonijusa (Sylvac). Diskovi su pojedinačno postavljani između dve međusobno pričvršćene mikroskopske pločice, a zatim stavljani u Petri šolje sa po 60 ml fosfatnog pufera. U prvoj seriji praćenja, upotrebljena su po tri hidrogela svakog od uzoraka potapani u pufere različite pH-vrednosti. Bubrenje je praćeno fotografisanjem diskova u vremenskim razmacima redom od 15, 30, 60, 90, 120, 180 i 780 minuta. Prilikom fotografisanja korišćen je Canon A560 digitalni fotoaparatus na razdaljini od 10 cm od hidrogela. Fotografije su obrađivane u programu AdobePhotoShop CS4 merenjem srednje vrednosti prečnika svakog hidrogela i naknadnim računanjem zapremine svakog od istih.

Po završetku praćenja bubrenja prve serije uzoraka uočena je značajna razlika u stepenu bubrenja u zavisnosti od pH-vrednosti. Kako su najviši stepeni bubrenja hidrogelova dobiveni na pH 4.0, karakterizacija preostalih uzoraka je izvedena u puferima te pH vrednosti. Uzorci su fotografisani u sledećim vremenskim intervalima: na 15 min u toku jednog sata, 30 min u toku narednih dva i po sata, 45 min u narednih četiri i po sata, na 60 min u naredna tri sata, a zatim na 120 min u narednih osam sati.

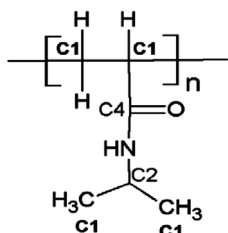
Stepen bubrenja q je određen pomoću jednačine:

$$q = \frac{V_t}{V_0}$$

gde je V_t apremina hidrogela u trenutku t , a V_0 početna zapremina hidrogela.

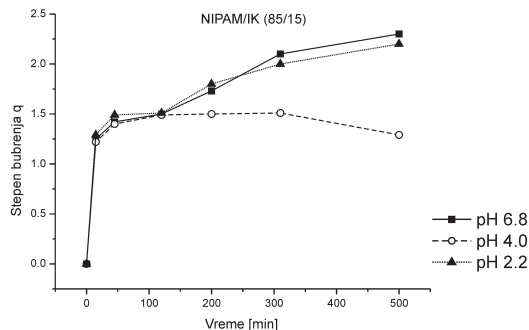
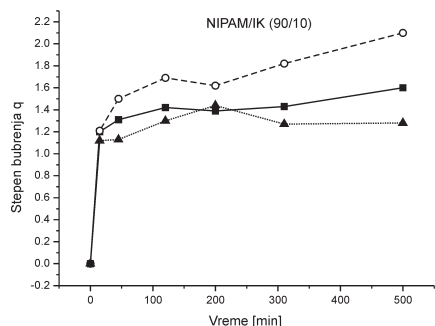
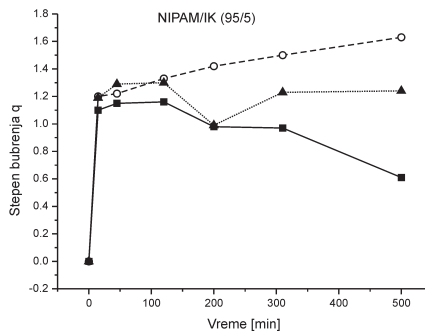
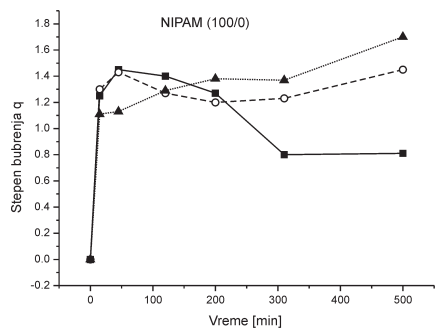
Rezultati i diskusija

Na osnovu prikazanih rezultata uočava se očekivano ponašanje poli(N-izopropilakrilamid) (NIPAM, slika 2) hidrogela koji najbolje bubri pri pH 2.2 (slika 3), što se može objasniti njegovom strukturom, jer postoji mogućnost protonovanja azota i kiseonika, pri čemu se stvaraju naelektrisane molekulske vrste koje omogućavaju vezivanje primarnog vodenog sloja. A usled molekulskih interakcija dolazi do blagog pomeranja izopropil grupe od kiseonika.



Slika 2. Struktura poli(N-izopropilakrilamida) (NIPAM)

Figure 2. Structure of poly(N-isopropylacrylamid) (NIPAM)

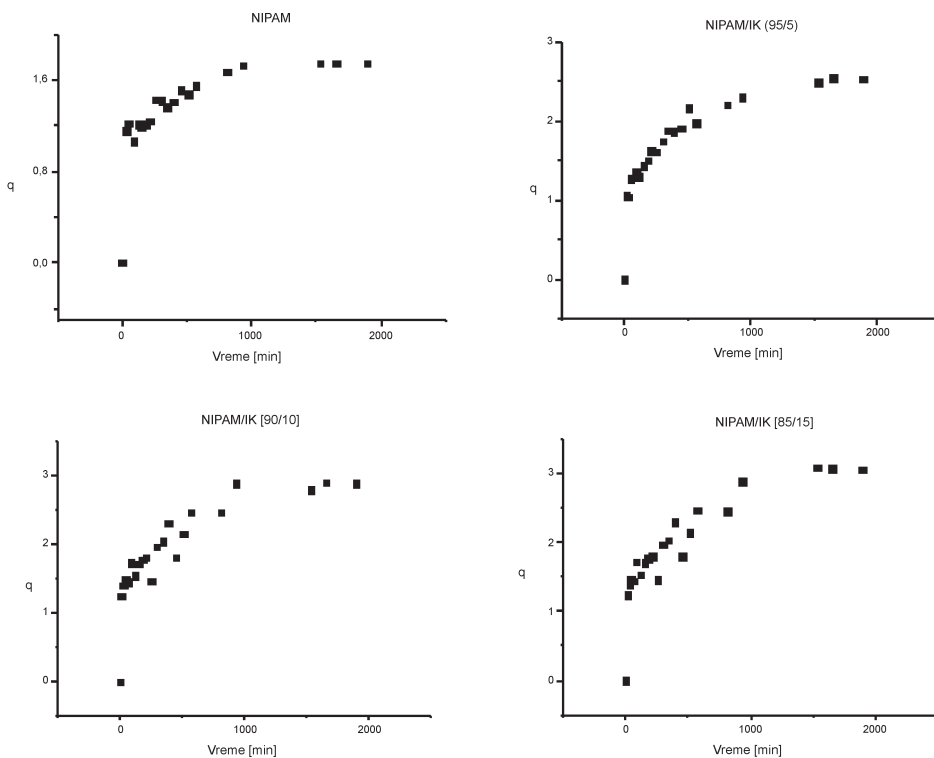


Očekivano je da će hidrogelovi u čijem sastavu je itakonska kiselina imati veći stepen bubrenja sa porastom pH. To se objašnjava postojanjem dve karboksilne grupe koje su u strukturi itakonske kiseline (slika 1), koje jonizuju iznad navedenih pKa vrednosti (tabela 1). Na slici 3 može videti da hidrogelovi sa udelom itakonske kiseline od 5 i 10 masenih procenata imaju najveći stepen bubrenja pri pH 4.0. Pretpostavlja se da je uzrok ove pojave intereagujući efekat bubrenja NIPAM-a i itakonske kiseline na različitim vrednostima pH.

Na osnovu dobijenih rezultata, pufer pH 4.0 se pokazao kao najoptimalniji zbog čega je uzet kao parametar za dalju karakterizaciju hidrogelova.

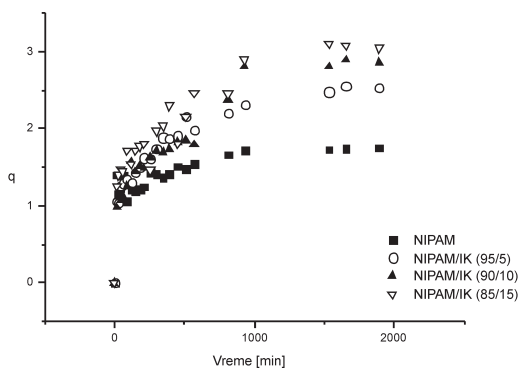
Slika 3. Grafici zavisnosti stepena bubrenja hidrogelova čistog NIPAM-a i smeše NIPAM-a i itakonske kiseline praćenih na pH 2.2, 4.0 i 6.8

Figure 3. Swelling degree of clear NIPAM hydrogels and mixture of NIPAM and itaconic acid followed at pH 2.2, pH 4.0 and pH 6.8



Slika 4. Grafici vremenske zavisnosti stepena bubrenja prve serije hidrogelova čistog NIPAM-a i smeše NIPAM-a sa itakonskom kiselinom praćenih na pH 4.0

Figure 4. First series of NIPAM and a mixture of NIPAM and itaconic acid swelling degree in dependence of time followed at pH 4.0



Slika 5. Grafik vremenske zavisnosti stepena bubrenja prve serije hidrogelova čistog NIPAM-a i smeše NIPAM-a sa itakonskom kiselinom praćenih na pH 4,0

Figure 5. The first series of NIPAM and a mixture of NIPAM and itaconic acid swelling degree in dependence of time followed at pH 4.0

Sa grafika se može uočiti očekivano ponašanje NIPAM hidrogela bez dodatka itakonske kiseline. Ravnotežni stepeni bubrenja se povećavaju proporcionalno povećanju procenta masenog udela itakonske kiseline u hidrogelu (tabela 1).

Zaključak

Nakon završenog ispitivanja karakteristika hidrogelova, zaključeno je da je stepen bubrenja, na određenom pH, zavisi od udela itakonske kiseline. Najveći stepen bubrenja postigli su uzorci sa 15% masenog udela itakonske kiseline, a pri uslovima pH 6.8.

Na osnovu strukture molekula NIPAM-a, moguće je predvideti ponašanje hidrogela u kiseljoj i baznoj sredini, što je i potvrđeno ovim ispitivanjem. Zbog prisustva baznih grupa, bubrenje je najizraženije na najnižoj ispitivanoj pH.

Tabela 2. Ravnotežni stepeni bubrenja

| NIPAM/IK | Ravnotežni stepen bubrenja |
|----------|----------------------------|
| 100/0 | 1.73 |
| 95/5 | 2.53 |
| 90/10 | 2.88 |
| 85/15 | 3.05 |

S povećanjem masenog udela itakonske kiseline raste pH vrednost na kojoj je bubrenje najizraženije (pri najvećem udelu od 15% itakonske kiseline, bubrenje je najizraženije na pH 6.8), što je očekivano i na osnovu literaturnih podataka. Zato je istraživanje bilo usmereno ka karakterizaciji i ispitivanju ponašanja ova četiri hidrogela na pH 4.0 kao prelaznoj vrednosti.

Literatura

- Đaković Lj. 2006. *Koloidna hemija*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Krušić M. K. 2007. *Hidrogelovi i kontrolisano otpuštanje lekovitih supstanci*. Beograd: Zadužbina Andrejević

Aleksandra Momčilović and Jelena Stevanović

Characterization of pH Responsive Hydrogels of Itaconic Acid

Hydrogels are cross-linked hydrophilic polymers that have conducive physical properties, which allow absorption of water and physiological fluids. For these reasons, they are very important and often applied in medicine and pharmacy.

The research examined the influence of pH on swelling poly(N-isopropylacrylamid) (NIPAM) hydrogels with different share of itaconic acid composition. The used samples were with 0, 5, 10 and 15 mass percent itaconic acid, and on pH 2.2, 4.0, 6.8. The swelling degree of hydrogels was determined as the ratio of volume at a particular time and volume of dry sample. Volume was calculated based on the size thickness and average value of radius obtained using the vernier and processing photographs of hydrogels in AdobePhotoShop CS4 program.

It was noted that pH 4.0 is the most optimal for testing hydrogels with 5 and 10 mass percent itaconic acids, because of the interaction effect of NIPAM's swelling and itaconic acid.

It was determined that the behavior of hydrogels can be predicted on the basis of their structure and environment in which their effect is expected, so that the lower the pH the better pure NIPAM swells, while at pH 6.8 swelling of hydrogel with 15 mass percent itaconic acid is most visible.



Marko Kostić i Stefan Stojku

Modifikacija i ispitivanje elektrohemijskih svojstava vanadijum(V)-oksida u vodenom rastvoru Li^+ jona

U predstavljenoj preliminarnoj eksperimentalnoj studiji pokazano je da modifikacija vanadijum-oksida (V_2O_5) sa vodonik-peroksidom i dopovanje jonima srebra (Ag^+) i bakra (Cu^{2+}) značajno menja elektrohemijske osobine materijala. V_2O_5 je modifikovan različitim količinama vodonik-peroksida, dok je odnos količina polaznog materijala i jona dopanta držan konstantnim (1.5%). Pokazano je da su dobijeni materijali termički stabilni u intervalu temperatura koje su korišćene u eksperimentima u toku sinteze i pripreme elektroda. Ispitivanje interkalacije litijumovih jona u sintetisanom materijale vršeno je u dvoelektrodnom sistemu stacionarnom metodom elektrokinetičkih merenja, pri čemu je kao elektrolit korišćen zasićeni rastvor litijum-nitrata. Rezultati pokazuju da najpovoljniji efekat na interkalaciona svojstva modifikovanog V_2O_5 daje dopiranje jonima bakra. U ovom slučaju brzina procesa interkalacije litijumovih jona je višestruko povećana u poređenju sa drugim ispitivanim materijalima.

Uvod

Punjive litijum-jonske baterije sa organskim elektrolitima imaju veliku komercijalnu primenu zbog svojih kvaliteta u vidu velike gustine energije, visokog radnog potencijala i malog stepena samopražnjenja. Otkrićem uspešne interkalacije (proces ugradnje jona iz elektrolita u kristalnu strukturu elektrode) Li^+ jona u LiMn_2O_4 u vodenim elektrolitima (Li 1994a; Li 1994b; Li i Dahn 1995), punjive baterije bazirane na istom principu postale su predmet izučavanja elektrohemije. Vodene punjive litijum-jonske baterije (eng. aqueous rechargeable lith-

ium-ion battery, ARLB) potencijalno su naprednije od onih sa organskim elektrolitom zbog prednosti u pogledu zaštite zdravlja, životne okoline i jednostavnije proizvodnje. Takođe, vodeni rastvori elektrolita u poređenju sa organskim imaju mnogo veći koeficijent protoka mase (Wang *et al.* 2007). S druge strane, problemi u razvoju komercijalnih litijum-jonskih baterija sa vodenim elektrolitom jesu visok stepen samopražnjenja ovih baterija i ograničenost radnog potencijala naponom razlaganja vode. Takođe je problem pronalaženje odgovarajućeg para katodnog i anodnog materijala koji će omogućiti efikasnu interkalaciju i deinterkalaciju litijuma u toku rada baterije.

Vanadijum(V)-oksid je jedan od često upotrebljivanih materijala sa sposobnošću interkalacije u elektrohemiji, posebno u elektrohemijskim izvorima električne struje. Ovaj interkalatni oksid bio je ispitivan kao potencijalni katodni materijal u litijum-jonskim ćelijama sa organskim elektrolitom. Pokazano je da se vanadijum(V)-oksid sol-gel postupkom može modifikovati na takav način da mu se kulonski kapacitet značajno poveća (Stojković *et al.* 2009), a i pored toga dobijeni materijal zadržava sposobnost interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora njegovih soli (Stojković *et al.* 2008a; 2008b). Pored različitih procesa modifikacije vanadijum(V)-oksida, poboljšanje elektrohemijskih svojstava ovog sintetisanog materijala može se postići i dopovanjem jonima prelaznih metala (Özer *et al.* 1999; Coustier *et al.* 1999). Objašnjenje ovog fenomena može se naći u unošenju defekata u kristalnu strukturu materijala zbog prisustva stranih atoma i povećanju nje-

Marko Kostić (1992), *Obrenovac, Miloša Obrenovića 150, učenik 2. razreda Poljoprivredno-hemijske škole u Obrenovcu*

Stefan Stojku (1994), *Glogonj (Pančevo), Školska ulica 159, učenik 1. razreda gimnazije „Uroš Predić“ u Pančevu*

MENTOR: Igor Pašti, *Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beograd*

gove provodljivosti. Na ovaj način defekti uneseni u kristalnu rešetku elektrodnog materijala doprinose stabilnosti strukture, a s druge strane formiraju rastresitiju strukturu i time olakšavaju interkalaciju stranih jona.

Cilj rada je sistematski ispitati kako modifikacija komercijalnog vanadijum(V)-oksida sol-gel postupkom i dopovanje Ag i Cu jonima utiče na elektrohemijiska svojstva dobijenih proizvoda.

Materijal i metode

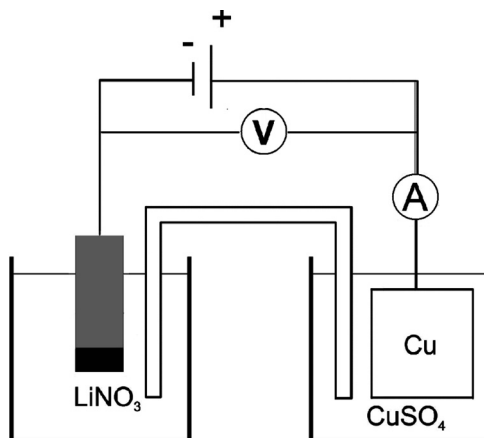
Prvi korak bio je modifikacija vanadijum(V)-oksida (p.a., Carlo Erba) vodonik-peroksidom (p.a., NRK inženjering Beograd) radi pripreme materijala za pravljenje elektroda. Napravljene su tri različite serije gelova prema sledećem protokolu.

Prva serija. V_2O_5 modifikovan sa H_2O_2 . U pet čaša od 250 mL odmereno je po 250 mg vanadijum(V)-oksida. U svaku čašu je dodat vodonik-peroksid (30%) i to u prvu 6 mL, drugu 9 mL, treću 12 mL, četvrtu 15 mL i petu 18 mL. Nakon egzotermne reakcije koja je trajala oko 10 minuta, dobijen je tamnocrveni gel koji je ostavljen da stari 6 h, a zatim sušen na 120 °C u sušnici 12 h.

Druga i treća serija. V_2O_5 modifikovan vodonik-peroksidom i dopovan Ag i Cu jonima. Materijali su pripremljeni na isti način kao i u prvoj seriji, sa tom razlikom što je gel dobijen u reakciji vanadijum(V)-oksida i vodonik-peroksida neposredno posle reakcije dopovan jonima srebra, odnosno bakra. U svaki gel druge serije dodato je po 35 μ L 1 M rastvora srebro-nitrata (p.a., Alkaloid Skoplje), a u svaki gel treće serije po 20.5 μ L 1 M bakar(II)-nitrata (p.a., Zorka Šabac). Odnos količina V_2O_5 i jona dopanta bio je 1.5% u svim ispitivanim slučajevima.

Procenat vlage u suvim gelovima određen je merenjem promene mase uzoraka gela nakon sušenja na 200°C.

Elektrode su pripremane za elektrohemijiska merenja tako što je po 50 mg svakog osušenog gela (na 120°C) preneseno u epruvete gde je pomešano sa 25 mg amorfno ugljenika (XC-72) i 664 μ L PVDF-a (poliviniliden-difluorid). Na ovaj način maseni odnos aktivnog materijala, amorfno ugljenika i polimernog veziva bio je 60:30:10 za sve ispitivane materijale. Smeše su zatim mešane 1.5 h u ultrazvučnom kupatilu. Gel je u tankom sloju nanošen na bakarne pločice koje su zatim sušene 12 h na 140°C.



Slika 1. Shema aparature

Figure 1. Instrumental setup

Elektrokinetička merenja vršena su u dielektrodnom sistemu (slika 1). Ispitivanje je vršeno stacionarnom metodom (Mentus 2001). Kao radne elektrode korišćene su elektrode pripremljene na opisan način, a kao pomoćna i referentna korišćena je bakarna elektroda. Radna i pomoćna elektroda bile su postavljene u odvojene ćelije povezane sonim mostom sa KCl (p.a., Zorka Šabac). Rastvor elektrolita u delu sa radnom elektrodom bio je zasićen rastvor litijum-nitrata (p.a., Merck), a elektrolit pomoćne zasićen rastvor bakar(II)-sulfata (p. a., Kemika). Kao izvor jednosmerne električne struje korišćen je uređaj Voltcraft – Universal System MS-9150. Za svaku elektrodu merena je jačina električne struje u kolu pomoću ampermetra, (Digital Multimeter DT-838) u zavisnosti od napona između elektroda koji je podešavan u opsegu od 0–1.0 V.

Rezultati i diskusija

Termička stabilnost sintetisanih gelova

Poznato je da gelovi vanadijum-pentoksida sadrže određenu količinu vode koju mogu da oslobode na povišenim temperaturama (Stojković *et al.* 2009). U cilju ispitivanja termičke stabilnosti osušenih gelova deo uzoraka je sušen na 200°C uz praćenje promene mase. Dobijeni rezultati (tabela 1) ukazuju da je u intervalu temperatura koje su korišćene

prilikom sinteze materijala i pripreme elektroda materijal termički stabilan i da nema značajnog oslobađanja vode iz strukture gela sve do 200°C.

Tabela 1. Procenat vlage u sintetisanim gelovima određen nakon dodatnog sušenja na 200°C

| Zapremina dodatog H ₂ O ₂ [mL] | Serijski Bez stranih jona | Dopovano sa Ag ⁺ | Dopovano sa Cu ²⁺ |
|--|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 6 | 0.17 | 0.02 | 0.03 |
| 9 | 0.05 | 0.02 | 0.02 |
| 12 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| 15 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 18 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |

Ispitivanje podobnosti elektrohemijskog sistema za merenje

Iz literature je poznato (Mentus 2001) da stacionarna metoda elektrohemijških merenja ima ograničenu primenljivost za sisteme kod kojih dolazi do formiranja novih faza u toku elektrohemijške reakcije. Da bismo opravdali primenu korišćenog sistema i metode merenja potrebno je prodiskutovati nekoliko važnih pitanja.

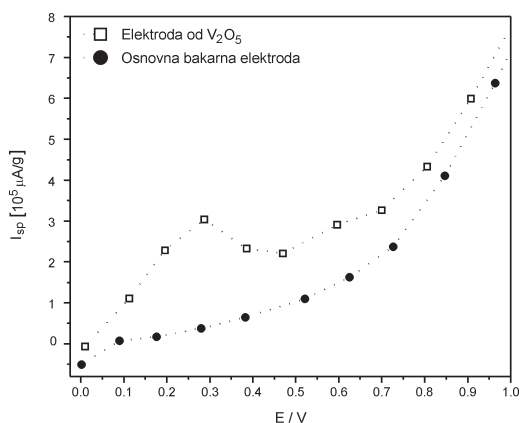
Kao prvo, korišćeni dvoelektrodni sistem je primenjen imajući u vidu da je potencijal Cu elektrode u zasićenom rastvoru CuSO₄ skoro konstantan bez obzira na struju koja protiče kroz elektrodu. To je uslovljeno činjenicom da je rastvorljivost CuSO₄ bliska jediničnoj, pa u uslovima bezstrujnosti potencijal prema Nernstovoj jednačini odgovara standardnom (formalnom) potencijalu Cu/Cu²⁺ elektrode. Kako je u opisanim eksperimentima bakarna elektroda korišćena kao anoda ona se tokom vremena rastvarala. Pošto su reakcije anodne oksidacije metala izuzetno brze (Mentus 2001) ova elektroda se ne polarizuje u toku merenja pa se sve promene radnog napona ostvaruju na granici radna elektroda/elektrolit. Na ovaj način korišćeni dvoelektrodni sistem efektivno zamenjuje troelektrodni sistem koji sadrži pored radne i pomoćnu i referentnu elektrodu.

Korišćenje stacionarne metode elektrohemijških merenja opravdavamo dobijenim rezultatima za čist V₂O₅ (slika 2). Efekat interkalacije litijumovih jona je jasno vidljiv. S obzirom da jednom korišćenu elektrodu nije bilo moguće ponovo ciklirati (jer se

sastav materijala menja) od svakog sintetisanog gela pripremljene su dve elektrode, a prezentovani rezultati su srednje vrednosti ova dva merenja. Pored toga, u toku eksperimenata posebna pažnja je poklonjena tome da potencijali do kojih se različiti materijali polarizuju koincidiraju i da se očitavanje struje uvek vrši nakon tačno definisanog vremena od trenutka polarizacije. U toku celog trajanja istraživanja mehanička stabilnost mernog sistema je pažljivo čuvana. Merene vrednosti struje su date po jedinici mase korišćenog materijala kako bi se moglo vršiti poređenje elektrohemijških osobina materijala.

Rezultati elektrohemijskog ispitivanja sintetisanih materijala

Snimljene I-E krive sintetisanih materijala ukazuju na značajnu modifikaciju elektrohemijških osobina čistog V₂O₅ usled tretiranja vodonik-peroksidom i dopovanja sa srebrnim odnosno bakarnim jonima. U nedostatku detaljnih strukturnih (na primer rezultati difrakcije X-zraka) i termohemijskih podataka za sintetisane materijale, analiza dobijenih podataka je kvalitativnog tipa.



Slika 2. I-E kriva za čist vanadijum(V)-oksid preračunata po jedinici mase aktivnog materijala. Na grafiku su date i snimljene stacionarne I-E krive čistog vanadijum(V)-oksida (1) i osnovne bakarne elektrode (2) na koju su nanošeni materijali koji su ispitivani u merenim jedinicama struje. Ove krive korišćene su kao referentne pri daljem elektrohemijškom ispitivanju

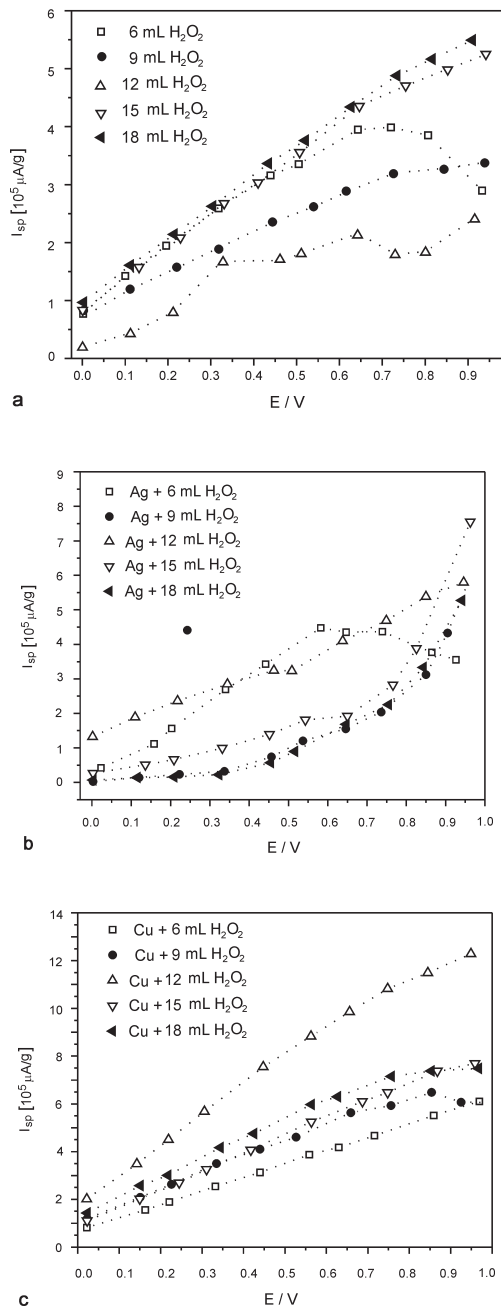
Figure 2. Stationary I-E graphs of pure vanadium(V) oxide (1) and main copper electrode (2) which the analyzed materials were deposited to. These graphs were used as a reference for further electrochemical analysis.

U prvoj (nedopovanoj) seriji (slika 3a), najveći intenzitet električne struje pokazale su elektrode sa materijalima modifikovanim velikim količinama vodonik-peroksida. Kod druge serije (slika 3b), dopovane jonima srebra, uočava se najmanja razlika između jačina električnih struja za jednake napone različitih elektroda u odnosu na ostale serije. Treća serija, dopovana jonima bakra, pokazala je u proseku najveće vrednosti jačine električne struje (slika 3c). Poredeći ove tri serije materijala sa čistim V_2O_5 (slika 2) uočava se značajno poboljšanje elektrohemijskih karakteristika u slučaju modifikacije V_2O_5 vodonik-peroksidom i naknadnog dopovanja jonima bakra, što je jedan od glavnih rezultata ovog rada.

Analizom priloženih grafika (slike 3a-3c) uočava se da za jednake zapremine utrošenog vodonik-peroksida, materijal dopovan bakrom u svih pet slučajeva pokazuje najveći intenzitet električne struje, odnosno najveću brzinu elektrodne reakcije. Elektroda od materijala modifikovanim sa 12 mL H_2O_2 pokazala je najbolje osobine. Pretpostavlja se da bakar daje najbolje rezultate jer na najefektivniji način modifikuje strukturu vanadijum(V)-oksida čineći je rastresitijom i pogodnijom za interkalaciju litijumovih jona.

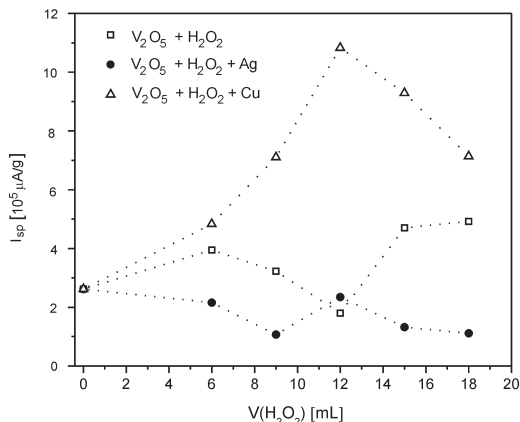
S obzirom na potencijalnu primenu ispitivanih materijala u litijum-jonskim akumulatorima, značajno je analizirati ponašanje materijala na nekoj zadatoj vrednosti napona, pogotovo ako je dostupna neka od praktično značajnih vrednosti napona (npr. 1.5 V ili 3 V). S obzirom da je elektrohemija ispitivanih materijala analizirana u vodenoj sredini, ovi naponi su nedostižni zbog razlaganja vode. S druge strane, serijskom vezom dve ćelije na radnom naponu od 0.75 V lako se postiže napon od 1.5 V što bi moglo imati značajnu praktičnu primenu. Kako se pokazuje (slika 4) struja merena pri naponu od 0.75 V daleko je najveća kod serije materijala dopovanih bakrom, a maksimum pokazuje za $V(H_2O_2) = 12$ mL.

Nedostatak jasnog trenda (rastućeg ili opadajućeg) u zavisnosti $I = f(U)$ za $U = 0.5$ V može da se pripíše činjenici da se prilikom modifikacije vanadijum-pentoksida sa H_2O_2 u širokom opsegu zapremina dobija smeša oksida različitog sastava, strukture i elektrohemijskih osobina (Stojković *et al.* 2009). Na ovaj način elektrohemijsko ponašanje sintetisanog materijala ne može da se opiše kao prosta funkcija jednog parametra već zahteva detaljno ispitivanje za svaki posebno analizirani slučaj.



Slika 3. Stacionarne I-E krive prve (a), druge (materijal dopovan jonima srebra) (b) i treće serije (materijal dopovan jonima bakra) (c)

Figure 3a. Stationary I-E graphs of the first (a), second (material doped with silver ions) (b), and third set (material doped with silver ions) (c)



Slika 4. Merene vrednosti struje pri naponu ćelije od 0,75V

Figure 4. Measured values of electric current with given voltage of 0.75V

Zaključak

Predstavljena eksperimentalna studija bavi se pitanjem modifikacije elektrohemijskih osobina vanadijum(V)-oksida različitim postupcima sol-gel sinteze i dopovanja jonima srebra i bakra. Najznačajniji rezultati su sumirani dole.

1) Sintetisani materijali pokazuju značajnu termičku stabilnost do 200°C. Sva eventualno zadržana voda predstavlja integralni deo strukture materijala i ne gubi se u toku pripreme materijala za elektrohemijska merenja i u toku merenja.

2) Stacionarna metoda elektrohemijskih merenja u dvoelektrodnom sistemu sa bakarnom elektrodom u zasićenom rastvoru CuSO₄ kao pomoćnom i referentnom elektrodom, pokazala se kao odgovarajuća za ispitivanje elektrohemijskog ponašanja sintetisanih materijala. Ipak, za pouzdane rezultate posebna pažnja se mora obratiti na dinamiku merenja i mehaničku stabilnost mernog sistema.

3) Modifikacija vanadijum-oksida vodonik-peroksidom i naknadno dopovanje jonima bakra pokazuje najpoželjnije efekte na proces interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora. Na osnovu dobijenih I-E krivih očigledno je da se u ovom slučaju dobijaju materijali koji pokazuju vrlo brzu interkalaciju jona litijuma iz vodenih rastvora, pri čemu

je povećanje brzine reakcije interkalacije višestruko u odnosu na druge materijale. Materijal dopovan bakrom, pri čijoj sintezi je utrošeno 12 mL vodonik-peroksida, pokazao je najbolje karakteristike od svih ispitanih materijala.

Ovo istraživanje bilo je preliminarnog karaktera i otvorilo je više važnih pitanja u vezi sa modifikacijom vanadijum-oksida za potencijalnu primenu u izvorima struje. Pokazano je da se metode koje su dostupne u našoj laboratoriji mogu uspešno primeniti za analizu elektrohemijskog ponašanja interkalatnih materijala. Treba naglasiti da primenjena metoda daje podatke o brzini procesa interkalacije, ali ne i o kapacitetu dobijenog materijala. To znači da se neki od ispitivanih materijala koji pokazuju sporu interkalaciju (posebno oni dopovani jonima srebra) ipak ne mogu otpisati kao potencijalni elektroodni materijali zato što postoji mogućnost da se modifikacijom povećao kapacitet materijala uprkos sporij reakciji interkalacije. Posebno je interesantno da li oksidaciono stanje jona dopanta ima veze sa mogućnošću brze interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora. Takođe je važno pitanje kako ovo svojstvo zavisi od količine jona dopanta, s obzirom da je ova veličina u ovom istraživanju držana konstantnom.

Korišćena literatura

- Coustier F., Jarero G., Passerini S., Smyrl W. H. 1999. *J. Power Sources*, **83**: 9-14.
- Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. 1994a. *Science*, **264**: 1115.
- Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. 1994b. *J. Electrochem Soc.*, **141**: 2310.
- Li W., Dahn J. R. 1995. *J. Electrochem Soc.*, **142**: 1742.
- Mentus S. 2001. *Elektrohemijska*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju
- Özer N., Sabuncu S., Cronin J. 1999. *Thin Solid Films*, **338**: 201.
- Stojković I., Pašti I., Mitrić M., Cvijetićanin N., Mentus S. 2008a. Intercalation behavior of electrode materials obtained from V₂O₅+ H₂O₂ solution. U *Proceedings of the Tenth Conference YUCOMAT 2008, Herceg Novi*, str. 73.
- Stojković I., Pašti I., Cvijetićanin N., Mitrić M., Mentus S. 2008b. Electrochemical behaviour of V₂O₅ treated with H₂O₂. U *Proceedings of the*

Ninth International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, str. 279.

Stojković I., Cvjetičanin N., Pašti I., Mitrić M., Mentus S. 2009. *Electrochem. Commun.*, **11**: 1512.

Wang H., Zeng Y., Huang, K., Liu, S., Chen L. 2007. *Electrochim. Acta*, **52**: 502.

Marko Kostić and Stefan Stojku

Modification and Analysis of the Electrochemical Properties of Vanadium(V) Oxide in Aqueous Solution of Li⁺ Ions

The presented experimental study deals with modification of electrochemical properties of V₂O₅ powder upon chemical reaction with H₂O₂ and additional doping with Ag⁺ and Cu²⁺ ions. It was demonstrated that synthesized materials display altered electrochemical properties in comparison to the starting material, i.e. commercial V₂O₅ powder. Thermal stability of synthesized powders during synthesis and measurement processes was shown. Applicability of stationary electrokinetic measurements was confirmed after careful recording of I-E curves of unmodified V₂O₅ powder. However, during the entire set of measurements that have been performed mechanical stability of the experimental setup was ensured. Using stationary electrokinetic measurements, it was demonstrated that V₂O₅ powder modified with different amounts of H₂O₂ and additionally doped with Cu²⁺ ions displays the most promising electrochemical behavior. The present study raised a number of important questions regarding the intercalation process and possible application of investigated materials in aqueous rechargeable lithium-ion batteries.



Karakterizacija biosurfaktanta izolovanog iz soja *Pseudomonas aeruginosa*

Bakterije vrste Pseudomonas aeruginosa proizvode seriju biosurfaktanata među kojima i ramnolipide. Da bi se bliže upoznala priroda i osobine ramnolipida proizvedenih od strane bakterija roda Pseudomonas, u ovom radu su ispitani različiti parametri kojima se karakterišu surfaktanti. Određena je emulzijska sposobnost, površinski napon i CMC vodenog rastvora ramnolipida. U cilju poređenja navedeni parametri su određeni i za komercijalno dostupne detergente SDS i DC. Dobijeni rezultati pokazuju da ramnolipidi snižavaju površinski napon vode 4.8 puta više od SDS-a i DC-a pri istim koncentracijama, dok im je emulzijska sposobnost manja 2.65 puta u odnosu na SDS i DC. Navedeni rezultati upućuju na to da bi ramnolipidi, posle optimizacije postupka proizvodnje, mogli da se koriste kao komercijalni biorazgradivi detergentski.

Uvod

Biosurfaktanti su prirodna površinski aktivna jedinjenja. U njihovoj strukturi se razlikuju dva dela, polarna (hidrofilna) „glava“ i nepolarni (hidrofobni) „rep“. Ovakva struktura omogućava biosurfaktantima da emulguju (sjedinjuju) supstance koje se inače ne bi mešale. U rastvaračima amfofilna priroda biosurfaktanata (imaju hidrofilni i hidrofobni kraj) dovodi do grupisanja molekula u micelle. U polarnim rastvaračima monomerne jedinice biosurfaktanta pri grupisanju u micelle orijentišu hidrofobne delove ka unutrašnjosti, a hidrofilne delove ka spoljašnjosti micelle, dok je orijentacija suprotna kod nepolarnih rastvarača. Micelle nastaju kada se dostigne dovoljna

koncentracija monomernih jedinica biosurfaktanta. Koncentracija surfaktanta potrebna za formiranje micela naziva se kritična micelarna koncentracija (CMC). Bakterije vrste *Pseudomonas aeruginosa* proizvode seriju biosurfaktanta među kojima su najzastupljeniji ramnolipidi. Ramnolipidi se sastoje od monosaharida ramnoze i β -hidroksi masne kiseline. Zbog biološke razgradljivosti i netoksičnosti ramnolipidi se primenjuju u mnogim granama savremene industrije (kozmetici, petrohemiji, prehrambenoj industriji).

Cilj ovog istraživanja je delimična karakterizacija biosurfaktanata koje proizvode *P. Aeruginosa*, emulzijska sposobnost, površinski napon vodenog rastvora i vredost CMC-a ramnolipida izolovanog iz soja *P. aeruginosa*. Detaljno upoznavanje prirode biosurfaktanata je značajno radi ispitivanja mogućnosti njihove komercijalne primene kao emulgatora.

Materijali i metode

Materijal.

- Fermentaciona tečnost *Pseudomonas aeruginosa*
- Hemikalije:
 - komercijalno dostupni detergentski: natrijum-dodecil sulfata (SDS) i natrijum-dezoksiholata (DC)
 - kerozin
 - hloroform
 - metanol

Nenad Milošević (1990), Beograd, Por. Spasića i Mašere 116, učenik 4. razreda XIII beogradske gimnazije

MENTOR: Nenad Milosavić, IHTM – Centar za hemiju, Beograd

Postupak. Dobijanje fermentacione tečnosti: kultura *Pseudomonas aeruginosa*, aktivirana je pre-sejavanjem na selektivni cetrimid agar, a nakon toga na hranljivi agar. Gajena je 24 sata na 30°C. Predfermentacija se izvodi u Erlenmajerovim bocama na osnovnoj, Lauria Bertani, LB podlozi, 20 časova na temperaturi od 30°C. Fermentacija se izvodi na optimalnoj podlozi (LB podloga sa dodatkom suncokretovog ulja i detergenta), na 30°C.

Sastav optimalne podloge:

- pepton 10 g/L
- ekstrakt kvasca 5 g/L
- NaCl 5 g/L
- 0.7% w/v suncokretovog ulja
- Tween 80 g/L

Fermentacija se izvodi pet dana nakon čega se prekida, fermentaciona tečnost je zatim centrifugirana (20 min na 4000 rcf), u cilju uklanjanja ćelija.

Izolovanje ramnolipida iz fermentacione tečnosti je izvedeno taloženjem na pH 2.0 dodavanjem HCl (0.1 mol/L) u 100 mL fermentacione smeše. Zatim je talog koji sadrži ramnolipide odvojen centrifugiranjem (Harrier 15/30) na 3000 rcf tokom 15 minuta i ekstrahovan sa 150 mL smeše hloroform-metanol (2/1, vol/vol). Iz dobijene suspenzije su centrifugiranjem na 3000 rcf tokom 15:00 minuta istaložene nečistoće. Supernatant je uparen na vakuum uparivaču (Heidolph, Laborota 4001), do suva i rastvoren u vodi (Cirigliano i Carman 1985). Napravljeni su rastvori ramnolipida koncentracija 1 i 0/1 g/L

Površinski napon rastvora ramnolipida je određen stalagometrijskom metodom merenja mase kapi (Holclajtner Antunović 2000). U cilju povećanja tačnosti rezultata i poređenja, na istovetan način određen je i površinski napon dva komercijalno dostupna detergenta, natrijum-dodecil sulfata (SDS) i natrijum-dezoksiholata (DC).

Emulzionna sposobnost je određena metodom kerozinske probe. U seriju epruveta iste geometrije sipano je po 1.5mL kerozina, dodato je 0.1 mL rastvora rastvora ramnolipida (0.1 g.L-1) zatim je dodato 1.5 mL vode. Smeša je vorteksovana dva minuta. Ramnolipidi su emulgovali deo kerozina i vode i nastao je međusloj. Nakon dva časa izmerena je visina emulgovanog sloja. Emulzionna sposobnost je izražena odnosom visine emulgovanog sloja i ukupne visine smeše u epruveti. Pored emulzione sposobnosti ramnolipida određene su i emulzione sposobnosti SDS-a i DC-a u cilju poređenja.

Radi određivanja CMC-a ramnolipida i SDS-a merena je električna provodljivost njihovih vodenih rastvora različitih koncentracija konduktometrom (MA5966 Iskra). Pripremljeno je 30 mL rastvora ramnolipida koncentracije 1 g/L koji je postepeno razblaživan destilovanom vodom. Elektroprovodnost je merena pri svakoj koncentraciji. Prilikom svakog razblaživanja iz rastvora je uzeto 5 mL, a dodato je 5 mL vode da bi se održala konstantna zapremina. Rastvor je mešan na magnetnoj mešalici. CMC je određena pomoću grafika zavisnosti provodljivosti datog rastvora od koncentracije površinski aktivne supstance kao tačka u kojoj se menja koeficijent pravca prave. Istim postupkom je određena CMC SDS-a (Domingues *et al.* 1997).

Rezultati

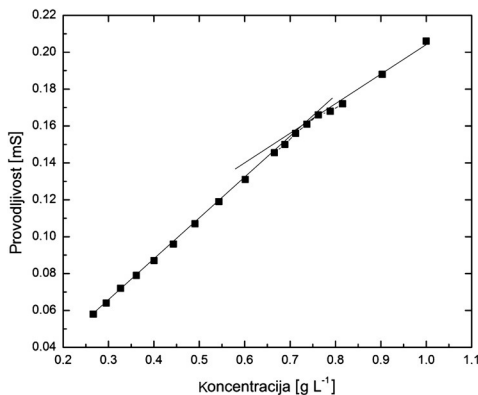
Ramnolipidi smanjuju površinski napon vode sa 72 na 26 mN/m (smanjenje od 46 mN/m) pri koncentraciji od 1 g/L i sa 72 na 42 mN/m (smanjenje od 30 mN/m) pri koncentraciji od 0.1 g/L. Rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Izmereni površinski napon tečnosti na 25°C

| Supstanca | Koncentracija (g/L) | Površinski napon (mN/m) |
|-------------|---------------------|-------------------------|
| Ramnolipidi | 1 | 25.70 |
| Ramnolipidi | 0.1 | 42.08 |
| SDS | 0.1 | 65.67 |
| DC | 0.1 | 65.93 |
| Voda | – | 71.97 |

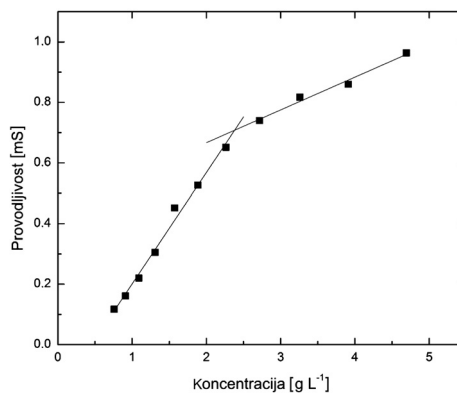
Ukoliko dobijene rezultate uporedimo sa rezultatima dobijenim za SDS i DC (tabela 1) ramnolipidi su pokazali izraženiju površinsku aktivnost. Rastvori ramnolipida su smanjivali površinski napon 4,8 puta više od rastvora SDS-a i DC-a istih koncentracija.

Rezultati merenja emulzione sposobnosti su pokazali da ramnolipidi poseduju manju emulzionu sposobnost od komercijalno dostupnih detergenata (SDS i DC) (tabela 2). Ramnolipidi su pokazali 2,65 puta manju emulzionu sposobnost od rastvora SDS-a i DC-a pri jednakim koncentracijama.



Slika 1. Zavisnost provodljivosti od koncentracije rastvora rhamnolipida

Figure 1. Conductivity against rhamnolipid concentration



Slika 2. Zavisnost provodljivosti od koncentracije rastvora SDS-a

Figure 2. Conductivity against SDS concentration

Tabela 2. Emulziona sposobnost rhamnolipida, SDS-a i DC-a

| Supstanca | Emulziona sposobnost (%) |
|--------------|--------------------------|
| SDS | 25.17 |
| DC | 21.77 |
| Rhamnolipidi | 8.84 |

Rezultati određivanja CMC (merjenjem električne provodljivosti rhamnolipida i SDS-a) prikazani su na slikama 1 i 2. Kritična micelarna koncentracija je određena sa grafika. Za rhamnolipide iznosi 0.72, a za SDS 2.38 g/L.

Zaključak

Rhamnolipidi snižavaju površinski napon vode 4.8 puta više od SDS-a i DC-a. Emulziona sposobnost rhamnolipida je 2.65 puta manja u odnosu na SDS i DC.

Navedeni rezultati upućuju na to da bi rhamnolipidi, posle optimizacije postupka proizvodnje, mogli da se koriste kao komercijalni detergentsi. Dalja istraživanja treba sprovesti da bi se utvrdilo kakva surfaktantska svojstva poseduje fermentaciona tečnost i da li je moguće njeno korišćenje bez izdvajanja rhamnolipida. U industrijskim procesima u kojima se koriste surfaktanti uslovi (temperatura, pH) variraju.

Zbog toga bi bilo značajno ispitati uticaj promene uslova na CMC rhamnolipida.

Zahvalnost. Dugujem zahvalnost dr. Nenadu Milosaviću, sposobnom i oštrom mentoru koji me je majstorski vodio; Prof. Vesni Kuntić na podršci i opremi; mlađim i stručnim saradnicima iz ISP na strpljenju i savetima. Takođe zahvaljujem Istraživačkoj stanici Petnica i rukovodiocima programa hemije, Ljubici Perić i Nini Jevtić, što su me uveli u svet nauke.

Literatura

- Holclajtner Antunović I. D. 2000. *Opšti kurs fizičke hemije*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Dominguez A., Fernandez A., Gonzalez N., Iglesias E., Montenegro L. 1997. Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques. *Journal of Chemical Education*, **74**: 1227.
- Cirigliano M. C., Carman G. M. 1984. Purification and Characterization of Liposan, a Bioemulsifier from *Candida lipolytica*. *Applied and Environmental Microbiology*, **50**: 846.
- Maier R. M., Soberon-Chavez G. 2000. Pseudomonas aeruginosa rhamnolipids: biosynthesis and potential applications. *Appl Microbiol. Biotechnol.*, **54**: 625

Nenad Milošević

Characterization of Biosurfactants Isolated from *Pseudomonas aeruginosa*

Bacterial species of *Pseudomonas aeruginosa* produce series of biosurfactants, among them rhamnolipids. Different parameters were examined to establish whether rhamnolipids are convenient for commercial application: emulsification activity, surface tension and CMC of a rhamnolipid aqua solution. For comparison, the same parameters were determined for commercial detergents SDS and DC. Results have shown that rhamnolipids decrease surface tension of water 4.8 times more than SDS and DC at the same concentration, while their emulsification activity is 2.65 times lower than SDS and DC. Gathered results show that rhamnolipids, after their production is improved, could be used as commercial detergents. 