

KARAKTERISTIKE PRVOG ZAVOJA OD UGLJENIČNE PLETENINE KOJE SU OD INTERESA U MEDICINI

Branka Kaluđerović, Biljana Babić, Ljiljana Milovanović, INN "Vinča",
Laboratorija za materijale, p. fah 522, 11001 Beograd., SCG

Sadržaj – Među najznačajnijim karakteristikama materijala koji se koristi za prvi zavoj spadaju njegova adsorpciona svojstva. Aktivna ugljenična pletenina koja se ispitivala spada u mikroporozne materijale. Različitim metodama određivane su specifična površina materijala, zapremina i veličina mikropora. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se aktivna ugljenična pletenina može primeniti kao prvi zavoj u medicini.

1. UVOD

Primena u medicini aktivne ugljenične tkanine se kreće od primene kao kompresa ili prvog zavoja, zatim preko terapeutskog agensa (za neke bolesti jetre, pankreatitis i sindrom povlačenja alkohola i mogućnost primene za uklanjanje holesterola i lipoproteina) do materijala za skladištenje krvi [1-6]. Aktivna ugljenična tkanina je kompatibilnija sa telesnim tečnostima (krv) od aktivnog zrnastog materijala. Kao zavoji se koriste za tretiranje inficiranih rana, zbog mogućnosti da adsorbuje bakterije, kao i svojstva detoksikacije. Zajedno sa kompresama deluje kao polupropustljiva membrana i kontroliše vlagu, što pospešuje zarastanje rana.

U INN "Vinča", u Laboratoriji za materijale, se već dugi niz godina vrše istraživanja vezana za dobijanje ugljeničnih tekstilnih materijala različitih karakteristika, za različite primene. Da bi materijal mogao da se primenjuje u bio medicini, potrebno je da se prvo ispita mogućnost primene u lečenju životinja. Ispitivanje podrazumeva određivanje sledećeg: lakoća primenljivosti materijala, učestalost promene materijala, mogućnost oblikovanja materijala i lepljivost za površinu, agresivnost materijala na tkivo, moć adsorpcije materijala i mnoga druga. U ovom radu su prikazane adsorpcione karakteristike materijala, koji se koristio za kliničko ispitivanje mogućnosti primene prvog zavoja od aktivne ugljenične pletenine, u lečenju životinja.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ugljenična pletenina na bazi celuloze se dobija tako što se celulozna pletenina pirolizuje do 1000°C, dok u materijalu ne ostane preko 99% ugljenika, ostalo je vodonik. To je tzv. proces karbonizacije. Da bi se poboljšala adsorpciona svojstva materijala, koja su neophodna u cilju njegove primene kao biomaterijala, potrebno je oksidisati pleteninu tokom procesa karbonizacije. Taj proces se naziva proces aktivacije, a materijal aktivna ugljenična pletenina (AUP).

Kao polazni materijal za dobijanje aktivne ugljenične pletenine, koristila se viskozna pletenina, na bazi celuloze, domaćeg proizvođača ("Viskoza" Loznica).

Proces aktivacije se vršio uvođenjem CO₂ u toku procesa karbonizacije u opsegu temperatura od 800 – 900 °C.

Na dobijenom uzorku zavoja vršena je adsorpcija azota na 77K. Adsorpcija je merena gravimetrijski, pri čemu je uzorak prethodno degaziran na 250 °C, u toku od 16 sati do pritiska < 10⁻⁴ mbar. Meri se količina adsorbovanog gasa u zavisnosti od relativnog pritiska.

Za proračun specifične površine S , koristile su se Brunauer, Emmet i Teller-ova, (BET) i komparativna α_s (po Singu) metoda, a za proračun zapremine mikropora V_m , koristila se još i Dubinin – Radushkevich-eva (DR) teorija [7]. Veličina mikropora W_m , je računata po empirijskoj jednačini, koju je predložio McEnaney [8].

Specifična površina materijala, se računa po jednačini (1):

$$S = n_m a_{N_2} N \quad (1)$$

gde je n_m kapacitet monosloja, odn. broj molova adsorbovanog gasa u monomolekulskom sloju, po jedinici mase adsorbensa; $a_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$, površina poprečnog preseka molekula azota; N je Avogadrov broj.

Zapremina mikropora V_m se računa po jednačini (2):

$$V_m = \frac{n_m M_{N_2}}{\rho_L} \quad (2)$$

gde je $M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$, molska masa azota i $\rho_L = 0,808 \text{ g/cm}^3$, gustina tečnog azota na $T=77K$.

Po BET metodi se iz dobijenih rezultata crta izoterma na čijoj se ordinati unose podaci za količinu adsorbata adsorbovanog po masi adsorbensa n/n_m , a na apscisi relativni pritisak p/p_0 . Izraz za adsorpciju na slobodnoj površini dat je jednačinom (3):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \left[1 - \frac{p}{p_0} + C \frac{p}{p_0} \right]} \quad (3)$$

gde je n broj molova adsorbovanog gasa po jedinici mase adsorbensa, pri datom p/p_0 , a C je konstanta.

Jednačina (3) se obično predstavlja u obliku (4):

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)p}{n_m C p_0} \quad (4)$$

Uzima se samo linearni deo krive zavisnosti $p/(n(p_0-p))$ od relativnog pritiska. Na osnovu odsečka i nagiba se izračunavaju C i n_m , po jednačinama (5) i (6), respektivno.

$$C = 1 + \frac{\text{nagib}}{\text{od sec ak}} \quad (5)$$

$$n_m = \frac{1}{C \text{od sec ak}} \quad (6)$$

Usled široke primene, u slučaju drugih adsorbensa, površina izračunata BET metodom se i dalje koristi, ali treba naglasiti njen neprecizan karakter kad su mikroporozni materijali u pitanju.

Pouzdanija primena BET metode u analizi mikroporoznih materijala stoga mora biti dopunjena i

rezultatima drugih metoda. Komparativne metode, kao što je i α_s , adsorpciju na mikroporoznom materijalu porede sa neporoznim referentnim adsorbensom, dobro definisane površine. Prati se i adsorpcija na spoljašnjoj ne mikroporoznoj površini A_{sp} , koja obuhvata mezo i makro pore. Korišćeni su standardni adsorpcijski podaci (st) za grafitizovani aktivni ugalj od maslinovih koštica, čija je specifična površina $S_{st} = 4,4 \text{ m}^2/\text{g}$ [9].

Po α_s metodi se iz dobijenih rezultata crta izoterma na čijoj se ordinati unose podaci za n , a na apscisi parametar α_s , koji se računa po jednačini (7):

$$\alpha_s = \frac{n}{n_{(p/p_0)=0,4}} \quad (7)$$

gde je $n_{(p/p_0)=0,4}$ broj molova adsorbovanog gasa po jedinici mase adsorbensa, pri $(p/p_0) = 0,4$.

Vrednost za specifičnu površinu računa se iz linearnog dela α_s krive. Odsečak linearnog dela α_s krive predstavlja vrednost n_m , koji omogućava proračun specifične površine po jednačini (1), a zapremina mikropora V_m se računa po jednačini (2). Nagib linearnog dela α_s krive se koristi za proračun spoljne površine A_{sp} po jednačini (8):

$$A_{sp} = \frac{\text{nagib}_{sp}}{\text{nagib}_{st}} S_{st} = \frac{\text{nagib}_{sp}}{1,2} 4,4 \quad (8)$$

Ukupna specifična površina S_{as} , po α_s metodi se dobija po jednačini (9):

$$S_{as} = S + A_{sp} \quad (9)$$

Ono što donekle predstavlja problem u primeni ove metode je izbor odgovarajućeg standarda, koji treba da je neporozan, a po strukturi sličan ispitivanom materijalu.

Na osnovu analize karakterističnih krivih velikog broja mikroporoznih ugljeničnih materijala, Dubinin i Radushkevich su predložili jednačinu, kojom se one mogu predstaviti u linearnom obliku. DR jednačina se piše u obliku (10):

$$\log V = \log V_{mic} - 2,3 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (10)$$

gde je V zapremina adsorbovana pri datom p/p_0 ; V_{mic} je zapremina mikropora; β je parametar vezan za adsorbat, a za azot je $\beta = 0,33$; E_0 je energija karakteristična za adsorbens.

Iz linearnog dela dijagrama zavisnosti $\log V$ od $\log^2(P_0/P)$, računaju se V_{mic} i E_0 , pojednačinama (11) i (12) respektivno:

$$V_{mics} = \text{anti log } V_{mic} \quad (11)$$

$$E_0 = \sqrt{\frac{-2,3R^2T^2}{\beta^2 \text{nagib}}} \quad (12)$$

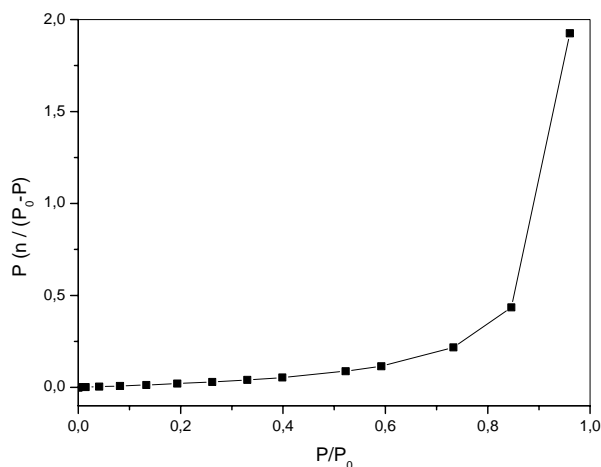
Zapremina mikropora V_{mic} , dobijena po jednačini (11) je realnija, u odnosu na zapreminu mikropora, koja se računa po jednačini (2), gde je n_m određeno po BET metodi, jer se odnosi na monosloj. Karakteristična energija adsorbensa E_0 , daje uvid u veličinu mikropora. McEnaney je našao empirijsku zavisnost širine mikropore W_m i E_0 i predložio sledeću jednačinu:

$$W_m = 4,691e - (0,0666E_0) \quad (13)$$

U jednačini (13) E_0 je dato u [kJ/mol], a W_m u [nm].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

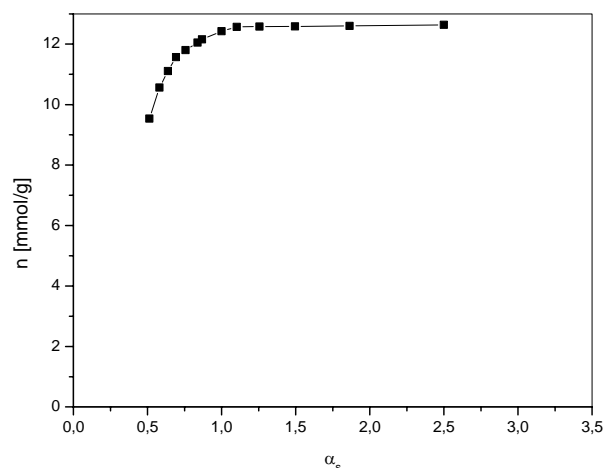
Izoterma azota prikazana u BET koordinatama, što odgovara jednačini (4), prikazana je na slici 1.



Slika 1. BET analiza izoterme adsorpcije azota na AUP

Vrednosti dobijene proračunom po BET metodi, za specifičnu površinu S , zapreminu mikropora V_m i kapacitet monosloja n_m , preko jednačina (1), (2) i (6), respektivno, prikazani su u Tabeli 1.

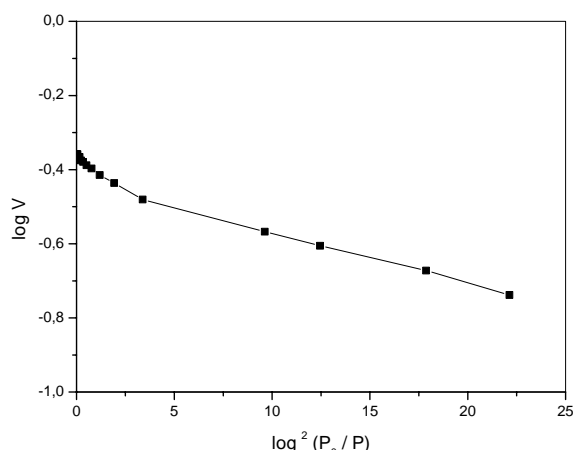
Analiza izoterme adsorpcije azota na AUP, α_s metodom prikazana je na sl.2.



Slika 2. α_s analiza izoterme adsorpcije azota na AUP

Vrednosti dobijene proračunom po α_s metodi, za specifičnu površinu S , zapreminu mikropora V_m , spoljnu površinu A_{sp} , ukupna specifična površina S_{as} , preko jednačina (1), (2), (8) i (9), respektivno, a kapacitet monosloja n_m , iz nagiba linearnog dela, prikazani su u Tabeli 1.

Izoterme adsorpcije azota na AUP, prikazane u DR koordinatama (jednačina (10)), gde se koristi zavisnost $\log V$ od $\log^2(P_0/P)$, je data na sl.3.



Slika 3. DR analiza izoterme adsorpcije azota na AUP

Vrednosti dobijene proračunom po DR metodi, za zapreminu mikropora V_{mic} , karakteristična energija adsorpcije E_0 i širine mikropore W_m , preko jednačina (11), (12) i (13), respektivno, prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Parametri mikroporozne strukture AUP, dobijene različitim metodama analize

Parametar	BET	α_s	DR
V_m [cm ³ /g]	0,355	0,362	0,367
n_m [mmol/g]	10,23	10,45	-
S [m ² /g]	998	1019	-
A_{sp} [m ² /g]	-	7,25	-
S_{os} [m ² /g]	-	1026	-
E_0 [kJ/mol]	-	-	25,3
W_m [nm]	-	-	0,87

Iz rezultata prikazanih u tabeli 1, vidi se da su male razlike u dobijenim vrednostima parametara mikroporozne strukture, različitim metodama. Vrednosti za zapreminu mikropora, dobijene α_s i DR metodom, su približno jednake. Vrednost dobijena BET metodom je niža, jer se radi o monosloju. To je razlog zašto je i kapaciteta monosloja dobijen α_s metodom veći od vrednosti dobijene BET metode. Spoljna površina materijala je ispod 10 % od specifične površine mikroporoznog materijala. Na to ukazuje i dobijene vrednosti zakarakterističnu energiju E_0 i veličinu mikropora W_m .

4. ZAKLJUČAK

Rezultati analize aktivne ugljenične pletenine, različitim metodama, jasno ukazuje da se radi o mikroporoznom materijalu razvijene površine. Zahvaljujući tekstilnom obliku,

lako se oblikuje i pogodan je za rukovanje. Aktivni ugljenični materijal je od ranije poznat u medicini po dobrim karakteristikama, pa se očekuje da će se ovaj materijal pokazati korisnim u kliničkom ispitivanju za primenu na životinjama.

LITERATURA

- [1] O.A. Portnoi, V.G. Nikolaev, L.I. Fridman, A.L. Belkin, M.S. Postrelko, E.A. Snezhkova, A.B. Ivanov, *Khim-Farm. Zh.* vol.17, pp.1362-1368, 1983
- [2] I.P. Andrianova, V.V. Zuevski, A.B. Rabovskii, N.P. Mikaelin, A.A. Morozova, I.N. Ermolenko, *Khim.-Farm. Zh.* vol.21, pp.174-176, (USSR), 1987.
- [3] N. Ermolenko, I.P. Lyubliner, N.V. Gulko, *Chemically Modified Carbon Fibers and Their Application*, VCH Publishers, Inc. New York, NY (USA) 1990
- [4] M.S. Postrelko, N.S. Storozhuk, I.K. Didenko, "New Means and Spheres for Clinical Use of Organism Sorption Detoxification", *3 rd Conf.Ukr. RSR* :Abstracts, pp.206-207, 1985
- [5] N. Ermolenko, A.A. Morozova, V.A. Ostapenko, D.K. Zubovskii., *Khirurgicheskaya Patologiya Gepatobiliarnoi Sistemi*, Minsk, (USSR) 1983
- [6] K.Ya. Gurevich, O.A. Portnoi, E.A. Belotserkovskaya, L.I. Fridman, N.S. Nemchenko, "Sorptions Methods of Detoxification and Immunocorrection in Surgery", *II All-Union Conf. Tashkent, Proceed.* p.244, 1984
- [7] S. J. Gregg and, K.S.W. Sing, *Adsorption Surface area and porosity*,: 2nd Edition, Academic Press, London (UK), 1982
- [8] B. McEnaney, Estimation of the dimensions of micropores in active carbons using the Dubinin-Radushkevich equation, *Carbon*, vol.25, pp 69-87, 1987
- [9] F. Rodriguez-Reinoso, J. Miguel Martin-Martinez, C. Prado-Burguete, and B. McEnaney, A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, *J.Phys.Chem.*, pp.515-516, 1987

Abstract - Very important characteristics of the material as a bandage are their adsorption properties. Activated carbon cloth which was examined is a microporous material. Different techniques were used to calculate: specific surface area, micropore volume and pore size diameter. Activated carbon cloth can be used for a bandage very successfully which obtained results confirmed.

CHARACTERISTICS OF CARBON CLOTH BANDAGE FOR INTEREST IN BIOMEDECINE

Branka Kaluderović, Biljana Babić, Ljiljana Milovanović