



Tekstilno-tehnološki fakultet

Katia Grgić

ADSORPCIJA CETILPIRIDINIJEVOGA KLORIDA NA CELULOZNE SUPSTRATE

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Tekstilno-tehnološki fakultet

Katia Grgić

ADSORPCIJA CETILPIRIDINIJEVOGA KLORIDA NA CELULOZNE SUPSTRATE

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Tanja Pušić

Zagreb, 2023.



FACULTY OF TEXTILE TECHNOLOGY

Katia Grgić

**ADSORPTION OF CETYLPYRIDINIUM
CHLORIDE ON CELLULOSIC
SUBSTRATES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Professor Tanja Pušić, Ph. D.

Zagreb, 2023

UDK:

<u>Znanstveno područje:</u>	2. Tehničke znanosti
<u>Znanstveno polje:</u>	2.13. Tekstilna tehnologija
<u>Znanstvena grana:</u>	2.13.02. Tekstilna kemija
<u>Institucija:</u>	Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
<u>Mentor:</u>	prof. dr. sc. Tanja Pušić Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
<u>Broj stranica:</u>	157
<u>Broj slika:</u>	75
<u>Broj tablica:</u>	35
<u>Broj jednadžbi:</u>	10
<u>Broj literaturnih referenci:</u>	142
<u>Broj priloga:</u>	5
<u>Jezik sažetka:</u>	hrvatski i engleski
<u>Jezik teksta:</u>	hrvatski
<u>Datum obrane:</u>	17. 7. 2023.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu doktorskog rada u sastavu:

- 1. Izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk**, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, predsjednik
- 2. Prof. dr. sc. Lidija Fras Zemljič**, Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo, član
- 3. Prof. dr. sc. Tanja Pušić**, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, član

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Knjižnici Tekstilno-tehnološkog fakulteta, Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb

Tema doktorskog rada „**Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida na celulozne supstrate**“ prihvaćena je na 9. redovitoj elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta održanoj 13. srpnja 2020. godine u akademskoj godini 2019./2020., te odobrena od Senata Sveučilišta u Zagrebu na 6. redovitoj elektroničkoj sjednici održanoj 16. veljače 2021. u 352. akademskoj godini (2020./2021.).



Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 Bolničke zaštitne tekstilije

SAŽETAK

Celuloza i njezini derivati, zbog velike površine i adsorpcijskih svojstava, pogodni su nosači različitih kozmetičkih i terapijskih pripravaka te lijekova za kontroliranu isporuku.

U ovom su radu istražena dva celulozna adsorbensa i adsorbati, cetilpiridinijev klorid kao antiseptik i amoksisilin kao lijek.

Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida na celulozne supstrate praćena je pri 25 °C i različitim vrijednostima pH, pH 9, pH 6 i pH 4, elektrokinetičkom metodom potencijala strujanja i mikrogravimetrijskom metodom kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije (QCM-D). Cetilpiridinijev klorid (CPC), kao adsorbat, primijenjen je u dvjema koncentracijama, 1 mmol/L i 2,4 mmol/L, za pamučnu tkaninu (PT) u realnom i celulozni film (MCF) u modelnom sustavu. Dodatno je CPC s amoksicilinom ugrađenim u njegove micelle analiziran kao funkcionalni adsorbat za oba celulozna supstrata.

Procesima adsorpcije u realnom i modelnom sustavu prethodila je analiza svih adsorbata i adsorbensa. CPC formulacijama (CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox), kao adsorbatima, određeni su molarna koncentracija (c), vrijednost pH, vodljivost (κ), zeta potencijal čestica u otopini (ζ), hidrodinamički promjer (dH), površinska napetost (σ) i adsorpcijski spektri. Celulozni adsorbensi karakterizirani su kroz stupanj polimerizacije (DP), aktivnu površinu (BET), morfologiju (SEM), kemijski sastav (FTIR), zeta potencijal (ζ) i bubrivost.

Odabrane metode primijenjene su s ciljem analize parametara koji utječu na adsorpciju CPC-a i CPC/Amoxa u realnom i modelnom sustavu kao i njihove desorpcije. Na temelju rezultata utvrđena je korelacija između metoda, potencijal strujanja i QCM-D-a, kao i korelacija realnog (PT) i modelnog (MCF) sustava.

Rezultati istraživanja potvrdili su postavljene hipoteze da je ugradnjom amoksicilina u CPC micelle moguće razviti novu funkcionalnu koloidnu formulaciju.

Procesi adsorpcije pokazali su da je amoksisilin ugrađen u CPC micelle prihvatljiv adsorbat za pamučnu tkaninu i celulozni film.

Elektrokinetička metoda potencijal strujanja prihvatljiva je za istraživanje adsorpcije CPC micela i njegove koloidne formulacije CPC/Amox u sustavu s celuloznim supstratima.

Mikrogravimetrijska metoda QCM-D također je prihvatljiva za istraživanje adsorpcije CPC micela i njegove koloidne formulacije CPC/Amoxa u sustavu s celuloznim filmom (MCF).

Rezultati desorpcije CPC/Amoxa s pamučne tkanine dobiveni metodama potencijala strujanja i QCM-D-a pokazali su najbolju stabilnost adsorbirane količine pri pH 9. Rezultati statističke analize potvrdili su da je moguće uspostaviti korelaciju između metoda potencijala strujanja i QCM-D-a za istraživanje adsorpcije iz CPC formulacija na celulozne supstrate.

Ključne riječi: cetilpiridinijev klorid, micelle, amoksicilin, celulozni supstrati, pamučna tkanina, modelni celulozni fim, metoda potencijal strujanja, QCM-D metoda

EXTENDED ABSTRACT

Cellulose and its derivatives are suitable as carriers for various cosmetic applications, therapeutic preparations and controlled drug delivery due to their large surface area and adsorption properties. They are characterized by their biocompatibility, hydrophilicity, biodegradability, non-toxicity and antimicrobial properties. In this research, cotton fabric and cellulose film were investigated as drug delivery systems.

The adsorption of cetylpyridinium chloride on cotton cellulose and cellulose film was studied by varying the pH, concentration and functionalization of the micelles.

Cetylpyridinium chloride (CPC) is the quaternary ammonium compound, which owns antibacterial properties due to its hydrophobic segment in the molecule. Interactions with gram-positive bacteria occur by interrupting the function of the membrane, leakage of cytoplasm and its destruction. Due to its antibacterial properties and its use in pharmacology and dentistry, the possibility of encapsulating amoxicillin in its micelles was investigated.

Amoxicillin (Amox) is a broad spectrum antibiotic that belongs to the penicillin group, and is used in human and veterinary medicine. Due to its structure, the presence of acidic (carboxyl, -COOH) and basic (amino, -NH₂) groups. Amox shows different ionic forms in aqueous solutions, depending on pH, which has been shown to be an advantage.

The adsorption of cetylpyridinium chloride on the cellulose substrates was monitored at 25 °C and different pH values, pH 9, pH 6 and pH 4, using the electrokinetic method of streaming potential and the gravimetric method of the quartz-crystal microbalance with dissipation (QCM-D). Cetylpyridinium chloride was applied as an adsorbate at two concentrations, 1 mmol/L and 2.4 mmol/L, for cotton fabric (PT) in the real, and cellulose thin films (MCF) in the model system. In addition, CPC with Amox embedded in its micelles was analyzed as a functional adsorbate for both cellulosic substrates.

The adsorption processes in the real and model systems were preceded by the analysis of adsorbates and adsorbent properties. Cetylpyridinium chloride as adsorbate (CPC₁, CPC_{2,4} and CPC/Amox) was characterized by the determination of molar concentration (*c*), pH, conductivity (κ), zeta potential of particles in solution (ζ), hydrodynamic diameter (*d_H*), surface tension (σ) and absorption spectra. Cellulose adsorbents were characterized by degree of polymerization (DP), active surface area (BET), morphology (SEM), chemical composition (FTIR), zeta potential (ζ) and swelling. The selected methods were applied with the aim of analyzing the parameters affecting the adsorption of CPC and CPC/Amox in real and model

systems as well as their desorption. Based on the results, the correlation between the methods, streaming potential and QCM-D, as well as the correlation of the real (PT) and model (MCF) systems, was determined. The research results confirmed the hypothesis that the incorporation of amoxicillin into CPC micelles allows the development of a new functional colloidal formulation. The adsorption processes showed that amoxicillin embedded in CPC micelles is an acceptable adsorbate for cotton fabric and cellulose film.

Surface modification of textile materials, in this case cellulose substrates, for biomedical application is primarily aimed at introducing specific surface functionalities that change the surface charge of the material. The surface modification of the material can be detected by measuring the surface charge, for which the streaming potential method is suitable. The problem is that the measurements must be performed in the presence of an electrolyte, which can affect the properties of the adsorbate. In this research, it was previously determined that the electrolyte KCl at a concentration of 1 mmol/L has no effect on the physical and chemical properties of the adsorbate. According to the obtained results electrokinetic method the streaming potential is acceptable for studying the adsorption of CPC micelles and its colloidal formulation CPC/Amox in a system with cellulose substrates.

The quartz crystal microbalance with dissipation was used to determine interfacial mass changes by dependence of QCM resonance frequency. The benefits of this method are shown by the fast adsorption data and a small amount of sample. In addition, it provides information about the change of mass on the tested sample, but also about changes on the surface, which differ by changes in dissipation. For this research, the results of QCM-D method proved to be convenient for the analysis of adsorption of CPC micelles and CPC/Amox on the model cellulose thin films (MCF), which provide information about surfaces during adsorption of colloidal formulations.

The results of CPC/Amox desorption from cotton fabric obtained by the streaming potential method and QCM-D showed the best stability at pH 9. The results of the statistical analysis confirmed that it is possible to establish a correlation between the streaming potential method and QCM-D for the study of adsorption of CPC from colloidal formulation on cellulosic substrates.

Keywords: cetylpyridinium chloride, micelles, amoxicillin, cellulose substrates, cotton fabric, cellulose thin films, streaming potential method, QCM - D method

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. Adsorpcija.....	4
2.1.1. Celulozni adsorbensi	6
2.1.2. Adsorbati.....	11
2.2. Funkcionalizacija celuloznih supstrata	22
2.2.1. Razvoj koloidne formulacije - lijek inkapsuliran u CPC micelle	23
2.3. Adsorpcije koloidnih formulacija na celulozne supstrate.....	26
2.3.1. Elektrokinetički potencijal	26
2.3.2. Mikrogravimetrijska metoda, QCM-D	32
3. PLAN I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA.....	35
3.1. Adsorbensi	35
3.2. Adsorbati	37
3.3. Metode.....	39
3.3.1. Viskozimetrijsko određivanje stupnja polimerizacije pamučne tkanine.....	43
3.3.2. Određivanje specifične površine adsorbensa plinskom adsorpcijom	44
3.3.3. Određivanje vrijednosti zadržavanja vode adsorbensa	44
3.3.4. Karakterizacija čistih adsorbensa i adsorbata infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom	45
3.3.5. Određivanje kemijskog sastava TMSC-a spektroskopijom fotoelektrona rendgenskim zrakama	45
3.3.6. Morfološke značajke adsorbensa i adsorbata.....	45
3.3.7. Određivanje vrijednosti pH i vodljivosti cetilpiridinijevih otopina i koloidnih formulacija	45
3.3.8. Potenciometrijsko određivanje koncentracije cetilpiridinijevoga klorida	45
3.3.9. Određivanje zeta potencijala micelarnih otopina cetilpiridinijevoga klorida	46
3.3.10. Određivanje hidrodinamičkog promjera čestica u micelarnim otopinama	46
3.3.11. Određivanje površinske napetosti metodom viseće kapi	46
3.3.12. UV-Vis spektrofotometrija.....	46
3.3.13. Određivanje zeta potencijala	47
3.3.14. Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida na MCF praćena kvarcnom mikrovagom s disipacijom.....	50
3.3.15. Korelacijska analiza	51
3.3.16. Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine	52

4. REZULTATI I RASPRAVA	54
4.1. Karakteristike adsorbensa.....	54
4.1.1. Karakteristike standardne pamučne tkanine - realni sustav	54
4.1.2. Karakteristike celuloznog filma – modelni sustav	60
4.2 Karakteristike adsorbata	66
4.2.1 Karakteristike cetilpiridinijevoga klorida	67
4.2.2 Karakteristike amoksicilina	69
4.2.3. Karakteristike CPC otopina i koloidnih formulacija.....	71
4.2.4. Karakteristike CPC micela u koloidnim formulacijama	79
4.3. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa u realnom sustavu	86
4.3.1. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa na standardnu pamučnu tkaninu – metoda potencijal strujanja	86
4.4. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa u modelnom sustavu	93
4.4.1 Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa na modelni celulozni film – metoda potencijal strujanja.....	93
4.4.2. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa na modelni celulozni film – mikrogravimetrijska metoda.....	99
4.5. Usporedba metoda potencijal strujanja i QCM-D-a u promatranim sustavima	112
4.5.1. Usporedba rezultata adsorbirane količine CPC-a na celulozne adsorbense	112
4.5.2. Korelacijska analiza.....	114
4.6. Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine nakon adsorpcije CPC _{2,4} i CPC/Amoxa....	117
5. ZAKLJUČCI	120
6. LITERATURNI IZVORI.....	124
7. PRILOZI.....	137
7.1. Popis slika.....	137
7.2. Popis tablica.....	143
7.3. Popis simbola i pokrata.....	146
7.4. Životopis	152
7.5. Popis radova	154

1. UVOD

Proces adsorpcije igra važnu ulogu u istraživanju razvoja nosača lijekova koji se temelji na inkapsuliranju aktivne supstance u čestice koloidnog sustava kako bi se omogućila biodistribucija lijeka uz kontroliranu isporuku [1-3].

Razvoj učinkovitih nosača za dostavu lijeka iziskuje jednostavnost pripreme i rukovanja, zahtijeva određene veličine čestica, koloidnu stabilnost, mogućnost površinske modifikacije, visok kapacitet vezanja lijeka te netoksičnost nosača i aditiva [4]. Poznato je kako su celuloza i njezini derivati, zbog svoje velike površine i adsorpcijskih svojstava, pogodni nosači različitih kozmetičkih i terapijskih pripravaka te lijekova kontrolirane isporuke, npr. tamoxifen, betametazon i oksitetraciklin [5-8].

Mogućnost inkapsuliranja ili ugradnje medicinskih pripravaka i supstanci u micelle kationskih tenzida otvara dodatnu mogućnost njihove primjene u dostavi lijeka. Novija istraživanja micela kvaternih amonijevih spojeva, kao nosača lijeka u umjetnom krvnom sustavu, ukazala su na dobru bioraspodjeljivost lijeka i njegovo kontinuirano otpuštanje [9].

Cetilpiridinijev klorid (CPC) je kvaterni amonijev spoj (eng. *quaternary ammonium compound*, QAC) koji posjeduje antibakterijska svojstva zbog hidrofobnog dijela molekule, čime je omogućena učinkovitost u njegovoj uporabi kao antiseptika i sustava za dostavu lijekova u stomatologiji, oftalmologiji i farmakologiji [10-18].

Istraživanja CPC-a u području tekstilne tehnologije primarno su vezana za adsorpciju u svrhu modifikacije sintetskih tekstilnih materijala [19-23] i pamučnih vlakna [24, 25]. Drugo područje njegova djelovanja, uz druge kationske spojeve u obradi pamučnih vlakana, veže se za antimikrobni učinak na gram-pozitivne i gram-negativne bakterije [26-28]. U ovom je radu CPC istražen u različitim koncentracijama, pri čemu je dodatno u njegove micelle ugrađen amoksicilin (Amox), poznati antibiotik širokog spektra, koji se zbog učinkovitosti, pristupačnosti i sigurnosti koristi u medicini i veterini. Ovako dizajnirani sustav istražen je kroz praćenje adsorpcije i desorpcije elektrokinetičkom metodom potencijala strujanja i mikrogravimetrijskom metodom kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije (eng. *Quartz Crystal Microbalance with Dissipation*, QCM-D).

Značajan doprinos u razvoju metodologije za praćenje adsorpcije i desorpcije tenzida u elektrokinetičkim analizatorima dala je tvrtka A. Paar GmbH, Graz, Austrija.

Primjenom QCM–D-a istraživana je adsorpcija i svojstva adsorbiranog sloja na molekularnoj razini antimikrobnih premaza u koje je ugrađen amoksisicilin/klavulanska kiselina na modelne filmove polidimetilsiloksana [29], zatim poliamid-amin epiklorhidrin i celulozni nanofibril [30] kao i trimetil kitozan i celulozni modelni film [31]. Ova metoda primjenjiva je za razumijevanje interakcija nanočestica i različitih funkcionaliziranih površina u tekućinama, kvantitativno određivanje kinetike adsorpcije koloidnih sustava na polimerne površine, pružajući pritom uvid u konformacije adsorbiranih molekula [32, 33]. Određivanjem adsorbirane mase površinsko aktivnih tvari - tenzida javlja se problem zbog mogućeg utjecaja vode oko polarnih skupina [34].

U ovom su radu kao adsorbensi primijenjeni celulozni supstrati, pamučna tkanina (PT) i modelni celulozni film (MCF), koji ima višestruku primjenu u medicini i farmakologiji. Pretraživanjem literature potvrđeno je da CPC micela i koloidna formulacija CPC/Amoxa, kao adsorbati i odabrani celulozni supstrati, nisu istraženi mjerenjem potencijala strujanja.

Glavni je cilj ovog istraživanja postaviti korelaciju između metoda potencijal strujanja i QCM-D-a u karakterizaciji adsorpcije i desorpcije u složenom sustavu koji obuhvaća dva celulozna supstrata i tri adsorbata. Na temelju toga će se odrediti prednosti i nedostaci obje metode u sustavima CPC/PT, CPC/MCF, CPC/Amox/PT i CPC/Amox/MCF gdje je PT realni, a MCF modelni supstrat.

Postavljene hipoteze su:

HIPOTEZA 1: Moguće je ugraditi lijek amoksisicilin u CPC micela u otopini elektrolita i razviti novu funkcionalnu koloidnu formulaciju.

HIPOTEZA 2: Ugrađeni amoksisicilin u CPC micela prihvatljiv je adsorbat za celulozne supstrate.

HIPOTEZA 3: Elektrokinetička metoda potencijal strujanja prihvatljiva je za istraživanje adsorpcije/desorpcije CPC micela i koloidne formulacije CPC/Amoxa u sustavu s celuloznim supstratima.

HIPOTEZA 4: Mikrogravimetrijska metoda QCM-D prihvatljiva je za istraživanje adsorpcije/desorpcije CPC micela i koloidne formulacije CPC/Amoxa u sustavu s modelnim celuloznim filmom (MCF) s ciljem optimiranja uvjeta adsorpcije u realnom sustavu (CPC/PT, CPC/Amox/PT).

HIPOTEZA 5: Moguće je uspostaviti korelaciju između metoda potencijala strujanja i QCM-D-a za istraživanje adsorpcije CPC micela i koloidnog sustava CPC/Amoxa na celulozne supstrate.

Doprinos ovog rada može se sagledati kroz definiranu korelaciju adsorpcijskih površinskih metoda za modelne celulozne filmove (potencijal strujanja i QCM-D). Usporedba dobivenih rezultata pokazat će usporedivost i primjenjivost metode QCM-D za praćenje optimalnih adsorpcijskih uvjeta i njihov prijenos u realne sustave, gdje se mjerenjem potencijala strujanja procjenjuje proces adsorpcije/desorpcije CPC-a na pamučnu tkaninu. Prvi su put istražene CPC micidele kao dostavni sustav lijeka amoksicilina na celulozni supstrat, a što se može upotrijebiti za ciljanu funkcionalizaciju.

Istraživanje je provedeno kroz sedam faza. U prvoj i drugoj fazi karakterizirani su adsorbensi i adsorbati, kojim su analizirana fizikalna i kemijska svojstva. Proces adsorpcije CPC-a, CPC micela i koloidne formulacije CPC/Amoxa u otopini elektrolita provedena je u fazi tri i četiri metodom potencijal strujanja i QCM-D-a. U petoj fazi analizirani su rezultati po polinomnom modelu drugog stupnja, a na osnovi dobivenih koeficijenata provedena je korelacijska analiza preko Pearsonovih koeficijenata koji prikazuju linearnu vezu među parametrima i prikazani su u obliku korelacijske matrice. U šestoj fazi utvrđene su prednosti i nedostaci korištenih metoda i istraženih sustava. Slijedom toga, sedma faza obuhvatila je skup podataka koji su sadržani u portfoliju dizajniranog dostavnog sustava.

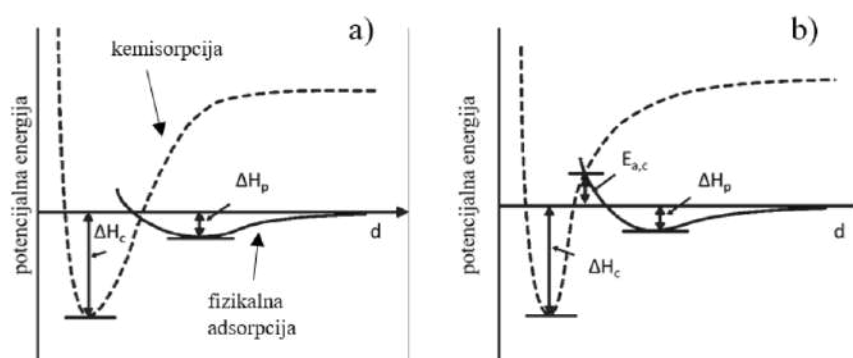
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces koji podrazumijeva promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava, a zasniva se na kontaktu tekuće ili plinovite faze s čvrstom površinom ili tekućinom. Čvrsta faza naziva se adsorbens, a tekuća ili plinovita faza adsorbat. U procesu adsorpcije dolazi do migracije komponenti adsorbata na površinu, ali ne difundiraju u strukturu adsorbensa [1, 35].

Prema vrsti prijanjanja adsorbata na površinu adsorbensa, adsorpcija se dijeli na fizikalnu i kemijsku, kojoj je uvriježen naziv kemisorpcija. Kod fizikalne adsorpcije koja se odvija pri nižim temperaturama, čestice se na površinu adsorbensa vežu elektrostatskim interakcijama, vodikovim vezama i van der Waalsovima silama. Čestice adsorbata koje se van der Waalsovima silama vežu na površinu adsorbensa, imaju nisku površinsku energiju, koja ne utječe na energijska stanja čestica, već na male promjene entalpije [1, 36, 37].

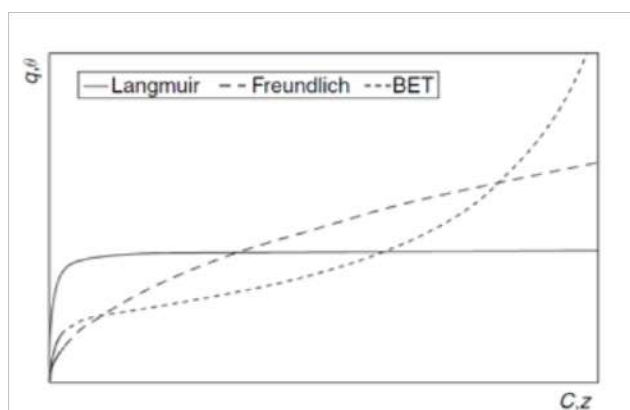
Kemisorpcija je proces u kojem se čestice adsorbata vežu kemijskim vezama (ionskim, kovalentnim) na površinu adsorbensa uz promjenu entalpije do 400 kJ/mol. Ona ovisi o energiji adsorbata koja mora biti veća u odnosu na graničnu energiju između adsorbensa i adsorbata, slika 1.



Slika 1. Dijagrami potencijalne energije adsorpcije ovisno o udaljenosti (d) čestice adsorbata od površine: a) kemisorpcija (ΔH_c), fizikalna adsorpcija (ΔH_p) i b) aktivirana kemisorpcija [1]

Na slici 1a vidljiva je promjena entalpije (ΔH_p) kod fizikalne adsorpcije, koja je manja u odnosu na promjenu entalpije (ΔH_c) kod kemisorpcije. Slika 1b prikazuje kemisorpciju kao aktivirani proces nakon fizikalne, gdje je $E_{a,c}$ energija aktivacije [1, 36, 37].

Adsorpcija ovisi o kemijskim i fizikalnim svojstvima adsorbata i adsorbensa, temperaturi i tlaku. Adsorpcijske izoterme prikazuju ovisnost količine adsorbirane tvari na adsorbens u ovisnosti o tlaku ili koncentraciji adsorbata pri određenoj temperaturi. Ovi su procesi složeni i za njihovo razumijevanje najčešće se koristi klasični pristup obradi eksperimentalnih podataka semiempirijskim adsorpcijskim izotermama, a neke od njih su Freundlichova, Langmuirova, Brunauer Emmett i Teller (BET), Dubinin – Radushkevich, Sips, Temkin i dr. Na slici 2 prikazane su Freundlichova, Langmuirova i BET izoterma, gdje je količina adsorbiranog adsorbata (q) na jedinicu mase adsorbensa izražena u ovisnosti o njegovoj koncentraciji (c) ili o površini adsorbensa na koju je adsorbiran adsorbat (θ) u odnosu na omjer tlaka adsorbata i njegova zasićenja (z) pri istoj temperaturi [1, 36, 37].



Slika 2. Adsorpcijske izoterme po Langmuirovu, Freundlichu i BET - u [1]

Adsorpcija je često reverzibilna, pri čemu se suprotan proces naziva desorpcijom.

Proces adsorpcije u oplemenjivanju tekstila je važan i ovisi o dinamičkom procesu kvašenja tekstilne površine i penetraciji adsorbata u vlaknatu strukturu pređe ili plošnog tekstila. Pojave na graničnim površinama rezultat su slobodne površinske energije tekstila i napetosti površine adsorbata [38].

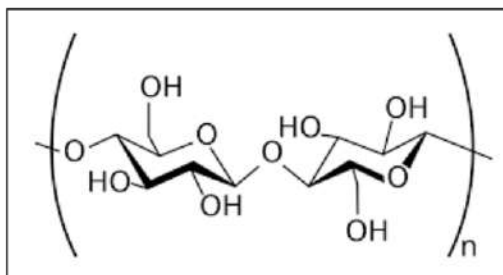
Osim klasičnih pristupa razumijevanja adsorpcije, razvijeni su i drugi modeli koji prate elektronske interakcije između adsorbata i adsorbensa. U ovom je radu istražena adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida na celulozne supstrate koristeći se metodom potencijala strujanja i mikrogravimetrijskom metodom kvarcne mikrovage s praćenjem dispacije. (QCM-D).

Celulozni adsorbensi su standardna pamučna tkanina (PT) i modelni celulozni film (MCF). Adsorbati su cetilpiridinijev klorid (CPC) i njegova koloidna formulacija u koju je ugrađen amoksisilin (Amox).

2.1.1. Celulozni adsorbensi

Celuloza se kao materijal nepoznatog kemijskog sastava, strukture i morfologije stoljećima koristila u brojnim praktičnim primjenama [39]. Ona je najzastupljeniji prirodni polimer, čije su dostupnost i biorazgradivost otvorile mogućnosti njezine primjene u različitim područjima istraživanja.

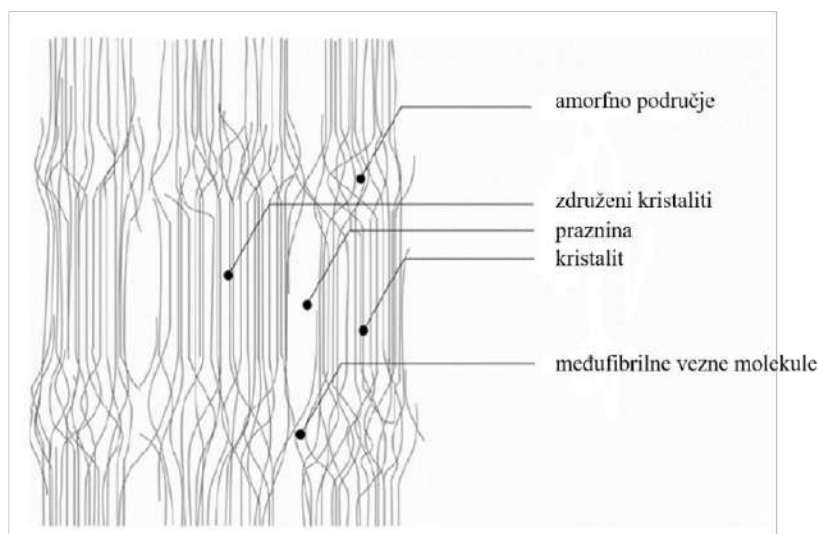
Celuloza je polisaharid, građen od monomernih, glukozidnih jedinica međusobno povezanih β -1,4-glikozidnom vezom, opće formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Glavni je sastojak staničnih stijenki biljaka, netopiva u vodi i organskim otapalima. Osnovna strukturna jedinica celuloze je celobioza, slika 3, gdje su dva glukozidna ostatka, pri čemu je drugi zakrenut za 180° u odnosu na prvi [40-43].



Slika 3. Celobioza [41]

Najzastupljenija je u biljkama, ali se može dobiti i iz mikroorganizama, gljiva i bakterija. Udio celuloze u pulpi drveta iznosi od 40 % do 50 %. Njezin je udio u prirodnim vlaknima veći, od 60 % do 89 %, pri čemu u pamuku od 82 % do 89 %, a u ostalim biljkama oko 30 % [42]. Molekule celobioze povezane su glukozidnom vezom tvoreći mikrofibrile promjera od 2 μ m do 20 μ m, dužine od 100 nm do 40 000 nm, koji dalje tvore makrofibrile koji su smješteni u različite slojeve staničnih stijenki. Mikrofibrili duž lanca povezuju se vodikovim vezama preko hidroksilnih skupina na ugljikovim atomima, primarnom (C6) i sekundarnom (C3 i C2) interfibrilarnom vezom [42]. Konformacije i pakiranja makromolekulskih lanaca unutar jedinične stanice utječu na udio kristalnog i amornog područja celuloznog vlakna, slika 4. U amornim područjima odvijaju se fizikalno-kemijski procesi, npr. procesi oplemenjivanja.

Djelovanjem sila dolazi do mehaničke deformacije, a djelovanjem kemijskih spojeva dolazi do modifikacije celuloznih vlakana [41-43].



Slika 4. Struktura mikrofibrila kod celuloznih vlakana [44]

Celuloza iz mikroorganizama ima istu molekulska formulu kao biljna celuloza, ali značajno različita makromolekulska svojstva. Stupanj polimerizacije (eng. *degree of polymerization*, *DP*) za biljnu celulozu iznosi od 7000 do 14000, a za bakterijsku od 2000 do 6000. Bakterijska celuloza ima visoki stupanj čistoće, ne sadrži hemiceluloze ili lignin, ima veći kapacitet zadržavanja vode, ultrafinu mrežnu arhitekturu i karakteristične vrpčaste mikrofibrile [45, 46].

Celulozu su prvi put iz drveta izolirali 1885. Charles F. Cross i Edward Bevan u Jodrell laboratoriju Kraljevskog botaničkog vrta, Kew, London. Nakon tog uspjeha uslijedila su brojna istraživanja na postupcima modifikacije biljne celuloze u oblik pogodan za daljnju primjenu [47].

Celuloza postoji u nekoliko različitih polimorfnih kristalnih struktura, gdje se razlikuje nativna celuloza, celuloza I i celuloze II, III, IV [41]. Prema veličini fibrila u polimernoj molekuli celuloza se dijeli na:

- nativnu celulozu (među ostalim nečistoćama sadrži voskove i pektine)
- nanostrukturni materijal (lignin i hemiceluloza)
- nanocelulozu [39, 42].

Podskupine celuloznih derivata prema postupcima sinteze i značajkama prikazuje tablica 1.

Tablica 1. Podjela celuloze prema postupcima sinteze

<i>Nanoceluloza</i>	<i>Nanostrukturni materijal</i>
CNC - celulozni nanokristal celuloza dobivena hidrolizom sa sumpornom kiselinom	MCC - mikrokristalna celuloza kisela hidroliza
CNF - celulozni nanofibril celuloza je podvrgnuta oksidaciji, a nakon toga mehaničkim procesima kao što su vakuum, ekstruzija i ultrazvučna obrada	MFC - celulozni mikro fibril Sinteza i izolacija mikro fibrila koja zahtijeva prethodnu enzimatsku obradu.
BNC - bakterijska nanoceluloza sintetizirana iz bakterija	

Celuloza i njeni modificirani oblici imaju široku primjenu u tekstilnoj, prehrambenoj, farmaceutskoj industriji kao i medicini. Zbog biokompatibilnosti, hidrofilnosti, biorazgradivosti, netoksičnosti i antimikrobnih svojstava ima široku primjenu u medicini, od tekstilija do membrana i filmova za implantate, tkivno inženjerstvo i kao nosač za dostavu lijekova [47-49].

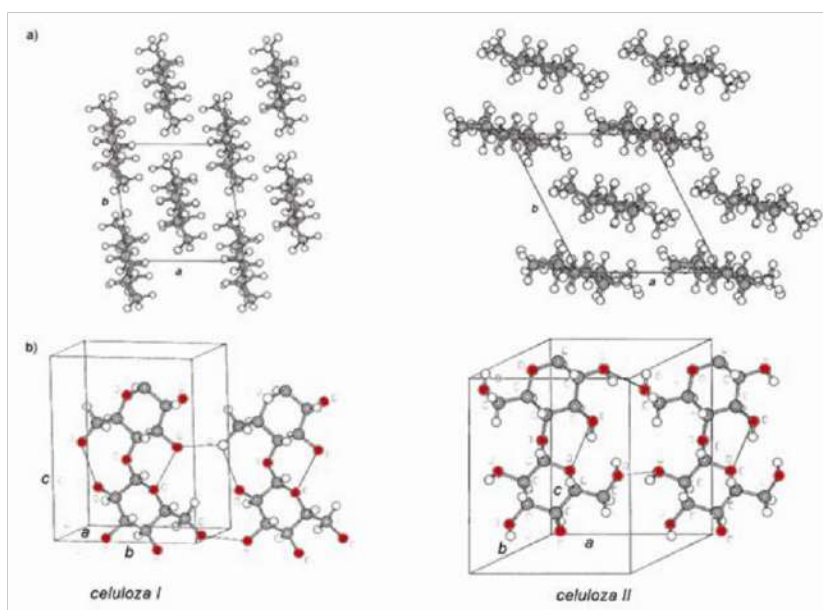
2.1.1.1. Pamučna celuloza

Pamuk je prirodno celulozno vlakno (sjemensko vlakno) koje se dobiva iz istoimene biljke iz roda *Gossypium*, porodica *Malvaceae*.

Pamučna vlakna formiraju se na biljci kao duge tanke dlačice pričvršćene unutar sjemenke. Tijekom rasta biljke, pamučno vlakno sazrijeva, sjemenka se otvara, a unutar nje nalazi se mekani pahuljasti snop finih vlakana. Zrelo pamučno vlakno sastoji se od nekoliko tisuća fibrilnih snopova celuloznih lanaca raspoređenih u spiralnu konfiguraciju. Izgrađeno je od celuloze I, a u manjim količinama sadrži druge popratne tvari kao pektine, voskove, organske kiseline, proteine i minerale, te pigmente koji se nalaze u vanjskom dijelu vlakna. Osim navedenih popratnih tvari, vlakno pamuka sadrži i apsorbiranu vlagu koja čini najveći maseni udio, što ukazuje na vrlo značajno svojstvo pamučnog vlakna, hidrofilnost [41, 50]. Molekule vode vežu se na slobodne hidroksilne skupine (C2, C3, C6) pomoću vodikovih veza [39].

Prodorom vode u amorfna područja dolazi do bubrenja vlakna što uzrokuje povećanje promjera orijentiranih i duljine neorijentiranih vlakana [44]. Hidrofilnost pamučnih materijala može se unaprijediti procesima iskuhavanja, bijeljenja ili mercerizacije.

Proces mercerizacije odvija se u koncentriranoj lužini, a dolazi do nepovratne promjene kristalne rešetke celuloze I u celulozu II i povećanja amornog područja, slika 5 [42, 51]. Kod koncentracije od 13% NaOH dolazi do promjene u Na-celulozu I, kod 20% Na-celulozu II, iznad 22% prevladava celuloza II.



Slika 5. Promjena kristalne rešetke iz celuloze I u celulozu II u procesu mercerizacije [52]

Povećanje amornog područja utječe izravno na proces adsorpcije što pamučna vlakna čini pogodnijim za modificiranje u svim procesima oplemenjivanja, koji uključuju i bojadisanje.

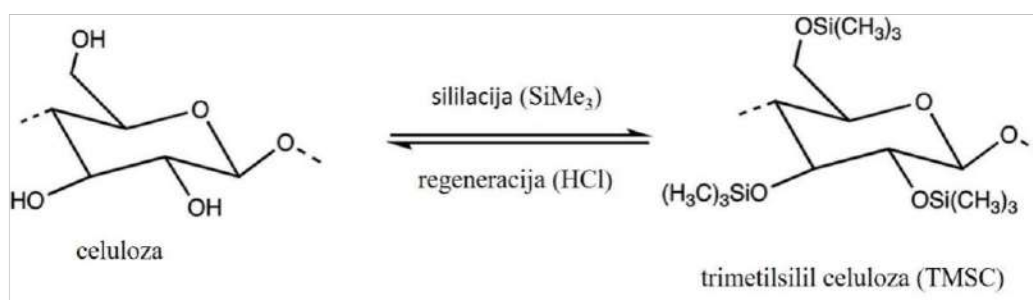
U medicini i kozmetičkoj industriji pamučni materijali pogodni su kao nosači različitih kozmetičkih i terapijskih pripravaka te lijekova kontrolirane isporuke, npr. tamoxifen [6], betametazon [7] i oksitetraciklin [8]. Poznato je da se nativna celuloza i njezini derivati koriste kao pomoćne tvari za modificiranje brzine otpuštanja aktivnih farmaceutskih sastojaka u svrhu postizanja terapijske koncentracije [49]. Razvoj učinkovitih nosača za dostavu lijeka iziskuje jednostavnost pripreme i rukovanja, zahtijeva određenu veličinu čestica, mogućnost površinske modifikacije, visok kapacitet vezanja lijeka, koloidnu stabilnost te netoksičnost nosača i aditiva [4]. Razlog upotrebe i istraživanja celuloze, kao sustava za dostavu lijeka, njezina je velika aktivna površina, koja je elektronegativna zbog hidroksilnih i karboksilnih

skupina, a pogodna je za hidrofilne lijekove. Kako bi se celuloza mogla upotrijebiti i za hidrofobne lijekove, moguće je modificirati njezinu površinu kationskim tenzidom [39].

2.1.1.2. Mikrokrystalna celuloza

Mikrokrystalna celuloza, MCC pripada nanostrukturnim materijalima visokog stupnja kristalnosti koji se sastoje od nakupnina, kristalita. Netopiva u vodi i razrijeđenim kiselinama, a obradom u 20 % otopini natrijeva hidroksida bubri. Primjenjuje se u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, industriji papira, u strukturnim kompozitima i kao dostavni sustav lijekova u tabletama [53].

Jedan od derivata mikrokrystalne celuloze je trimetilsilil celuloza, TMSC, koja se dobiva silil tehnologijom, a razvila ju je tvrtka Lenzing AG iz najstarijeg procesa otapanja celulozne pulpe, viskozno postupka dobivanja topive celuloze, ksantogenata. U tom se postupku celuloza podvrgava O-sililaciji, što rezultira nastajanjem celuloznih silil etera, npr. TMSC, koju je klorovodičnom kiselinom moguće regenerirati u celulozu, slika 6 [54, 55].



Slika 6. Proces sililacije celuloze i njezine regeneracije iz TMSC-a [56]

Početakom 90-ih god. 20. st., TMSC je aktualizirala grupa znanstvenika s prof. Klemmom [56], čime je otvorila novo poglavlje u pripremi celuloznih materijala uvođenjem TMSC-a kao prekursora za pripremu ultratankih celuloznih filmova, Langmuir - Blodgett (LB) tehnikom uz izlaganje kiselim parama klorovodične kiseline. Iako je celuloza netopiva u vodi, pokazuje izvrsna svojstva hidrofilnosti, postojanosti na oksidaciju, toplinske i kemijske razgradnje. TMSC je celulozni spoj s kratkom, hidrofobnom stranom lanaca, bez tipične amfifilne strukture, pogodan za stvaranje celuloznih filmova na različitim podlogama. Kontturi i suradnici [56], prilagodili su pripremu tankih filmova uvođenjem postupaka centrifugiranja, čime je omogućena brza i ponovljiva proizvodnja filmova s prilagođenim svojstvima, kao što je amorfnost. Ovo svojstvo omogućuje primjenu celuloznog filma u

modelnim sustavima za istraživanje sposobnosti interakcije različitih vrsta biopolimera, te procese adsorpcije na materijalima kao što su papiri i vlakna. Tako dizajnirani funkcionalni materijali koriste se za različite namjene, npr. dostavni sustav za lijekove ili dielektrični materijali u organskim tankoslojnim tranzistorima [54-57].

2.1.2. Adsorbati

Cetilpiridinijev klorid u koncentraciji 1 mmol/L (CPC₁) i njegove koloidne formulacije, 2,4 mmol/L (CPC_{2,4}) i 2,4 mmol/L CPC s amoksicilinom (CPC/Amox) adsorbati su u ovom istraživanju.

Koloidni sustavi ili koloidne formulacije heterogene su smjese u kojima je jedna tvar ravnomjerno izmiješana s drugom tvari. Naziv koloidi potječe od grčke riječi *κόλλα* (*kólla*) što znači ljepilo, a predložio ga je škotski kemičar Thomas Graham, kojega nazivaju ocem kemije koloida [58].

Koloidni sustavi razlikuju se od otopina i grubo disperznih sustava prema izgledu (bistre ili zamućene), veličini čestica (1 nm – 1 μm), raspršenju svjetlosti (raspršuju svjetlost, ali je ne reflektiraju kao grubo disperzni sustavi) i sklonosti sedimentiranju (koje izostaje ili je jako sporo).

Koloidni sustav građen je od više povezanih atoma, molekula ili iona, pri čemu se razlikuje:

- disperzno sredstvo (tvar u kojoj je raspršena druga tvar)
- dispergirana faza (raspršena tvar).

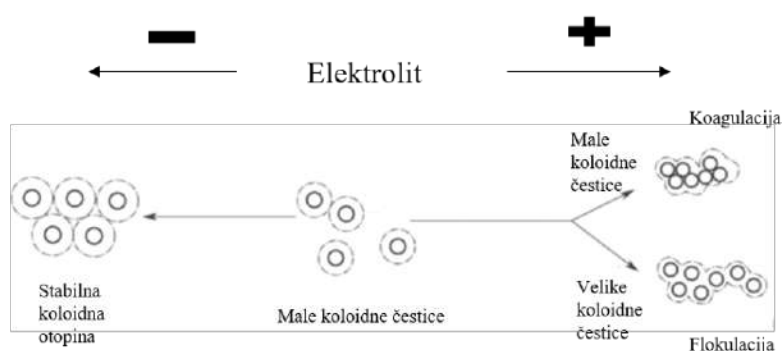
U tablici 2 prikazane su vrste koloidnih sustava ovisno o vrsti disperznog sredstva i dispergirane faze [58-61].

Tablica 2. Vrste koloidnih sustava [58]

<i>Disperzno sredstvo</i>	<i>Dispergirana faza</i>		
	<i>Plin</i>	<i>Tekućina</i>	<i>Čvrsta tvar</i>
<i>Plin</i>	-	Tekući aerosol	Čvrsti aerosol
<i>Tekućina</i>	Tekuće pjene	Emulzije	Suspenzije
<i>Čvrsta tvar</i>	Čvrsta pjena	Čvrsta emulzija, gel	Čvrsta suspenzija

Koloidne se čestice kaotično gibaju u disperznom sredstvu (Brownovo gibanje), a dinamika ovisi o temperaturi sustava. Povišena temperatura koloidne formulacije uzrokuje brže gibanje koloidnih čestica, što izaziva međusobno sudaranje i sudaranje s česticama disperznoga sredstva. Ovako gibanje čestica uzrokuje pojavu difuzije, spontanoga miješanja čestica različitih tvari do izjednačenja njihove koncentracije. Koloidne čestice zbog većeg broja međusobnih sudara, imaju veću energiju i mogu se asociirati u veće čestice, a samim time i teže čestice koje se zatim mogu spontano istaložiti, sedimentirati pod utjecajem gravitacijske sile. Ako se promatra koloidna čestica zasebno, na nju djeluje gravitacijska sila kojoj je suprotstavljena sila trenja. Kad se gravitacijska sila i sila trenja izjednače, doći će do sedimentacije koloidnih čestica.

Do sedimentacije može doći i dodatkom otopine elektrolita koja sadrži ione, a oni neutraliziraju površinski naboj koloidne čestice, slika 7 [36, 37, 61].



Slika 7. Utjecaj elektrolita na veličinu koloidnih čestica i stabilnost koloidnog sustava [62].

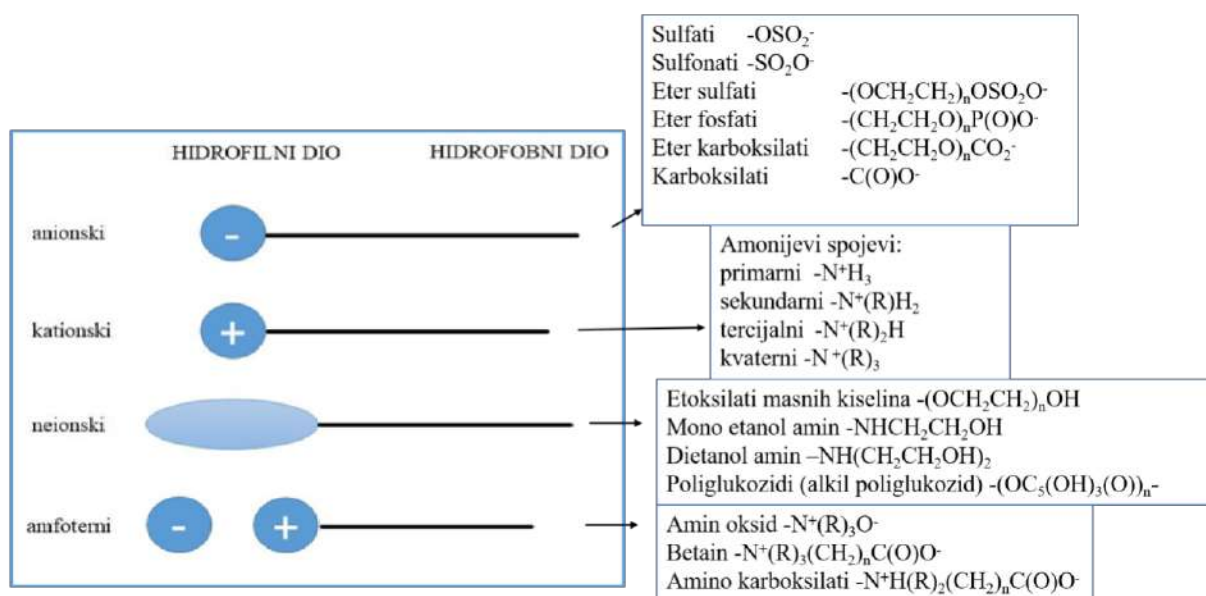
Koloidne čestice, uz vrste prikazane na slici 7, mogu biti u obliku koloidnih micela (npr. tenzidi), koje se zbog ionskoga naboja, ovisno o vrsti čestica, međusobno odbijaju [36, 61-62].

2.1.2.1. Tenzidi

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su bifunkcionalni organski spojevi, aktivni na površini tekućina u kojima se otapaju, a čini ih barem jedna hidrofilna i jedna hidrofobna skupina. Hidrofilna skupina uglavnom je negativno ili pozitivno nabijena ili elektroneutralna, a hidrofobni dio čini dugački alifatski lanac koji nema naboja.

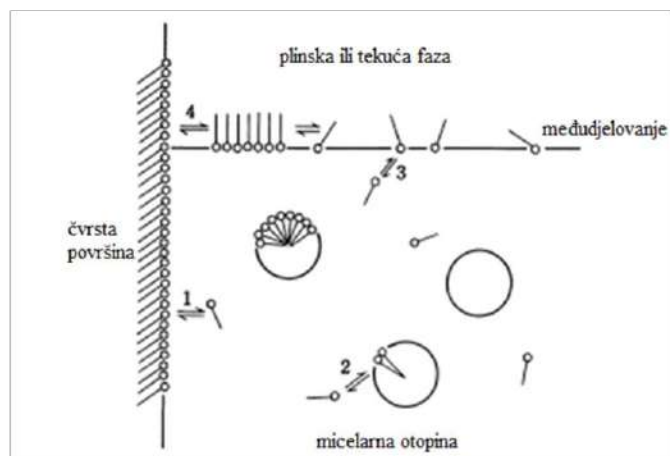
Hidrofobni lanac odgovoran je za topivost u uljima, a polarni odnosno hidrofilni za topivost u vodi. Tenzidi pri nižim koncentracijama snižavaju površinsku napetost vode u odnosu na zrak, sa 72 mN/m na 30 mN/m, ili neku drugu graničnu površinu. Brzina sniženja površinske napetosti ovisna je o brzini gibanja molekula tenzida prema površini.

Tenzidi se prema ionskom karakteru hidrofilnog dijela molekule dijele na anionske, kationske, amfoterne i neionske, slika 8 [36, 37, 63 - 68].



Slika 8. Shematski prikaz podjele tenzida

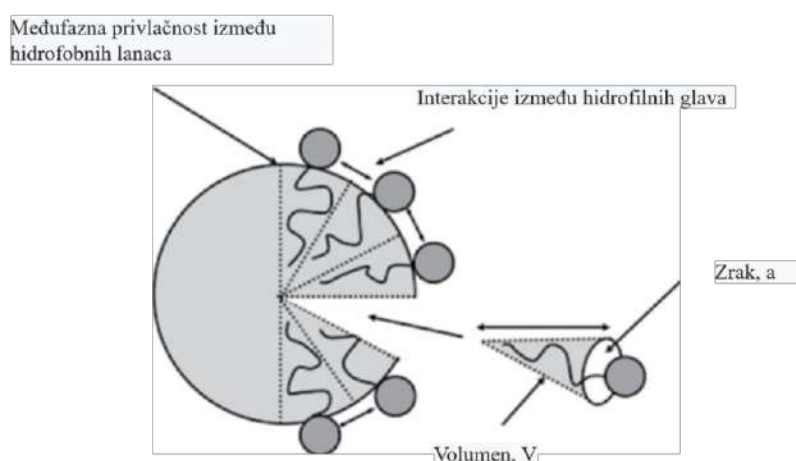
Tenzidi, zahvaljujući dualnom karakteru, smanjuju površinsku napetost vode, adsorbiraju se na granične površine, stvaraju emulzije i micelle. Četiri fundamentalno važna procesa za termodinamičku ravnotežu molekula tenzida u otopini prikazana su na slici 9 [68].



Slika 9. Fundamentalno važni procesi za tenzide: 1) otapanje tenzida u vodi, 2) agregiranje otopljenog tenzida, 3) adsorpcija otopljenih tenzida na površinu i 4) širenje tenzida iz otopine na površinu [68]

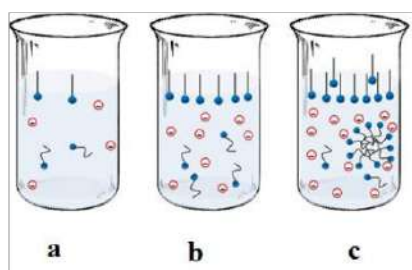
Zasićenost površine tenzidima dovodi do njihova grupiranja u agregate koloidnih dimenzija, odnosno do molekuskog samoudruživanja. Tvorba agregata ili nakupina jedno je od dvaju najvažnijih svojstva tenzida [70]. Koncentracija pri kojoj dolazi do tvorbe većih agregata naziva se kritična micelarna koncentracija (eng. *critical micelle concentration*, cmc). U micelarnoj otopini postoji ravnoteža između molekula koje su otopljene, micela i onih koje se nalaze na međupovršini tekućine/zrak. Sklonost micelizaciji ovisi o površinski aktivnoj skupini, duljini lanca tenzida te temperaturi i prisutnosti soli u određenom otapalu [71].

Proces samoudruživanja potaknut je hidrofobnim interakcije hidrofobnih dijelova u molekuli tenzida, slika 10.



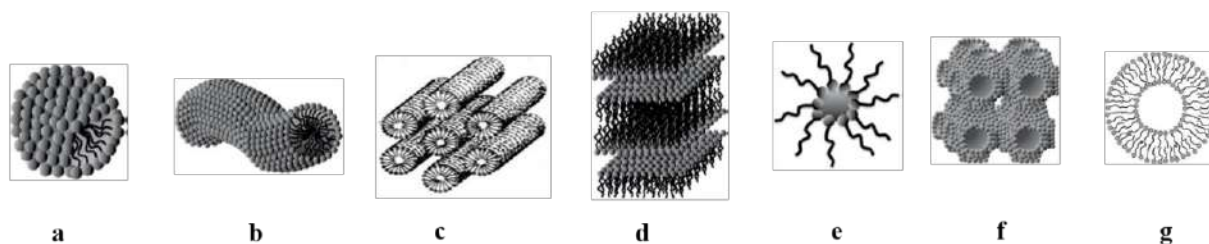
Slika 10. Hidrofobne interakcije u procesu samoudruživanja micela [36]

Jakost ionskih interakcija za prevladavanje elektrostatskih odbojnih sila ionskih polarnih glava veća je u usporedbi s neionskim tenzidima. Direktna posljedica je da se ionski tenzidi podjednake duljine lanca teže agregiraju, čime su njihove vrijednosti kritične micelarne koncentracije više u odnosu na neionske tenzide. Agregati micela položeni su tako da hidrofobni lanci, odnosno repovi, pod djelovanjem van der Waalsovih sila, oblikuju unutarnju jezgru koja je nesređena. Lanci su naizmjenično raspoređeni u tekućini, dok hidrofilne glave oblikuju vanjski sloj. Zahvaljujući takvom rasporedu može se reći da su kompatibilni s vodom. Stoga se zaključuje da povećanjem koncentracije tenzida u otopini najprije dolazi do nastajanja relativno malih agregata koji pri određenoj, za svaki tenzid karakterističnoj koncentraciji, prelaze u veće agregate, slika 11 [72].



Slika 11. Shematski prikaz ravnolančastih kationskih tenzida u vodenoj otopini ovisno o koncentraciji:
a) niska, b) povišena i c) micelarna [72]

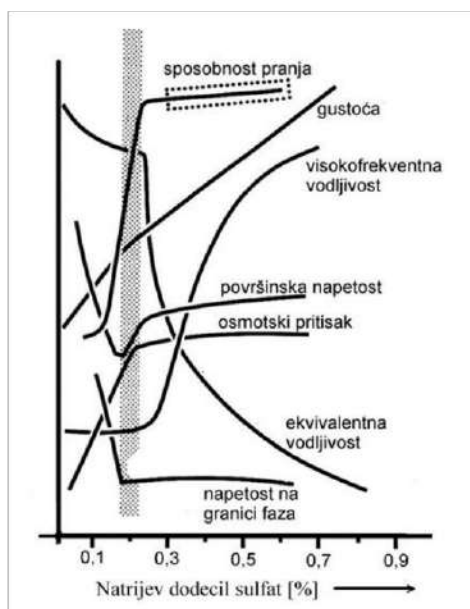
Pretpostavlja se da najprije iz monomera tenzida nastaju kuglaste ili sferične micelle koje su u dinamičkoj ravnoteži s monomerima, slika 12a. Potom nastaju cilindrične micelle, slika 12b gdje su molekule tenzida u vodenoj otopini postavljene radijalno oko osi cilindra s hidrofobnim lancima okrenutim prema unutrašnjosti. Cilindrične micelle mogu se i heksagonalno pakirati, slika 12c. Lamelarne micelle formiraju se na način da su hidrofobni dijelovi molekula okrenuti jedni prema drugima, dok hidrofilni tvore kristalni paket, slika 12d [36].



Slika 12. Različiti oblici micela: a) sferični, b) cilindrični, c) heksagonalni d) lamelarni, e) invertirani, f) bikontinuirane strukture i g) vezikule [36]

Na slici 12e, 12f i 12g su prikazani drugi oblici micela, invertirani, bikontinuirane strukture i vezikule.

Otopinama tenzida ovisno o koncentraciji mijenjaju se fizikalna svojstva poput gustoće, električne vodljivosti, površinske napetosti i osmotskog tlaka. Na slici 13 prikazane su promjene fizikalnih svojstava otopine anionskog tenzida, natrijevog dodecil sulfata, u ovisnosti o koncentraciji, gdje zatamnjena površina obuhvaća njegovu kritičnu micelarnu koncentraciju.



Slika 13. Promjene fizikalnih svojstava otopine natrijevog dodecil sulfata u ovisnosti o koncentraciji [63]

Posljedica stvaranja velikih stabilnih micela koje sadrže otprilike od 50 do 100 monomera nagli je rast koncentracije tenzida nakon cmc-a. Promjena rasporeda hidrofobnih i hidofilnih dijelova uvjetovana je povećanjem entropije, zbog pomicanja hidrofobnih lanaca u jezgru u odnosu na odbijanje hidofilnih dijelova.

Glavni čimbenik, koji se odupire stvaranju micela, odbojnost je hidofilne skupine tenzida. Tako zamjena karboksilne skupine anionskog tenzida sa sulfatnom ili sulfonatnom skupinom uzrokuje smanjenje vrijednosti cmc-a [63-66].

Razni čimbenici mogu utjecati na promjenu vrijednosti cmc-a. Smanjenje cmc-a posljedica je povećanja broja C atoma u hidrofobnom dijelu tenzida, uvođenje propilenoksidne skupine, fluorkarbonska struktura, povećan stupanj vezanja suprotno nabijenih iona, dodatak elektrolita ionskim tenzidima, prisutnost polarnih organskih spojeva (npr. alkoholi ili amidi), dodatak ksiloze i fruktoze.

Povećanje vrijednosti cmc tenzida razgranatost je hidrofobnog lanaca, prisutnost dvostruke C = C veze i polarne skupine u hidrofilnom dijelu.

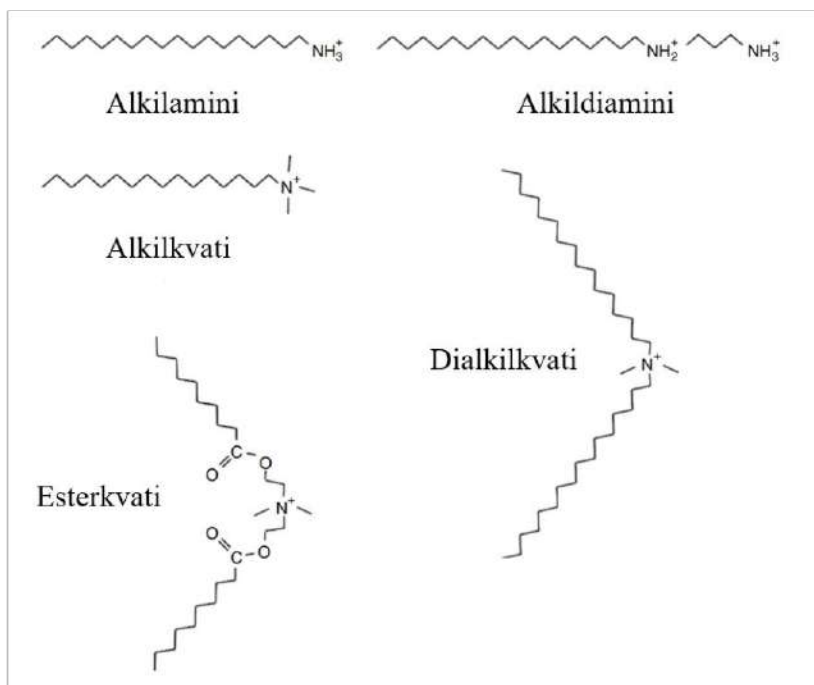
Dodatkom određenih kemijskih spojeva kao što su urea, formamid, gvanidinijeve soli, dioksan, etilenglikol i vodotopivih estera povećava se cmc vrijednost [63-66].

Prisutnost elektrolita u vodenim otopinama dovodi do promjena u strukturi micela. Dodatkom elektrolita povećava se ionska jakost otopine, čime se kod većine tenzida smanjuje vrijednost cmc-a, a osobito kod ionskih tenzida. Anorganske soli, npr. NaCl, KCl i ostale utječu na adsorpciju tenzida u odnosu na zrak/vodu i njihovu agregaciju u vodenoj otopini. Dodatak soli utječe na naboj ionske skupine što rezultira smanjenjem elektrostatskih odbojnih sila između skupina unutar adsorpcijskog filma i micela [36, 62, 65, 67, 70].

Kationski tenzidi imaju pozitivno nabijen hidrofilni dio pa se dobro adsorbiraju na većinu negativno nabijenih površina (npr. vlakna, prljavštine). Prvi su put primijenjeni 1933. godine kao umreživači u procesu bojadisanja celuloznih materijala direktnim i kiselim bojilima. Od 1940. godine upotrebljavaju se kao sredstva za omekšavanje tekstilnih materijala primarno radi smanjenja statičkog elektriciteta. Njihove su dodatne prednosti skraćenje vremena sušenja, poboljšana gipkost vlakana, smanjena sklonost gužvanju, olakšano glačanje i ugodan miris. U Sjedinjenim Američkim Državama 1955. godine na tržište se plasira prvi tekući omekšivač za široku potrošnju, a 1963. godine u Europi. Oni čine 5 - 6 % ukupne proizvodnje tenzida. Unatoč malom udjelu u ukupnoj proizvodnji tenzida, njihova specifična svojstva čini ih nezamjenjivima u tehnološkim procesima, a dobivaju na važnosti u stomatologiji, farmakologiji, kozmetici i medicini zbog njihove funkcionalnosti i povoljnih ekoloških učinaka [73, 74].

Značajan udio kationskih tenzida pripada kvaternim amonijevim spojevima koji sadrže barem jedan hidrofobni ugljikovodikov lanac koji se veže za pozitivno nabijeni dušikov atom, dok se metilna skupina ponaša kao supstituent. Upravo pozitivan naboj daje im supstantivnost za keratin kose, što određuje njihovu primjenu u kozmetici, gdje se između ostalog koriste kao

regeneratori i antistatička sredstva. Neki tipovi ovih tenzida koriste se kao baktericidi i emulgatori, npr. alkilamini, alkilimidazolini, kvaterni amonijevi spojevi, etoksilirani alkilamini i esterificirani kvarerni spojevi [74]. Strukture nekih tipova kationskih tenzida dobivenih u procesu pripreve amina i kvaterizacije prikazan je na slici 14 [37].



Slika 14. Strukturne formule kvaternih amonijevih spojeva [37]

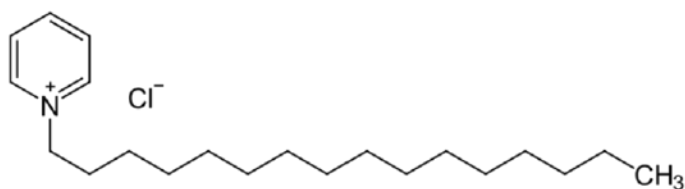
Antibakterijska aktivnost QAC spojeva ovisi o njihovoj strukturi i duljini alkilnog lanca, pri čemu su hidrofobni segmenti duljine lanca od C8 do C18 kompatibilni s lipidnim dvoslojem citoplazmatske membrane bakterija. Zahvaljujući tome brzo se adsorbiraju na negativno nabijenu staničnu površinu mikroorganizma, što rezultira gubitkom citoplazmatskih sastojaka i njihovim uništavanjem [10].

U ovom radu korišten je kationski tenzid, cetilpiridinijev klorid, čije su micelle funkcionalizirane u vodi i otopini elektrolita (KCl).

2.1.2.1.1. Cetilpiridinijev klorid

Cetilpiridinijev klorid (CPC) je kvaterni amonijev spoj koji ima sigurnu i učinkovitu uporabu kao antiseptik u tekućinama za ispiranje usta, pasta za zube, sprejevima za nos, pastilama, kozmetičkim proizvodima i dezinfekcijskim sredstvima. Redovitom uporabom tekućina za ispiranje usta koje sadrže CPC sprečava se i usporava nastanak zubnog plaka i gingivitisa [11, 12]. Njegova uporabna koncentracija ovisi o vrsti funkcionalnog preparata, pri čemu do 0,1 %

u otopinama za ispiranje usta do 0,2 % u losionima i kremama za kožu, do 0,5 % u ostalim kozmetičkim proizvodima za oralnu higijenu te do 2,0 % u dezodoransima protiv znojenja [13]. Istraživanja njegovih primjenjivih svojstava u stomatologiji, oftalmologiji i farmakologiji obuhvaćaju sredstva za dostavu oligonukleotida [14], kationskog polipeptidnog antibiotika [15], bioadhezivne tablete za isporuku lijeka s produljenim djelovanjem [16], gela za nesteroidni protuupalni lijek [17], nebiorazgradivog polimera za restaurativne materijale [18]. Mogućnost inkapsuliranja ili ugradnje medicinskih pripravaka i supstanci u micelle kationskih tenzida otvara dodatnu mogućnost njihove primjene u dostavi lijeka. Strukturna formula CPC-a (1-heksadecilpiridinijeva klorida) prikazna je na slici 15.



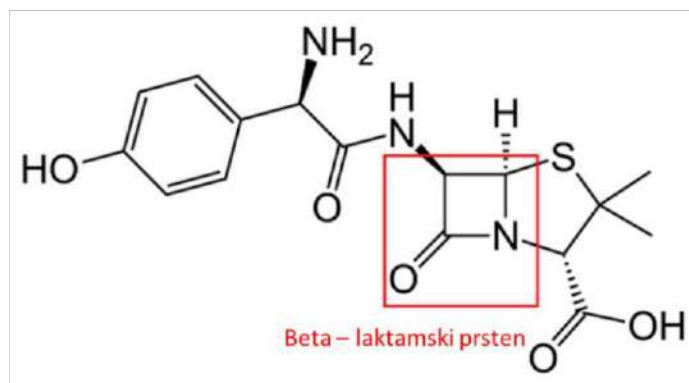
Slika 15. Strukturna formula cetilpiridinijevoga klorida [74]

Istraživanja CPC-a u području tekstilne tehnologije primarno su vezana za adsorpciju u svrhu modifikacije sintetskih tekstilnih materijala [19-23] i pamučnih vlakna [24, 25]. Drugo područje djelovanja CPC-a, uz druge kationske spojeve, postizanje je antimikrobnih učinaka pamučnih vlakana i zaštitnih medicinskih maski primjenjujući gram-pozitivne i gram-negativne bakterije [26-28, 75].

Povećan funkcionalni potencijal CPC-a moguće je postići inkapsuliranjem lijekova u njegove micelle.

2.1.2.2. Amoksicilin

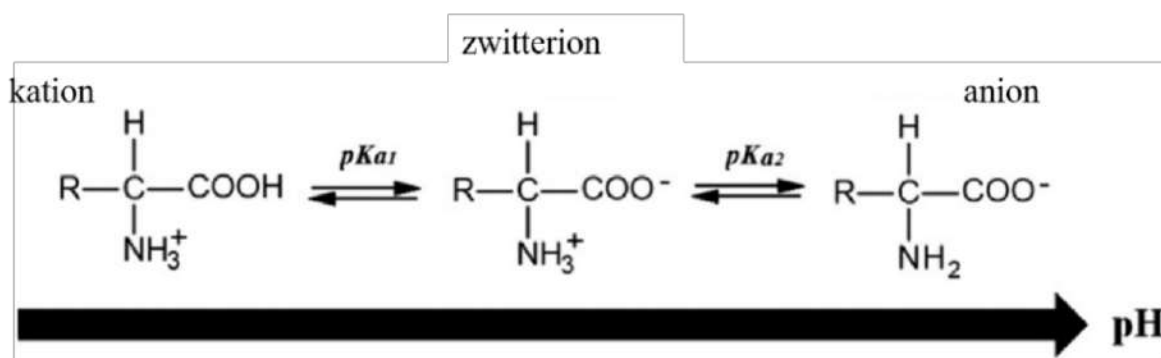
Amoksicilin (Amox) je antibiotik širokog spektra koji pripada skupini penicilina, a koristi se u humanoj medicini i veterini. Koristi se u liječenju brojnih infekcija, uključujući akutne upale srednjeg uha, streptokokni faringitis, upale pluća, kožne infekcije, infekcije mokraćnog sustava, infekcije salmonelom i slično [29, 74-78]. Dodavanje amino-skupine penicilinu povećava se rezistencija antibiotika. Ovaj spoj kemijske formule $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ stabilan je u kiselom i svrstava se u beta-laktamska antimikrobna sredstva, slika 16 [74-78].



Slika 16. Strukturna formula amoksicilina [76]

Beta-laktami vežu se na proteine koji vežu penicilin, a koji inhibiraju proces transpeptidacije - postupak umrežavanja u sintezi stanične stijenke. Aktivacija autolitičkih enzima u bakterijskoj staničnoj stijenci omogućuje uništavanje bakterijske stanice. Ovaj oblik aktivnosti naziva se baktericidnost. Ljudski i životinjski organizmi nemaju staničnu membranu kao bakterijski, pa djelovanje amoksicilina kod njih nije toksično, ali može izazvati alergije.

Amoksicilin u svojoj strukturi istovremeno ima kisele (karboksilne, $-\text{COOH}$) i bazne (amino, $-\text{NH}_2$) skupine, pa u vodenim otopinama, ovisno o vrijednosti pH, pokazuje različite ionske oblike, kao što je prikazano na slici 17.



Slika 17. Ionski oblici amoksicilina ovisno o vrijednosti pH [79]

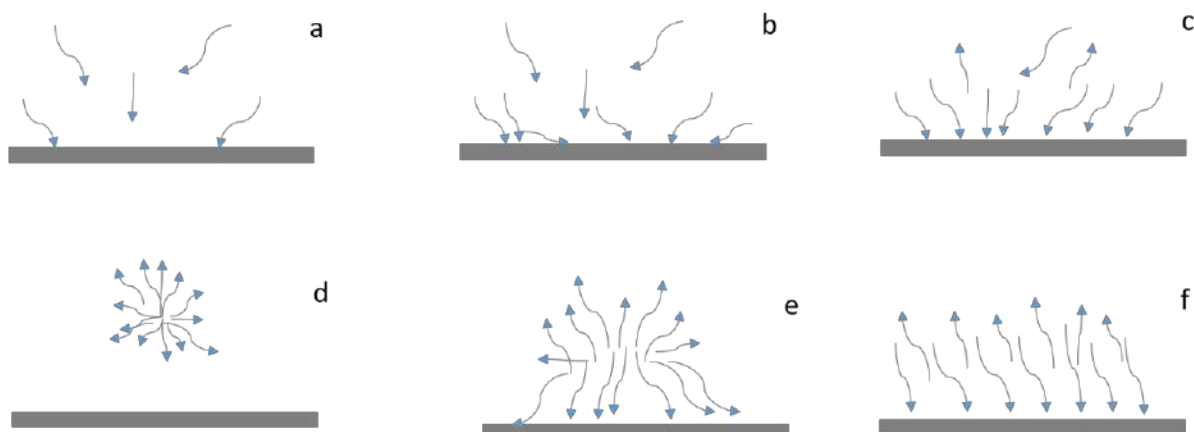
Karakterizira ga topivost u vodi, hlapivost i reaktivnost s kemijskim oksidansima [79].

Ovaj antibiotik široke primjene na listi je esencijalnih lijekova Svjetske zdravstvene organizacije zbog djelovanja, sigurnosti i pristupačnosti [80].

Funkcionalizacija pamučne tkanine i mikrokristalne celuloze s CPC-om i CPC/Amoxom praćena je u procesu adsorpcije.

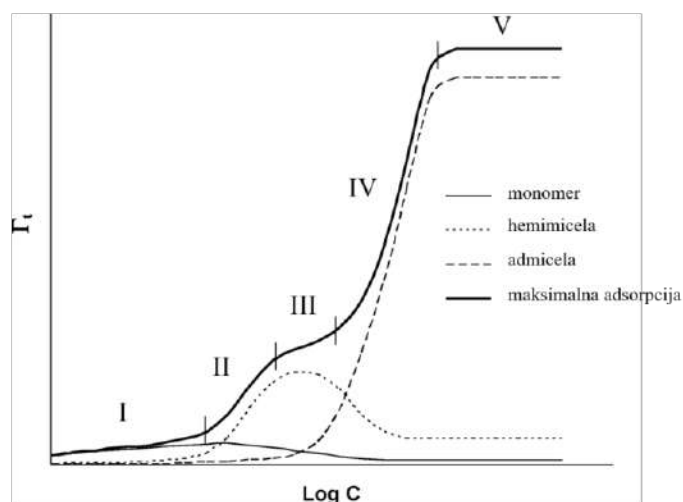
2.2. Funkcionalizacija celuloznih supstrata

Na slici 18 prikazana je adsorpcija tenzida na čvrstu površinu ovisno o koncentraciji, ispod ili iznad micelarne koncentracije. Povećanjem koncentracije tenzida iznad cmc-a dolazi do formiranja micela, a njihova adsorpcija ovisi o okružju i naboju čvrste površine.



Slika 18. Adsorpcija tenzida u koncentraciji nižoj i višoj od vrijednosti cmc-a na čvrstu površinu: a) i b) potencijalni raspored monomera, c) formiranje dvosloja nakon adsorpcije monomera, d) formiranje micela, e) adsorpcija micela iz otopine i f) formiranje ujednačenog dvosloja

Na slici 19 prikazana je ukupna adsorpcija tenzida iz vodene otopine na čvrstu tvar pri određenoj temperaturi (izoterma) kroz ovisnost slobodne energije (T_i) o koncentraciji tenzida ($\log c$). Na istoj slici prikazane su adsorpcijske krivulje tenzida u tri stanja, monomer, hemimicela i admicela. Hemimicelle (polumicelle) predstavljaju malobrojne micelle koje postoje ispod cmc-a, a admicelle dvosloj tenzida koji se oblikuje na nabijenim adsorbiranim površinama [81].



Slika 19. Pet faza ukupne adsorpcije tenzida na čvrstu površinu suprotnog naboja prema teoretskom modelu. Iscrtkane linije i tanka linija predstavljaju molekule tenzida u tri adsorpcijska stanja: monomer, hemimicela i admicela [25]

Prva faza opisuje adsorpciju tenzida u monomernom obliku; druga faza odnosi se na adsorpciju hemimicela, a treća, četvrta i peta obuhvaćaju adsorpciju admicela. Peta faza adsorpcije ujedno je i ravnotežna, gdje se doseže maksimalna vrijednost slobodne energije (Γ_{maks}) kod kritične micelarne koncentracije [25, 37].

Prema slici 19 adsorpcija micela na čvrste površine razlikuje se od adsorpcije monomera i hemimicela, pri čemu se mijenjaju međufazna svojstva i energijska stanja [82-83].

2.2.1. Razvoj koloidne formulacije - lijek inkapsuliran u CPC micelle

Primjena farmakoloških lijekova osim pozitivnih ima i negativne učinke na zdrave organe, kao i na terapijsku učinkovitost zbog neadekvatne distribucije u organizmu. Problem biodistribucije lijeka otvorio je novo poglavlje u znanosti i razvoj nosača lijekova koji omogućuju njihovu kontroliranu isporuku. Lijekovi se mogu inkapsulirati u koloidni sustav (nanoobjekt) izrađen od malih molekula, polimera koji će služiti kao vektor, tj. za ciljanu dostavu lijekova. Njihova je veličina između 10 nm i 1 μm. Postojeći koloidni nanovektori su:

- liposomi
- polimerne micelle
- polimerne mjehuričaste čestice
- polimerne nanočestice

- dendrimeri [85].

Prvi i najvažniji zahtjev za nosače lijekova je kompatibilnost i biorazgradivost kako bi se mogao lako ukloniti iz organizma. U tablici 3 prikazane su neke vrste nanovektora te istaknute njihove prednosti i nedostaci.

Tablica 3. Nanovektori, prednosti i nedostaci [85]

<i>Nano - vektor</i>	<i>Prednosti</i>	<i>Nedostaci</i>
<i>Liposomi</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Inkapsulacija hidrofobnih i hidrofilnih lijekova • Niska toksičnost • Funkcionalizacija površine je moguća 	<ul style="list-style-type: none"> • Stabilan • Slaba ponovljivost • Poteškoće u sterilizaciji • Nisko opterećenje lijekom
<i>Polimerne micelle</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Produljeno vrijeme cirkulacije u krvi • Adekvatna veličina za pojačanu propusnost i učinak zadržavanja • Učinkovite za hidrofobne lijekove • Niža toksičnost • Jednostavna priprema • Funkcionalizacija površine je moguća • Pomaže kod otpornosti na lijekove 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne inkapsuliraju hidrofilne lijekove • Dobivene samoagregacijom • Uglavnom sfernog oblika
<i>Polimerne nanočestice (NP)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Najučestalije • Biokompatibilne, biorazgradive • Fleksibilnost veličine i površine • Veća učinkovitost, manja toksičnost u odnosu na neliposomske formulacije 	<ul style="list-style-type: none"> • Nestabilne • Slaba ponovljivost • Poteškoće sa sterilizacijom • Nisko opterećenje lijekom • Oslobođanje lijeka nije uvijek dobro kontrolirano • Moguće zaostale kemikalije iz procesa pripreme
<i>Polimerne nano kapsule</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Jednostavnost • Pomaže kod otpornosti na lijekove • Oblik, veličina i mehanička svojstva mogu se prilagođavati • Moguće je kontrolirano otpuštanje 	<ul style="list-style-type: none"> • Koloidna stabilnost nije uvijek dobra • Moguće zaostale kemikalije iz procesa pripreme
<i>Dedrimeri</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Čvrstoća nosača • Visokofunkcionalna površina • Produženi farmakodinamički profil 	<ul style="list-style-type: none"> • Dugotrajna priprema • Neki su otrovni

NP (eng. *nano particles*) nanočestica

Na tržištu već postoje nanovektori za onkološke lijekove, a neki od njih su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Nanovektori na tržištu [84]

<i>Nanovektor</i>	<i>Lijek</i>	<i>Naziv</i>
<i>Liposomi</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Doxorubicin</i> • <i>Doxorubicin</i> • <i>Daunorubicin</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Doxil/Caelyx</i> • <i>Myocet</i> • <i>Daunoxome</i>
<i>Polimerne micelle</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Paclitaxel</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Genexol-PM</i>
<i>Polimerne nanočestice (NP)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Paclitaxel</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Abraxane</i>

Polimerne micelle u zadnja dva desetljeća istražuju se kao višenamjenski sustav za isporuku slabo topivih lijekova koji se temelje na nanotehnologiji. Prednosti polimernih micela su hidrofobna jezgra koja služi kao depo za otapanje a hidrofilna ljuska pruža određenu zaštitu u ograničavanju adsorpcije opsonina, što utječe na kontroliranu isporuku lijeka i stabilnost. Njihova inherentna svojstva čine ih posebno prikladnim za isporuku lijekova [85, 86].

U prethodnim istraživanjima korišteni su različiti supstrati kao dostavni sustavi za amoksicilin, a neki od njih su: kitozan s anionskim tenzidom na površini polidimetilsiloksana [29], hidrogelovi s kvantnim točkama silicija [87], pamučna tkanina funkcionizirana s glicidil metakrilatom s dobrom sposobnošću adsorpcije amoksicilina [88], upotreba karbodiimida za vezivanje amoksicilina na alginate [89].

U ovom je radu istražena mogućnost ugradnje amoksicilina u micelle CPC-a u otopini elektrolita i vodi kako bi se razvila funkcionalna koloidna formulacija. Stabilnost novorazvijene formulacije u modelnom i realnom sustavu istražena je praćenjem adsorpcije i desorpcije pomoću zeta potencijala i frekvencije.

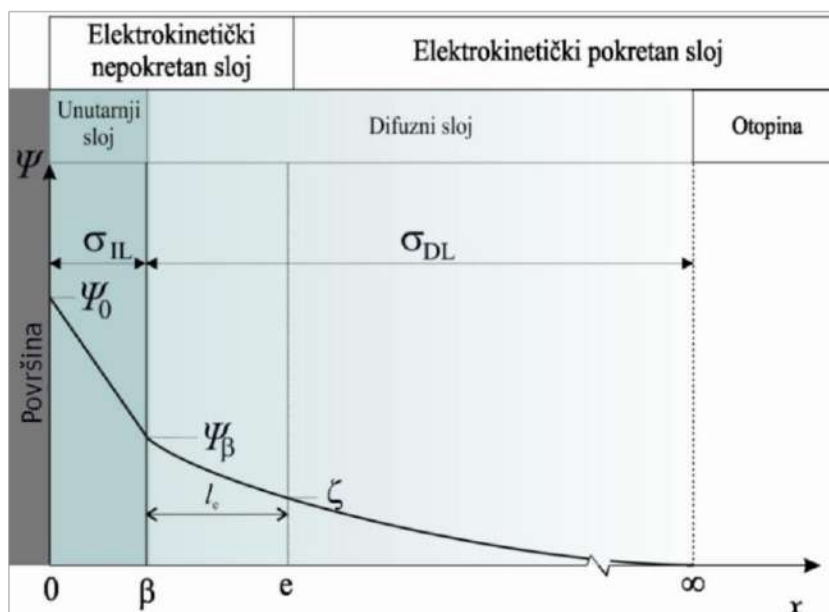
2.3. Adsorpcije koloidnih formulacija na celulozne supstrate

Adsorpcija čestica na celulozne supstrate može se pratiti fizikalno-kemijskim metodama, pri čemu elektrokinetičke metode imaju veliki značaj. Elektrokinetički se potencijal dugo vremena koristi za izučavanje elektrostatskih sila interakcije u koloidnim sustavima, a kasnije i za izučavanje čvrstih površina. Elektrokinetička svojstva daju vrijedne informacije o prirodi čvrste površine i kemijskih reakcija na površini istih (disocijacija, adsorpcija, desorpcija itd.).

2.3.1. Elektrokinetički potencijal

Elektrokinetički ili zeta potencijal ukupan je potencijal koji se javlja u srednjem površinskom sloju na granici faza čvrsto/tekuće kao posljedica distribucije iona iz otopine na čvrstu površinu, a daje informaciju o prirodi i disocijaciji funkcionalnih skupina na površini čvrste tvari [90-96].

Elektrokinetičke pojave povezuju se s elektrokemijskim dvoslojem, tj. međupovršinskim slojem vode (eng. *Interfacial water layer*, IWL) koji nastaje na granici koloidnog sustava i čvrste površine. Naboj čvrste površine nalazi se s jedne strane, a ioni i molekule vode koloidnog sustava s druge strane. Ovisi o karakterističnim aktivnim površinskim skupinama koje disociraju u vodenim otopinama ili adsorbiraju OH^-/H^+ ione, tenzide i polielektrolite na površinu, te dodatno o ionskoj jakosti i vrijednosti pH [90, 93].



Slika 20. Model međupovršinskog sloja vode između faza čvrste - tekuće [92]

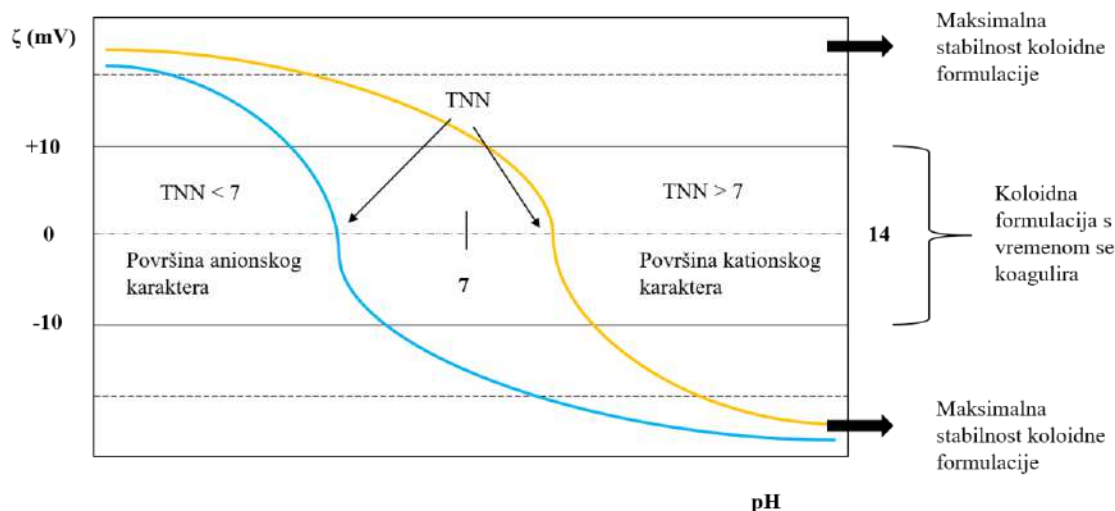
Slika 20 prikazuje model međupovršinskog sloja vode koji se sastoji od elektrokinetičkog nepokretnog sloja (unutarnji sloj) i elektrokinetičkog pokretnog sloja (difuznog sloja). U unutarnjem sloju dolazi do linearnog pada potencijala u odnosu na udaljenost čvrste površine, a u difuznom se eksponencijalno mijenja.

Uvođenjem vanjske sile u sustav, difuzni sloj stvara tangencionalno gibanje tekućine s obzirom na nabijenu površinu. Sila koju uvodimo u sustav može biti električna, gradijent tlaka, koncentracijski gradijent, gravitacija i sl., a faza koja se giba mogu biti koloidne čestice unutar suspenzije. Elektrokinetičke metode za izučavanje zeta potencijala su elektroforeza, potencijal strujanja (eng. *streaming potential*), elektroosmoza, kapilarna osmoza i sl. Elektroforeza i potencijal strujanja komplementarne su metode jer pokrivaju različite vrste čestica i faza u gibanju. Elektroforeza se koristi kod koloidnih čestica, dok se potencijal strujanja koristi kod čvrstih površina koje su u dodiru s homogenim koloidnim sustavom [62, 91].

Koloidne čestice koje imaju visoku vrijednost zeta potencijala daju jake odbojne elektrostatske sile i čine koloidnu formulaciju stabilnom, dok se one s niskim vrijednostima udružuju i dovode do taloženja zbog jačih privlačnih sila među česticama.

Zeta potencijal (ζ) je elektrokinetički potencijal na granici međupovršinskog sloja, a posljedica je djelovanja svih električnih naboja unutar međupovršinskog sloja. Na slici 21 su kroz titracijske krivulje elektrokinetički opisane dvije površine, od kojih je jedna anionskog, a druga kationskog karaktera u ovisnosti o vrijednosti pH koloidne formulacije.

Na titracijskim krivuljama obilježene su točke nul-naboja (TNN) navedenih površina, te je označena stabilnost koloidnih formulacija [90].



Slika 21. Zeta potencijala površine anionskog i kationskog karaktera ovisno o vrijednosti pH koloidne formulacije [91]

Prema slici 21 maksimalna stabilnost koloidne formulacije, ovisno o naboju površine, povezana je s pozitivnim vrijednostima zeta potencijala (većim od 10 mV) i negativnim vrijednostima (manjim od 10 mV).

2.3.1.1. Metoda potencijal strujanja

Metoda potencijal strujanja temelji se na elektrokemijskom dvosloju (EDL) na granici čvrsto-tekuće, a primjenjiva je u praćenju adsorpcije koloidnih formulacija (adsorbata) na čvrste površine (adsorbensa) [90].

Praćenje adsorpcije tenzida preko elektrokinetičkih fenomena moguće je zbog disocijacije aktivnih skupina na čvrstoj površini u dodiru s polarnom otopinom, gdje dolazi do preferencijalne adsorpcije iona, izomorfne supstitucije i konačno do nakupljanja ili smanjenja čestica. Djelovanjem električne i mehaničke sile dolazi do kretanja polarne otopine preko čvrste površine, a pri tome izaziva separaciju naboja pri usmjerenom protoku uzduž mjerne ćelije, gdje dolazi do pružanja otpora, razlike tlakova i napona između ulaza i izlaza iz mjerne ćelije. Potencijal koji se javlja na čvrstoj površini može se izračunati preko Helmholtz-Smoluchowsky jednadžbi [90, 95-99]:

$$U_p = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot Q \cdot R \cdot \Delta p}{\eta \cdot L} \Leftrightarrow \zeta = \frac{U_p \cdot \eta \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot Q \cdot R \cdot \Delta p} \quad (1)$$

gdje je:

U_p – potencijal strujanja (mV)

ζ – zeta potencijal (mV)

ε_0 – permitivnost vakuuma (F/m)

ε – dielektrična konstanta

η – dinamička viskoznost otopine (Pas)

R – električki otpor (Ω)

Q – površina presjeka kapilare (m^2)

L – duljina kapilare (m)

Δp – razlika tlakova na krajevima kapilare (Pa)

Ovaj su model, radi lakšeg proračuna s obzirom na dimenzije kapilare, doradili Fairbrother i Mastin koji su izraz L/Q zamijenili izrazom $R_p \cdot \chi_p$, pa vrijedi:

$$\Rightarrow \zeta = \frac{U_p \cdot \eta \cdot R_p \cdot \chi_p}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot \Delta p} \quad (2)$$

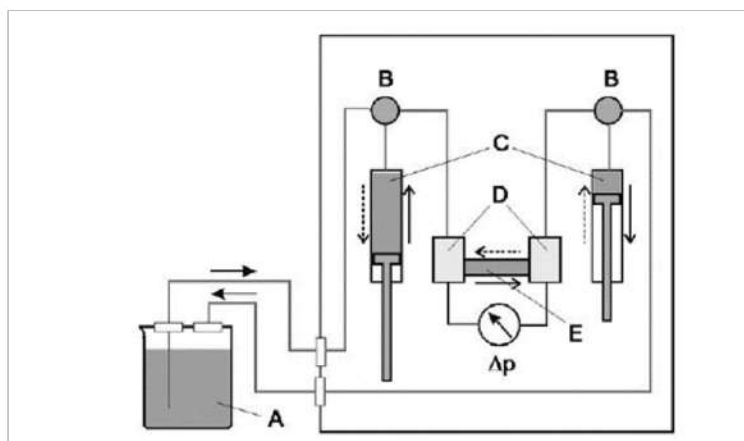
gdje su:

R_p – električki otpor formiranog čepa u mjernoj ćeliji (Ω)

χ_p – poznata vodljivost jakog elektrolita kojim je pri otporu R_p ispunjena ćelija (S/m) [6].

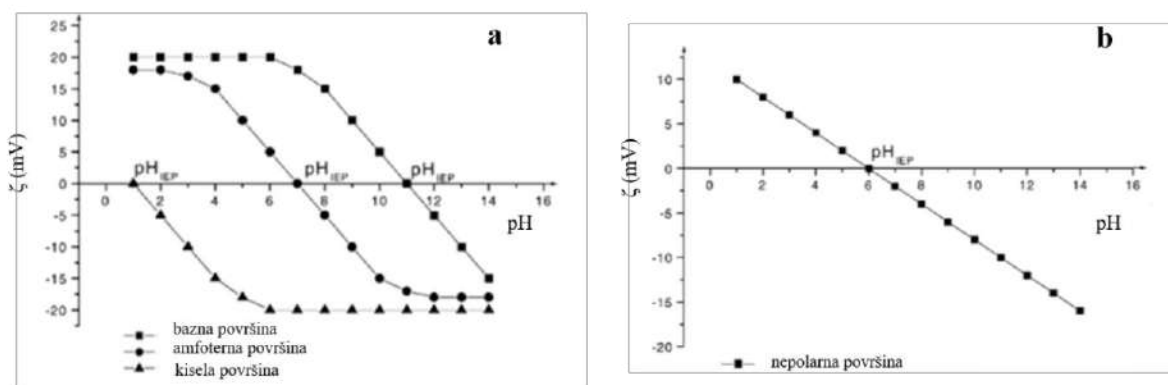
Mjerenje temperature, vodljivosti i vrijednosti pH osiguravaju preciznu kontrolu uvjeta mjerenja u otopini elektrolita. Instrument SurPASS (Anton Paar KG, Graz, Austrija) omogućuje mjerenje potencijala strujanja, elektrokinetičkog naboja (zeta potencijala) kroz brza i ponovljiva mjerenja [95, 96].

Na slici 22 shematski je prikaz protoka elektrolita u mjernom sustavu instrumenta SurPASS.

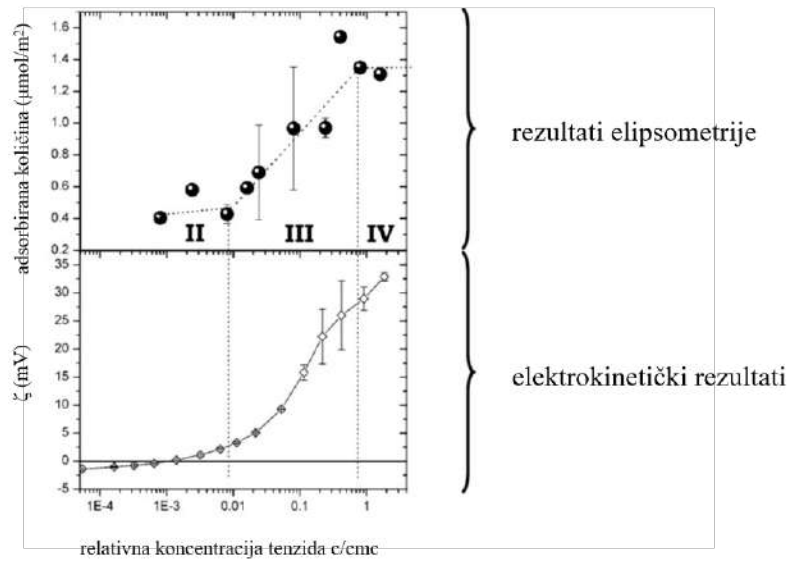


Slika 22. Protok elektrolita u sustavu instrumenta SurPASS: a) otopina elektrolita u laboratorijskoj čaši izvan sustava, b) sigurnosni ventil, c) lijeva i desna bireta za doziranje elektrolita, d) lijeva i desna mjerna glava sa senzorom tlaka i elektrodom i e) mjerna ćelija s uzorkom [99]

Na slici 23 prikazane su titracijske krivulje čvrstih površina, mjerene elektrokinetičkom metodom u ovisnosti o vrijednostima pH, gdje je vidljiv utjecaj površinskog naboja (anionski, kationski, amfoterni i neionski) na vrijednosti zeta potencijala. Na slici je prikazana i TNN (eng. *isoelectric point*, IEP) koja je različita za sve četiri čvrste površine.



Slika 23. Zeta potencijal a) ionskih i amfoterne površine i b) nepolarne površine bez disocirajućih skupina u ovisnosti o vrijednosti pH [96]



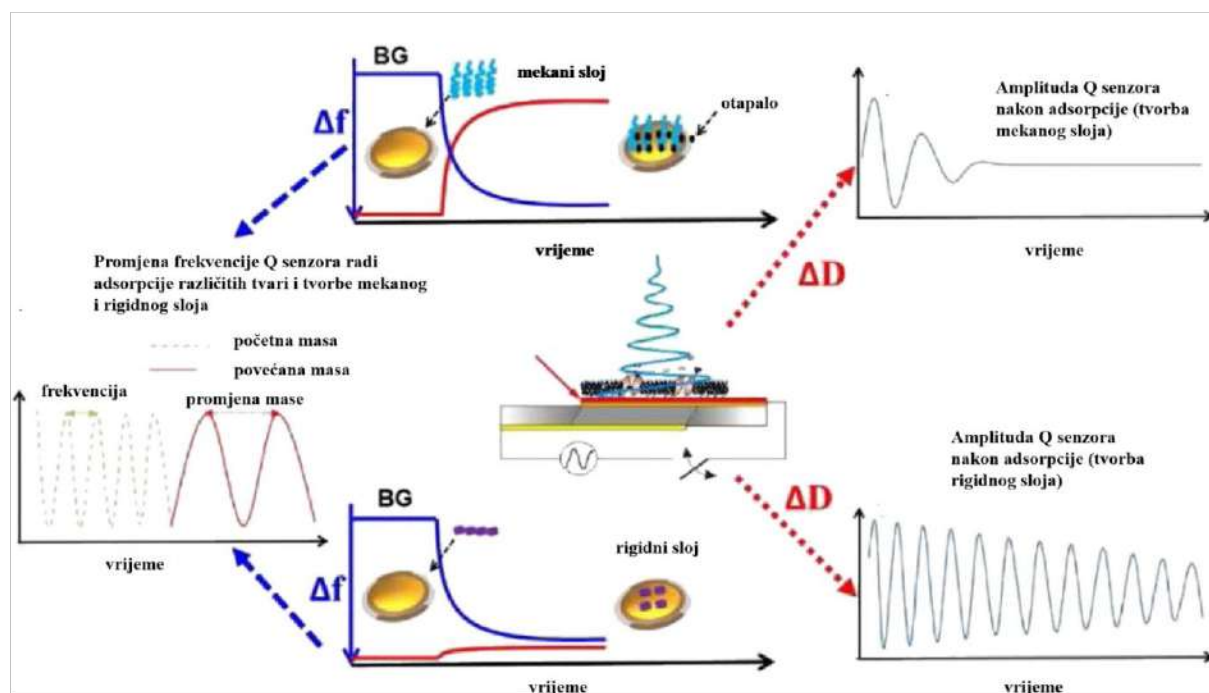
Slika 24. Usporedba adsorpcijske klasične izoterme dobivene na temelju rezultata elipsometrije i adsorpcijske krivulje u elektrokinetičkom analizatoru [98]

Prema slici 24 prikazani oblici adsorpcijskih izotermi dobiveni na temelju rezultata elipsometrije i mjerenjem zeta potencijala su slični.

2.3.2. Mikrogravimetrijska metoda, QCM-D

Mikrogravimetrijska metoda (QCM–D) temelji se na piezoelektričnom učinku kvarcnog senzora i omogućuje praćenje adsorpcije koloidnih formulacija na čvrste površine, odnosno tanke polimerne filmove [100]. Kvarcna mikrovaga s praćenjem disipacije (QCM–D) zadnjih 20 godina koristi se za praćenje i razumijevanje polimernih filmova u stvarnom vremenu. QCM–D koristi piezoelektrički učinak, a definira se stvaranjem električne energije kao odgovor na mehaničku deformaciju uzrokovanu mehaničkim naprezanjem ili stvaranje fizičke deformacije primjenom električne energije u kvarc kristalima. Polimerni film se naslojava na kvarcni disk (Q sensor) koji posjeduje kontaktne elektrode [33, 100, 102].

QCM–D mjeri promjene u rezonantnim frekvencijama (Δf) i rasipanje (ΔD) u funkciji vremena. Promjene frekvencije i disipacije mogu se povezati s adsorbiranom masom i promjenom viskoelastičnih svojstva što je prikazano na slici 25.



Slika 25. Adsorpcija praćena preko QCM-D promjene frekvencije (Δf) i disipacije (ΔD) polimernog filma [33]

Slika 25 zorno prikazuje adsorpciju adsorbata na polimerni film naslojen na Q senzor kroz promjene frekvencije i disipacije pri čemu:

- smanjenje frekvencije pokazuje adsorpciju na površinu polimernog filma
- povećanje frekvencije pokazuje desorpciju s površine polimernog filma

- povećanje u disipaciji pokazuje mekoću polimernog filma
- smanjenje disipacije pokazuje rigidnost polimernog filma [33, 101].

Masa adsorbata može se izračunati preko Sauerbreyeve jednadžbe:

$$\Delta f = -\frac{C \Delta m}{n} \quad (3)$$

gdje je

Δf - promjena frekvencije (Hz),

Δm - promjena mase (ng),

C - Sauerbreyeva konstanta, a iznosi $17,7 \text{ ng Hz}^{-1}$ pri $f = 5 \text{ MHz}$

n - broj perioda

Ova jednadžba je primjenjiva samo za rigidne filmove jer se u viskoelastičnim filmovima ne može izračunati točna masa adsorbata zbog prisutnosti molekula vode u površinskom sloju filma [103].

Viskoelastična svojstva adsorbiranog sloja analiziraju se energijom disipacije koja je definirana:

$$D = -\frac{E_{diss}}{2\pi E_{stor}} \quad (4)$$

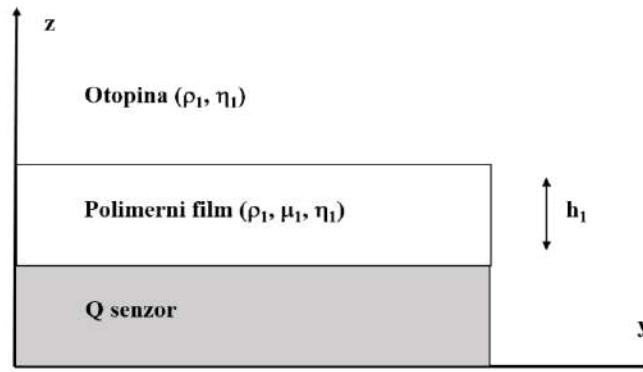
gdje je:

E_{diss} raspršena energija (energija disipacije)

E_{stor} ukupna raspršena energija pohranjena u oscilatoru tijekom jednog oscilacijskog ciklusa.

Primjenom Voigtovog modela dolazi se do informacija o masi i promjene u viskoelastičnim komponentama adsorbiranih filmova [104].

Rodahl i suradnici opisuju disipaciju energije faktorom disipacije, uključujući Newtonsku tekućinu da bi istražili širenje i prigušenje posmičnih rasipanja u akustičnim valovima i opisali pomak rezonantne frekvencije, prikazano na slici 26 [105-107].



Slika 26. Širenje i prigušenje akustičnih valova u jednom homogenom viskoelastičnom adsorbiranom filmu u kontaktu s Newtonovom rasutom tekućinom [102]

Pretpostavljajući da je polimerni film homogen i viskoelastičan u kontaktu s newtonskom tekućinom, f i D ovise o broju prizvuka, debljini filma df , gustoći filma ρ_f , η_f i μ_f . Za razliku od rezultata dobivenih u plinovitoj fazi, u tekućinama se, čak i u aproksimaciji tankog filma, pojavljuje viskozna korekcija površinske mase već u prvom redu u debljini filma h [105-107].

3. PLAN I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida (CPC) iz otopina (CPC₁) i koloidnih formulacija (CPC_{2,4} i CPC/Amox) na celulozne supstrate i njegova desorpcija istražena je u realnom i modelnom sustavu u ovisnosti o vrijednosti pH (pH 9, pH 6 i pH 4). Adsorbens u realnom sustavu pamučna je tkanina (PT), a celulozni film (MCF) u modelnom sustavu.

3.1. Adsorbensi

Standardna pamučna tkanina

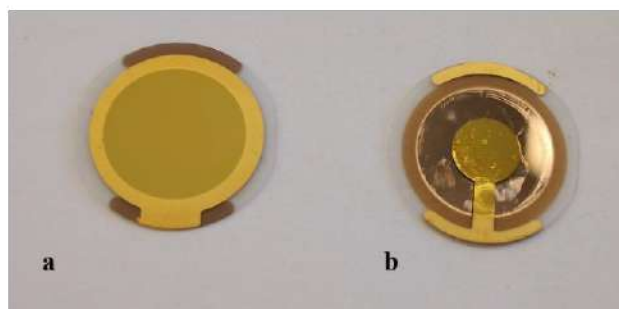
Značajke standardne pamučne tkanine (PT), dobavljača wfk - Testgewebe GmbH, Njemačka, usklađene s normom DIN 53919 i HRN ISO 2267 prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Tehničke značajke standardne pamučne tkanine

<i>Sirovinski sastav (%)</i>	<i>pamuk</i>
<i>Vez</i>	<i>platno</i>
<i>Površinska masa (g/m²)</i>	170
<i>Gustoća osnovinih i potkinih niti (cm⁻¹)</i>	27/27
<i>Finoća pređe (dtex)</i>	295

Modelni celulozni film

Modelni celulozni film (MCF) dobiven je otapanjem 0,01g trimetilsilil celuloze (TMSC, Avicel PH-101, stupnja topivosti 2,8) u 1 mL toluena. Otopina se potom miješala pri 300 o/min u vremenu 15 do 20 minuta (Tresilica Ks 125 basic, IKA Labortechnik). Nakon proteklog vremena otopina je profiltrirana kroz PTFE (politetrafluoretilen) filter veličine pora 5µm. Dobiveni filtrat volumena 50 µL nanesen je na zlatni kvarcni disk (Q senzor), frekvencije 4,95 MHz +/- 50 kHz, promjera 14 mm i debljine 0,3 mm na uređaju za naslojavanje, POLOS Advanced od tvrtke SPS (*Semiconductor Production Systems*) iz Nizozemske. Postupak nanošenja (*spincoating*) proveden je uz broj okretaja 4000 o/min u vremenu od 1 min i ubrzanja 2500 o/min·s. Stavljanjem diska s filmom pod nagibom u Petrijevu zdjelicu kako bi se izložila parama 33 % HCl dobivena je regenerirana celuloza (MCF) [56]. Gornju i donju stranu Q senzora s celuloznim filmom (MCF) prikazuje slika 27.



Slika 27. Q senzor s nanesenim celuloznim filmom (MCF): a) gornja strana na koju je nanesen MCF i
b) donja strana s kontaktnim elektrodama

3.2. Adsorbati

Korišteni adsorbati su cetilpiridinijev klorid i cetilpiridinijev klorid s ugrađenim amoksicilinom. Za praćenje adsorpcije CPC je primijenjen u koncentracijama 1 mmol/L i 2,4 mmol/L. CPC otopina 1 mmol/L, CPC koloidna formulacija 2,4 mmol/L i CPC koloidna formulacija 2,4 mmol/L s ugrađenim amoksicilinom priređene su u otopini kalijevog klorida 1 mmol/L.

Procesu adsorpcije prethodila je karakterizacija adsorbata u vodi tipa I (MQ) i kalijevom kloridu navedene koncentracije (KCl).

Cetilpiridinijev klorid monohidrat

U radu je korišten cetilpiridinijev klorid (CPC) monohidrat ($C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$), molarne mase 358,01 g/mol, masenog udjela većeg od 98 %, proizvođača Merck, Njemačka.

Amoksicilin

U istraživanju je korišten amoksicilin (Amox) dobavljača Sigma, kataloškog broja A8523-1G, potencije $\geq 900 \mu\text{g}/\text{mg}$, molarne mase 365,40 g/mol.

Kalijev klorid

Kalijev klorid (KCl) molarne mase 74,56 g/mol, masenog udjela 99,5 %, proizvođača Kemika, Hrvatska korišten je kao elektrolit. Otopina KCl koncentracije 1 mmol/L priređena je u ultračistoj vodi tipa I (MQ). Ista otopina korištena je pri mjerenju potencijala strujanja celuloznih adsorbensa (PT i MCF).

CPC otopine i CPC koloidne formulacije

Otopine CPC-a u koncentracijskom rasponu (0,5 – 2,4 mmol/L) pripremljene su u MQ i u otopini KCl (1 mmol/L). U CPC micelarne otopine koncentracije 2,4 mmol/L (MQ i KCl) otopljen je amoksicilin koncentracije 2,74 mmol/L s namjerom njegove ugradnje u CPC micle. U skladu s tim oznake priređenih otopina i formulacija prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Oznake CPC otopina i CPC koloidnih formulacija

<i>Otapalo</i>	<i>c_{CPC} (mmol/L)</i>	<i>Oznaka</i>
<i>MQ</i>	<i>CPC otopine</i>	
	0,5	CPC _{0,5}
	1	CPC ₁
	1,5	CPC _{1,5}
	2	CPC ₂
	<i>CPC koloidne formulacije</i>	
2,4	CPC _{2,4}	
	2,4	CPC/Amox
<i>KCl</i>	<i>CPC otopine</i>	
	0,5	CPC _{0,5} /KCl
	1	CPC ₁ /KCl
	1,5	CPC _{1,5} /KCl
	2	CPC ₂ /KCl
	<i>CPC koloidne formulacije</i>	
2,4	CPC _{2,4} /KCl	
	2,4	CPC/Amox/KCl

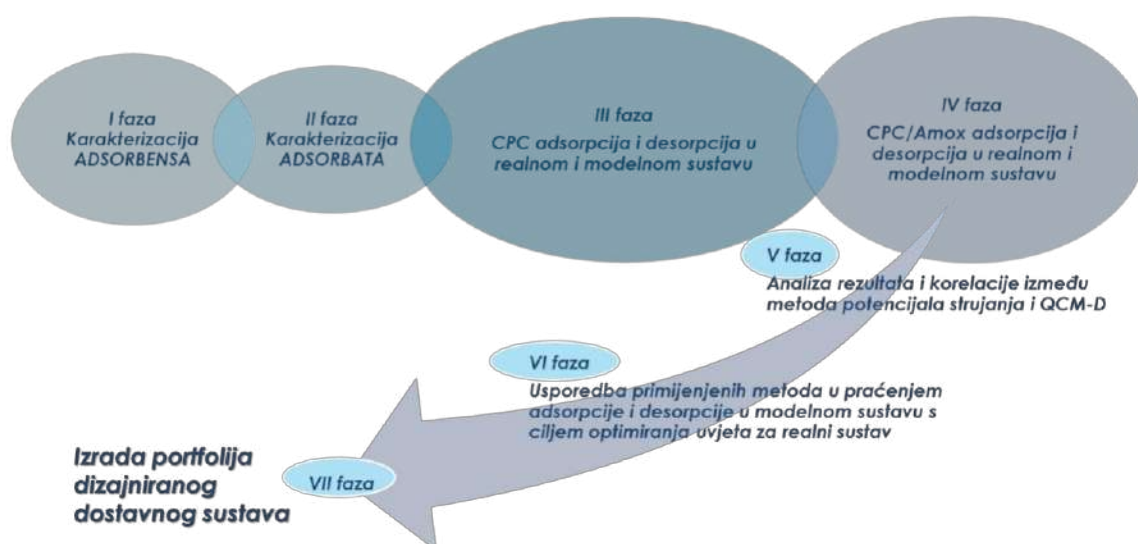
3.3. Metode

Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida (CPC) prije i nakon funkcionalizacije amoksicilinom na celulozne supstrate u realnom i modelnom sustavu istražena je u ovisnosti o vrijednosti pH (pH 9, pH 6 i pH 4). Pamučna tkanina (PT) je adsorbens u realnom sustavu, a celulozni film (MCF) u modelnom sustavu.

Cetilpiridinijev klorid (CPC) u realnom i modelnom sustavu primijenjen je u dvije koncentracije (1 mmol/L i 2,4 mmol/L) koje su ispod i iznad kritične micelarne koncentracije. Izbor ovih koncentracija povezan je s ciljem istraživanja adsorpcije CPC kao monomera u otopini (1 mmol/L) i CPC micela u koloidnoj formulaciji (2,4 mmol/L) na celulozne supstrate.

Dodatno je praćena CPC koloidna formulacija (CPC_{2,4}) s ugrađenim amoksicilinom u njegove micelle (CPC_{2,4}/Amox) kroz proces adsorpcije na celulozne supstrate.

Na slici 28 je prikazan tijek istraživanja koji je strukturiran u VII faza. U fazama I do IV su provedena istraživanja, pri čemu u fazi I i II karakterizirani su adsorbensi i adsorbati, u fazi III istražena CPC adsorpcija i desorpcija u promatranim sustavima, a u fazi IV adsorpcija CPC s amoksicilinom u promatranim sustavima. U fazama V do VII su analizirani dobiveni rezultati i korelacije između primjenjenih metoda adsorpcije, potencijala strujanja i QCM – D, njihove prednosti i nedostaci i provjera dizajniranog dostavnog sustava.



Slika 28. Faze istraživanja

U nastavku su prikazane i opisane metode prema navedenim fazama istraživanja

U I. fazi provedena je karakterizacija celuloznih adsorbensa metodama prikazanim u tablici 7.

Tablica 7. Metode za karakterizaciju adsorbensa

<i>Adsorbens</i>	<i>Metoda</i>	<i>Parametar praćenja</i>
<i>PT</i>	Viskozometrijska metoda	Stupanj polimerizacije
	Brunauer–Emmett–Teller (BET)	Aktivna površina
	Određivanje sposobnosti zadržavanja vode	Vrijednost zadržavanja vode, (eng. <i>Water Retention Value</i> , WRV)
	Potencijal strujanja	Zeta potencijal
	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	Karakteristične skupine
	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	Morfologija površine
	Antimikrobna aktivnost (AMA)	Broj koliforma, cfu
<i>TMSC</i>	Brunauer–Emmett–Teller (BET)	Aktivna površina
	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	Karakteristične skupine
	Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS)	Određivanje kemijskog sastava
	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	Morfologija površine
	Potencijal strujanja	Zeta potencijal
<i>MCF</i>	Kvarcna mikrovaga s praćenjem disipacije (QCM-D)	Frekvencija, disipacija

U II. fazi istraživanja provedena je karakterizacija adsorbata metodama u tablici 8.

Tablica 8. Metode za karakterizaciju adsorbata

<i>Adsorbat</i>	<i>Metoda</i>	<i>Parametar praćenja</i>
<i>CPC – čista tvar</i>	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	Karakteristične skupine
	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	Morfologija površine
<i>Amox – čista tvar</i>	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	Karakteristične skupine
	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	Morfologija površine
<i>CPC otopine</i>	Potenciometrijska/ Konduktometrijska	Vrijednost pH / Vodljivost
	Potenciometrijska titracija	CPC koncentracije
	Metoda viseće kapi (DSA)	Površinska napetost
	Apsorpcijska spektrofotometrija (UV Vis)	Apsorpcijski spektri
<i>CPC koloidna formulacija prije i nakon funkcionalizacije s amoksicilinom</i>	Potenciometrijska/ Konduktometrijska	Vrijednost pH / Vodljivost
	Potenciometrijska titracija	CPC koncentracije
	Elektroforetsko raspršenje svjetlosti (ELS)	Zeta potencijal
	Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)	Hidrodinamički promjer čestica
	Metoda viseće kapi (DSA)	Površinska napetost
	Apsorpcijska spektrofotometrija (UV Vis)	Apsorpcijski spektri

U III. fazi istražena je adsorpcija CPC-a u dvjema koncentracijama, 1 mmol/L i 2,4 mmol/L pri pH 9, pH 6 i pH 4, na PT i MCF i njegova desorpcija u otopini KCl pri pH 6 metodom

potencijala strujanja i QCM-D. Ove dvije koncentracije CPC su izabrane kao radne, jer 1 mmol/L je ispod cmc, a 2,4 mmol/L iznad cmc.

U IV. fazi praćena je adsorpcija CPC/Amoxa na PT i MCF pri pH 9, pH 6 i pH 4. Desorpcija CPC/Amoxa s PT-om i MCF-om pri pH 6 praćena je istim metodama, potencijal strujanja i QCM-D. Odabrana vrijednost pH za praćenje desorpcije vezana je za odabrani elektrolit, 1mmol/L KCl. Dodatno, ova vrijednost pH kompatibilna je s vrijednosti pH kože gdje je analizirani dostavni sustav (CPC/Amox) moguće primijeniti.

CPC posjeduje antimikrobnu aktivnost, a njegova funkcionalizacija s amoksicilnom s ciljem dizajna dostavnog sustava lijeka povećava njegovu učinkovitost i proširuje područje primjene.

U skladu s tim u V. fazi provjerena je antimikrobna aktivnost pamučnih tkanina nakon adsorpcije CPC-a iz koloidnih formulacija (CPC_{2,4} i CPC/Amox) na pamučnu tkaninu (PT) pri pH 9, pH 6 i pH 4 u postupku iscrpljenja.

3.3.1. Viskozimetrijsko određivanje stupnja polimerizacije pamučne tkanine

Karakterizacija PT-a provedena je određivanjem stupnja polimerizacije viskozimetrijskom metodom prema DIN 54 270.

Priprema uzorka pamučne tkanine (PT) provedena je izdvajanjem osnovinih niti koje su rezane na duljinu od 1 mm. Za analizu otopljeno je 0,01 g uzorka u 30 mL otapala bakar(II) etilendiamin (cuen). Proces otapanja celuloze proveden je pri 20 °C i vremenskom periodu od 2 sata u tamnim bočicama uložnim u mućkalicu (Hei-MIX Incubator 1000, Heidolph). Nakon otapanja izdvojena je otopina i pomoću Ubbelohde tipa viskozimetra, u termostatu Viscocool ECO SILVER, Lauda na temperaturi 20 °C izmjeren je protok. Ovom postupku prethodilo je određivanje protoka otapala (cuen), na temelju kojih je izračunat specifičan viskozitet, jednadžba (5):

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (5)$$

η_{sp} - specifični viskozitet, Type equation here.

t_0 - vrijeme protoka otapala cuen (s),

t_1 - vrijeme protoka ispitivane otopine (s).

Granična viskoznost se izračuna iz jednadžbe Schulz-Blaschke (6):

$$\eta = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot (1 + k_{SB} \cdot \eta_{sp})} \quad (6)$$

η - granični viskozitetni broj (cm³/g),

η_{sp} - specifični viskozitet,

γ - masena koncentracija celuloze ($\gamma = m/V$; m - masa uzorka; V - volumen otapala) (g/mL),

k_{SB} - konstanta otopljenog polimernog sustava ($k_{SB} = 0,29$) [2].

Stupanj polimerizacije (DP) izračunat je prema Staudinger-Kuhn-Mark-Houwink jednadžbi:

$$\eta = K' \cdot DP \quad (7)$$

η - granični viskozitetni broj (cm³/g),

K' – konstanta koja karakterizira hidrodinamičku interakciju između polimera i otapala, a ovisi o otopljenom sustavu polimera [108].

3.3.2. Određivanje specifične površine adsorbensa plinskom adsorpcijom

Specifična površina PT-a i TMSC-a u svrhu analize površinskih svojstava određena je metodom BET na instrumentu Gemini 2380, Micromeritics Instrument Corporation, koji mjeri specifičnu površinu veću od 0,01 m²/g. U postupku mjerenja korišten je tekući dušik kao adsorbens (T = -196,15 °C). Uzorci PT mase 0,6 g prethodno su izrezani na dimenzije od 1·1 cm, a zatim vakuumirani pri povišenoj temperaturi (T = 100 °C, p = 13 mPa). Isti postupak ponovljen je s masom 0,7 g TMSC-a. Kod mjerenja je korištena manja tuba za analizu uzoraka ~2 cm³. Volumen pora i raspodjela veličine pora određena je metodama t-plot i Barrett Joyner Halenda (BJH) [109].

3.3.3. Određivanje vrijednosti zadržavanja vode adsorbensa

Količina zadržane vode u prethodno namočenim tekstilnim uzorcima, koja se ne može ukloniti mehaničkim putem nego centrifugalnom silom, vrijednost je zadržavanja vode (eng. *Water Retention Value*) [110].

Postupak je proveden na način da se uzorak PT mase 0,5 g stavlja u kivetu, a zatim uroni u čašu s destiliranom vodom u vremenskom periodu od 1 sata. Nakon namakanja kiveta s uzorcima centrifugira se u centrifugi Centric 322A, Tehnica, kroz 5 minuta uz 2500 o/min.

WRV se izračunava prema jednadžbi 8 [111]:

$$\text{WRV} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

gdje je:

WRV - vrijednost zadržavanja vode (%)

m_1 - masa apsolutno suhog uzorka (g)

m_2 - masa mokrog uzorka nakon centrifugiranja (g)

3.3.4. Karakterizacija čistih adsorbensa i adsorbata infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom

Identifikacija i karakterizacija PT-a, TMSC-a, CPC-a i amoksicilina provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Spektri su snimljeni na instrumentu Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer u mjernom području od 4000 cm^{-1} do 380 cm^{-1} , uz rezoluciju 4 cm^{-1} i prikazani kao srednja vrijednost četiri mjerenja.

3.3.5. Određivanje kemijskog sastava TMSC-a spektroskopijom fotoelektrona rendgenskim zrakama

Kemijski sastav TMSC-a određen je metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) monokromatskim K-Alpha spektrometrom s Al izvorom X-zraka ($1486,6\text{ eV}$) koji radi s bazom tlaka u rasponu od 10^{-8} do 10^{-10} mbar. Anketni skenovi dobiveni su energijom prolaza od 100 eV i veličinom koraka od $1,0\text{ eV}$. Svi spektri normalizirani su na Au $4f_{7/2}$ vrh. Prosječni kemijski sastav izračunat je iz širokog skeniranja spektra na dva različita mjesta na svakoj površini. Sve analize izvedene su na sobnoj temperaturi.

3.3.6. Morfološke značajke adsorbensa i adsorbata

Morfologija uzoraka karakterizirana je skenirajućim elektronskim mikroskopom FE-SEM MIRA/LMU (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscope*), Tescan. Uzorci prije snimanja u mikroskopu podvrgnuti su procesu neparivanja s tankim slojem Au/Pd kako bi se povećala njihova električna vodljivost neophodna za ispitivanje. Neparivanje je provedeno na Quorum Technologies Ltd, Laughton. Snimanje je izvršeno pri 20 kV i različitim povećanjima [112].

3.3.7. Određivanje vrijednosti pH i vodljivosti cetilpiridinijevih otopina i koloidnih formulacija

Vrijednost pH i vodljivost CPC otopina i koloidnih formulacija mjerena je na multimetru, SevenCompact™, Mettler Toledo.

3.3.8. Potenciometrijsko određivanje koncentracije cetilpiridinijevoga klorida

Koncentracija CPC otopina i formulacija kontrolirana je potenciometrijski uz pomoć automatskog titratora, Metrohm Titrino 736 GP pri čemu je korišten program Tiamo. Postupak je proveden uz titrant, natrijev dodecil sulfat, NLS molarne koncentracije 1 mmol/L uz korištenje ion-selektivne elektrode (ISE) kao indikatorske i Ag/AgCl kao referentne elektrode.

3.3.9. Određivanje zeta potencijala micelarnih otopina cetilpiridinijevoga klorida

Mjerenje zeta potencijala (ζ) micelarnih otopina CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl provedno je pomoću programa ZetaPlus (Zeta potential Analyzer software) na instrumentu Brookhaven 90Plus/BI-MAS. Mjerenje je provedeno pri 25 °C i vrijednosti pH u rasponu od pH 11 do pH 2, koje su namještene otopinama 100 mmol/L HCl i 100 mmol/L NaOH.

3.3.10. Određivanje hidrodinamičkog promjera čestica u micelarnim otopinama

Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti mjeren je hidrodinamički promjer (dH) CPC čestice u micelarnim otopinama CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl na Brookhaven 90 Plus/BI-MAS preko programa Quasi Elastic Light Scattering (QELS). Mjerenje je provedeno pri 25 °C i vrijednostima pH od pH 11 do pH 2. Za namještanje vrijednosti pH također su korištene otopine 100 mmol /L HCl i 100 mmol/L NaOH.

3.3.11. Određivanje površinske napetosti metodom viseće kapi

Otopinama CPC-a i koloidnim formulacijama prema tablici 6 određena je površinska napetost metodom viseće kapljice (eng. *Pendant drop*) na instrumentu DSA 30 (eng. *Drop Surface Analyzer*), Krüss. Mjerenje je provedeno kod debljine igle od 1,82 mm. Površinska napetost izračunava se iz slike sjene viseće kapljice. Unutar kapi stvara se povećani tlak kao rezultat međufazne napetosti između unutarnje i vanjske faze. Korelacija između razlike tlaka Δp i radijusa zakrivljenosti površine r_1 i r_2 opisuje Young-Laplaceova jednadžba (9) [113, 114].

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

3.3.12. UV-Vis spektrofotometrija

Ugradnja Amoxa u CPC micela analizirana je preko UV-Vis apsorpcijskih krivulja. Postupak taloženja CPC micela iz otopina CPC/Amoxa i CPC/Amox/KCl-a proveden je postupkom zamrzavanja u vremenu od 2 sata, a zatim njihovim odmrzavanjem. Nakon odmrzavanja CPC micela su se istalože na dnu kivete. Otopini iznad micela mjerena je koncentracija Amoxa pri valnim duljinama, λ od 200nm do 300 nm (Amox, $\lambda = 272$ nm; CPC, $\lambda = 260$ nm) na instrumentu UV-2600, Shimadzu.

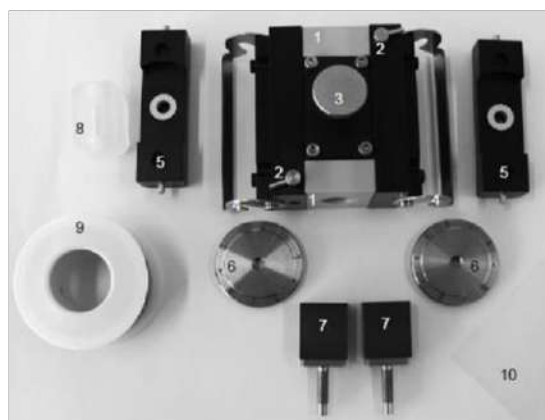
3.3.13. Određivanje zeta potencijala

Metodom potencijala strujanja određen je zeta potencijal (ζ) na površini čvrstih uzoraka u otopini elektrolita. Zeta potencijal može se kvantitativno odrediti prema prethodno prikazanoj jednadžbi Helmholtz-Smoluchowsky, uz detekciju potencijala strujanja zbog hidrodinamičkog strujanja otopine elektrolita kroz mjernu ćeliju u kojem se nalazi uzorak [98]. Mjerenja su provedena u elektrokinetičkom analizatoru SurPASS, tvrtke A. Paar, Graz, Austrija, a podešavanje i kontrola preko softvera *Attract*.

U radu je određen:

- zeta potencijal PT i MCF
- točka nul-naboja (TNN) PT i MCF
- bubrivost PT pri pH 9, pH 6, pH 4
- bubrivost MCF pri pH 9, pH 6, pH 4
- adsorpcija CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa na PT i MCF pri pH 9, pH 6, pH 4
- desorpcija CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa s PT i MCF pri pH 6.

Strukturalne karakteristike adsorbensa uvjetovale su primjenu dviju ćelija, podesivu ćeliju za PT kao plošni uzorak (eng. *Adjustable Gap Cell*; AGC), slika 29, a za MCF podesivu ćeliju za diskove (eng. *Adjustable Gap Cell for Disk*; AGCD), slika 30.



Slika 29. Podesiva ćelija, AGC: 1) kućište sa silikonskim brtvenim blokom, 2) osovina za paralelno namještanje držača uzorka, 3) gumb za kompresijski silikonski brtveni blok, 4) stezaljka vodilice za namještanje razmaka, 5) glava za namještanje razmaka, 6) matica za namještanje razmaka u ćeliji, 7) nosači uzorka, 8) silikonski brtveni blok, 9) dvostrana ljepljiva traka za podesivu ćeliju i 10) folije od polipropilena [99]



Slika 30. Podesiva ćelija za diskove, AGCD: 1) kućište sa silikonskim brtvenim blokom, 2) osovinica za paralelno namještanje držača uzorka, 3) gumb za kompresijski silikonski brtveni blok, 4) stezaljka vodilice za namještanje razmaka, 5) glava za namještanje razmaka, 6) matica za namještanje razmaka u ćeliji, 7) nosači uzorka, 8) dvostrana ljepljiva traka, 9) komplet odstojnika i 10) imbusni ključ [99]

3.3.13.1. Određivanje zeta potencijala adsorbensa

Određivanje zeta potencijala PT-a i MCF-a u ovisnosti o vrijednosti pH (područje od pH 9 do pH 2) provedeno je u elektrokinetičkom analizatoru SurPASS, gdje su PT i MCF stacionarne faze, a mobilna faza otopina elektrolita, 1 mmol/L KCl. Prvi korak mjerenja je namještanje vrijednosti pH otopine elektrolita KCl, otopinom 100 mmol/L natrijevog hidroksida (NaOH) na pH 9. Nakon toga slijedi pokretanje mjerenja u programu *Attract*. Namještanje vrijednosti pH otopine provodi se automatski preko titracijske jedinice u sklopu instrumenta s otopinom 100 mmol/L klorovodične kiseline (HCl). Temperatura u sustavu je 25 °C.

3.3.13.2. Određivanje bubrivosti adsorbensa

Određivanje bubrivosti PT-a pri pH 9, pH 6 i pH 4 i MFC-a pri pH 9, pH 6 i pH 4 i temperaturi 25 °C provedeno je metodom potencijala strujanja u ovisnosti o vremenu. Za podešavanje vrijednosti pH korištene su otopine 100 mmol/L HCl i 100 mmol/L NaOH [89].

3.3.13.3. Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida na adsorbense

Adsorpcija CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa praćena je metodom potencijala strujanja do postizanja točke nultog naboja (TNN). Izabranom metodom može se definirati masena koncentracija adsorbata potrebna za neutralizaciju negativnog naboja adsorbensa. Adsorpcija je provedena pri dvjema CPC koncentracijama (1 mmol/L i 2,4 mmol/L) pri pH 9, pH 6 i pH 4 i temperaturi 25 °C. Adsorpcija koloidne formulacije CPC/Amoxa (2,4 mmol/L/2,74

mmol/L) provedena je pri istim vrijednostima pH i temperaturi. Postupak adsorpcije proveden je točno definiranim alikvotima otopina, koji su programski dozirani pomoću automatske titracijske jedinice u otopinu elektrolita, tablica 9. Ovaj sustav odabran je za adsorpciju zbog mogućnosti usporedbe celuloznih adsorbensa realnog i modelnog sustava [91, 115].

Tablica 9. Masene koncentracije CPC (1 mmol/L i 2,4 mmol/L) u doziranim alikvotima

Br.	Alikvot (mL)	$\gamma_{CPCI} (\mu\text{g/L}) * 10^3$	$\gamma_{CPC2,4} (\mu\text{g/L}) * 10^3$
1	0	0,00	0,00
2	0,25	0,18	0,44
3	0,25	0,36	0,87
4	0,25	0,54	1,31
5	0,25	0,71	1,75
6	0,5	1,07	2,62
7	0,5	1,43	3,48
8	0,5	1,78	4,35
9	0,5	2,14	5,22
10	1	2,84	6,94
11	1	3,54	8,66
12	1	4,25	10,37
13	2	5,64	13,77
14	2	7,02	17,15
15	2,5	8,73	21,33
16	2,5	10,43	25,47
17	5	13,77	33,63
18	5	17,05	41,64
19	5	20,26	49,49
20	10	26,52	64,77
21	10	32,55	79,49
22	10	38,36	93,69
23	10	43,97	107,38
24	10	49,38	120,61

3.3.13.4. Desorpcija cetilpiridinijevoga klorida s adsorbensa

Nakon adsorpcije u istom sustavu provedena je desorpcija CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa, na način da je nakon postizanja točke nul-naboja (TNN) ili pozitivnog naboja uvedena svježa otopina elektrolita (1 mmol/L KCl) poznate pH vrijednosti, pH 6 čime je pri 25 °C potaknuta desorpcija u ovisnosti o vremenu.

U svrhu usporedbe promatranih sustava u poglavlju rezultati i rasprava na temelju razlike adsorbirane (AD) i desorbirane (DE) količine izračunata je rezidualna (RE) količina adsorbata.

3.3.14. Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida na MCF praćena kvarcnom mikrovagom s disipacijom

Princip gravimetrijske metode kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije (QCM-D) temelji se na svojstvu piezoelektričnih materijala, npr. kvarcnog diska (Q sensor) koji pri definiranoj frekvenciji, primjenom odgovarajućeg napona preko elektroda oscilira. Na frekvenciju titranja može se utjecati adsorpcijom male količine mase na površinu Q senzora ili njenom desorpcijom s površine Q senzora. Zbog osjetljivosti metode, registriraju se promjene mase od nanograma (*ng*) do mikrograma (*μg*) po jedinici površine [116].

U ovom istraživanju korišten je model E4, Q Sense, Gothenburg za analizu adsorpcije CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa na MCF, te njihove desorpcije. Priprema MCF-a na Q senzoru opisana je u poglavlju 3.1. Adsorpcija je provedena pri različitim vrijednostima pH (pH 9, pH 6 i pH 4) pri temperaturi od 25 ± 0,1°C, protoku 0,1 m/s u vremenu od 20 min na za sve definirane opcije. Proces desorpcije CPC-a s MCF-om pri pH 6 otopine 1 mmol/L KCl slijedio je nakon adsorpcije. Ovaj postupak proveden je u triplikatu.

U poglavlju rezultati i rasprava izračunata je rezidualna (RE) količina adsorbata na temelju razlike adsorbirane (AD) i desorbirane (DE) količine.

3.3.15. Korelacijska analiza

U petoj fazi analizirani su rezultati procesa adsorpcije različitih koncentracija CPC-a i CPC/Amoxa na realni (PT) i modelni sustav (MCF) dobiveni metodom potencijala strujanja i QCM-D metodom kako bi se odredila korelacija među primijenjenim metodama. Primjenom računalnog programa MS Excel na dobivenim rezultatima zeta potencijala i frekvencija provedeno je usklađivanje krivulje (*fitanje*) po polinomnom modelu drugog stupnja ($y=ax^2+bx+c$) te su određeni koeficijenti polinoma a , b i c uz pripadajući koeficijent determinacije R^2 .

Daljnja analiza dobivenih koeficijenata provedena je uz pomoć računalnog programa Minitab pri čemu je provedena korelacijska analiza te su određeni Pearsonovi koeficijenti korelacije (r_p) koji ukazuju na postojanje linearne veze, a uz njih prikazuju se p vrijednosti koje mogu biti od -1 do 1, a tumače se:

- $0 \pm 0,25$ nema povezanosti
- $0,26 \pm 0,50$ slaba povezanost
- $0,51 \pm 0,75$ umjerena do dobra povezanost
- $0,76 \pm 1$ vrlo dobra do izvrsna povezanost
- 1 matematička povezanost [117].

3.3.16. Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine

U radu je istražena antimikrobna aktivnost pamučne tkanine nakon adsorpcije CPC-a iz koloidnih formulacija (CPC_{2,4} i CPC/Amox) u svrhu procjene funkcionalizacije tako dizajniranog dostavnog sustava.

Postupak iscrpljenja adsorbata iz koloidnih formulacija u uređaju Linitest provedena je u uvjetima specificiranim u tablici 10.

Tablica 10. Prikaz parametara adsorpcije CPC iz koloidnih formulacija na pamučnu tkaninu

<i>Uzorak</i>	<i>m (g)</i>	<i>OK</i>	<i>Koloidne formulacije</i>	<i>pH</i>
<i>PT</i>	5,0	1:20	CPC _{2,4}	9
				6
				4
			CPC/Amox	9
				6
				4

Pamučna tkanina obrađena je pri temperaturi 25 °C, u vremenskom periodu 20 min.

Uzorci su nakon obrade sušeni na zraku. Antimikrobna aktivnost ispitana je na gram-pozitivne (eng. *Staphylococcus aureus* - SA) i gram-negativne (eng. *Klebsiella pneumoniae* - KP) bakterije prema AATCC TM147-2011(2016e). Antimikrobna aktivnost tekstilnih materijala određuje se kvalitativno na način da je uzorak u direktnom kontaktu s površinom agara, a zona inhibicije javlja se kao rezultat difuzije antimikrobne tvari iz uzorka. Osim obrađene tkanine analizira se i neobrađena, a rezultati se izražavaju preko razlike u zoni inhibicije između tih dviju tkanina. Prosječna širina zone inhibicije može se izračunati pomoću jednadžbe 10:

$$W = (T - D) / 2 \quad (10)$$

gdje je:

W – čista zona inhibicije (mm)

T – ukupan promjer uzorka i čiste zone (mm)

D – promjer uzorka (mm)

Veličina čiste zone inhibicije ne može se tumačiti kao kvantitativna procjena antibakterijskog djelovanja, ali služi za procjenu antimikrobne aktivnosti u usporedbi s neobrađenim uzorkom. Bakterijske kolonije ne smiju biti ispod ni u području kontakta s ispitivanim uzorkom da bi se prihvatilo antibakterijsko djelovanje istog. Ova je metoda brza i kao takva prihvatljiva za brzo određivanje antimikrobne aktivnosti [118].

4. REZULTATI I RASPRAVA

Adsorpcija cetilpiridinijevoga klorida (CPC) prije i nakon ugradnje amoksicilina (Amox) u CPC micle istražena je metodom potencijala strujanja i metodom kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije u realnom i modelnom sustavu. Značajke adsorbensa i adsorbata u procesu adsorpcije nametnula je redsolijed poglavlja u kojima su prikazani i analizirani rezultati provedenih istraživanja.

4.1. Karakteristike adsorbensa

Odabrana su dva celulozna adsorbensa, standardna pamučna tkanina (PT) kao realni sustav i celulozni film (MCF) dobiven iz trimetilsilil celuloze (TMSC) kao modelni sustav.

4.1.1. Karakteristike standardne pamučne tkanine - realni sustav

Standardna pamučna tkanina analizirana je kroz određivanje:

- stupnja polimerizacije (DP)
- aktivne površine (BET)
- sposobnosti zadržavanja vode (WRV)
- morfologije (SEM)
- kemijskog sastava (FTIR)
- zeta potencijala ovisno o vrijednosti pH
- zeta potencijala ovisno o vremenu.

U tablici 11 prikazani su rezultati DP, BET i WRV.

Tablica 11. DP, BET i WRV standardne pamučne tkanine

<i>Materijal</i>	<i>DP</i>	<i>BET (m²/g)</i>	<i>WRV (%)</i>
<i>PT</i>	2486,83	0,53205	27,14

Standardna pamučna tkanina je predbijeljena, a dobiveni stupanj polimerizacije 2486,83 odgovara ovom stupnju obrade [108].

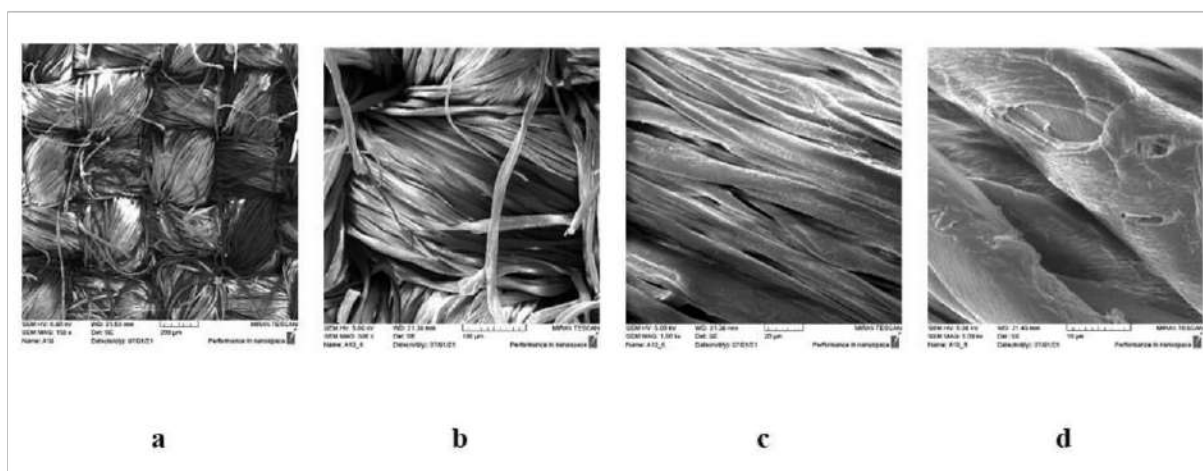
Strukturalne značajke tkanine, prikazane u tablici 5, ukazuju da je otkana u platno vezu gdje je podjednaka gustoća niti u smjeru osnove i potke. Platno kao stabilan vez i harmoničan

slijed veznih točaka može utjecati na BET. S obzirom da je ova tkanina standardna podrazumijeva se da je načinjena od pređe ujednačene kvalitete, što također može utjecati na površinu. Dobivena vrijednost BET $0,53 \text{ m}^2/\text{g}$ usklađena je s prethodno dobivenim vrijednostima za prirodne celulozne materijale [119], a koji prema ovoj metodi uglavnom imaju malu aktivnu površinu, u pravilu do $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Povećanje aktivne površine celuloznih tekstilija postiže se bubrenjem u vodi, za što su odgovorne hidroksilne skupine odnosno vodikove veze. S obzirom da je analizirana pamučna tkanina, PT bijeljena prisutne su u manjem udjelu i karboksilne skupine, koje su odgovorne za adsorpciju, primjerice dušika [119, 120].

Bubrivost pamučne tkanine iskazana kroz WRV vrijednost važan je parametar s obzirom na istraživane fenomene adsorpcije. Prema tablici 11 dobivena WRV vrijednost iznosi 27,1 %, što odstupa od prethodno objavljenih istraživanja gdje ta vrijednost za pamučnu tkaninu iznosi 30,86 % [121], a za pamučna vlakna 35,3 % [110]. WRV standardne pamučne tkanine (PT) za gotovo 8 jedinica manja je od vrijednosti dobivene za pamučna vlakna, što se može obrazložiti strukturalnim razlikama ovih tekstilija.

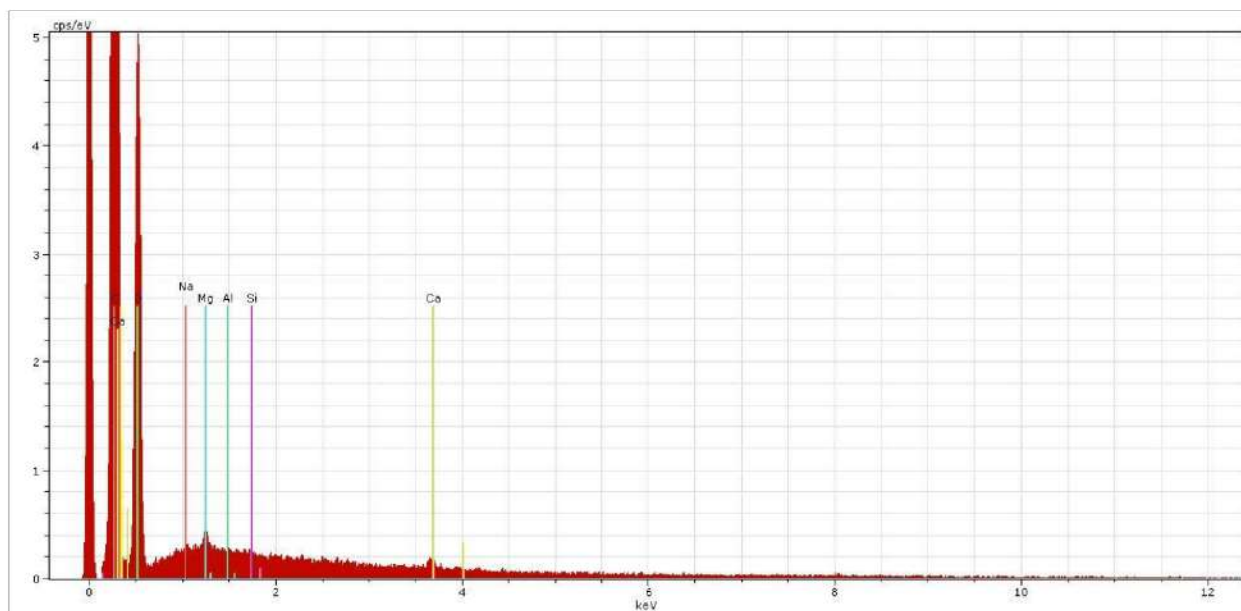
Poznato je da pamučna vlakna imaju specifične morfološke značajke, vrpčasti oblik i uvoje koji ovise o njihovoj zrelosti, odnosno razvijenosti sekundarne stijenke vlakana, pri čemu zrelije vlakno ima više uvoja [41].

Karakteristike površine tkanine PT dobivene skenirajućim elektronskom mikroskopom (SEM) uz različita povećanja 150 x, 500 x, 1500 x i 5000 x prikazane su na slici 31.



Slika 31. SEM slike standardne pamučne tkanine uvećane: a) 150 x, b) 500 x, c) 1500 x i d) 5000 x

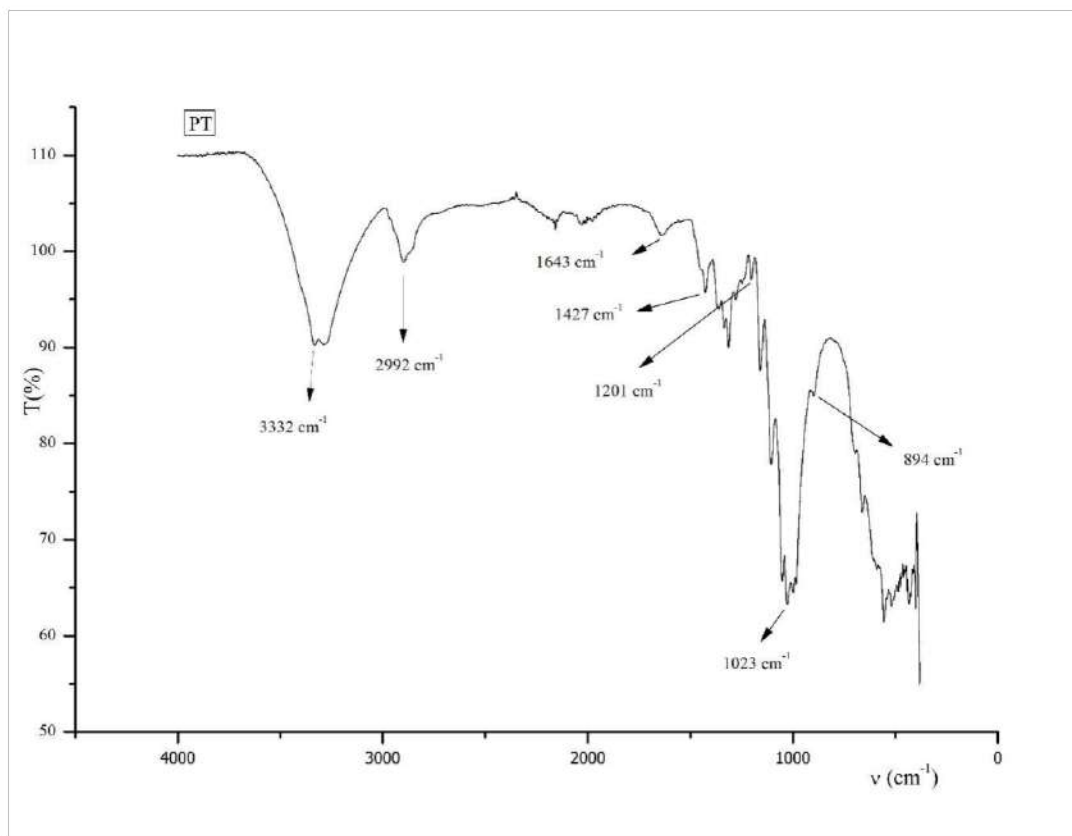
SEM slike standardne pamučne tkanine su karakteristične, pri čemu se uz povećanje od 5000 x, slika 31d, na površini nazire blagi nanos, unatoč činjenici da je ovaj adsorbens standardne kvalitete. Stoga je u sljedećem koraku načinjena SEM-EDX analiza mikrografa pamučne tkanine uz povećanje 300 x prikazana na slici 32.



Slika 32. EDX analiza standardne pamučne tkanine, PT

Iz SEM-EDX analize na slici 32 razvidno je da tkanina sadrži mali udio silikona (0,03 %). S obzirom da je silikon hidrofoban i vodoodbojan njegova prisutnost može se povezati s nižom vrijednosti WRV (27,14 %) standardne pamučne tkanine u odnosu na pamučnu tkaninu koja iznosi 30,86 % [121].

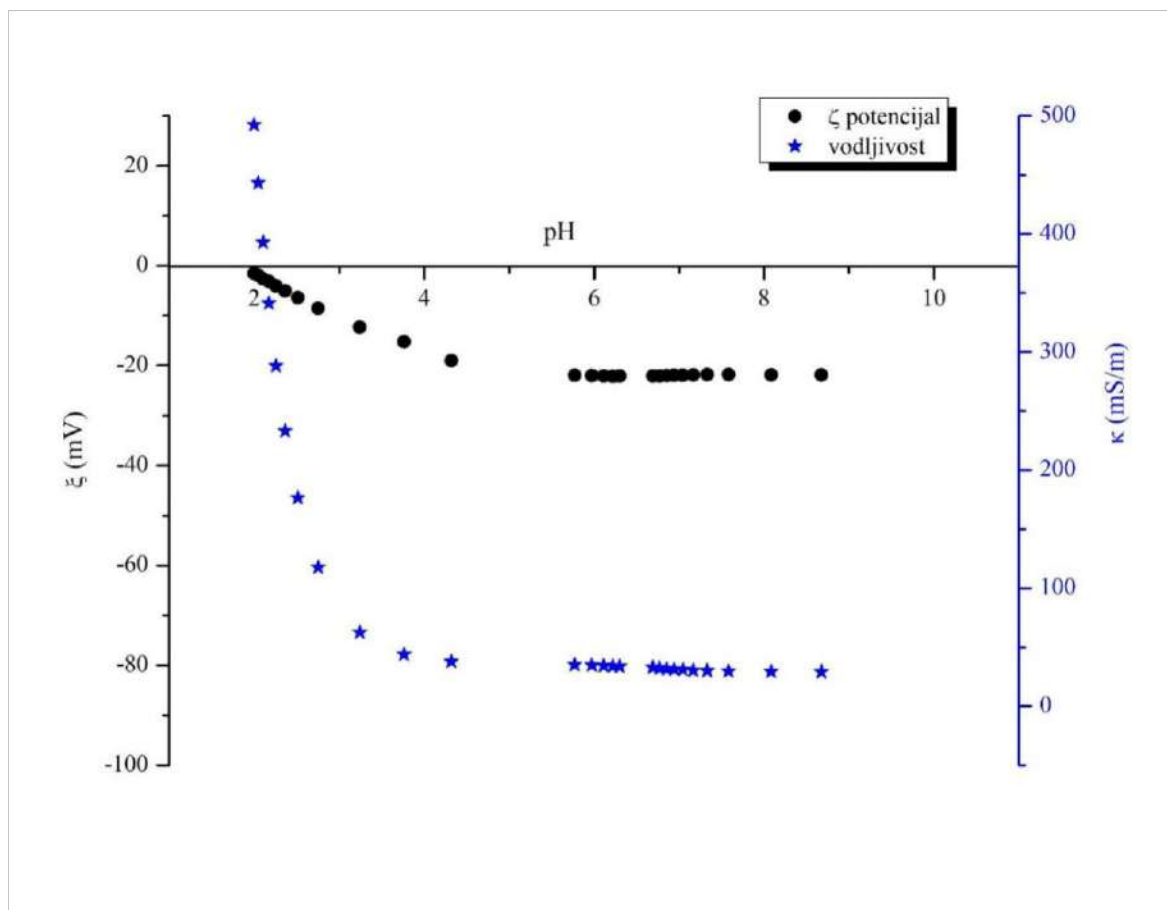
Daljnja analiza površine pamučne tkanine načinjena je FTIR-om, a dobiveni spektrogram prikazan je na slici 33.



Slika 33. FTIR spektralna vrpca standardne pamučne tkanine, PT

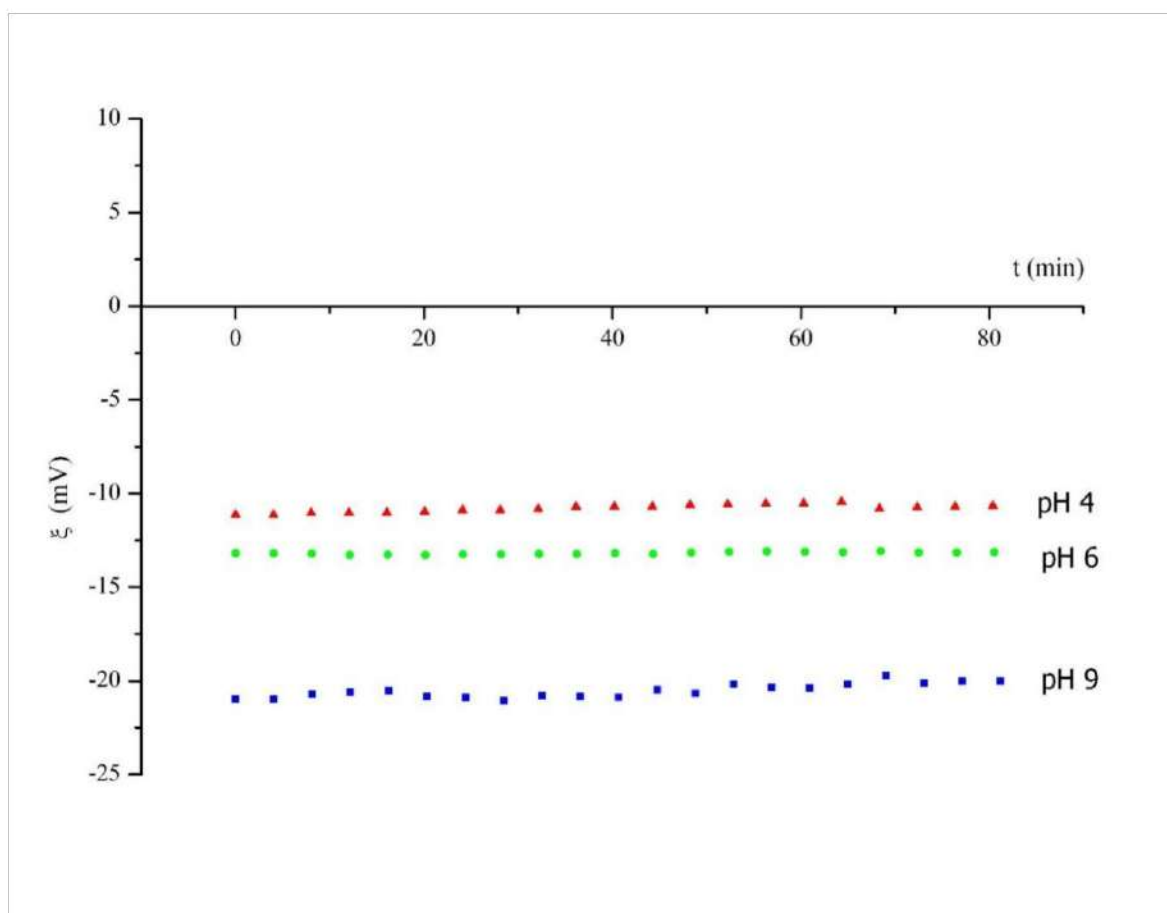
Izgled i karakteristični pikovi spektralne krivulje standardne pamučne tkanine potvrđuju celulozni supstrat. Pik pri valnom broju 3332 cm^{-1} ukazuje na istežanje veze unutar O-H skupine; pik na valnom broju 2992 cm^{-1} nastaje uslijed istežanja C-H veze, a pikovi na 1201 cm^{-1} i 1023 cm^{-1} uslijed istežanja C-O veze. Pikovi na 1643 cm^{-1} odnose se na istežanje C=O veze, 1427 cm^{-1} ljuljanje C-H veze i 894 cm^{-1} istežanje glukozidne veze u celulozi [122, 123].

Zeta potencijal PT tkanine ovisno o vrijednosti pH otopine 1 mmol/L KCl i brzina bubrivosti ovisno o vrijednosti pH 9, pH 6 i pH 4 prikazani su na slikama 34 i 35.



Slika 34. Zeta potencijal i vodljivost standardne pamučne tkanine ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

Većina tekstilnih vlakana ima negativan naboj u neutralnim vodenim otopinama, koji se može dvojako generirati: disocijacijom karakterističnih funkcionalnih skupina ili specifičnom adsorpcijom iona vode ili drugih supstanci u otopini elektrolita. Iz rezultata prikazanih na slici 34 razvidno je da je standardna pamučna tkanina negativno nabijena u cijelom analiziranom pH području. Standardna pamučna tkanina PT je predbijeljena, te uz hidroksilne posjeduje i određeni udio karboksilnih skupina, koje disociraju i daju negativan naboj površine [91, 97]. Njezino elektrokinetičko ponašanje opisano titracijskom krivuljom kroz analizirano pH područje u 1 mmol/L KCl je tipično za celulozne supstrate, čiji se negativan zeta potencijal smanjuje sa smanjenjem vrijednosti pH. Titracijska krivulja na slici 34 je karakteristična za pamučnu tkaninu gdje nije dosegnuta IEP. Međutim, ekstrapoliranjem IEP je manja od 2, što je u skladu s prethodnim istraživanjima [91].



Slika 35. Brzina bubrivosti - zeta potencijal standardne pamučne tkanine u 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4 ovisno o vremenu

Slika 35 prikazuje brzinu bubrivosti standardne pamučne tkanine pri vrijednosti pH 9, pH 6 i pH 4. Početne vrijednosti zeta potencijala u početnoj točki ($t = 0$) pri pH 4 i pH 6 poklapaju se s vrijednostima zeta potencijala na titracijskoj krivulji, slika 34. Nepromjenjive vrijednosti zeta potencijala pamučne tkanine pri pH 4 i pH 6 tijekom vremena ukazuje na njenu stabilnost. Pri pH 9 dolazi do neznatne promjene zeta potencijala tijekom vremena, a razlog tomu je otvaranje strukture pamučnih vlakna u lužnatom mediju zbog deprotonizacije karboksilnih skupina i veće bubrivosti. [51, 91].

4.1.2. Karakteristike celuloznog filma – modelni sustav

Modelni sustav prikazan je kroz karakteristike (TMSC) i celuloznog filma (MCF).

4.1.2.1. Karakteristike trimetilsilil celuloze

Trimetilsilil celuloza (TMSC) karakterizirana je kroz određivanje:

- stupnja polimerizacije (DP)
- aktivne površine (BET)
- morfologije (SEM)
- kemijskog sastava (FTIR i XPS).

Stupanj polimerizacije (DP) i BET prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. DP i BET trimetilsilil celuloze

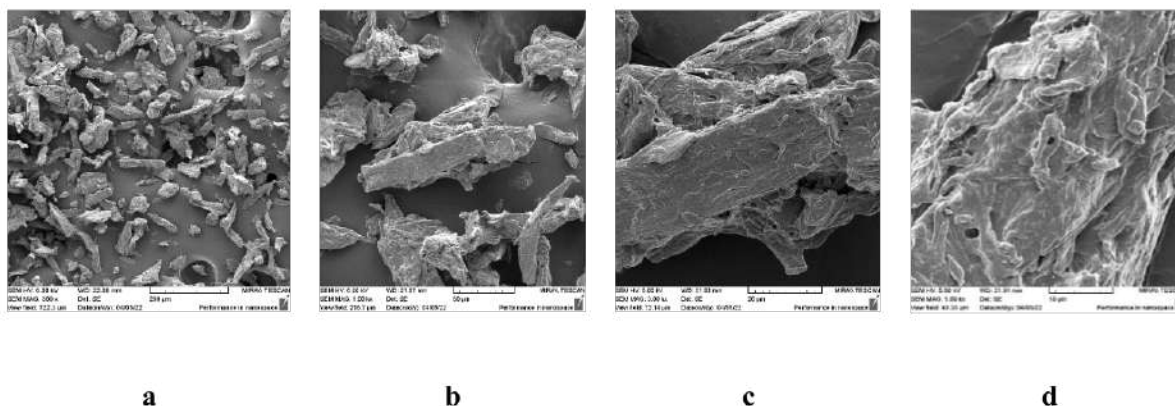
<i>Materijal</i>	<i>DP</i>	<i>BET (m²/g)</i>
<i>TMSC</i>	166,53	1,9647

Prema dostupnom literaturnom izvoru vrijednost stupnja polimerizacije TMSC-a nešto je niža od DP vrijednosti viskoznih vlakana koja iznosi 235, što se može povezati sa sličnim postupcima dobivanja [124]. Stupanj polimerizacije TMSC-a iznosi 166,53 i značajno je niži u odnosu na PT, a razlog tomu je razlika u usmjerenosti polimerne strukture i udjelu amorfnih područja. Udio kristalnih i amorfnih područja, te morfološke karakteristike celuloze ovise o načinu predobrada i stupnju hidrolize [125].

Vrijednost BET od TMSC-a iznosi 1,96 m²/g i četiri puta je veća u odnosu na vrijednost pamučne tkanine PT, koja iznosi 0,43 m²/g. Ova je razlika posljedica molekulske strukture native celuloze u odnosu na nanocelulozu, što utječe na njezinu aktivnu površinu, a posljedično na sorpcijska svojstva [119, 120].

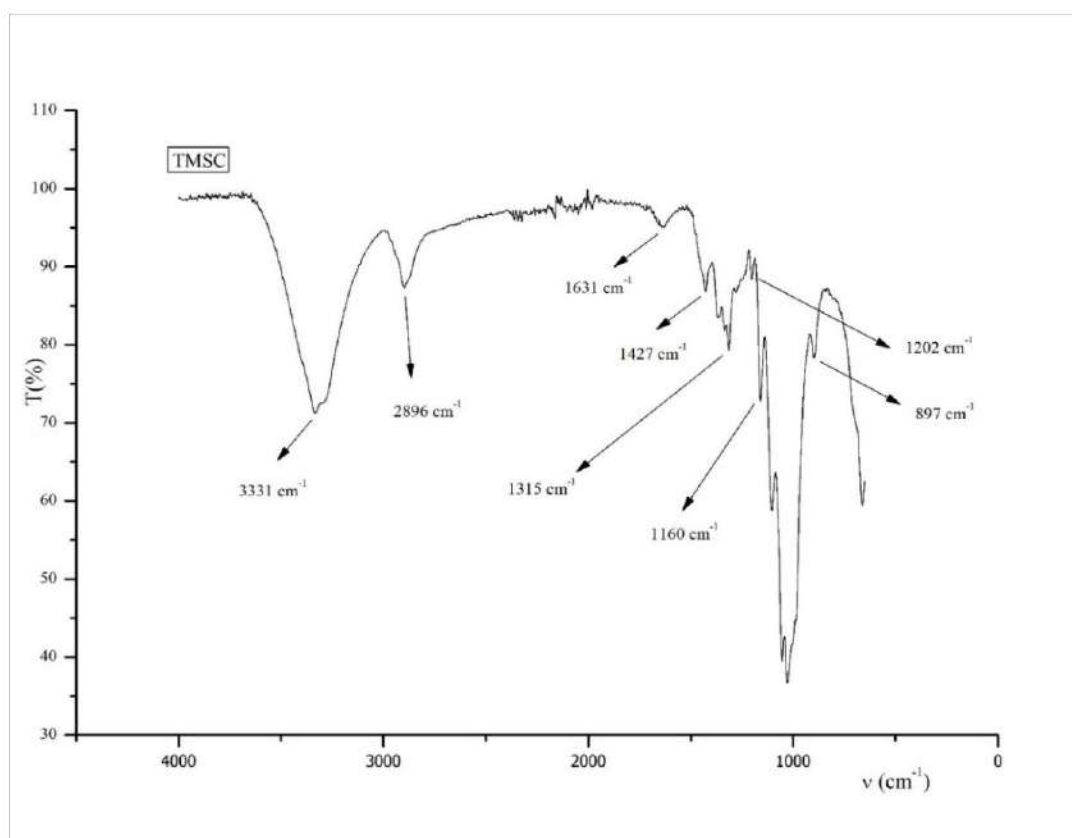
Ovo svojstvo omogućuje područja primjene nanoceluloze kao prirodnog biopolimera koji je ekonomičan, stabilan, biokompatibilan, hidrofilan, biorazgradiv i prihvatljiv za farmaceutske i medicinske pripravke [126].

Mikrostruktura TMSC-a snimljena SEM mikroskopom prikazana je na slici 36, pri povećanju od 300 x, 1000 x, 3000 x i 5000 x.



Slika 36. SEM slike trimetilsilil celuloze uvećane: a) 300 x, b) 1000 x, c) 3000 x i d) 5000 x

Mikrostruktura TMSC-a pri manjem povećanju upućuje na njezinu amorfnost, dok veća povećanja pokazuju slojevitost i hrapavost sa sitnim porama u pojedinim područjima. Veličina čestica iznosi od 15 μm do 110 μm , slika 36 [127].

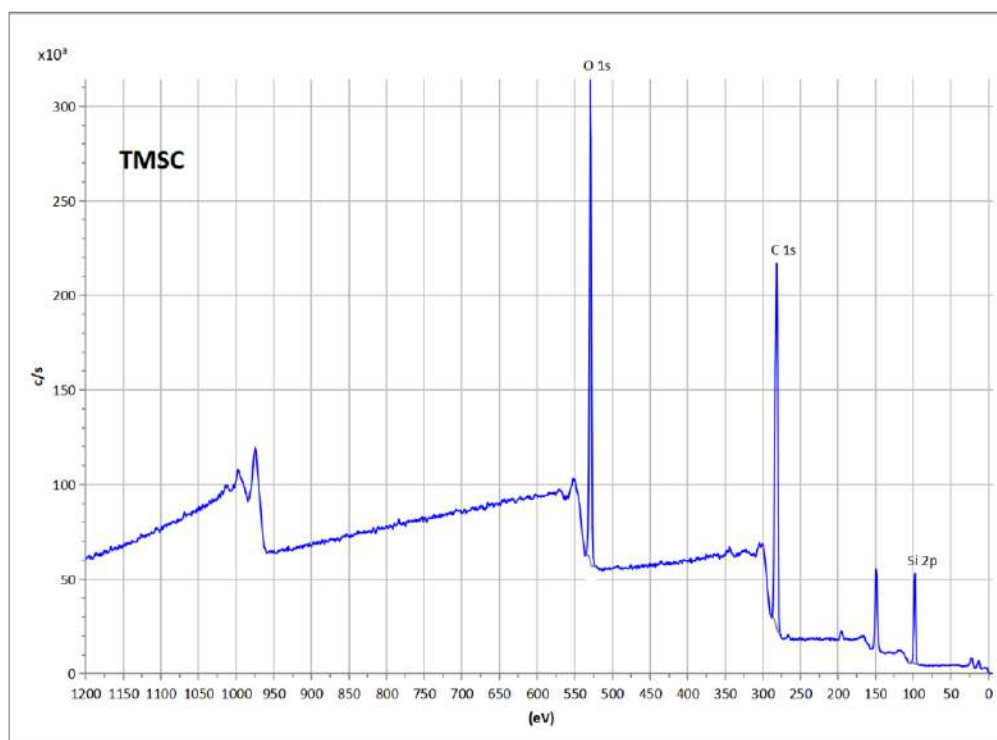


Slika 37. FTIR spektralna vrpca trimetilsilil celuloze, TMSC

FTIR spektar otkriva valentne vibracije slobodnih hidroksilnih skupina O-H na 3331 cm^{-1} i njihovo savijanje u ravnini na 1315 cm^{-1} . Pik na 2896 cm^{-1} ukazuje na rastezanje C-H veze, a pik na 1631 cm^{-1} ukazuje na prisutnost karboksilne skupine (COO^-) u ionskom obliku kao pik

na 1427 cm^{-1} . Pik na 1160 cm^{-1} nam ukazuje na asimetrično rastezanje C-O-C mosta u celuloznom lancu. Karakteristična veza za TMSC je Si-C i njezine deformacijske vibracije na 897 i 1202 cm^{-1} , koja objašnjava dobru topivost TMSC u polarnim i nepolarnim otapalima [125, 128, 129].

Osim FTIR spektroskopije za karakterizaciju TMSC-a korištena je i XPS analiza, čiji su rezultati prikazani na slici 38 i tablici 13.



Slika 38. XPS spektri trimetilsilil celuloze, TMSC

Tablica 13. Atomski sastav trimetilsilil celuloze

Uzorak	Atomski udio (%)		
	C	O	Si
TMSC	69,9	19,3	10,8

Rezultati provedene analize prikazani u tablici 13 pokazuju udjele kisika, ugljika i silicija [21].

Najveći atomski udio, 69,9 % odnosi se na ugljik, kojeg u udjelu slijedi kisik 19,3 %. Prisutnost silicija u udjelu 10,8 % u TMSC-u rezultat je nastajanja celuloznog silil etera u procesu otapanja celulozne pulpe u klorotrimetilsilan - dimetilformamidu, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3\text{DMF}$.

Ova mješavina koristi se kao otapalo za polisaharide i celulozu, a u literaturi se navodi kao ionska otopina (eng. *ionic liquids*, ILs) [54, 130].

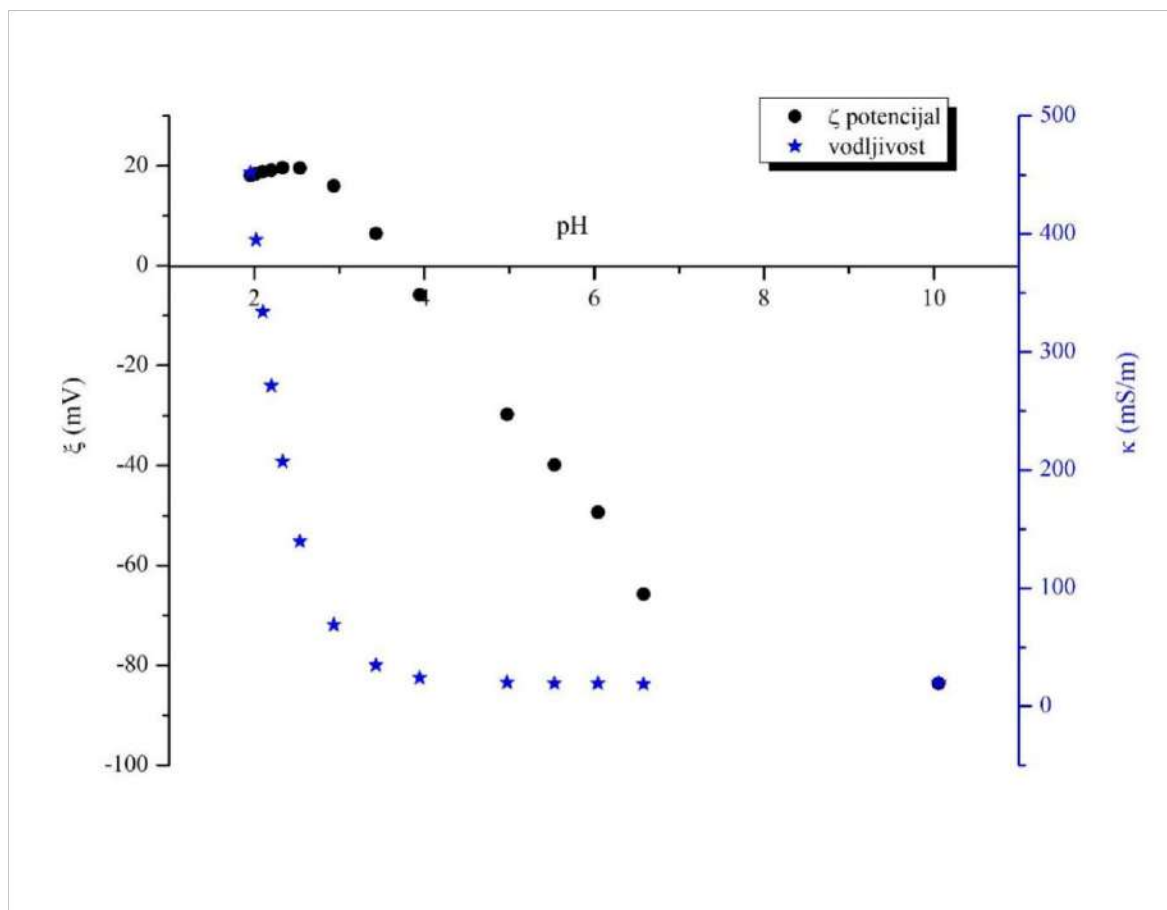
4.1.2.2. Karakteristike celuloznog filma

Nakon naslojavanja TMSC-a na kvarcni disk, dobiveni modelni celulozni film (MCF) karakteriziran je kroz određivanje:

- zeta potencijala ovisno o vrijednosti pH
- zeta potencijala ovisno o vremenu (bubrivost) i stupnja bubrivosti.

Određivanje zeta potencijala MCF-a i vodljivosti u 1 mmol/L KCl načinjeno je u pH području, od pH 10 do pH 2, slika 39.

Na slici 40 prikazana je brzina bubrivosti MCF-a izražena mjerenjem zeta potencijala pri pH 9, pH 6 i pH 4.

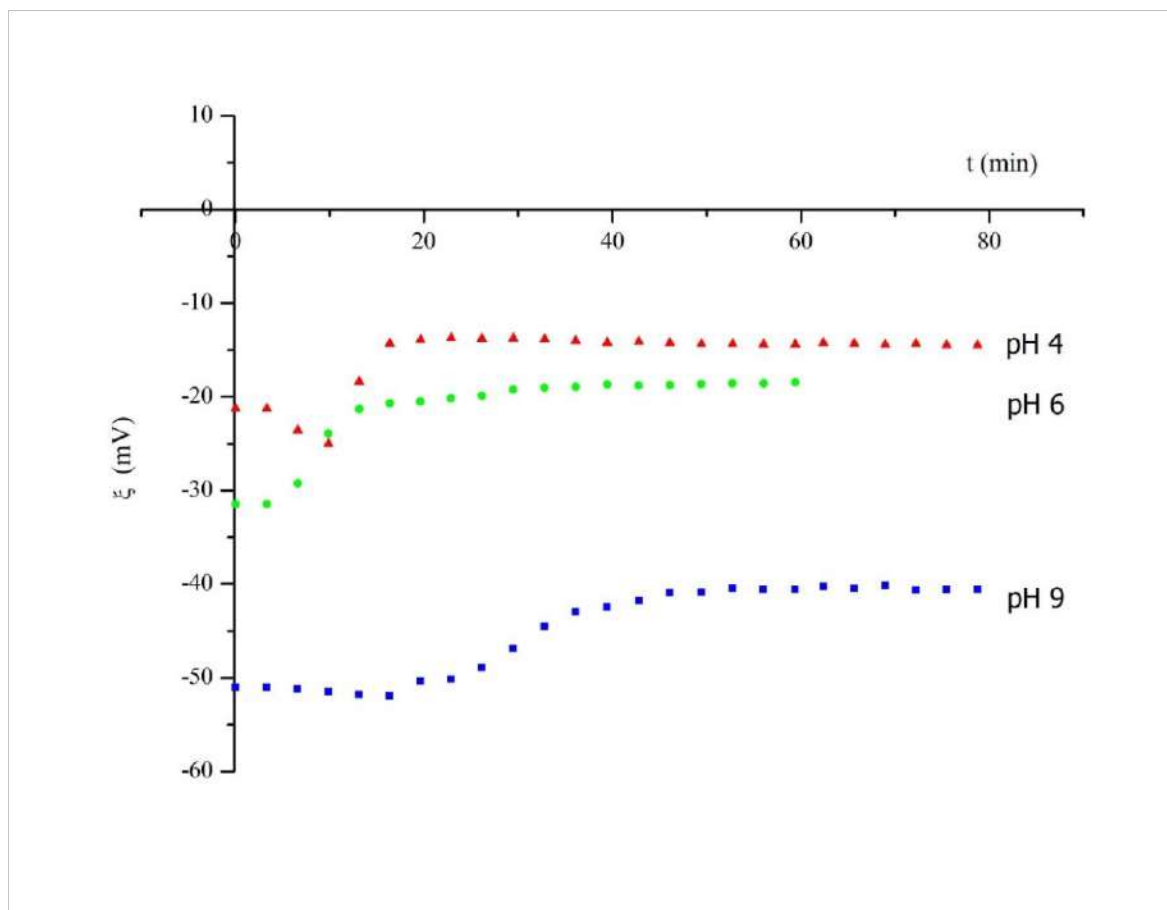


Slika 39. Zeta potencijal i vodljivost modelnog celuloznog filma ovisno od pH 1 mmol/L KCl

Elektrokinetičko svojstvo, zeta potencijal načinjen je u interakciji sustava čvrsto - tekuće, koji ukazuje na gustoću naboja u ravnini smicanja između dviju faza. Titracijska krivulja na slici 39 prikazuje rezultate zeta potencijala MCF ovisno o pH 1 mmol/L KCl.

MCF ima veliku elektronegativnost pri pH 9, zeta potencijal je -75 mV u odnosu na PT čiji zeta potencijal pri pH 9 iznosi -21 mV. Razlog tomu visoki je udio amornog područja u makromolekulama celuloze (MCF), njene veće specifične površine, te dostupnosti hidroksilnih skupina na površini filma. Rezultati zeta potencijala odgovaraju literaturnom izvoru gdje se navodi i stabilnost celuloznog filma u mjernom području od pH 9,7 do pH 2,4 [57]. Dobivene vrijednosti zeta potencijala mogu se povezati s rezultatima DP i BET, tablica 12.

Na slici 40 prikazan je zeta potencijal modelnog celuloznog filma u otopini 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4 ovisno o vremenu.



Slika 40. Zeta potencijal modelnog celuloznog filma u otopini 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4 ovisno o vremenu

Početna vrijednost zeta potencijala celuloznog filma pri pH 9, pH 6 i pH 4 prema slici 40, odstupaju od vrijednosti zeta potencijala pri tim vrijednostima pH, slika 39. Ova odstupanja zeta potencijala veća su u odnosu na pamučnu tkaninu (PT) pri navedenim vrijednostima pH. To se može rastumačiti razlikama celuloznih supstrata; pamučna celuloza u realnom sustavu je jednolična, što je teško postići kod celuloznog filma, unatoč sljedivosti u načinu naslojavanja, debljini i homogenosti.

Celulozni film se elektrokinetički stabilizira nakon 40 min i doseže vrijednosti zeta potencijala, pri pH 9 = -40,4 mV, pri pH 6 = -18,6 mV i pri pH 4 = -14,6 mV

Neovisno o ujednačenosti naslojavanja kvarcnog diska, prije procesa adsorpcije ili interakcije s drugim tvarima potrebno je načiniti ispitivanje stabilnosti celuloznog filma u elektrokinetičkom sustavu uz vrijednosti ζ .

4.2 Karakteristike adsorbata

Karakteristike adsorbata, cetilpiridinijevoga klorida, amokscilina i njihovih koloidnih formulacija određene su različitim metodama.

Prašasti cetilpiridinijev klorid i amoksicilin analizirani su kroz:

- morfološke značajke (SEM)
- kemijske karakteristike (FTIR).

U CPC otopinama su analizirane:

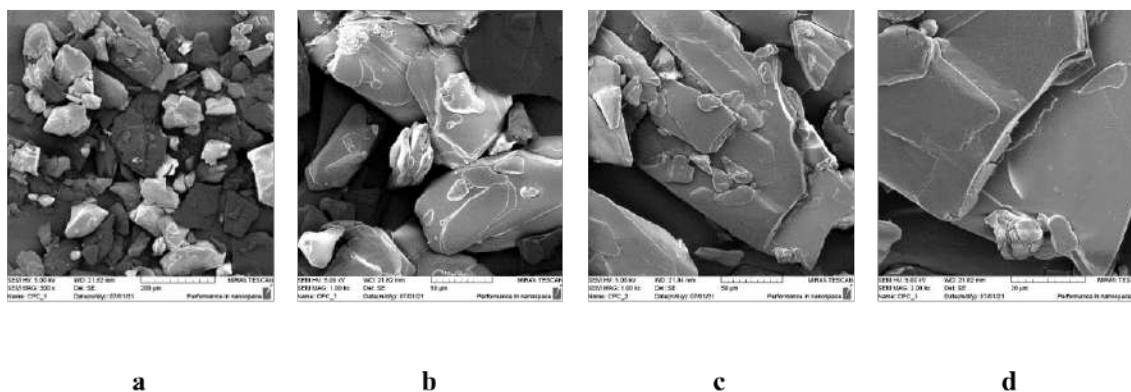
- CPC koncentracija
- vrijednost pH
- vodljivost
- površinska napetost (DSA)
- apsorpcijski spektri (UV-Vis).

U CPC koloidnim formulacijama prije i nakon funkcionalizacije su analizirane:

- CPC koncentracija
- vrijednost pH
- vodljivost
- zeta potencijal (ELS)
- hidrodinamički promjer čestica (DLS)
- površinska napetost (DSA)
- apsorpcijski spektri (UV-Vis).

4.2.1 Karakteristike cetilpiridinijevoga klorida

Praškastom cetilpiridinijevu kloridu pomoću SEM-a analizirana je morfologija uz povećanje od 300 x, 1000 x, 3000 x i 5000 x, slika 41.

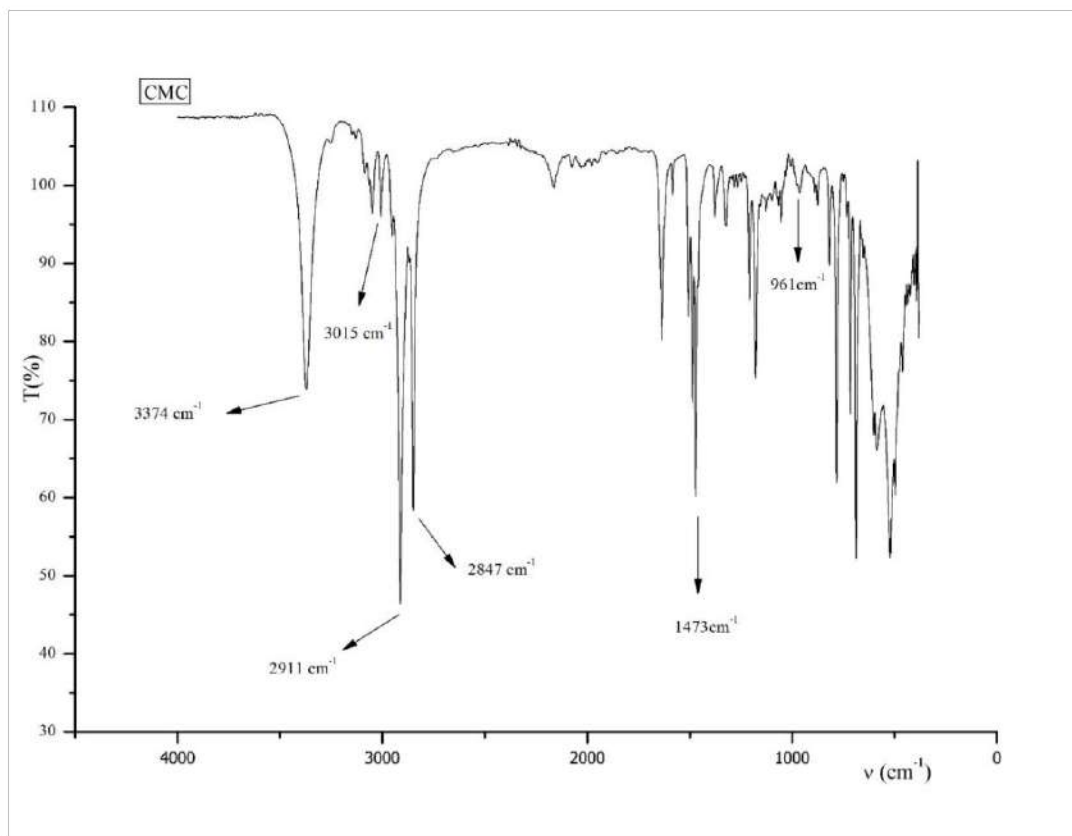


Slika 41. SEM slike cetilpiridinijevoga klorida uvećane: a) 300 x, b) 1000 x, c) 3000 x i d) 5000 x

Slike 41 pokazuju kristalne formacije uzorka pri nižim povećanjima, dok se pri višim povećanjima (3000 x i 5000 x) uočava kompaktna, glatka, pločasta struktura uvećanih fragmenata [131].

Kemijska analiza CPC-a načinjena je FTIR metodom, slika 42.

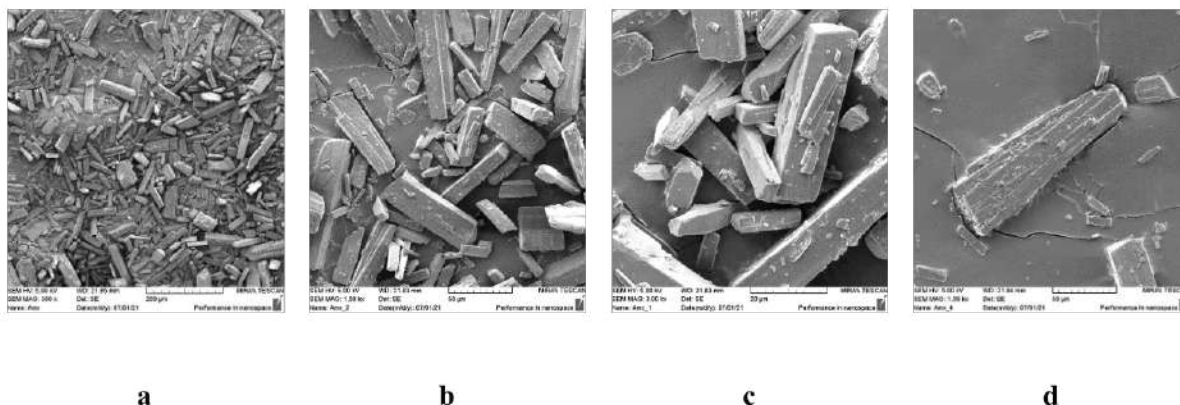
Prema prikazanoj spektralnoj vrpici CPC-a, pikovi na 2911 cm^{-1} i 2847 cm^{-1} upućuju na asimetrično i simetrično istezanje veze C-CH₂ iz metilenskog lanca, koja ukazuje na stupanj uređenosti, kompaktnosti i kristalnosti metilenskih lanaca u agregatnim strukturama površinsko aktivnih tvari. Prema literaturi razlike u vibraciji dolaze zbog hidrofilnog okruženja hidrofobnog metilenskog lanca, pa u čvrstom stanju CPC ima malo ili nimalo vode oko hidrofobnog lanca pri čemu dolazi do udruženja metilenskih skupina, a time i niže energije vibracije što ukazuju dobiveni rezultati [132]. Asimetrično rastezanje (CH₃)₃ - N⁺ ukazuje pik na 3015 cm^{-1} , što je karakteristično za kationski aktivne tvari. Pik na 1473 cm^{-1} ukazuje na vibracije CH₂, a pik na 961 cm^{-1} rastezanje C-N veze [133]. Rastezanje hidroksilne skupine vidljivo je na 3374 cm^{-1} [131].



Slika 42. FTIR spektralna vrpca cetilpiridinijevoga klorida, CPC

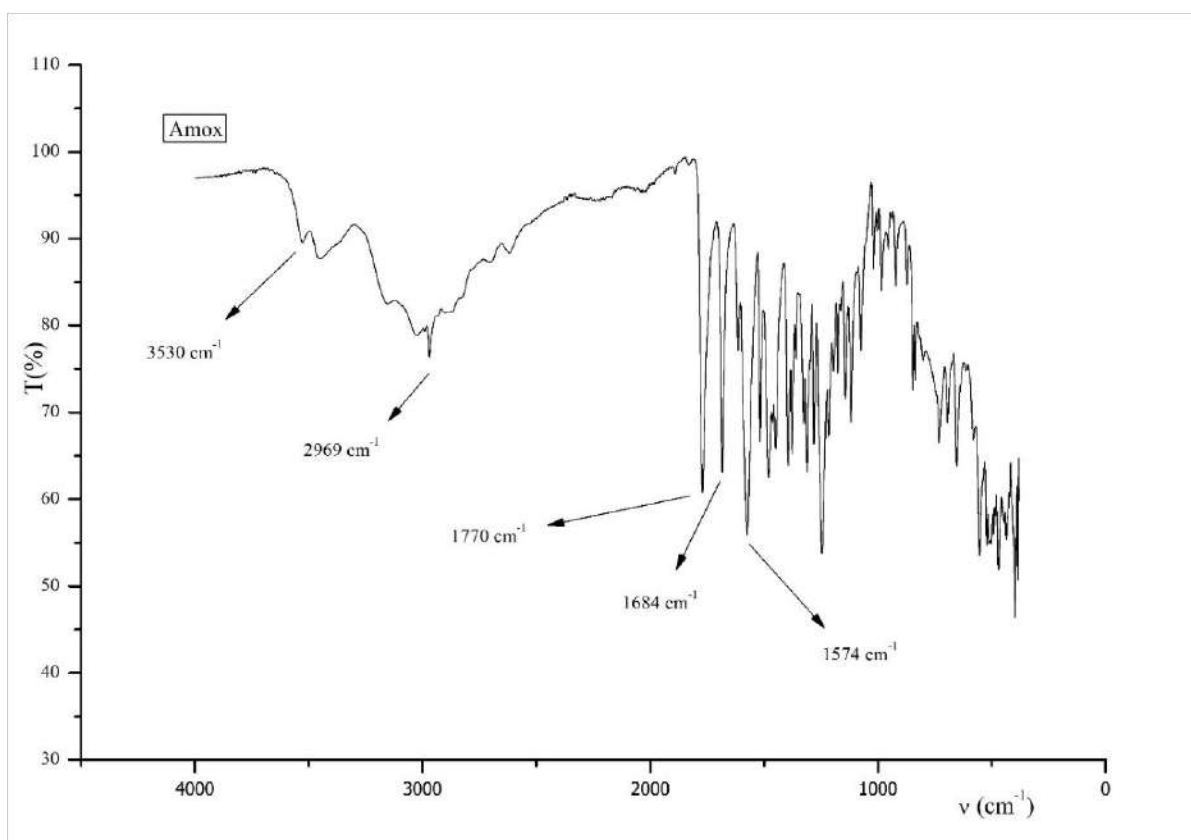
4.2.2 Karakteristike amokscilina

Morfološke značajke Amoxa načinjene SEM analizom pri povećanju od 300 x, 1000 x, 3000 x i 5000 x prikazane su na slici 43.



Slika 43. SEM slike amokscilina uvećane: a) 300 x, b) 1000 x, c) 3000 x i d) 5000 x

Na slici 43 vidljiva je kristalna struktura amokscilinovog praha, štapićastog oblika uz različite veličine čestica od 20 do 200 μm [133, 134].



Slika 44. FTIR spektralna vrpca amokscilina, Amox

Spektralna vrpca Amoxa prikazana je na slici 44 uz karakteristične pikove. Pik 3530 cm^{-1} ukazuje na vibracije N-H veze i prisutnost hidroksilnih skupina, pik na 2969 cm^{-1} rastezanje C-H skupine na benzenskom prstenu, pik na 1770 cm^{-1} rastezanje veze C=O na β -laktamskom prstenu, dok pik 1684 cm^{-1} HN-C=O rastezanje amida, a pik na 1574 cm^{-1} asimetrično rastezanje karboksilata [134].

4.2.3. Karakteristike CPC otopina i koloidnih formulacija

CPC otopine (CPC₁, CPC₁/KCl) u vodi i otopini kalijevog klorida, analizirane su kroz određivanje:

- CPC koncentracije
- vrijednosti pH
- vodljivosti
- površinske napetosti
- apsorpcijskih krivulja.

Koloidne formulacije (CPC_{2,4}, CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox, CPC/Amox/KCl) u vodi i otopini kalijevog klorida, analizirane su kroz određivanje:

- CPC koncentracije
- vrijednosti pH
- vodljivosti
- površinske napetosti
- zeta potencijala
- hidrodinamičkog promjera čestica
- apsorpcijskih krivulja.

4.2.3.1. Koncentracije CPC otopina i koloidnih formulacija

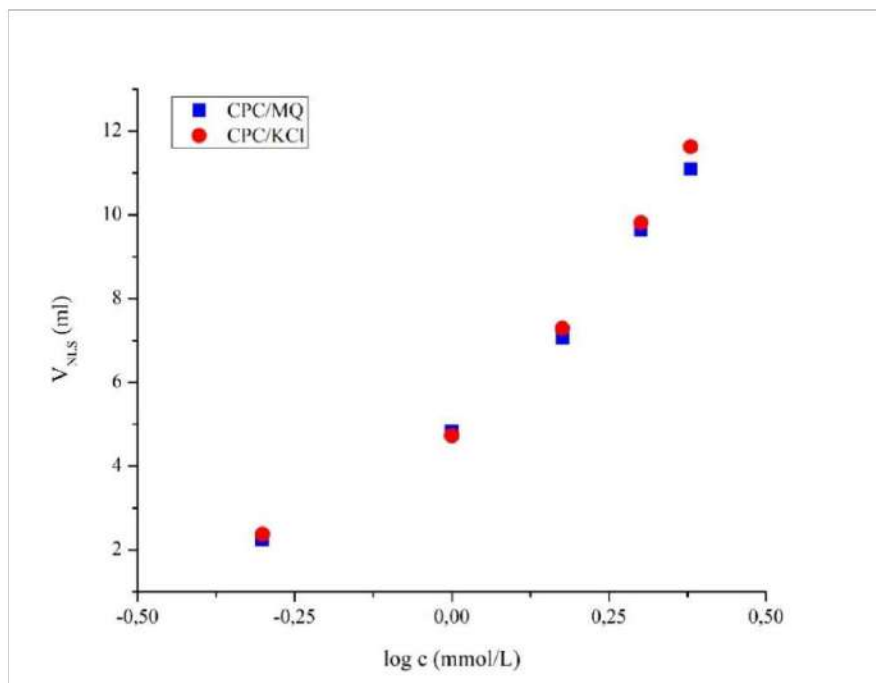
CPC otopine i CPC koloidne formulacija volumetrijski priređene iz matičnih otopina (M.O.) koncentracije 2,4 mmol/L u različitim otapalima (MQ i 1 mmol/L KCl) provjerene su potenciometrijskom titracijom, tablica 14 i slika 45.

Tablica 14. Parametri potenciometrijske titracije CPC otopina i CPC koloidnih formulacija

Otapalo	c_{CPC} (mmol/L)	m_{CPC} (g)	V_{NLS} (ml)	U (mV)	c_{CPC} (mmol/L)*
MQ	0,5	0,00089	2,24	334	0,5
	1	0,00179	4,83	335	1
	1,5	0,00268	7,06	340	1,4
	2	0,00358	9,64	326	2
	2,4	0,00429	11,09	333	2,2
KCl	0,5	0,00089	2,38	334	0,5
	1	0,00179	4,73	330	1
	1,5	0,00268	7,29	333	1,5
	2	0,00358	9,81	327	2
	2,4	0,00429	11,62	335	2,3

* Eksperimentalno potvrđene CPC koncentracije

Iz rezultata u tablici 14 i slike 44 vidljivo je da se CPC otopine i CPC koloidne formulacije u vodi (MQ) i KCl ponašaju slično.



Slika 45. Potenciometrijske krivulje CPC otopina u otapalima MQ i 1 mmol/L KCl

Tablica 15 prikazuje rezultate potenciometrijske titracije koloidnih formulacija CPC/Amox i CPC/Amox/KCl.

Tablica 15. Parametri potencimometrijske titracije CPC koloidnih formulacija s amoksicilinom

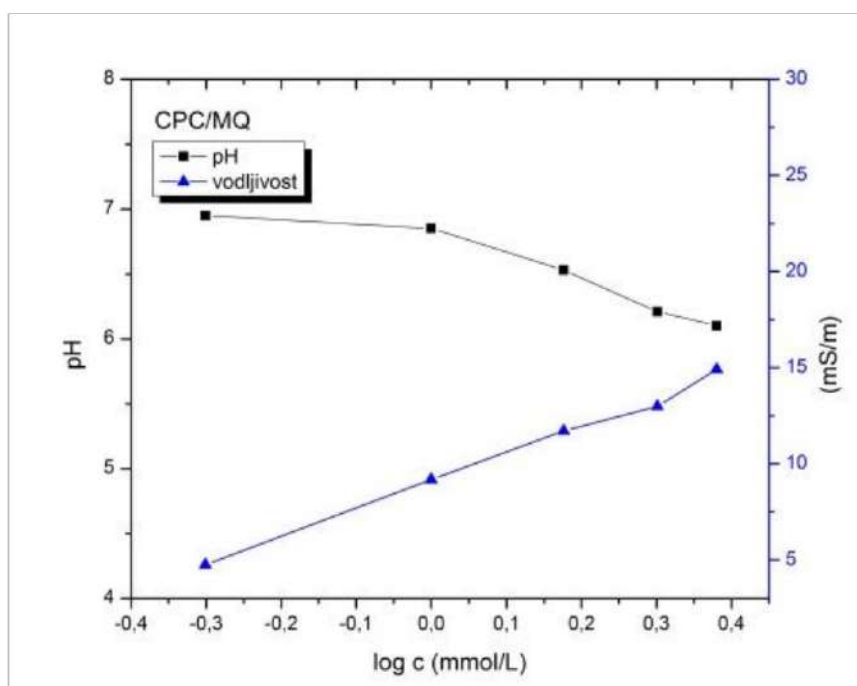
Koloidne formulacije	c_{CPC} (mmol/L)	m_{CPC} (g)	V_{NLS} (ml)	U (mV)	c_{CPC} (mmol/l)*
CPC/Amox	2,4	0,00429	11,26	357	2,3
CPC/Amox/KCl	2,4	0,00429	11,47	348	2,3

* Eksperimentalno potvrđene CPC koncentracije

Rezultati prikazani u tablici 15 ukazuju da amoksicilin ne utječe na koncentraciju CPC-a, što je očekivano s obzirom da ISE elektroda reagira samo na tenzide.

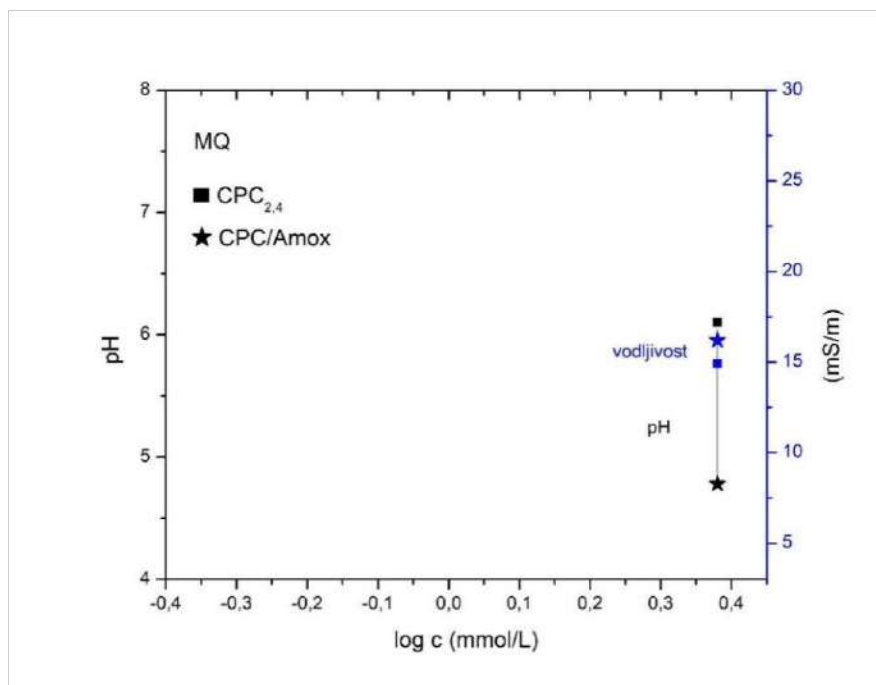
4.2.3.2. Vrijednost pH i vodljivost CPC otopina i koloidnih formulacija

Na slici 46 i 47 prikazani su rezultati vrijednosti pH i vodljivosti (κ) CPC₁, CPC_{2,4}, CPC₁/KCl, CPC_{2,4}/KCl, CPC/Amoxa i CPC/Amox/KCl pri temperaturi ~22°C.



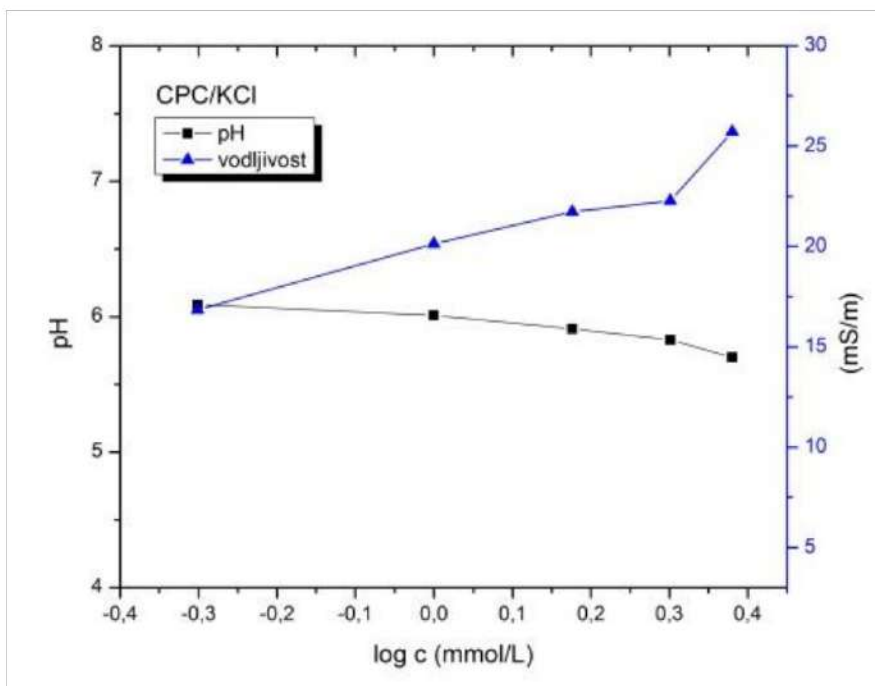
Slika 46. Vrijednosti pH i vodljivost (κ) CPC u MQ

Povećanjem CPC koncentracije u MQ vodi, slika 46, razvidno je smanjenje vrijednosti pH i povećanje vodljivosti. Promjene analiziranih parametara u promatranim sustavima su očekivane uzimajući u obzir disocijaciju CPC kao kationskog tenzida u MQ, što dovodi do povećanja vodljivosti i smanjenja vrijednosti pH.



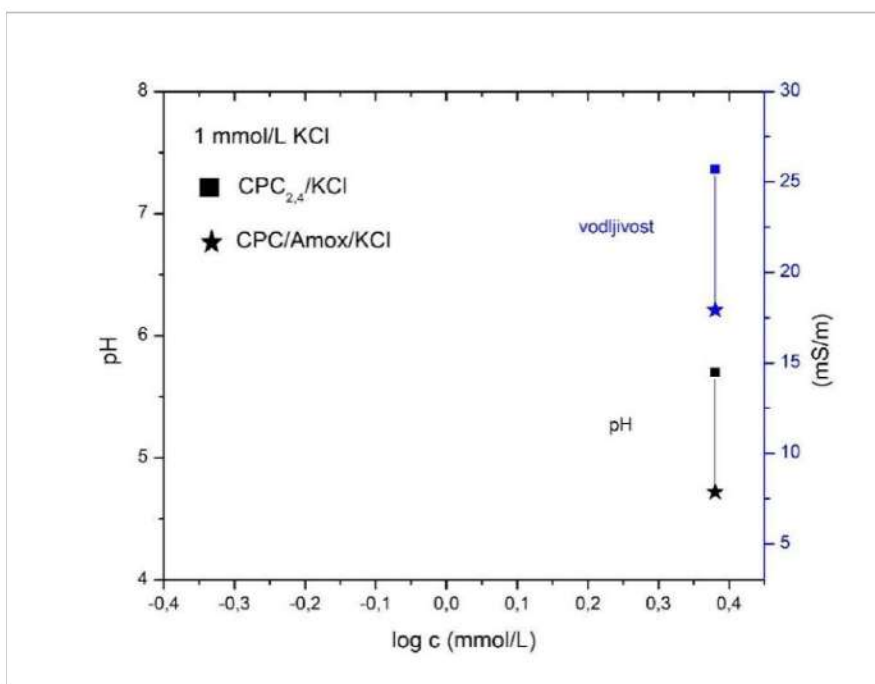
Slika 47. Vrijednosti pH i vodljivost (κ) koloidnih formulacija CPC_{2,4} i CPC/Amoxa

Koloidna CPC formulacija u MQ (CPC_{2,4}) ima vrijednost pH 6,1 i vodljivost 14,91 mS/m. Formulacija CPC/Amox ima vrijednost pH 4,8 i vodljivost 16,19 mS/m. Otopini Amox izmjerena je vrijednost pH i ona iznosi 6,17 i vodljivost 5,12 mS/m. Na temelju ovih podataka razvidno je da su otopine prema parametru vrijednosti pH blago kisele. Na slici 47 koja prikazuje ovisnost vrijednosti pH i vodljivosti otopine CPC_{2,4} vidljivo je da ugradnja amoksicilina u CPC micelle utječe na promjenu vrijednosti pH. Smanjenje vrijednosti pH 6,1 na vrijednost pH 4,8 može biti posljedica protoniranih amino skupina amoksicilina koje nisu ugrađene u CPC micelle.



Slika 48. Vrijednosti pH i vodljivosti (κ) CPC u 1 mmol/L KCl

Otopine CPC-a u KCl, slika 48, u odnosu na MQ vodu, slika 45, razlikuju se u vodljivosti i neznatnoj promjeni vrijednosti pH. Vodljivost najmanje koncentracije 0,5 mmol/L CPC-a u MQ iznosi 4,75 mS/m, a u otopini KCl 16,84 mS/m, pri čemu je vidljiv porast s obzirom na povećanje koncentracije CPC-a, slika 48.

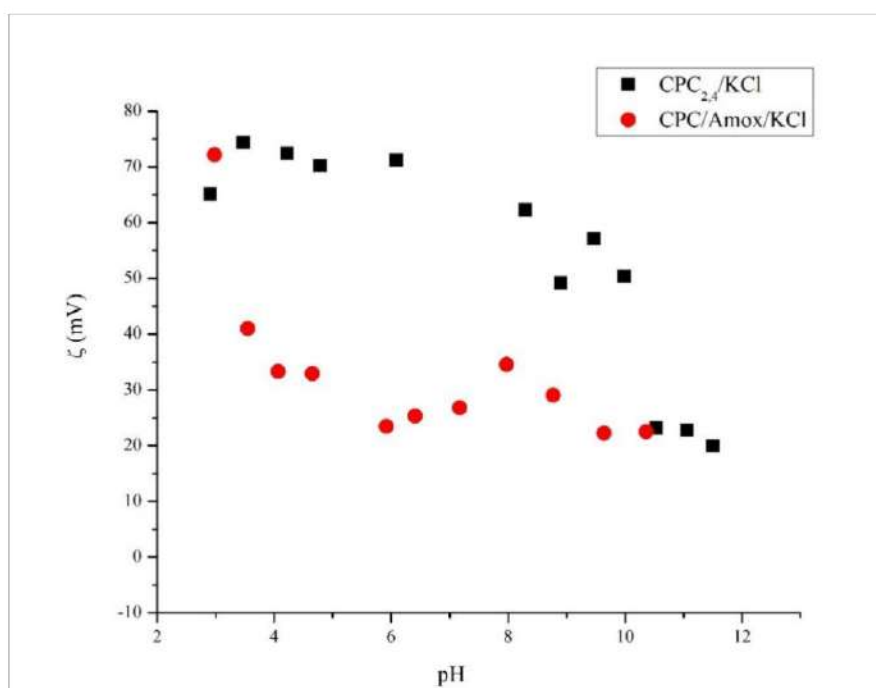


Slika 49. Vrijednosti pH i vodljivosti (κ) koloidnih formulacija CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl

Prikazane vrijednosti pH i vodljivosti koloidnih formulacija CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl, slika 49, prate odnose koji su već opisani za koloidne formulacije CPC_{2,4}/MQ i CPC/Amox/MQ, slika 47. Obrazloženje za utjecaj amoksicilina u koloidnoj formulaciji CPC/Amox/KCl odgovara obrazloženju za njegov utjecaj u CPC/Amox/MQ.

4.2.3.3. Zeta potencijal CPC koloidnih formulacija u ovisnosti o vrijednosti pH

Na slici 50 i u tablici 16 prikazani su rezultati zeta potencijala koloidnih formulacija CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl u ovisnosti o vrijednosti pH.



Slika 50. Zeta potencijal koloidne formulacije CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl u ovisnosti o vrijednosti pH

Zeta potencijal koloidne formulacije CPC_{2,4}/KCl ovisno o vrijednosti pH prema slici 50 promjenjiv je u području pH 9 do pH 4 i iznosi od 50 do 75 mV. CPC/Amox/KCl pokazuje drugačiju ovisnost, zeta potencijal pri pH 10 iznosi 22 mV, a pri pH 4 iznosi 33 mV.

S obzirom na to da su svojstva koloidnih otopina praćena pri različitim vrijednostima pH, tablično su izdvojene vrijednosti zeta potencijala pri pH 9, pH 6 i pH 4, čiji je utjecaj nadziran u ovom istraživanju, tablica 16.

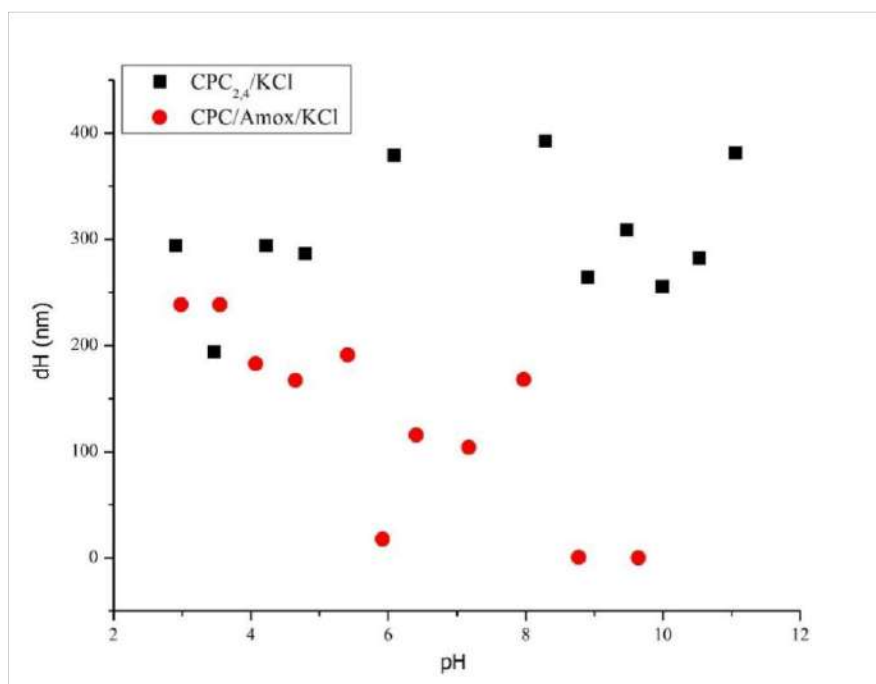
Tablica 16. Zeta potencijal koloidnih formulacija CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4

pH	CPC _{2,4} /KCl	CPC _{2,4} /Amox/KCl
	ζ (mV)	
pH 9	57,08	22,25
pH 6	71,16	23,46
pH 4	72,41	33,29

Micelarna otopina CPC_{2,4}/KCl pri pH 9 ima zeta potencijal (57,08 mV) niži u odnosu na pH 4 (72,41 mV) i pH 6 (71,16 mV).

Koloidna formulacija CPC/Amox/KCl ima niži zeta potencijal u odnosu na CPC_{2,4}/KCl, ali je stabilna. Pretpostavka je da je amoksicilin djelomično ugrađen u CPC micelle pri pH 9 i pH 6, a djelomično je vezan na njegovu površinu. Posljedica toga je prisutnost pozitivno nabijenih skupina koje utječu na smanjenje zeta potencijala [135].

Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti analizirane su mikrostrukturne promjene čestica CPC-a i Amox u koloidnim otopinama CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl pri rasponu vrijednosti pH od pH 3 do pH 11, slika 51.



Slika 51. Hidrodinamički promjer čestica u koloidnim formacijama CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl

U tablici 17 prikazane su vrijednosti hidrodinamičkog promjera obje koloidne formulacije s izdvojenim vrijednostima pH: pH 9, pH 6 i pH 4.

Tablica 17. Hidrodinamički promjer čestica u koloidnim formacijama pri pH 9, pH 6 i pH 4

<i>pH</i>	<i>CPC_{2,4}/KCl</i>	<i>CPC/Amox/KCl</i>
	<i>dH (nm)</i>	
<i>pH 9</i>	308,94	0,5
<i>pH 6</i>	379,15	115,8
<i>pH 4</i>	293,94	182,89

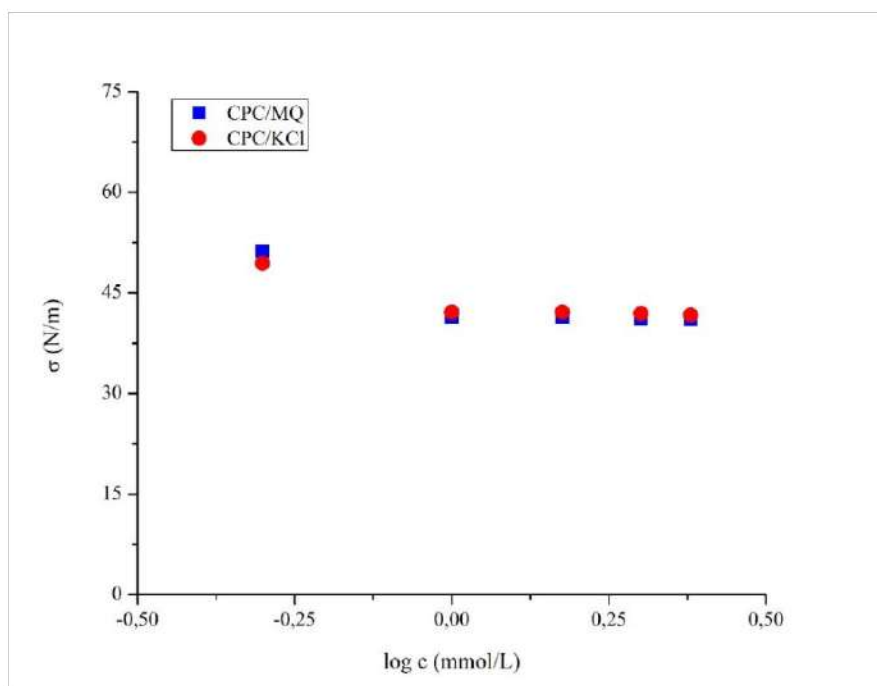
Iz rezultata hidrodinamičkog promjera čestica u tablici 17 vidljiva je razlika unutar promatranih sustava CPC_{2,4}/KCl prije i poslije funkcionalizacije, CPC/Amox/KCl. Ove razlike očituju se kroz manji hidrodinamički promjer čestica u koloidnoj formulaciji CPC/Amox/KCl u odnosu na koloidnu formulaciju CPC_{2,4}/KCl. Vidljivo je da promjer čestica u CPC/Amox/KCl ovisi o vrijednosti pH. Povećan je promjer čestica pri pH 6 i pH 4 u odnosu na pH 9. Utjecaj vrijednosti pH na promjer čestica u CPC_{2,4}/KCl je manji u odnosu na CPC_{2,4}/Amox/KCl. Njihov promjer najveći je pri pH 6 (379,15 nm), dok su pri pH 9 i pH 4 zabilježene manje razlike (dH≈300 nm). Na temelju prikazanih i opisanih odnosa promatrani sustav CPC/Amox/KCl je ovisan o vrijednosti pH.

4.2.4. Karakteristike CPC micela u koloidnim formulacijama

Za karakterizaciju CPC micela u koloidnim formulacijama korištene su DSA metoda i UV-Vis spektrofotometrija, kroz praćenje površinske napetosti i apsorpcijskih spektara.

4.2.4.1. Površinska napetost CPC otopina i koloidnih formulacija

Površinska napetost CPC otopina i koloidnih formulacija određena je pomoću instrumentalne metode testa kapi na Drop Size Analyzer, DSA. Rezultati su prikazani grafički, slika 52 i tablično, tablica 18.



Slika 52 Površinska napetost CPC otopina i koloidnih formulacija u otapalima MQ i 1 mmol/L KCl

Vrijednosti površinske napetosti CPC otopina i njegove koloidne formulacije očekivano se smanjuju s povećanjem CPC koncentracije, slika 52. Površinska napetost MQ iznosi 68,39 mN/m, a 1 mmol/L KCl 75,11 mN/m. Koloidne formulacije CPC_{2,4} i CPC_{2,4}/Amox imaju nižu površinsku napetost (približno 40 mN/m), što je vidljivo iz tablice 18. Njihove vrijednosti u oba otapala, MQ i KCl, gotovo su podjednake.

Tablica 18. Površinska napetost (σ) izdvojenih koloidnih formacija

<i>Koloidne formulacije</i>	<i>σ (mN/m)</i>
<i>CPC_{2,4}/MQ</i>	41,01
<i>CPC_{2,4}/KCl</i>	41,7
<i>Amox/MQ</i>	67,47
<i>Amox/KCl</i>	70,74
<i>CPC/Amox/MQ</i>	41,55
<i>CPC/Amox/KCl</i>	41,28

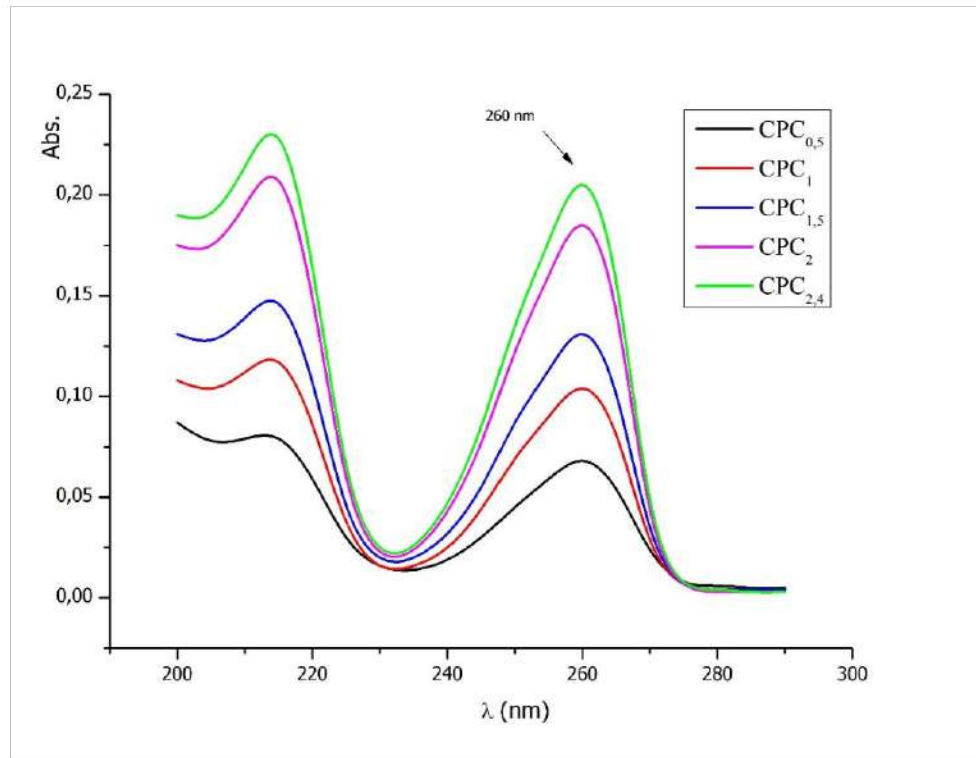
Analizirajući samo Amox u otapalima MQ i 1 mmol/L KCl, uočava se mala razlika površinske napetosti. Otapalo MQ ima površinsku napetost 68,39 mN/m, dok amoksicilin u MQ ima 67,47 mN/m. Otapalo 1 mmol/L KCl ima površinsku napetost 75,11 mN/m, a amoksicilin u KCl ima 70,74 mN/m.

Prema rezultatima iz tablice 18 vidno je da amoksicilin u koloidnim formulacijama CPC-a (CPC/Amox/MQ i CPC/Amox/KCl) ne utječe na površinsku napetost. Razlike površinske napetosti samog amoksicilina u otapalima (MQ i KCl) i u koloidnoj formulaciji CPC-a (CPC/Amox/MQ i CPC/Amox/KCl) ukazuju na ugradnju amoksicilina u CPC micelle gdje CPC zadržava svojstvo površinske napetosti otopina/otapala [63]. Ugradnjom amoksicilina u CPC micelle onemogućen je utjecaj na površinsku napetost, a mjerenje površinske napetosti može poslužiti kao indirektni metoda za dokazivanje ugradnje lijeka u micelle kationskog tenzida.

Poznato je da kationski tenzidi smanjuju površinsku napetost, a ovom analizom utvrđeno je da amoksicilin u oba otapala ne utječe na promjene površinske napetosti. Na temelju ovog odnosa, može se zaključiti da površinska aktivnost CPC-a prevladava u formulaciji CPC/Amox i CPC/Amox/KCl.

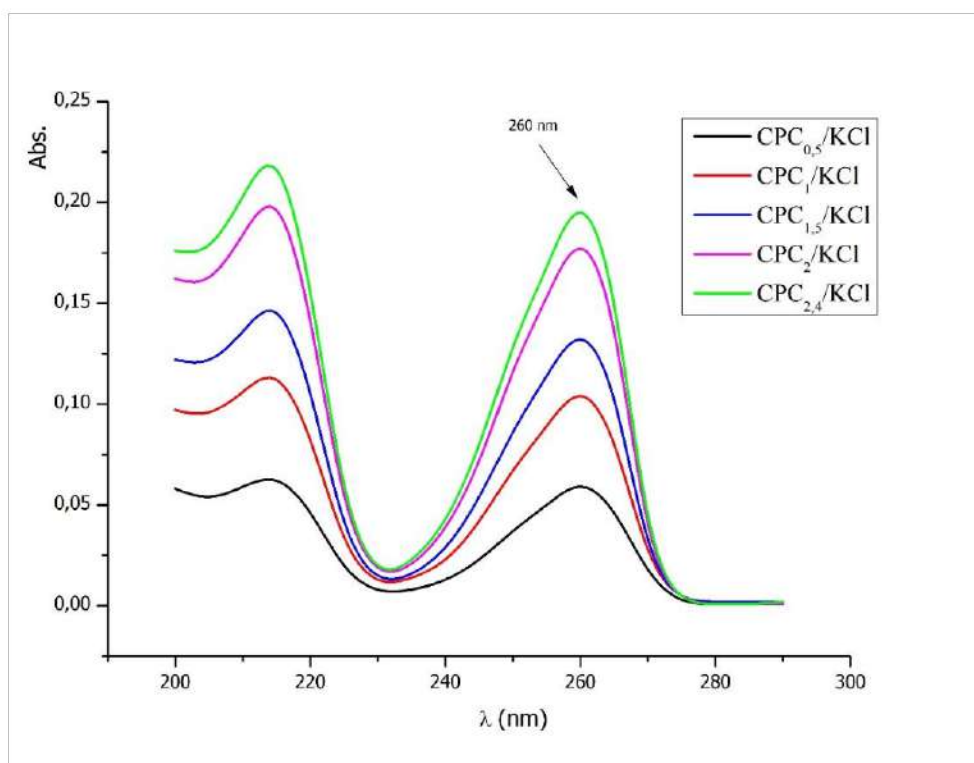
4.2.4.2 Apsorbancija CPC otopina i koloidnih formulacija

CPC različitih koncentracija otopljen u MQ vodi i 1 mmol/L KCl praćen je metodom UV-Vis spektrofotometrije, slika 53 i slika 54. Kroz apsorbanciju analizirana je Amox koncentracija u CPC koloidnim formulacija i njegovo vezanje u CPC micelle.



Slika 53. Apsorbancija CPC otopina i koloidne formulacije u MQ

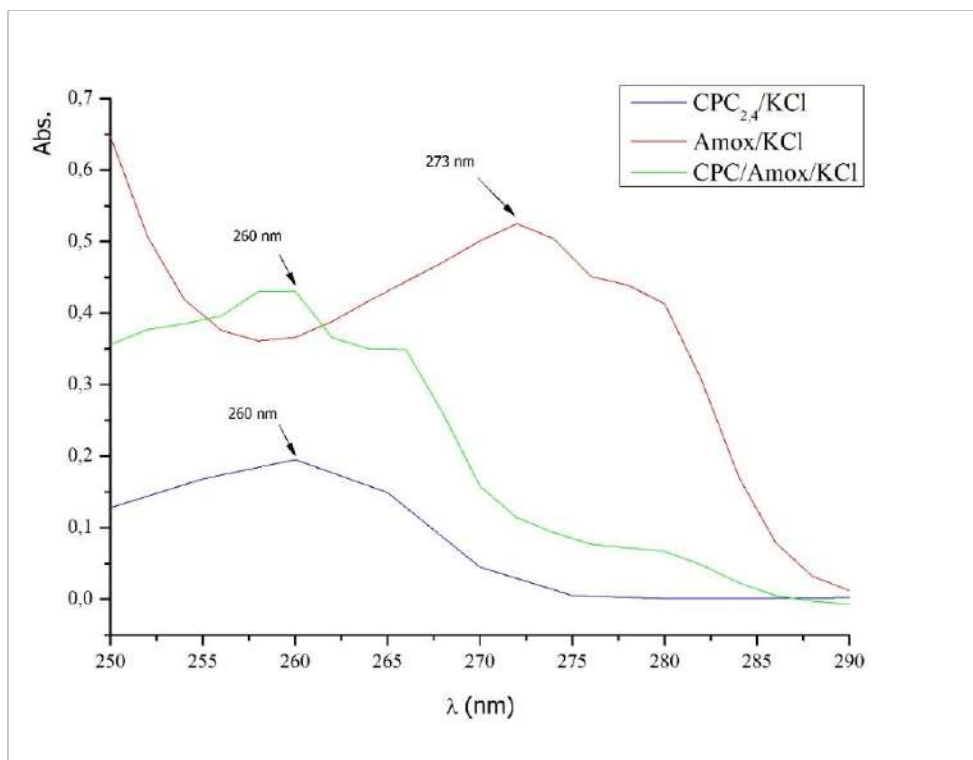
Na slici 53 prikazane su apsorbanciju otopljenog CPC-a u MQ-u iz kojih je razvidan λ_{\max} pri 260 nm, što je u skladu s literaturnim izvorom [136].



Slika 54. Apsorbancija CPC otopina i koloidne formulacije u 1 mmol/L KCl

Usporedbom krivulja na slici 53 i 54 vidljivo je da su sličnog oblika, imaju isti λ_{\max} , 260 nm. Krivulje se razlikuju u vrijednosti apsorbancije pri λ_{\max} na način da je apsorbancija otopine 2,4 mmol/L u MQ-u nešto viša u odnosu na 2,4 mmol/L u KCl, dok otopina 1 mmol/L u KCl ima nešto višu apsorbanciju u odnosu na MQ. Prema prikazanim rezultatima pikovi na valnoj duljini 260 nm neznatno su manji u koloidnim formulacijama s KCl, što ponovno dokazuje neznatan utjecaj elektrolita na CPC.

Ugradnja Amoxa u CPC micelle u 1 mmol/L KCl analizirana je također preko UV-Vis apsorpcijskih krivulja, slika 55.



Slika 55. Apsorbancija CPC_{2,4}/KCl, Amox/KCl i CPC/Amox/KCl

Prema slici 55 apsorbancija CPC_{2,4}/KCl, Amox/KCl i CPC/Amox/KCl vidno se razlikuju. Krivulja otopine Amox/KCl i njezin karakterističan pik na valnoj duljini 273 nm u skladu je s literaturnim izvorom [137]. Krivulje koloidnih formulacija CPC_{2,4}/KCl i CPC/Amox/KCl posjeduju karakterističan pik pri valnoj duljini 260 nm što ukazuje na dominaciju CPC-a u koloidnoj formulaciji CPC/Amox/KCl. Krivulja koloidne formulacije CPC/Amox/KCl ne posjeduje pik na valnoj duljini 273 nm koji je karakterističan za amoksicilin što može ukazivati na njegovu ugradnju u CPC micelle.

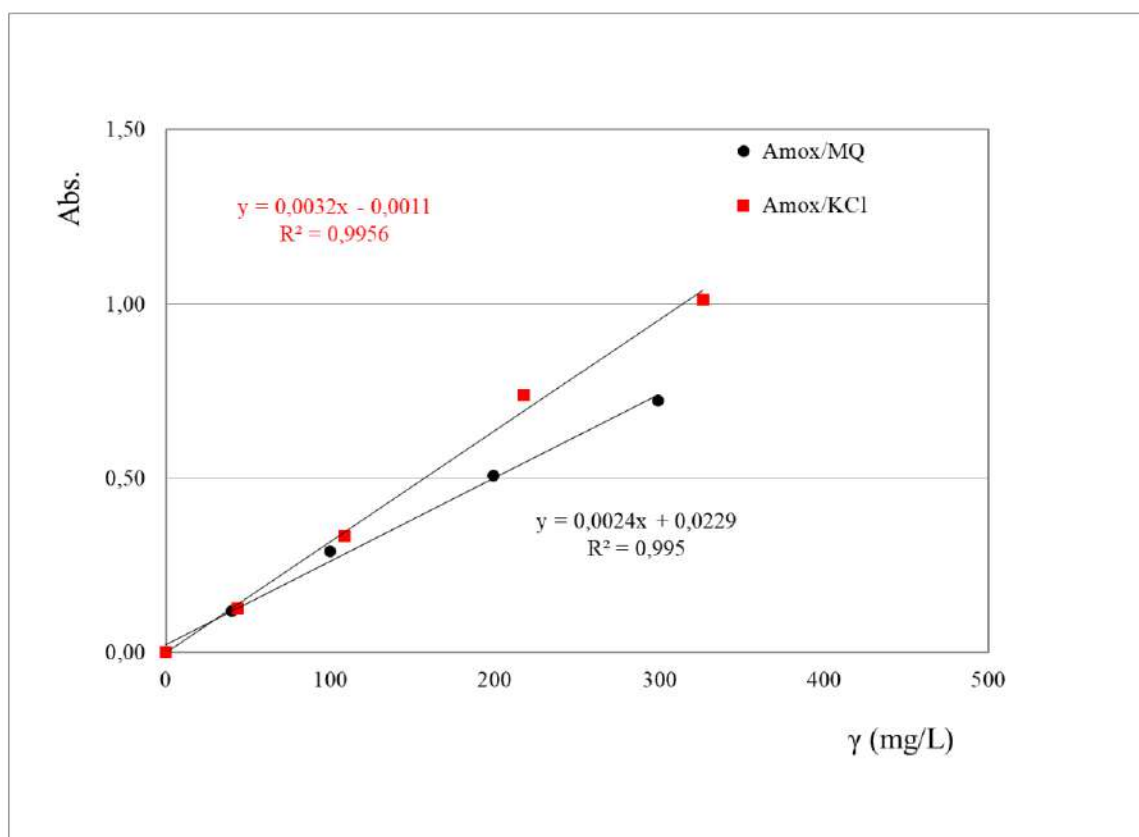
4.2.4.3. Stupanj inkapsulacije amoksicilina u CPC micelle

Kako bi se utvrdio učinak inkapsulacije amoksicilina u CPC micelle na temelju podataka dobivenih metodom UV-Vis izdvojeni su podaci apsorbancije CPC otopina, amoksicilina i njihovih koloidnih formulacija.

U nastavku je prikazan baždarni pravac za Amox/MQ i Amox/KCl, izrađen iz odnosa koncentracije i apsorbancije priređenih otopina. Otopine su priređene iz matičnih otopina amoksicilina u MQ i amoksicilina u KCl ($m_{\text{Amox/MQ}} = 996,7 \text{ mg/L}$; $m_{\text{Amox/KCl}} = 1088,4 \text{ mg/L}$), tablica 19 i slika 56.

Tablica 19. Apsorbancije otopina Amox/MQ i Amox/KCl pri λ_{273}

<i>Amox/MQ</i>		<i>Amox/KCl</i>	
$\gamma_{(Amox)}$ (mg/L)	Abs. (λ_{273})	$\gamma_{(Amox)}$ (mg/L)	Abs. (λ_{273})
39,88	0,119	43,52	0,126
99,68	0,291	108,84	0,335
199,36	0,508	217,68	0,739
299	0,723	326,52	1,012



Slika 56. Baždarni pravci otopina Amox/MQ i Amox/KCl

Dobiveni baždarni pravci otopina Amox/MQ i Amox/KCl razlikuju se u koncentracijskom području većem od 50 mg/L. Oba baždarna pravca odlikuju se visokim koeficijentima regresije, $R^2 = 0,995$ za MQ i $R^2 = 0,9956$ za KCl.

Nakon izrade baždarnog pravca Amox/KCl, određene su apsorbance pri valnoj duljini 273 nm otopine CPC/Amox/KCl prije i poslije taloženja, kako bi se odredila koncentracija Amoxa, tablica 20.

Tablica 20. Udio Amoxa u otopini CPC/Amox/KCl prije i poslije taloženja

<i>Koloidne formulacije</i>	<i>Abs.(λ_{273})</i>	<i>γ(mg/L)</i>	<i>Amox (%)</i>
<i>CPC/Amox/KCl prije taloženja</i>	0,621	194,41	97,5
<i>CPC/Amox/KCl poslije taloženja</i>	0,495	154,19	77,4

Na temelju iskazanih udjela Amoxa prije i nakon taloženja u tablici 20 može se zaključiti da je Amox ugrađen u CPC micelle. Udio Amoxa (97,5 %) umanjen je za 2,5 % u netom priređenoj koloidnoj formulaciji. Nakon taloženja njegov udio iznosi 77,4 %, čime je umanjen za 22,6 % u odnosu na početni, što predstavlja postotni stupanj inkapsulacije. Utvrđene razlike udjela, prije i nakon taloženja, pokazuju da je Amox ugrađen u CPC micelle i da je uz vrijeme odležavanja važan način pripreme koloidne formulacije. Rezultati su potvrdili da se metodom UV-Vis spektrofotometrije može pratiti CPC funkcionalizacija, odnosno ugradnja Amoxa u njegove micelle kroz stupanj inkapsulacije.

4.3. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa u realnom sustavu

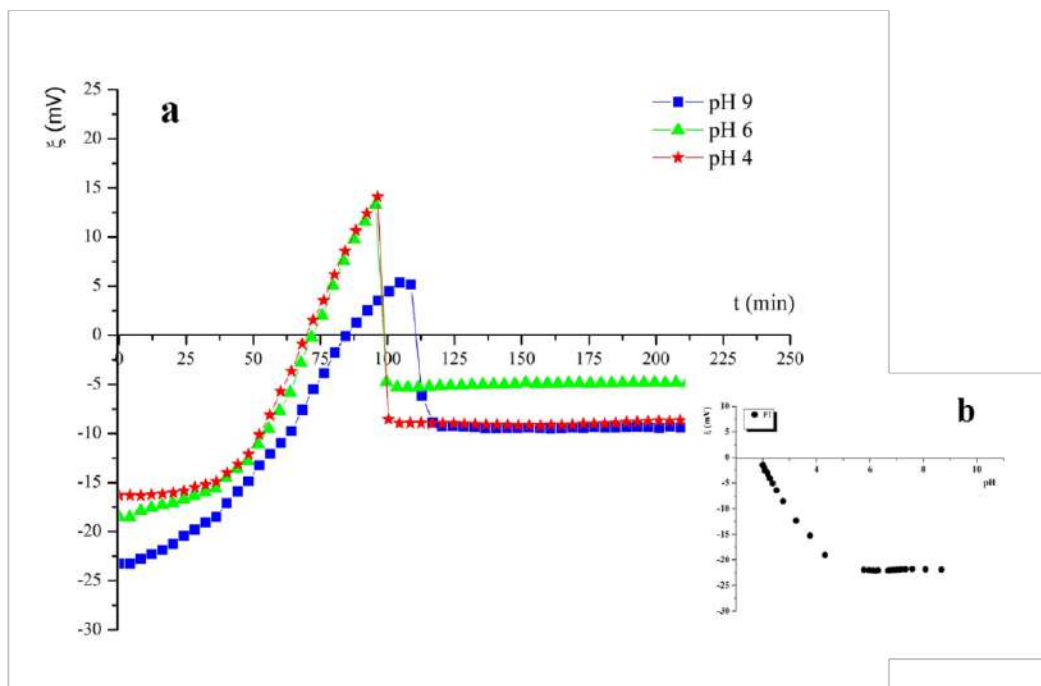
Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa u realnom sustavu (PT) praćena je pomoću metode potencijal strujanja pri različitim vrijednostima pH (pH 9, pH 6 i pH 4). Nakon adsorpcije, kroz proces ispiranja praćena je desorpcija CPC-a i CPC/Amoxa s PT u sustavu gdje je vrijednost pH otopine 1 mmol/L KCl namještena na 6.

4.3.1. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa na standardnu pamučnu tkaninu – metoda potencijal strujanja

Brzina adsorpcije CPC-a i CPC/Amox na PT-u provedena je u 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4.

CPC u dvjema koncentracijama, ispod micelarne koncentracije (1 mmol/L) i iznad micelarne koncentracije (2,4 mmol/L), te koloidna CPC formulacija s amoksicilinom (CPC/Amox) adsorbiran je pri pH 9, pH 6 i pH 4. Cilj izabranih CPC koncentracija je utvrditi način adsorpcije CPC monomera i CPC micela, a nakon toga usporediti proces adsorpcije koloidnih formulacija CPC_{2,4} i CPC/Amox na pamučnoj tkanini. Proces adsorpcije proveden je uz postupno doziran volumen adsorbata i kod svih varijacija je podjednak, tablice 9 i 10.

Na slici 57a prikazana je brzina adsorpcije u sustavu gdje je CPC primijenjen u koncentraciji 1 mmol/L kao adsorbat (CPC₁) pri pH 9, pH 6 i pH 4. Nakon adsorpcije CPC₁ na PT, kroz proces ispiranja u 1 mmol/L KCL pri pH 6 praćena je njegova desorpcija.



Slika 57. (a) Brzina adsorpcije CPC_1 na PT ovisno o vrijednosti pH i desorpcije u sustavu CPC_1 /PT i (b) zeta potencijal PT ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

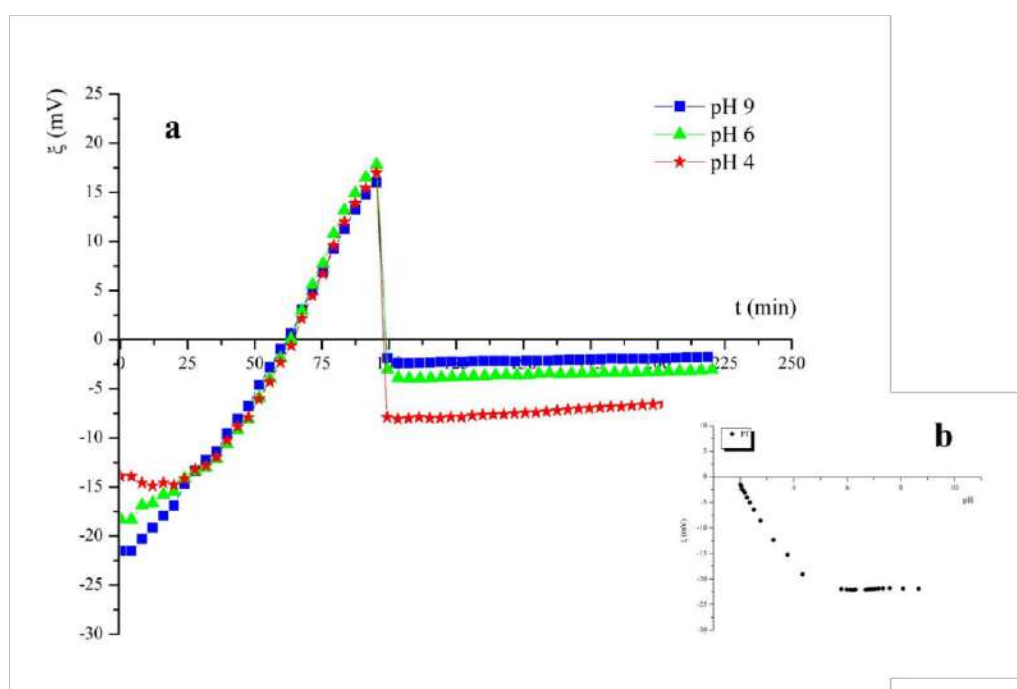
Na slici 57a vidljive su razlike u početnoj vrijednosti zeta potencijala pri različitim vrijednostima pH, što je u skladu s vrijednostima titracijske krivulje prema slici 57b. Dodatak adsorbata CPC_1 postupno pobija negativan naboj pamučne tkanine pri pH 4, pH 6 i pH 9, sve do postizanja TNN. Karakterističan je trend ovih krivulja, a TNN kod pH 6 i pH 4 gotovo je podjednaka. Na slici 57a vidljivo je da se CPC_1 adsorbiran pri pH 4 u procesu ispiranja (pH 6) ubrzano desorbira, pri čemu nakon stabilizacije doseže vrijednost zeta potencijala -9,2 mV. Ova je vrijednost za 7 jedinica manja nego u početnoj vrijednosti zeta potencijala pri pH 4, koji je iznosio -16,3 mV. To potvrđuje da CPC_1 nije potpuno desorbiran kroz proces ispiranja.

Na slici 57a je također vidljivo da se CPC_1 , adsorbiran pri pH 6, ubrzano desorbira pri čemu doseže vrijednost zeta potencijala -5 mV, što je za 12 jedinica manje u odnosu na početnu vrijednost zeta potencijala pri pH 6 koja je iznosila -18,5 mV, što potvrđuje da CPC_1 nije potpuno desorbiran.

Adsorpcija CPC_1 pri pH 9 slijedi adsorpciju pri vrijednosti pH 6, gdje vrijednost zeta potencijala nakon desorpcije iznosi -9,4 mV pri pH 6, što je za 14 jedinica manje u od početne vrijednosti zeta potencijala pri pH 9 koja iznosi -23,2 mV, a što potvrđuje da CPC_1 nije potpuno desorbiran.

Prema prikazanim rezultatima utvrđuje se da je vrijednost pH 6 najpovoljniji za adsorpciju CPC monomera. Prepostavlja se da je pri pH 6 došlo do intramolekularnih reakcija između negativno nabijene površine pamučne tkanine i CPC monomera, a pri pH 4 i 9 do slabih privlačnih sila električnih dipola.

Na slici 58a prikazana je brzina adsorpcije u sustavu gdje je CPC_{2,4} primijenjen u koncentraciji 2,4 mmol/L kao adsorbat pri pH 9, pH 6 i pH 4. Nakon adsorpcije, kroz proces ispiranja u 1 mmol/L KCl, praćena je desorpcija u sustavu CPC_{2,4}/PT pri pH 6.



Slika 58. (a) Brzina adsorpcije CPC_{2,4} na PT ovisno o vrijednosti pH i desorpcije u sustavu CPC_{2,4}/PT i (b) zeta potencijal PT ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

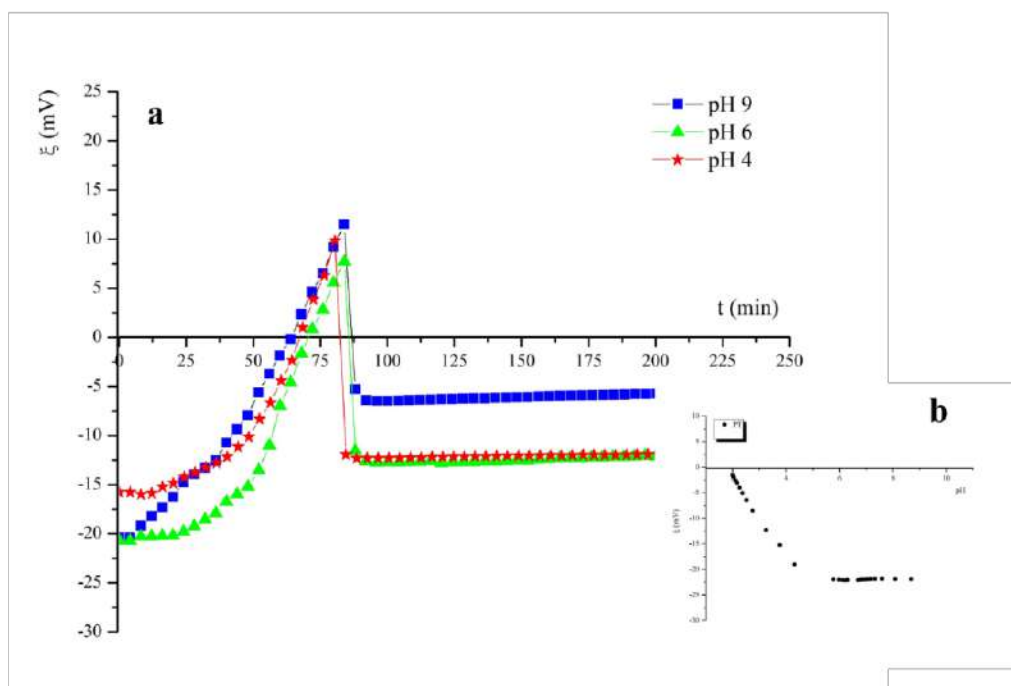
CPC adsorbiran iz koloidne formulacije CPC_{2,4} u sustavu gdje je adsorbens PT, postupno pobija njezin naboj do postizanja TNN. Iz slike 58a vidljivo je da se CPC_{2,4} pri pH 4 kao i kod pH 6 i pH 9 postupno adsorbira, uz podjednako vrijeme kod svih vrijednosti pH. Razlike se uočavaju nakon procesa ispiranja u 1 mmol/L KCl pri pH 6, kad počinje desorpcija. U procesu ispiranja najveću desorpciju pokazuje CPC_{2,4}/PT (pH 4) gdje vrijednost zeta potencijala naglo pada na -7,9 mV. Postignuta se vrijednost kroz vrijeme ne mijenja, čime se dokazuje stabilnost rezidualne količine CPC-a kroz vrijeme. To je očekivano s obzirom na pH 6 pri kojem se provodi proces desorpcije.

Za razliku od CPC₁ adsorpcijske krivulje, CPC_{2,4} pri pH 9, pH 6 i pH 4 identične su kao i njihove TNN. Krivulje desorpcije prikazuju da se CPC_{2,4} brzo desorbira i stabilizira pri čemu

je važno naglasiti vrlo brzo postignuto ravnotežno stanje. Rezidualna količina CPC_{2,4} pri pH 9 ($\zeta = -2,2$ mV) je nešto veća nego pri pH 6 ($\zeta = -3,9$ mV).

Adsorpcija CPC micela na PT razlikuje se od adsorpcije monomera (CPC₁) na PT, jer CPC micela (CPC_{2,4}) adsorbiraju se na način da stvaraju dvosloj na površini pamučne tkanine, a time i stabilnije intramolekularne (elektrostatske) veze.

Na slici 59a prikazane su krivulje adsorpcije i desorpcije u sustavu CPC/Amox u odnosu na PT pri pH 4, pH 6 i pH 9.



Slika 59. (a) Brzina adsorpcije CPC/Amoxa na PT ovisno o vrijednosti pH i desorpcije u sustavu CPC/Amox/PT i (b) zeta potencijal PT ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

Na slici 59a uočavaju se drugačije krivulje adsorpcije u odnosu na prethodne slike 57 i 58. Ovdje je istaknutiji utjecaj pH, što se dijelom može pripisati razlici u hidrodinamičkom promjeru čestica u koloidnim formulacijama CPC_{2,4} i CPC/Amoxa, slika 50 i tablica 17. Ovaj hidrodinamički promjer u CPC/Amox značajno je niži nego u CPC_{2,4}.

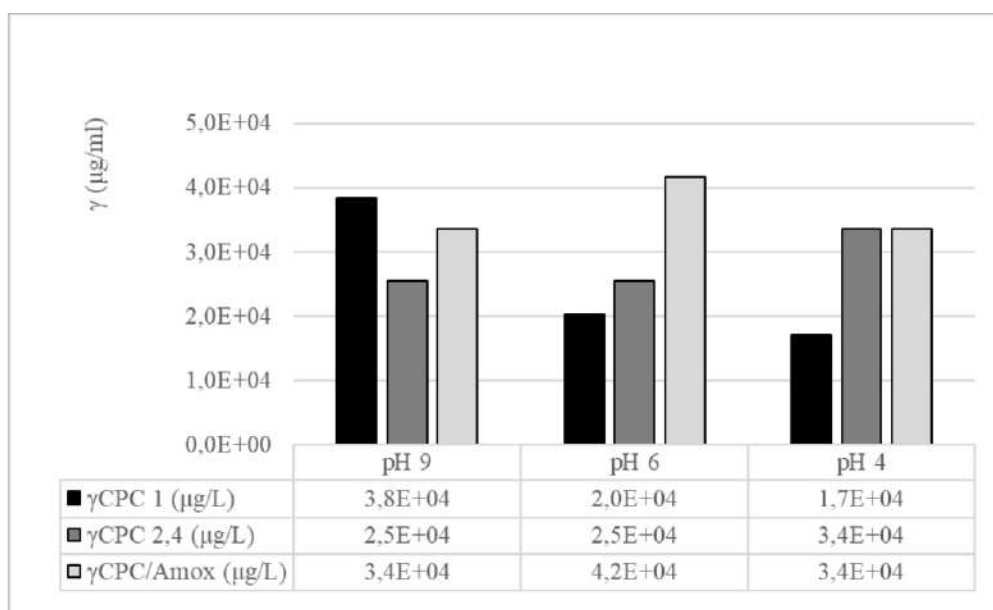
Prethodno utvrđen mali hidrodinamički promjer čestica CPC/Amox kod pH 9 u odnosu na promjer čestica CPC_{2,4}, može utjecati na brzinu adsorpcije CPC/Amox i CPC_{2,4} na pamučnu tkaninu navedenih adsorbata kao i razlike u desorpciji. CPC/Amox i CPC_{2,4} najmanje je desorbiran pri pH 9. Količine desorbiranih CPC/Amox i CPC_{2,4} s PT pri vrijednosti pH 6 i pH

4 se razlikuju, najviše je desorbiran CPC/Amox pri pH 4, a CPC_{2,4} desorbiran je gotovo u podjednakim količinama.

Prethodno istaknute činjenice utječu na brzinu desorpcije i postignuto ravnotežno stanje, gdje je stabilnost i rezidualna količina CPC/Amox najveća pri pH 9.

Istaknute razlike nametnule su potrebu tabličnog i grafičkog prikaza rezultata adsorbirane, desorbirane i rezidualne količine CPC-a u promatranim sustavima CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox u odnosu na pamučnu tkaninu preko krivulja adsorpcije i desorpcije.

Temeljem doziranih alikvota adsorbata prema programu za praćenje brzine adsorpcije na PT i dobivenih vrijednosti zeta potencijala izražena je količina CPC za postizanje TNN u ovisnosti o vrijednosti pH, slika 60. Na ovoj slici prikazana je količina adsorbata (CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox) za TNN pamučne tkanine ovisno o vrijednosti pH.

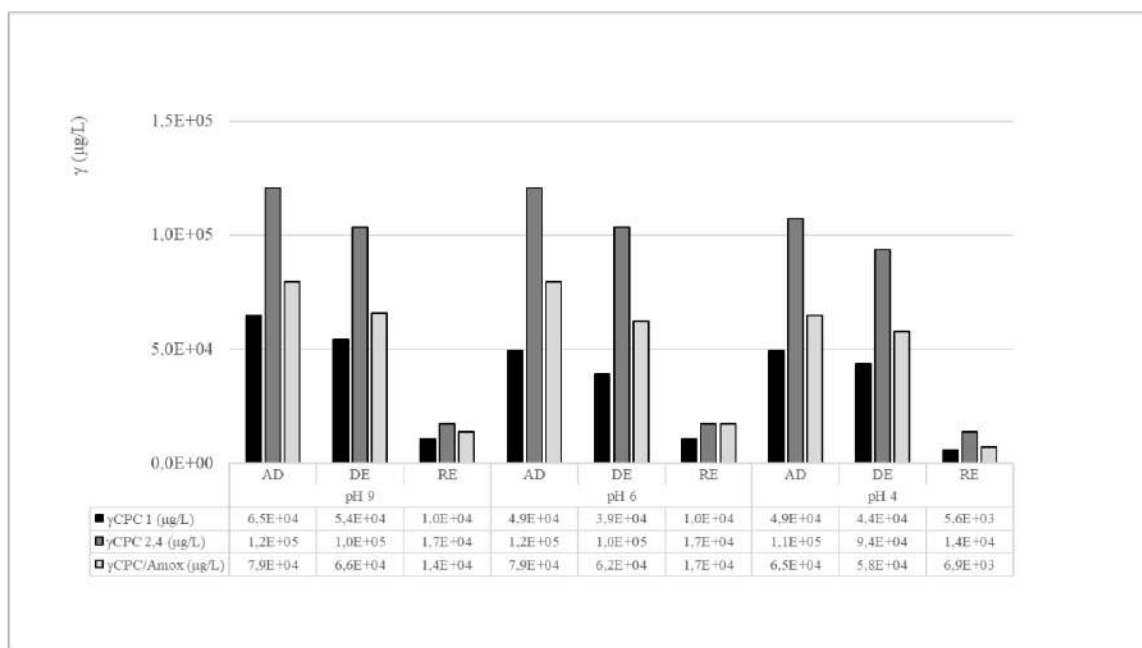


Slika 60. Potrebna količina CPC-a adsorbiranog iz CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa za postizanje TNN standardne pamučne tkanine pri različitim vrijednostima pH

Na slici 60 vidi se da potrebna količina CPC-a za postizanje TNN-a značajno ovisi o parametrima u promatranom sustavu (koncentracija i vrijednosti pH). Količina CPC₁ jako je ovisna o vrijednosti pH, pri čemu je najviša vrijednost dobivena pri pH 9, a najniža pri pH 4, dok količina CPC_{2,4} nije ovisna o vrijednosti pH. TNN kod pH 9 i pH 6 je podjednaka, dok je pri pH 4 najveća što je usklađeno s rezultatima na slici 58. Adsorbirana količina CPC/Amox pri pH 6 za postizanje TNN-a je najveća, dok je kod pH 9 i pH 4 podjednaka, što je vidljivo iz

brzine adsorpcije, slika 59. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da pri adsorpciji CPC₁ kod pH 9 dominiraju elektrostatske interakcije, dok su pri adsorpciji CPC iz koloidnih formulacija naglašenije fizikalne interakcije.

Slika 61 prikazuje eksperimentalno dobivenu količinu adsorbata CPC-a iz CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa (AD) na PT, te aproksimirane vrijednosti desorbiranih (DE) i rezidualnih (RE) količina u promatranim sustavima.



Slika 61. Adsorbirana količina CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox na PT i procijenjena DE i RE količina pri različitim vrijednostima pH

Analiza prikazanih rezultata na slici 61 ukazuje na odnose adsorbirane (AD), desorbirane (DE) i rezidualne (RE) količine adsorbata u promatranim sustavima. Neovisno o vrijednosti pH pri kojoj se provela adsorpcija, količine rezidualnih adsorbata pri pH 9 i pH 6 imaju istu zakonitost, koja se očituje u sljedećem:

- najmanja rezidualna količina dobivena je u sustavu CPC₁/PT
- najveća rezidualna količina dobivena je u sustavu CPC_{2,4}/PT
- rezidualna količina u sustavu CPC/Amox/PT ovisi o pH vrijednosti pri kojoj je provedena adsorpcija.

Utvrđene razlike potvrđuju specifičnosti u adsorpciji monomera i micela cetilpiridinijevoga klorida u sustavu gdje je naboj pamučne tkanine kao adsorbensa približno podjednak.

U tablici 21 prikazane su vrijednosti zeta potencijala PT nakon adsorpcije i desorpcije u promatranim sustavima CPC₁/PT, CPC_{2,4}/PT i CPC/Amox/PT.

Tablica 21. Vrijednosti zeta potencijala PT-a nakon adsorpcije CPC-a iz CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox i desorpcije ovisno o vrijednosti pH

PT	ζ (mV)					
	pH 9		pH 6		pH 4	
	-21,9		-22,0		-15,2	
	AD	DE	AD	DE	AD	DE
CPC ₁ /PT	5,2	-9,4	13,3	-5,0	14,1	-9,0
CPC _{2,4} /PT	17,0	-2,3	17,8	-3,9	17,0	-7,9
CPC/Amox/PT	11,5	-6,5	7,7	-12,7	9,9	-12,3

U tablici 21 vidljivo je da je zeta potencijal PT nakon adsorpcije pozitivan, pri čemu su dobivene različite vrijednosti. Postepeno doziranje alikvota adsorbata (CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox) pri adsorpciji, je utjecalo na smanjenje negativne vrijednosti zeta potencijala PT. Nakon postizanja TNN, dozirani adsorbati su povećavali zeta potencijal PT do trenutka kad je započeta desorpcija.

Imajući u vidu način provedbe adsorpcije, značajke adsorbata te adsorbensa može se zaključiti da je promatrani sustav složen i ovisan o vrijednosti pH.

Uvjeti ispiranja u procesu desorpcije CPC-a s PT, u promatranim sustavima, u potpunosti su jednaki (pH 6) čime je moguće načiniti usporedbu na temelju ravnotežnog stanja krivulje desorpcije. U skladu s tim može se zaključiti sljedeće:

- najmanje negativne vrijednosti zeta potencijala imaju pamučne tkanine u sustavu CPC_{2,4}/PT
- najnegativnije vrijednosti zeta potencijala imaju tkanine u sustavu CPC/Amox/PT.

Obzirom da je vrijednost pH prilikom desorpcije s PT podjednaka (pH 6) dobivene razlike moguće je pripisati značajkama adsorbata. Amoksicilin ugrađen u CPC micelle utječe na povećanu desorpciju, zbog slabih elektrostatskih interakcija između PT i CPC/Amox.

4.4. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa u modelnom sustavu

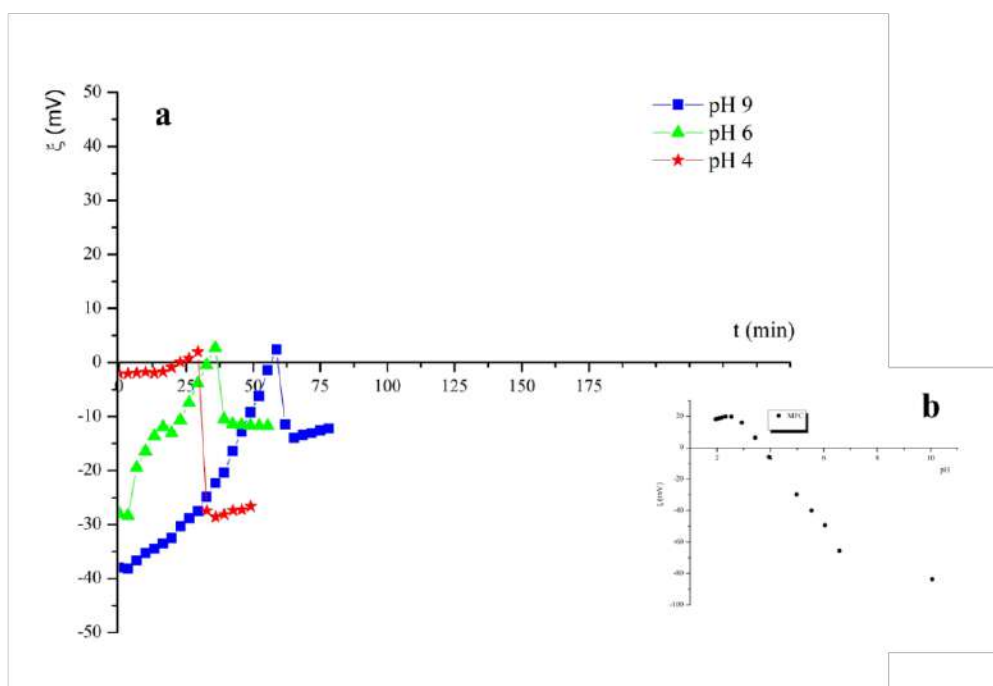
Adsorpcija CPC-a i CPC/Amox na MCF u modelnom sustavu praćena je pomoću dviju metoda:

- potencijala strujanja i
- kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije, QCM-D.

Adsorpcija je provedena pri pH 9, pH 6 i pH 4, a proces ispiranja u otopini 1 mmol/L KCl pri pH 6.

4.4.1 Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa na modelni celulozni film – metoda potencijal strujanja

Na slici 62a prikazana je brzina adsorpcije CPC₁ na MFC pri pH 9, pH 6 i pH 4 i proces ispiranja–brzina desorpcije u 1 mmol/L KCl pri pH 6.



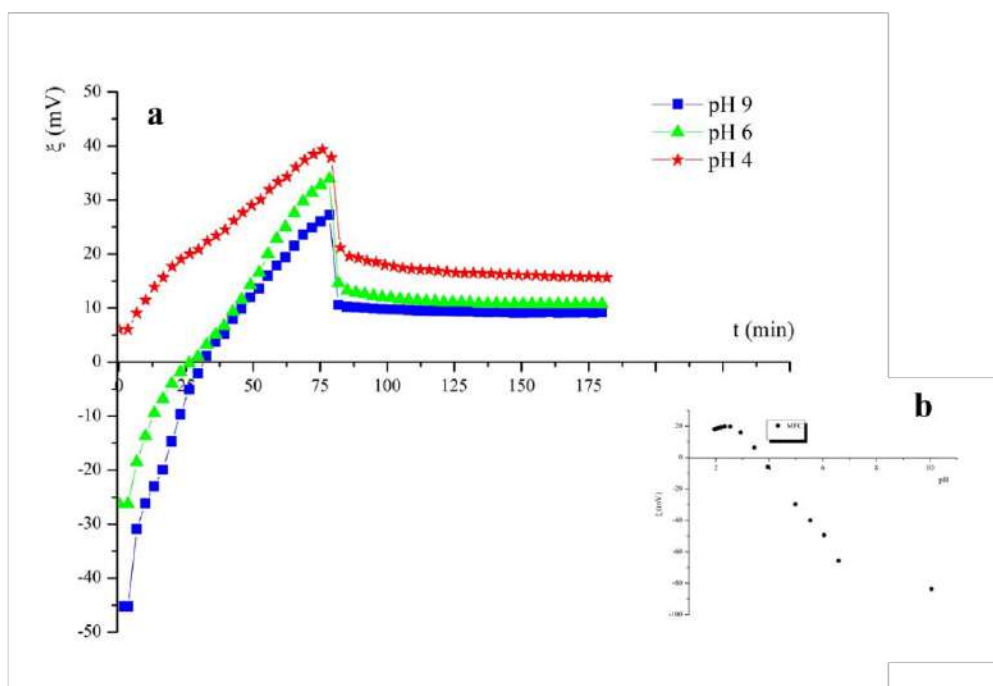
Slika 62. (a) Brzina adsorpcije CPC₁ na MCF ovisno o vrijednosti pH i desorpcije i (b) zeta potencijal MCF ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

Slika 62a prikazuje vidljive razlike u početnoj vrijednosti zeta potencijala MCF-a ovisno o vrijednosti pH, pri čemu je potrebno istaknuti da prikazane vrijednosti odstupaju od vrijednosti koje su dobivene titracijom, slika 62b. Dodatak adsorbata – CPC₁ pri pH 9, pH 6 i pH 4 postupno pobija negativan naboj MCF-a, sve do postizanja TNN-a. Brzina adsorpcije CPC₁ razlikuje se pri pH 9, pH 6 i pH 4, što je uvjetovano utjecajem slobodnih aktivnih

skupina. Značajnije razlike u promatranom sustavu vidljive su kroz proces ispiranja – krivulje desorpcije, pri čemu se zeta potencijal naglo smanjuje na -27 mV. Ova negativna vrijednost značajno odstupa u odnosu na početnu ($t = 0$), manje negativnu vrijednost zeta potencijala MCF pri pH 4. CPC_1 se radi pozitivnog naboja elektrostatskim interakcijama veže na MCF, ali male molekule CPC monomera utječu na povećanu desorpciju/ispiranje s površine.

Adsorbiran CPC_1 na MCF pri pH 6 i pH 9 se desorbira, pri čemu doseže vrijednost zeta potencijala -9,3 mV (pH 6), a -11 mV (pH 9). Usporedbom ovih vrijednosti zeta potencijala može se zaključiti da se CPC_1 djelomično vezao na MCF, odnosno nije potpuno desorbiran.

Na slici 63a prikazana je brzina adsorpcije $CPC_{2,4}$ na MCF pri pH 9, pH 6 i pH 4 i proces ispiranja–brzina desorpcije u 1 mmol/L KCl pri pH 6.



Slika 63. (a) Brzina adsorpcije $CPC_{2,4}$ na MCF ovisno o vrijednosti pH i desorpcije i (b) zeta potencijal MCF ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

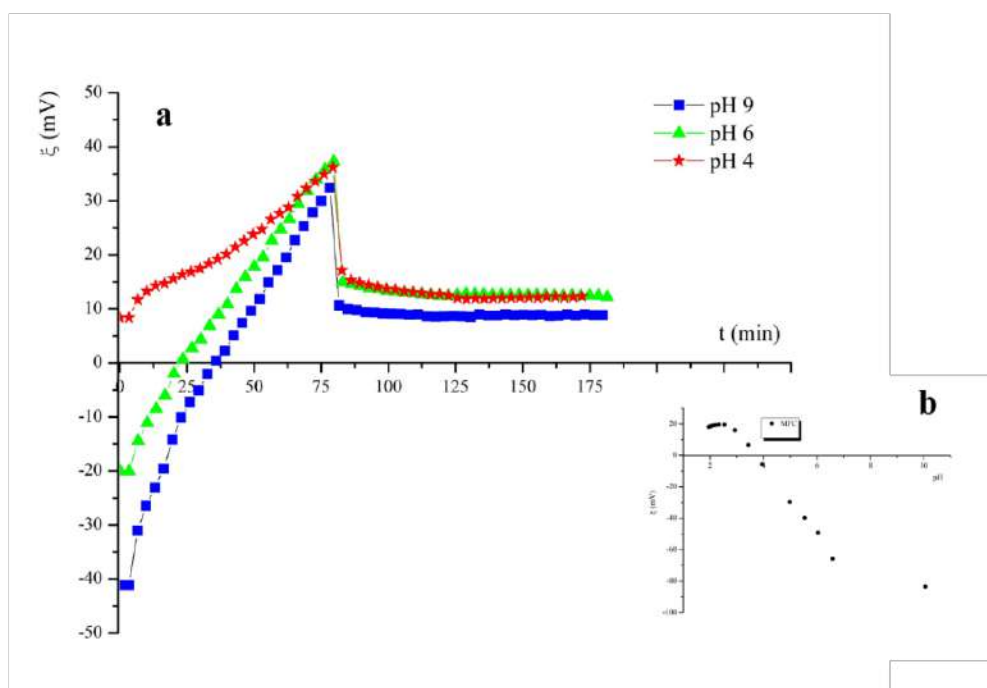
Sa slike 63a u odnosu na sliku 62a vidljive su velike razlike u brzini adsorpcije, što se može pripisati utjecaju CPC micela u koloidnoj otopini iznad kritične micelarne koncentracije ($CPC_{2,4}$), a adsorpcija najviše odstupa u odnosu na CPC_1 kod pH 4. Vidljivo je da je površina MCF-a pri ovoj vrijednosti pH od početka pozitivna (bez dodatka CPC-a). Na slici 63b MCF kod pH 4 ima nisku negativnu vrijednost zeta potencijala (-5 mV), što se može obrazložiti činjenicom da je sustav prilikom mjerenja zeta potencijala kontaminiran. Međutim, unatoč

tomu što je njezin naboj pozitivan, MFC i dalje pokazuje adsorpcijski potencijal za CPC_{2,4}, pa na kraju adsorpcije njezin zeta potencijal iznosi 40 mV. MCF kod pH 6 i pH 9 adsorbira CPC_{2,4}, pri čemu kod pH 6 njezin zeta potencijal iznosi 34 mV, a kod pH 9 je 27,2 mV. MCF posjeduje pozitivan naboj površine nakon ispiranja - desorpcije CPC_{2,4}, a vrijednost zeta potencijala MCF-a postignuta u početnoj točki ispiranja – desorpcije, u kratkom se vremenu stabilizira.

Ova stabilnost može se pripisati bubrivosti MCF koji veže CPC micelle, pri čemu kod pH 9 i pH 6 postoje male razlike.

Ugrađeni amoksicilin u CPC micelle nije značajno utjecao na promatrane fenomene. Ovu tezu potvrđuje sustav CPC/Amox/MCF, slika 64a gdje su odnosi krivulja adsorpcije i desorpcije vrlo slični sustavu CPC_{2,4}/MCF.

Na slici 64a prikazana je brzina adsorpcije CPC-a iz koloidne formulacije CPC/Amox na MCF pri pH 9, pH 6 i pH 4 i proces ispiranja–brzina desorpcije u 1 mmol/L KCl pri pH 6.

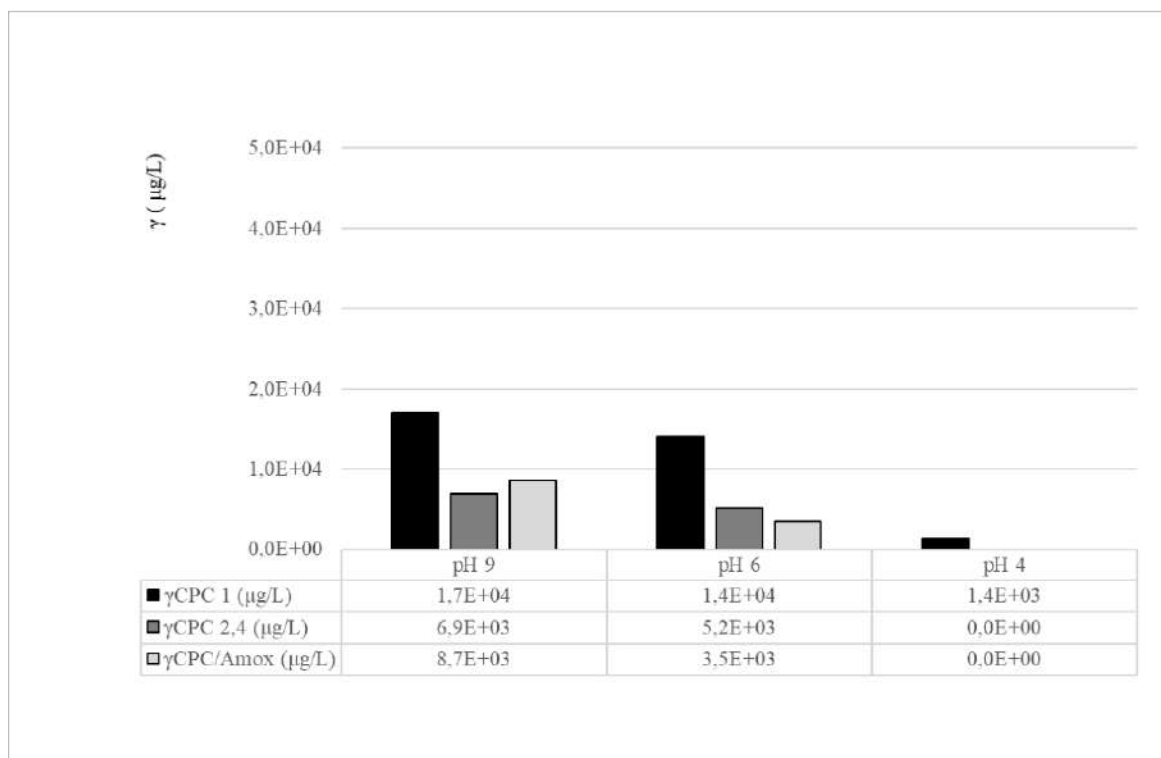


Slika 64. (a) Brzina adsorpcije CPC/Amoxa na MCF ovisno o vrijednosti pH i desorpcije i (b) zeta potencijal MCF ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl

Slika 64a prikazuje sustav CPC/Amox/MCF kroz adsorpciju ovisno o vrijednosti pH i desorpciju. Usporedba ovih krivulja s krivuljama u sustavu CPC_{2,4}/MCF potvrđuje neznan utjecaj amoksicilina. Zeta potencijal MCF-a iznosi 32,4 mV kod pH 9, 37,3 mV kod pH 6 i

36,2 mV kod pH 4. Krivulje desorpcije pokazuju sličan trend opisan kod sustava CPC_{2,4}/MCF, čime se potvrđuje da Amox ugrađen u CPC micelle nije utjecao na stabilnost.

Na Slici 65 prikazana je potrebna količina CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa za postizanje TNN modelnog celuloznog filma pri različitim vrijednostima pH.



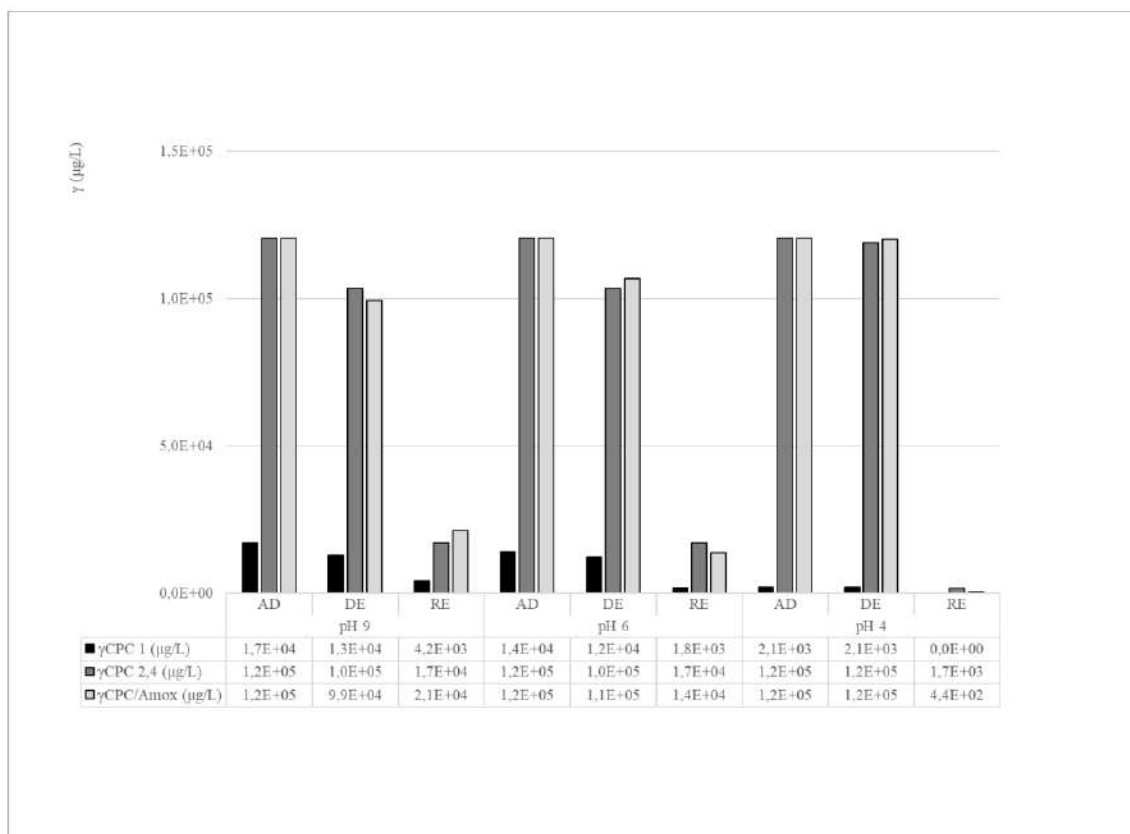
Slika 65. Potrebna količina CPC-a iz otopine (CPC₁) i koloidnih formulacija (CPC_{2,4} i CPC/Amox) za postizanje TNN modelnog celuloznog filma pri različitim vrijednostima pH

Dobivene vrijednosti TNN-a pokazuju utjecaj parametara promatranog sustava:

- CPC koncentracije
- ugradnje Amoxa u micelle
- vrijednosti pH.

Kako kod PT-a tako i kod MCF-a potrebna količina CPC₁ jako je ovisna o vrijednosti pH, pri čemu je najviša vrijednost potrebna pri pH 9, a najniža pri pH 4. Uspoređujući količinu CPC_{2,4} potrebnu za postizanje TNN-a može se zaključiti da pH ima utjecaj, pri čemu je kod pH 9 potrebna veća količina nego kod pH 6. Karboksilne skupine MCF kod pH 9 odgovorne su za veću adsorbiranu količinu CPC za postizanje TNN.

TNN kod pH 4 nije iskazana zbog pozitivnog naboja MCF-a. Količina CPC_{2,4} za postizanje TNN-a pri pH 9 i pH 6 u odnosu na CPC₁ je manja, a utjecaj vrijednosti pH je podjednak. Jedinice količine CPC/Amoxa manje su u odnosu na CPC₁ i CPC_{2,4}, što ukazuje da ugradnja Amoxa u CPC_{2,4} micelle smanjuje TNN u odnosu na CPC_{2,4}. Utjecaj vrijednosti pH je sličan, pH 9 TNN je veći, nego kod pH 6.



Slika 66. Adsorbirana količina CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa na MCF i procijenjena desorbirana i rezidualna količina pri različitim vrijednostima pH

Analiza prikazanih rezultata na slici 66 ukazuje na odnose adsorbirane CPC₁, CPC_{2,4}, CPC/Amoxa (AD), desorbirane (DE) i rezidualne (RE) količine adsorbata u promatranom modelnom sustavu. Osvrćući se na rezultate količine rezidualnih adsorbata na PT u odnosu na MCF može se zaključiti da vrijednost pH i koncentracija imaju utjecaj, pri čemu:

- najveća rezidualna količina ovih adsorbata dobivena je pri pH 9
- najmanja rezidualna količina adsorbata dobivena je pri pH 4

Usporedbom dvaju promatranih celuloznih supstrata PT, MCF i triju adsorbata CPC₁, CPC_{2,4}, CPC/Amox ovisno o vrijednosti pH, uočene razlike u adsorpciji mogu se pripisati razlikama u strukturi i ostalim značajkama ovih celuloznih supstrata koje su istaknute u poglavlju 4.1.

U tablici 22 prikazane su vrijednosti zeta potencijala MCF nakon adsorpcije i desorpcije u promatranim sustavima CPC₁/MCF, CPC_{2,4}/MCF i CPC/Amox/MCF.

Tablica 22. Vrijednosti zeta potencijala MCF-a nakon adsorpcije CPC₁, CPC_{2,4}, CPC/Amoxa i desorpcije ovisno o vrijednosti pH

<i>MFC</i>	<i>ζ (mV)</i>					
	<i>pH 9</i>		<i>pH 6</i>		<i>pH 4</i>	
	<i>-83,6</i>		<i>-49,4</i>		<i>-5,8</i>	
	<i>AD</i>	<i>DE</i>	<i>AD</i>	<i>DE</i>	<i>AD</i>	<i>DE</i>
<i>CPC₁/MCF</i>	2,4	-18,0	2,7	-12,0	2,0	-27,0
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>	27,2	9,2	34,0	11,0	37,9	16,5
<i>CPC/Amox/MCF</i>	32,4	8,9	37,3	12,2	36,2	12,0

U tablici 22 prikazan je zeta potencijal MCF-a nakon adsorpcije CPC₁, CPC_{2,4}, CPC/Amoxa, gdje su vrijednosti različite, ali pozitivne kao kod PT-a. Također, kao i kod PT-a teško je uspostaviti usporedbu imajući u vidu provedbu adsorpcije, što nije slučaj kod desorpcije čija je provedba u potpunosti jednaka u svim promatranim sustavima. Međutim, na temelju ravnotežnih stanja krivulja desorpcije može se zaključiti da kod MCF-a nema iste zakonitosti kao kod PT-a, utjecaj vrijednosti pH je velik kod ovog supstrata.

4.4.2. Adsorpcija CPC-a i CPC/Amoxa na modelni celulozni film – mikrogravimetrijska metoda

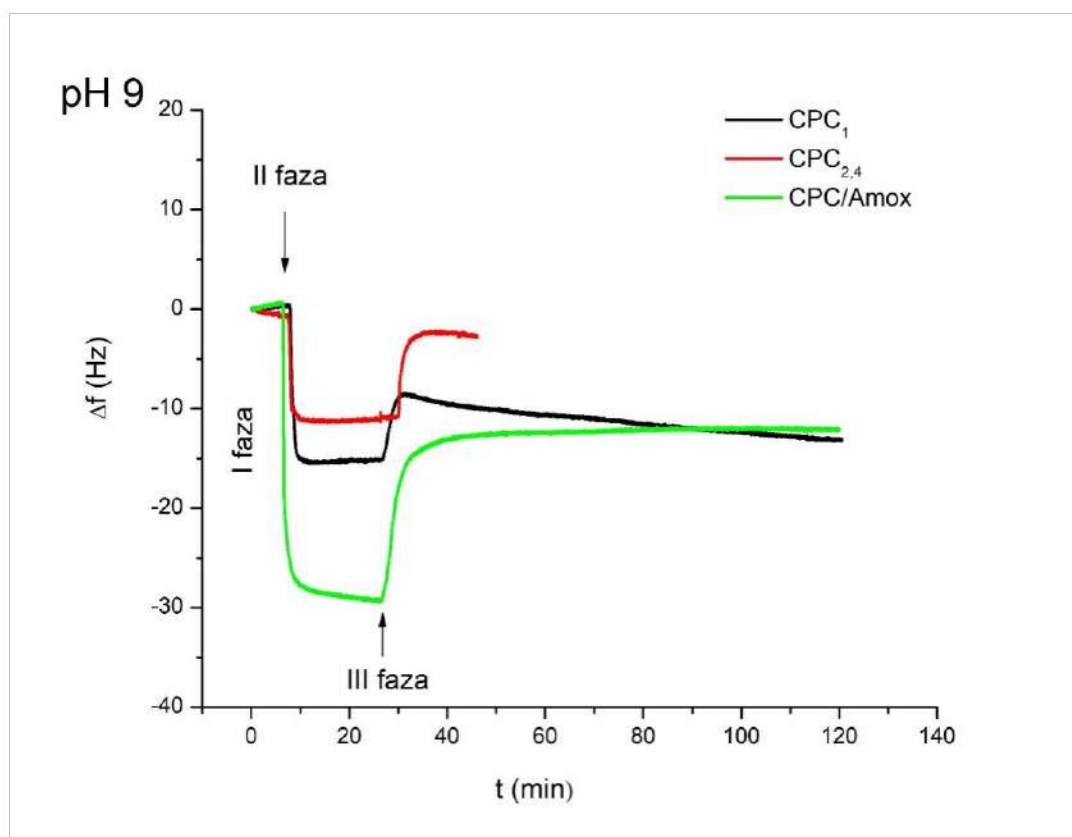
Adsorpcija CPC-a iz otopina (CPC₁) i koloidnih formulacija (CPC_{2,4} i CPC/Amox) na modelni celulozni film praćena je u otopini elektrolita 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4, temperaturi 25 °C uz protok 0,1 mL/s metodom kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije (QCM–D). Postupak je proveden kroz tri faze:

- I. faza adsorpcije je stabilizacija MCF-a u 1 mmol/L KCl pri pH 6
- II. faza adsorpcije, doziranje CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa (svi priređeni u 1 mmol/L KCl) pri različitim vrijednostima pH (pH 9, pH 6 i pH 4)
- III. faza desorpcije kroz proces ispiranja s 1 mmol/L KCl pri pH 6.

U prvoj se fazi MCF stabilizira u otopini KCl uz protok 0,1 mL/s do postizanja konstantne frekvencije. U drugoj fazi provodi se adsorpcija CPC-a na MCF-a do postizanja maksimalne frekvencije, a treća faza obuhvaća proces ispiranja s 1 mmol/L KCl pri pH 6 koji dovodi do CPC desorpcije s MCF-a.

Rezultati su prikazani kroz promjene rezonantne frekvencije (Δf_3) i gušenja titranja-disipacije (ΔD_3) kroz funkciju vremena, kako bi se mogla analizirati interakcija celuloze imobilizirane na površinu Q senzora (MCF) i praćenih adsorbata.

Na slikama 67 i 68 prikazana je brzina adsorpcije CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox pri pH 9 i desorpcije pri pH 6 u otopini 1 mmol/L KCl, pri čemu na slici 67 promjena frekvencije u odnosu na vrijeme, a na slici 68 promjena disipacije u odnosu na vrijeme.



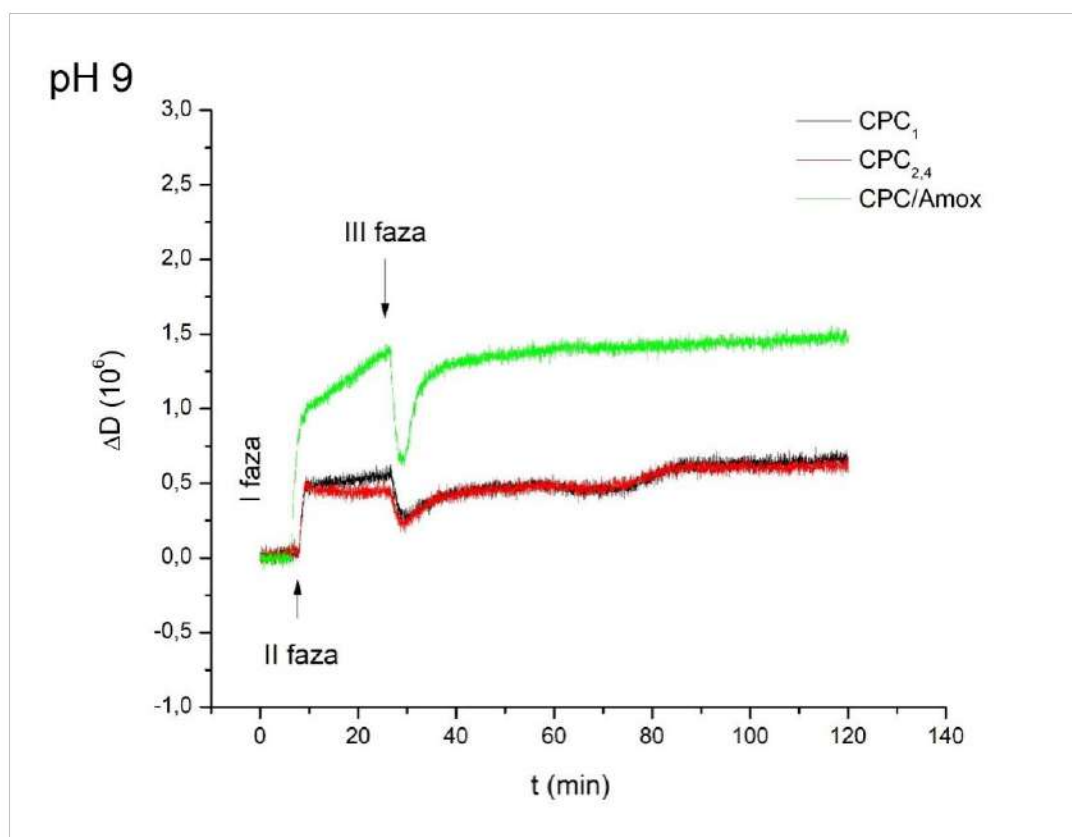
Slika 67. Promjena u QCM-D frekvenciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 9

Prema prikazanoj slici 67 vidljiva su odstupanja u frekvenciji između adsorbata (CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox) u II. fazi praćenja adsorpcije ovisno o vremenu.

CPC/Amox pri pH 9 ima najbolju adsorpciju na površinu MCF-a, a CPC_{2,4} najmanju.

Adsorpcija CPC_{2,4} na MCF površinu u ovom hidrodinamičkom sustavu nije pogodna za ostvarivanje ionskih interakcija poput CPC₁ i CPC/Amox. Jedan od razloga je i veličina čestica, hidrodinamički promjer CPC_{2,4} pri pH 9 iznosi 308,94 nm, a kod CPC/Amox 0,5 nm.

Ugradnja amoksicilina u CPC micelle osim što utječe na hidrodinamički promjer, utječe i na zeta potencijal koji pri pH 9 iznosi 22,25 mV i znatno je manji u odnosu na CPC_{2,4} koji iznosi 57,08 mV (tablica 16). Razmatrajući rezultate adsorpcije CPC_{2,4} i CPC/Amoxa na MCF pri pH 9, zaključuje se da u ovom hidrodinamičkom sustavu važnu ulogu imaju veličine čestica koje utječu na količinu ionskih interakcija između MCF-a i ovog adsorbata.



Slika 68. Promjena u QCM-D disipaciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 9

Slika 68 prikazuje rezultate disipacije kroz navedene dvije faze i ukazuju na promjene MCF površine gdje $CPC/Amox$ ima različito ponašanje i veće odstupanje u odnosu na CPC_1 i $CPC_{2,4}$. Promjene disipacije kod CPC_1 i $CPC_{2,4}$ u fazi II daju podjednake rezultate, a mogu se rastumačiti nastajanjem monosloja na površini MCF [43,44]. U fazi III krivulje disipacije također su ujednačene i pokazuju rigidnost površine nakon desorpcije.

Rezultat disipacije $CPC/Amox$ u fazi II iznosi $1,19 \cdot 10^6$, a zatim u fazi III naglo pada do $0,5 \cdot 10^6$ i nakon toga postiže plato $1,41 \cdot 10^6$ što ukazuje na adsorpciju $CPC/Amox$ u sekundarnom sloju i ugradnju molekula vode što uzrokuje viskoelastičnost strukture MCF-a [115, 138, 139].

S obzirom na razlike u promatranom sustavu pri pH 9 u tablici 23 izlučene su vrijednosti frekvencije i disipacije u fazi II i fazi III.

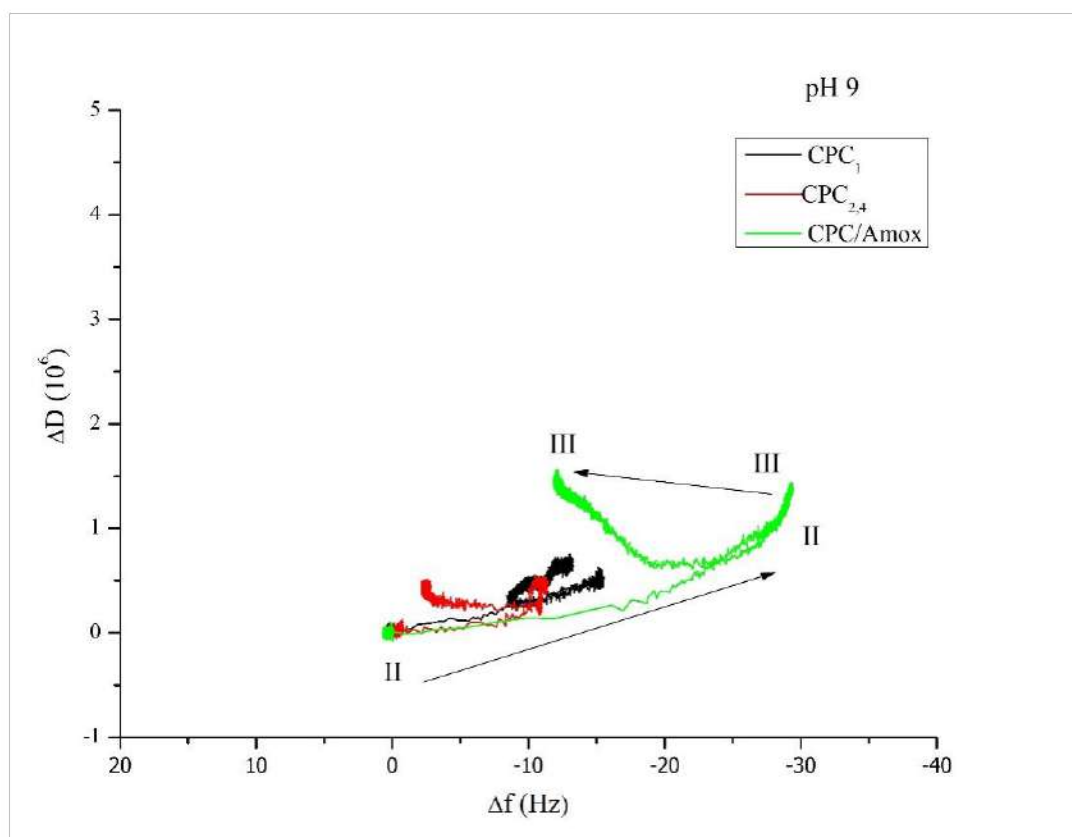
Tablica 23. Vrijednosti Δf_3 i ΔD_3 u fazi II pri pH 9 i fazi III

<i>pH9</i>	<i>II. faza</i>		<i>III. faza</i>	
	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 (10^6)	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 (10^6)
<i>CPC₁/MCF</i>	-15,26	0,50	-11,20	0,47
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>	-11,18	0,45	-2,60	0,44
<i>CPC/Amox/MCF</i>	-28,68	1,19	-12,29	1,41

Prema rezultatima frekvencije u fazi II i III, tablica 23, izračunat je postotak desorbiranih adsorbata (CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox) s MCF površine kroz proces ispiranja u 1 mmol/L KCl pri pH 6. Desorbirani postotak iznosi:

- 26,61 % CPC₁
- 76,74 % CPC_{2,4}
- 57,14 % CPC/Amox.

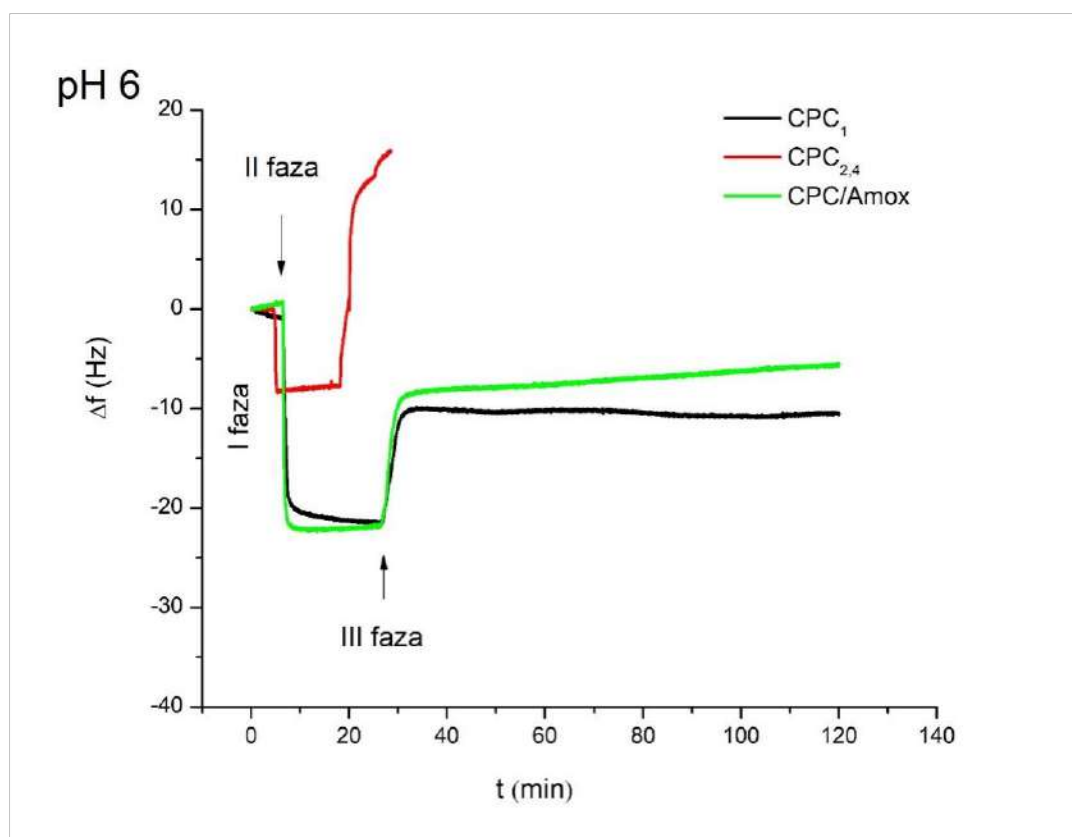
Krivulje i vrijednosti dispacije u promatranom sustavu na slici 68 i tablici 23 potvrđuju razlike u reološkim svojstvima, pri čemu CPC/Amox/MCF odlikuju viskoelastična svojstva u odnosu na podjednako izražena rigidna svojstva CPC₁/MCF i CPC_{2,4}/MCF.



Slika 69. Promjena u QCM-D disipaciji (ΔD_3) kao funkcija ovisnosti o promjeni frekvencije (Δf_3) za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 9

Sa slike 69 vidljivo je različito ponašanje adsorbata, pri čemu je oblik krivulja koje opisuju odnos disipacije i frekvencije (f/D) $\text{CPC}_{2,4}$ i CPC/Amox podjednak, dok je oblik krivulje CPC_1 različit. Unatoč kvalitativnoj sličnosti, krivulje $\text{CPC}_{2,4}$ i CPC/Amox kvantitativno se razlikuju. Ugradnja amoksicilina u CPC micelle utječe na veće promjene frekvencije kao i disipacije u odnosu na $\text{CPC}_{2,4}$.

Na slikama 70 i 71 prikazana je brzina adsorpcije CPC_1 , $\text{CPC}_{2,4}$ i CPC/Amox na MCF pri pH 6 kroz promjenu frekvencije, slika 70 i disipacije, slika 71.

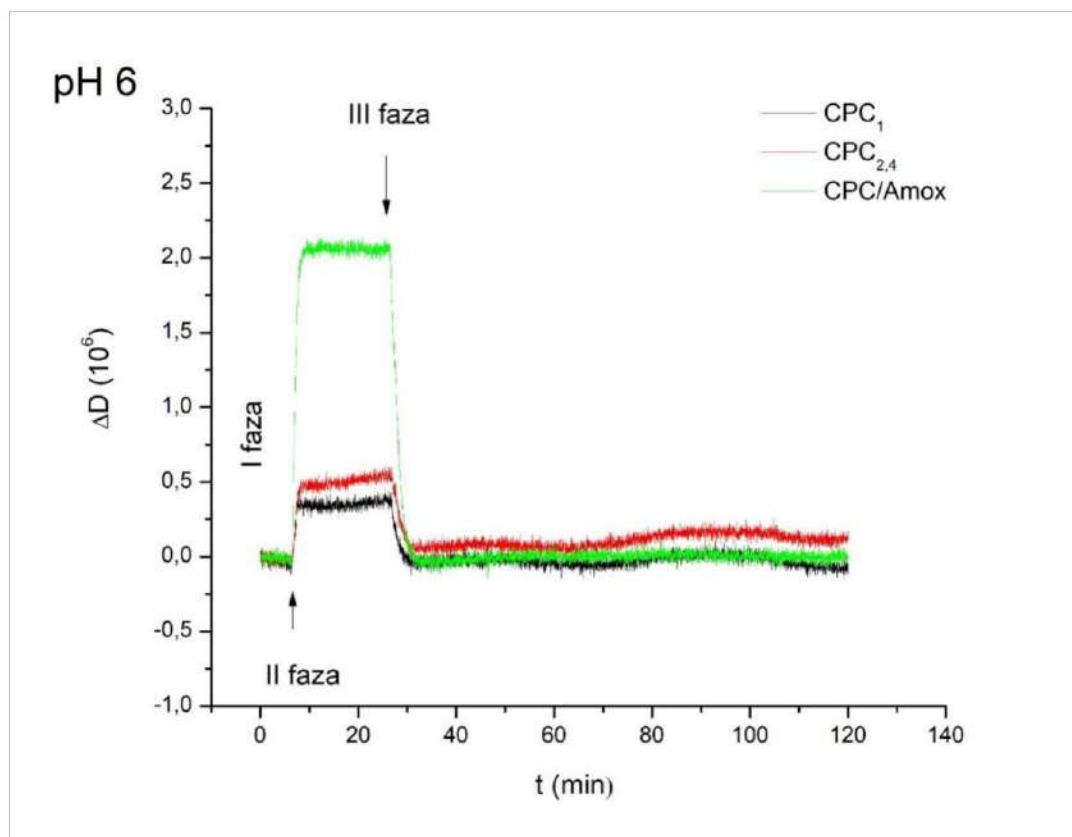


Slika 70. Promjena u QCM-D frekvenciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 6

Na slici 70 vidljive su podjednake promjene frekvencije CPC₁ ($-21,5 \pm 1,0$ Hz) i CPC/Amox ($-22,05 \pm 1,0$ Hz) u ovisnosti o vremenu u fazi II u odnosu na manje promjene frekvencije CPC_{2,4}, što ukazuje na bolja adsorpcijska svojstva CPC₁ i CPC/Amoxa pri pH 6. Kroz ispiranje u fazi III, desorbiralo se 50,51 % CPC₁ i 73,65 % CPC/Amoxa s MCF-om. Manja količina adsorbata na MCF-u pri pH 6 u odnosu na pH 9 posljedica je smanjenog broja ionskih interakcija zbog manjeg broja dostupnih karboksilnih skupina na površini MCF-a pri pH 6, koje direktno utječu na adsorpciju CPC₁ i CPC/Amoxa. Zeta potencijal MCF-a pri pH 9 iznosi -75 mV, dok pri pH 6 iznosi -49,4 mV.

Adsorpcija CPC-a iz micelarne otopine CPC_{2,4} na MCF površinu nije pogodna pri pH 6 što je vidljivo iz slike 70, a razlog tomu može se pripisati veličini micela CPC_{2,4} ($dH=379,15$ nm) koje su najveće pri pH 6 (poglavlje 4.2.3.3) i hidrodinamičkom sustavu u kojem se odvija adsorpcija. Nepogodnost fluidnog sustava za ostvarivanje ionskih interakcija između CPC_{2,4} i MCF-a očituje se i u fazi III, gdje frekvencija nakon desorpcije iznosi $15 \pm 1,0$ Hz zbog potpune desorpcije CPC_{2,4} i dodatnog gubitka celuloznog sloja s kvarcnog diska (dovodi do abrazije MCF-a). Može se zaključiti da pri pH 6 osim utjecaja veličine čestica, važnu ulogu u

ostvarivanju ionskih interakcija između adsorbata i MCF-a ima elektronegativnost MCF površine.



Slika 71. Promjena u QCM-D disipaciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 6

Promjene disipacije kod CPC_1 i $CPC_{2,4}$ pri pH 6 ovisno o vremenu u fazi II i III, slika 71, očituje se malim razlikama. Kod $CPC/Amox$ dolazi do porasta disipacije u fazi II što ukazuje na povećanje viskoelastičnih svojstava $CPC/Amox/MCF$ -a.

Razlika između $CPC/Amox$ adsorbiranih na MCF pri pH 6 i pH 9 u fazi II potvrđuje se i u fazi III gdje se istaknuta viskoelastična svojstva gube čime su svi adsorbati na MCF-u (CPC_1 , $CPC_{2,4}$ i $CPC/Amox$) podjednako rigidni.

U tablici 24 prikazane su vrijednosti QCM-D frekvencije i disipacije u provedenoj fazi II pri pH 6 i procesu ispiranja s 1 mmol/L KCl, faza III.

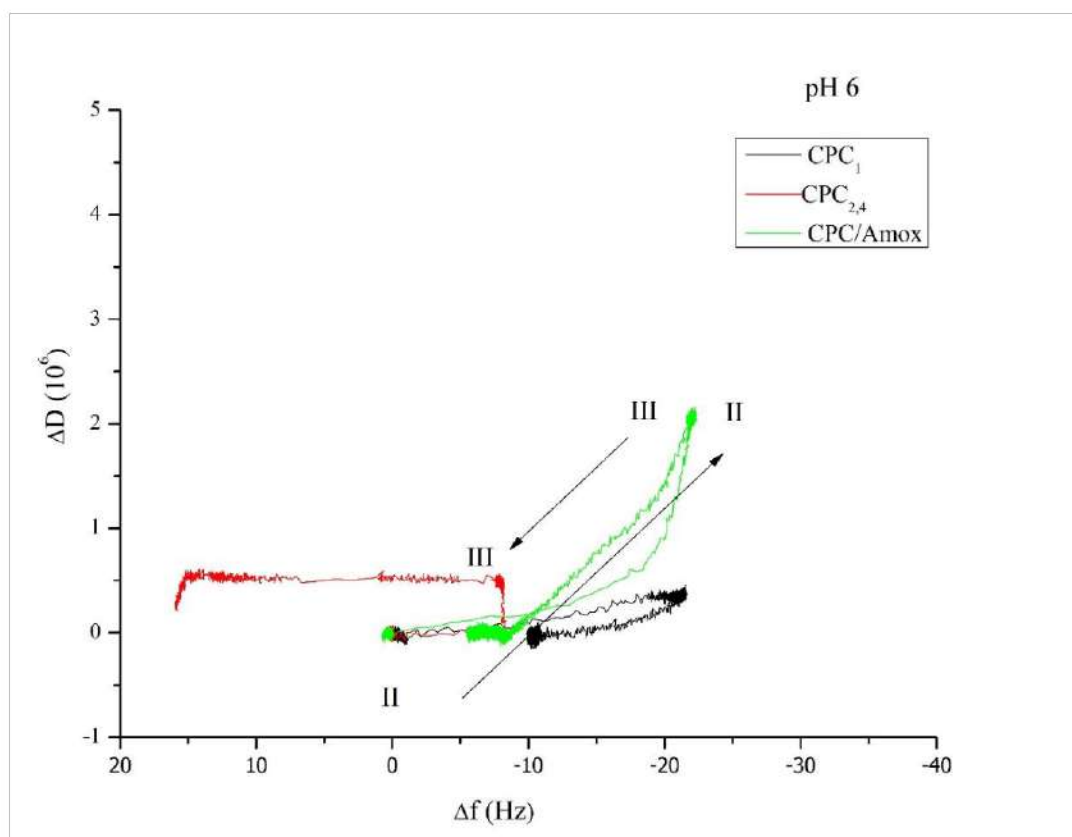
Tablica 24. Vrijednosti Δf_3 i ΔD_3 u fazi II pri pH 6 i fazi III

<i>pH6</i>	<i>II faza</i>		<i>III faza</i>	
	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 (10^6)	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 (10^6)
<i>CPC₇/MCF</i>	-21,5	0,42	-10,64	-0,05
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>	-8,2	0,48	15	0,41
<i>CPC/Amox/MCF</i>	-22,05	2,06	-5,81	-0,002

Rezultati u tablici 24 ukazuju na reološka svojstva promatranog sustava pri čemu se kroz proces ispiranja s MCF površine desorbiralo (DE):

- 50,51 % CPC₁
- 100 % CPC_{2,4}
- 73,65 % CPC/Amox.

Usporedba odnosa adsorbirane količine CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa pri pH 6 i pH 9 i njihove desorpcije kroz proces ispiranja pri pH 6, ukazuje na razlike u postotku desorpcije. Desorbirana količina CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa u procesu ispiranja uvećana je približno 20 % pri pH 6 u odnosu na pH 9, što se pripisuje smanjenoj količini slobodnih karboksilnih skupina pri pH 6 na MCF površini i slabijim elektrostatskim privlačnim interakcijama.



Slika 72. Promjena u QCM-D disipaciji (ΔD_3) kao funkcija ovisnosti o promjeni frekvencije (Δf_3) za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 6

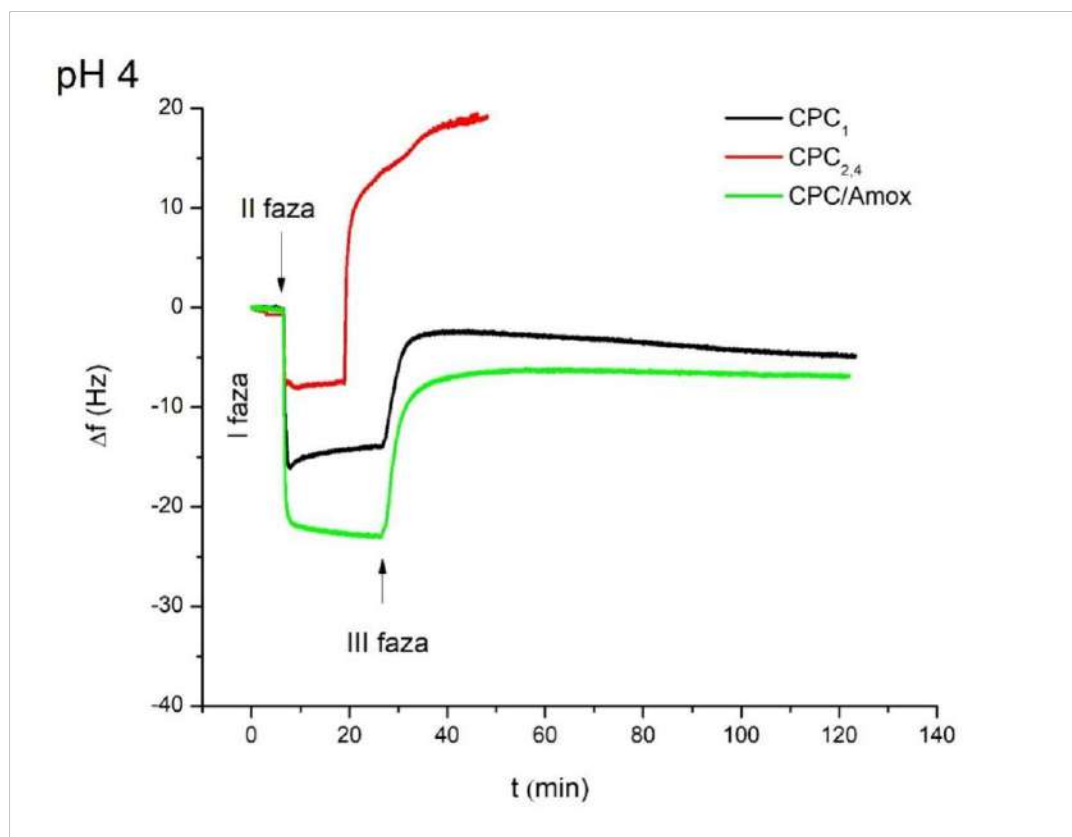
Prikazane krivulje različite su za sva tri adsorbata i pokazuju drugačije trendove kod obje faze (II i III).

Adsorpcija CPC-a iz CPC_1 na MCF površinu (faza II) očituje se padom frekvencije i neznatnim povećanjem disipacije što ukazuje na rigidnost površine, što je vidljivo i kod faze III kada dolazi do porasta frekvencije. Može se zaključiti da je sustav CPC_1 /MCF stabilan pri pH 6.

Adsorbat $CPC_{2,4}$ ima mali porast frekvencije u fazi II, dok se kod faze III očituje povećanjem frekvencije što ukazuje gubitak MCF-a s Q senzora.

$CPC/Amox/MCF$ sustav pokazuje viskoelastična svojstva u fazi II, a nakon određenog vremena u procesu ispiranja, faza III, utječe na rigidnost površine. Bez obzira na promjene pri pH 6 koje su veće u odnosu na pH 9, MCF površina nakon ispiranja 1 mmol/L KCl sadrži 26 % $CPC/Amox$.

Na slikama 73 i 74 prikazana je brzina adsorpcije CPC_1 , $CPC_{2,4}$ i $CPC/Amoxa$ pri pH 4 kroz promjenu frekvencije, slika 72 i disipacije, slika 73.



Slika 73. Promjena u QCM – D frekvenciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 4

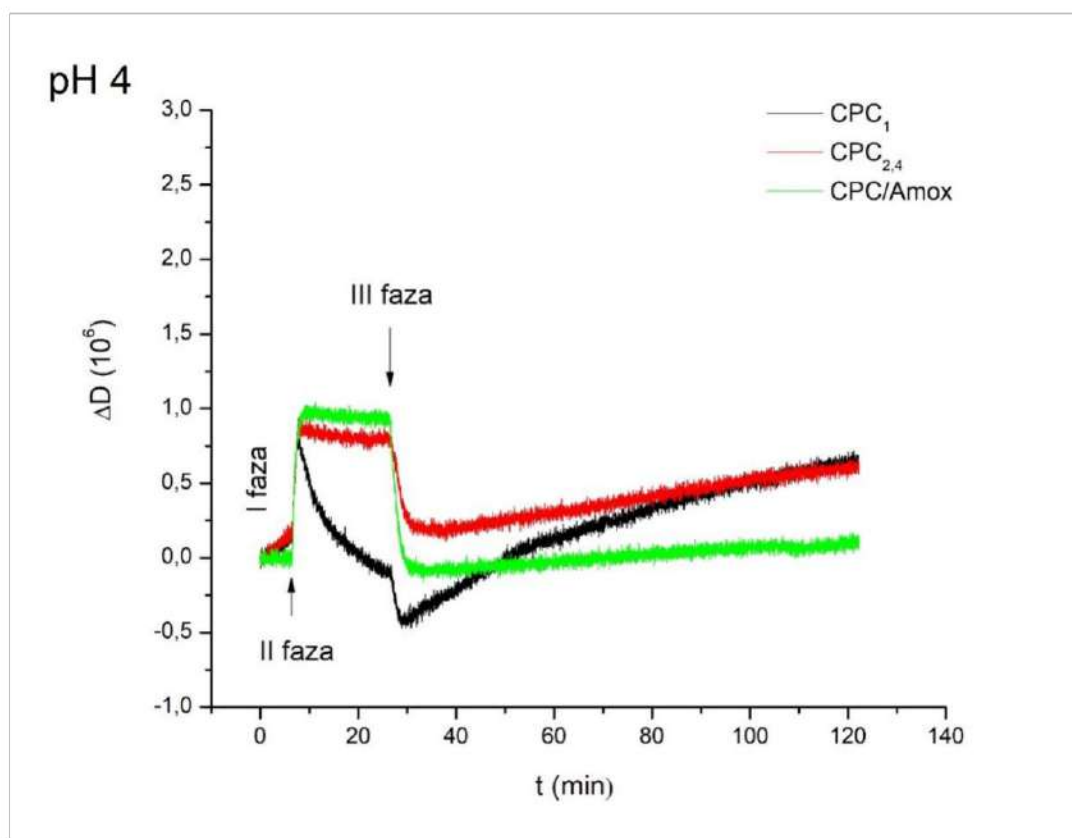
Različite promjene u frekvenciji vidljive su na slici 73, pri adsorpciji CPC_1 , $CPC_{2,4}$ i $CPC/Amoxa$ na MCF pri pH 4.

Vrijednost frekvencije promatranog sustava CPC_1/MCF pri pH4 nakon postignute stabilnosti u fazi II iznosi $-15,48 \pm 1,0$ Hz, što je jednako iznosu frekvencije pri pH 9, a za 6 jedinica manje nego pri pH 6. Frekvencija u sustavu $CPC_{2,4}/MCF$ nakon postignute stabilnosti u fazi II iznosi $-7,71 \pm 1,0$ Hz, što je manje nego kod pH 9 i pH 6. Promatrani sustav $CPC/Amox/MCF$ karakteriziran je frekvencijom $-22,49 \pm 1,0$ Hz, što je za 6 jedinica manje nego pri pH 9, a neznatno manje nego pri pH 6. Ova niska frekvencija pokazuje najbolju adsorpciju, unatoč činjenici što je gustoća naboja na površini MCF pri pH 4 ($-5,8$ mV, slika 38) mala, slika 73.

Pri vrijednosti pH 4 neznatna je količina COO^- skupina, čime nije moguće uspostaviti ionske interakcije, pa tu prevladavaju fizikalne interakcije. Debljina MCF pri ovoj vrijednosti pH je

je veća radi deprotonacije karboksilnih skupina na njegovoj površini. Posljedica toga je promjena konformacije filma.

Krivulja koja opisuje desorpciju CPC_{2,4} pri pH 4 i pH 6 ima isti trend. Međutim, frekvencija $19,95 \pm 1,0$ Hz pri pH 4 veća je za 4 jedinice nego kod pH 6 što potvrđuje veću desorpciju CPC_{2,4} zbog gubitka površinskog sloja MCF-a.



Slika 74. Promjena u QCM-D disipaciji ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 4

Rezultati QCM disipacije pri pH 4, slika 74 ukazuju na promjene površine MCF-a kod promatranih sustava CPC₁/MCF, CPC_{2,4}/MCF i CPC/Amox/MCF kroz faze.

Krivulje CPC_{2,4} i CPC/Amox u fazi II imaju sličan trend, dok se u fazi III razlikuju, slika 74.

U fazi adsorpcije kod promatranog sustava, vrijednosti disipacije CPC_{2,4}/MCF-a ($\Delta D_3 = 0,83 \cdot 10^6$) i CPC/Amox/MCF-a ($\Delta D_3 = 0,95 \cdot 10^6$) ukazuju na elastičnost površinskog sloja. Pretpostavlja se da je bubrivost MCF-a utjecala na rast viskoelastičnih svojstava površine [138, 140].

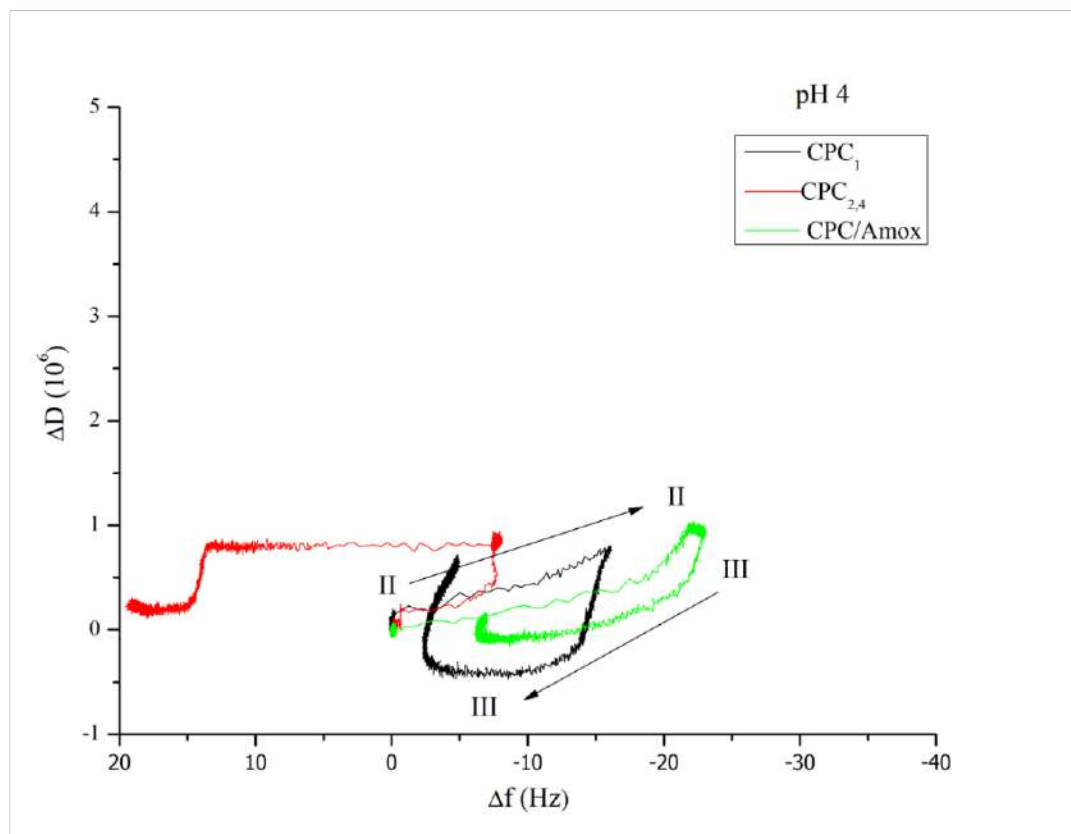
U fazi ispiranja prema slici 74 mijenjaju se reološka svojstva u promatranom sustavu, pri čemu desorpcija CPC_{2,4} i CPC/Amoxa s MCF-om dovodi do pada viskoelastičnih svojstava, a desorpcija CPC₁ do smanjenja rigidnosti površine.

Unatoč opisanim odnosima pri pH 4, vezivanje ispitivanih adsorbata na MCF površinu nije stabilno, što potvrđuju vrijednosti frekvencija nakon faze III, tablica 25. Udio desorbirane količine iznosi:

- 69,38 % CPC₁
- 100 % CPC_{2,4}
- 69,59 % CPC/Amox.

Tablica 25. Vrijednosti Δf_3 i ΔD_3 u fazi II pri pH 4 i fazi III

<i>pH4</i>	<i>II. faza</i>		<i>III. faza</i>	
	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 (10^6)	Δf_3 (Hz)	ΔD_3 (10^6)
<i>CPC₁/MCF</i>	-15,48	0,74	-4,74	0,62
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>	-7,71	0,83	19,95	0,61
<i>CPC/Amox/MCF</i>	-22,49	0,95	-6,84	0,09



Slika 75. Promjena u QCM-D disipaciji (ΔD_3) kao funkcije ovisnosti o promjeni frekvencije (Δf_3) za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 4

Slika 75 prikazuje ovisnost QCM disipacije u odnosu na promjenu QCM frekvencije, gdje kod adsorbata $\text{CPC}_{2,4}$ ima isti trend kao kod pH 6 u fazi I i II. CPC_1 se očituje velikim promjenama pri desorpciji, a CPC/Amox manjim promjenama disipacije u odnosu pri pH 6, što može ukazivati na vezivanje CPC/Amox a u monosloju na MCF površinu.

4.5. Usporedba metoda potencijal strujanja i QCM-D-a u promatranim sustavima

Glavni je cilj ovog istraživanja postaviti korelaciju između metoda potencijal strujanja i QCM-D-a u karakterizaciji adsorpcije i desorpcije u složenom sustavu koji obuhvaća dva celulozna supstrata i tri adsorbata.

4.5.1. Usporedba rezultata adsorbirane količine CPC-a na celulozne adsorbense

U svrhu usporedbe metoda potencijala strujanja i QCM-D-a izdvojeni su relativni odnosi adsorpcije cetilpiridinijevoga klorida na celulozne adsorbense kroz varijaciju koncentracije i funkcionalizacije pri određenim vrijednostima pH prema utrošku CPC-a pri postizanju TNN-a.

Tablica 26. Relativni odnosi adsorbata za postizanje TNN-a pamučne tkanine (PT) dobiveni metodom potencijala strujanja pri različitim vrijednostima pH

	<i>pH 9</i>	<i>pH 6</i>	<i>pH 4</i>
<i>CPC₁</i>	najveća	srednja	najmanja
<i>CPC_{2,4}</i>	srednja	jednako kao kod pH 9	najveća
<i>CPC/Amox</i>	srednja	najveća	jednako kao kod pH 9

Relativni odnosi iz tablice 26 ukazuju da koncentracija CPC-a i vrijednosti pH utječu na postizanje TNN-a pamučne tkanine u realnom sustavu.

Tablica 27. Relativni odnosi adsorbata za postizanje TNN-a celuloznog filma (MCF) dobiveni metodom potencijala strujanja pri različitim vrijednostima pH

	<i>pH 9</i>	<i>pH 6</i>	<i>pH 4</i>
<i>CPC₁</i>	najveća	srednja	najmanja
<i>CPC_{2,4}</i>	najveća	srednja	najmanja
<i>CPC/Amox</i>	najveća	srednja	najmanja

Relativni odnosi u tablici 27 ukazuju da za postizanje TNN-a celuloznog filma (MCF) vrijednost pH ima dominantan utjecaj u modelnom sustavu.

Tablica 28. Relativni odnosi adsorbata za postizanje stabilne frekvencije celuloznog filma (MCF) dobivene metodom QCM-D pri različitim vrijednostima pH

	<i>pH 9</i>	<i>pH 6</i>	<i>pH 4</i>
<i>CPC₁</i>	najmanja	najveća	srednja
<i>CPC_{2,4}</i>	najveća	srednja	najmanja
<i>CPC/Amox</i>	najveća	najmanja	srednja

Relativni odnosi adsorbiranog CPC-a na MFC dobiveni metodom QCM-D ukazuju da koncentracija CPC-a i vrijednost pH utječu na postizanje stabilne frekvencije.

Strukturalne značajke analiziranih celuloznih adsorbensa MCF i PT se razlikuju. Adsorbens PT ima orjentiranu vlaknastu stukturu s udjelom amorfnih i kristalnih područja, dok adsorbens MCF posjeduje većim dijelom amorfnu strukturu i varijacije strukturalnih značajki unutar pojedinih uzoraka. Prethodno opisanim načinom pripreme MCF-a teško je dobiti podjednake filmove.

Dodatno, operativni sustavi metoda potencijala strujanja i QCM-D razlikuju se u nekoliko važnih parametara za proces adsorpcije. Njihove razlike se osim parametrima za vrednovanje adsorbirane i desorbirane količine adsorbata mogu pripisati razlikama u masi adsorbensa, volumenu alikvota i hidrodinamičkom protoku otopine.

4.5.2. Korelacijska analiza

Eksperimentalni podatci adsorpcije CPC-a i CPC/Amoxa različitih koncentracija određeni metodom potencijala strujanja i QCM-D metodom usklađeni su (*fitani*) po polinomnom modelu drugog stupnja, $y = ax^2 + bx + c$ (*trend line*) pri čemu su određeni koeficijenti polinoma a , b i c te pripadajući koeficijent determinacije R^2 . Rezultati su prikazani u tablici 29 i 30 za proces adsorpcije određen metodom potencijala strujanja za realne i modelne sustave (CPC₁/PT, CPC_{2,4}/PT, CPC/Amox/PT, CPC₁/MCF, CPC_{2,4}/MCF, CPC/Amox/MCF). U tablici 30 su vrijednosti za proces adsorpcije metodom QCM–D samo za modelne sustave (CPC₁/MCF, CPC_{2,4}/MCF, CPC/Amox/MCF).

Tablica 29. Vrijednosti koeficijenata polinoma (a , b i c) te pripadajući koeficijenti determinacije R^2 promatranog realnog sustava (CPC₁/PT, CPC_{2,4}/PT, CPC/Amox/PT) pri pH 9, pH 6 i pH 4, za metodu potencijal strujanja

	pH	a	b	c	R ²
CPC ₁ /PT	9	0,0014	0,0463	-24,474	0,9887
CPC _{2,4} /PT		0,0016	0,2627	-22,326	0,9986
CPC/Amox/PT		0,003	0,1241	-20,312	0,9987
CPC ₁ /PT	6	0,0046	-0,0969	-17,658	0,9946
CPC _{2,4} /PT		0,0035	0,0697	-18,277	0,9952
CPC/Amox/PT		0,006	-0,1594	-19,795	0,992
CPC ₁ /PT	4	0,0047	-0,1158	-16,041	0,9923
CPC _{2,4} /PT		0,0043	-0,0526	-14,705	0,9943
CPC/Amox/PT		0,0056	-0,1552	-14,802	0,9927

Tablica 30. Vrijednosti koeficijenata polinoma (a , b i c) te pripadajući koeficijenti determinacije R^2 promatranog modelnog sustava (CPC₁/MCF, CPC_{2,4}/MCF, CPC/Amox/MCF) pri pH 9, pH 6 i pH 4, za metodu potencijal strujanja

	pH	a	b	c	R ²
<i>CPC₁/MCF</i>	9	0,0108	0,0438	-37,545	0,9984
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>		-0,01	1,6667	-44,151	0,9917
<i>CPC/Amox/MCF</i>		-0,0052	1,3074	-40,122	0,9933
<i>CPC₁/MCF</i>	6	-0,0034	0,9275	-27,703	0,9522
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>		-0,0025	0,9458	-24,496	0,9896
<i>CPC/Amox/MCF</i>		-0,0018	0,868	-20,255	0,9975
<i>CPC₁/MCF</i>	4	0,0076	-0,955	-1,861	0,9787
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>		-0,0018	0,5633	5,9287	0,9939
<i>CPC/Amox/MCF</i>		0,0013	0,2275	9,6614	0,9911

Uspoređujući dobivene vrijednosti koeficijenata polinoma za realni i modelni sustav, vidljive su razlike u obliku krivulja na što ukazuje koeficijent a čije su vrijednosti za realni sustav pozitivne, a za modelni sustav negativne pri pH 6 za sve koncentracije CPC-a dok su kod pH 4 i pH 9 negativne za koncentraciju CPC_{2,4}.

Tablica 31. Vrijednosti koeficijenata polinoma (a , b i c) te pripadajući koeficijenti determinacije R^2 promatranih sustava (CPC₁/MCF, CPC_{2,4}/MCF, CPC/Amox/MCF) pri pH 9, pH 6 i pH 4, za QCM-D metodu

	pH	a	b	c	R ²
<i>CPC₁/MCF</i>	9	5,4452	-103,61	477,92	0,997
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>		6,9544	-125,21	549,69	0,989
<i>CPC/Amox/MCF</i>		92,487	-1283,4	4457,1	0,962
<i>CPC₁/MCF</i>	6	5,7793	-97,898	390,47	0,987
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>		22,006	-239,05	640,18	0,954
<i>CPC/Amox/MCF</i>		44,627	-641,36	2282,6	0,973
<i>CPC₁/MCF</i>	4	19,531	-292,11	1076,6	0,991
<i>CPC_{2,4}/MCF</i>		30,67	-429,3	1494,6	0,988
<i>CPC/Amox/MCF</i>		28,187	-414,82	1504,7	0,983

Sve su vrijednosti koeficijenata za krivulje adsorpcije dobivene metodom QCM-D pozitivne, što je vidljivo iz tablice 31.

Korelacijska matrica s pripadajućim Pearsonovim koeficijentima (r_p) uz granicu značajnosti od $p < 0,05$ za sve dobivene vrijednosti koeficijenata polinoma za realni i modelni sustav te određene krivulje adsorpcije objema metodama prikazana u tablici 32.

Tablica 32. Korelacijska matrica s pripadajućim Pearsonovim koeficijentima (r_p)

	a_PT_PS	b_PT_PS	c_PT_PS	a_MCF_PS	b_MCF_PS	c_MCF_PS	a_MCF_QCM - D	b_MCF_QCM - D
b_PT_PS	-0,837							
c_PT_PS	0,755	-0,565						
a_MCF_PS	0,056	-0,482	-0,019					
b_MCF_PS	-0,29	0,619	-0,321	-0,933				
c_MCF_PS	0,63	-0,475	0,816	0,159	-0,42			
a_MCF_QCM - D	0,178	0,045	0,065	-0,26	0,281	0,481		
b_MCF_QCM - D	-0,182	-0,033	-0,052	0,246	-0,267	-0,483	-0,997	
c_MCF_QCM - D	0,174	0,031	0,031	-0,232	0,257	0,475	0,989	-0,998

Za potrebe definiranja korelacije između metoda potencijala strujanja (PS) i QCM–D metode te korelacije između realnog i modelnog sustava u tablici 33 izdvojeni su parovi Pearsonovih koeficijenata s pripadajućim p vrijednostima.

Tablica 33. Parovi Pearsonovih korelacija s pripadajućim p vrijednostima za pojedinu metodu i promatrani sustav

		N	r_p	p - vrijednost
<i>a_MCF_PS</i>	<i>a_PT_PS</i>	9	0,056	0,887
<i>b_MCF_PS</i>	<i>b_PT_PS</i>	9	0,619	0,075
<i>c_MCF_PS</i>	<i>c_PT_PS</i>	9	0,816	0,007
<i>a_MCF_QCM - D</i>	<i>a_MCF_PS</i>	9	-0,26	0,499
<i>b_MCF_QCM - D</i>	<i>b_MCF_PS</i>	9	-0,267	0,487
<i>c_MCF_QCM - D</i>	<i>c_MCF_PS</i>	9	0,475	0,196

Prikazane p vrijednosti ukazuju na nepostojanje statistički značajne razlike među promatranim parovima koeficijenata niti kod promatranih sustava niti kod metoda. Pearsonovi koeficijenti korelacije ukazuju na slabu pozitivnu linearnu vezu za koeficijent a kod usporedbe realnog i modelnog sustava, te na jaku pozitivnu linearnu vezu kod koeficijenata b i c . Kod usporedbe metoda vidljiva je slaba negativna linearna veza kod koeficijenata a i b te pozitivna linearna veza kod koeficijenta c .

4.6. Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine nakon adsorpcije CPC_{2,4} i CPC/Amoxa

CPC pripada skupini kationskih tenzida koji se primjenjuje u medicini, farmaciji, veterini, stomatologiji, kozmetici i inženjerstvu, primarno radi antibakterijske aktivnosti.


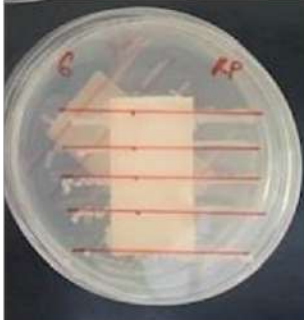


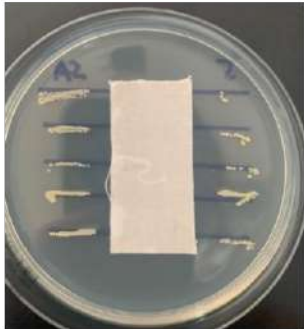
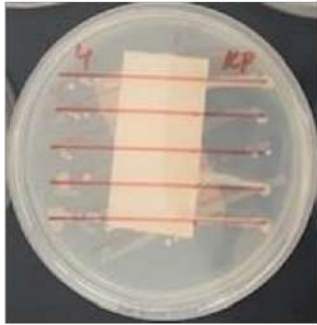
U ovom istraživanju je nakon adsorpcije CPC iz koloidnih formulacija na PT ispitana antimikrobna aktivnost u cilju provjere njene prihvatljivosti kao medicinske tekstilije.

Dodatno je istraženo da li je ugradnjom amoksicilina u CPC micelle adsorbirane na pamučnu tkaninu moguće ciljano funkcionalizirati celulozni supstrat kako bi se dizajnirao dostavni sustav lijeka.

Uzorcima standardne pamučne tkanine prije i nakon adsorpcije CPC-a iz koloidnih formulacija, CPC_{2,4} i CPC/Amoxa, pri pH 9, pH 6 i pH 4 na 25 °C uz omjer kupelji 1:20 tijekom 20 minuta ispitana je antimikrobna aktivnost na gram-pozitivnu (*Staphylococcus aureus* - SA) i gram-negativnu (*Klebsiella pneumoniae* - KP) bakteriju.

Antimikrobna aktivnost tkanina nakon adsorpcije CPC/Amox pri različitim vrijednostima pH kroz zone inhibicije prikazana je u tablici 34.

Tablica 34. Zone inhibicije uzoraka standardne pamučne tkanine, CPC/Amox/PT ovisno o vrijednosti pH kupelji

<i>CPC/Amox/PT</i>	<i>SA</i>	<i>KP</i>
<i>pH 9</i>		
<i>pH 6</i>		
<i>pH 4</i>		

U tablici 35 prikazana je antimikrobna aktivnost tkanine PT prije i nakon adsorpcije CPC_{2,4} i CPC/Amox kroz širinu zone inhibicije za analizirane bakterije SA i KP.

Tablica 35. Prosječna širina zone inhibicije (W) za SA i KP

Uzorak	pH	W (mm)	
		SA	KP
<i>PT</i>	-	0	0
<i>CPC_{2,4}/PT</i>	9	2,00	0
<i>CPC_{2,4}/PT</i>	6	2,75	0
<i>CPC_{2,4}/PT</i>	4	2,50	0
<i>CPC/Amox/PT</i>	9	2,25	0,50
<i>CPC/Amox/PT</i>	6	7,75	0,75
<i>CPC/Amox/PT</i>	4	6,50	0,5

Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine nakon CPC adsorpcije za SA i KP ovisi o sastavu koloidne formulacije. Pamučna tkanina nakon obrade CPC_{2,4} ima antimikrobnu aktivnost samo za gram-pozitivnu bakteriju (*SA*). Ova je aktivnost potpuno izostala za gram-negativnu bakteriju (*KP*).

Prema vrijednostima prosječne širine zone inhibicije u tablici 35 vidljivo je da amoksicilin ugrađen u micelle povećava antimikrobnu aktivnost obrađene pamučne tkanine, što je posebno izraženo za SA. Najpovoljnija sredina koloidne formulacije CPC_{2,4} i CPC/Amoxa veže se uz pH 6, što je usklađeno sa svojstvima amoksicilina, čije djelovanje u vodenim otopinama ovisi o pH. Ova se ovisnost veže uz njegove kisele (karboksilne, -COOH) i bazne (amino, -NH₂) skupine [141].

Gram-negativna bakterija, *Klebsiella pneumoniae*, rezistentna je na mnoge antibiotike [141]. Prema dobivenim rezultatima, tablica 34 i 35, promatrani sustav CPC/Amox/PT ima neznatnu antimikrobnu aktivnost za ovu vrstu bakterija, a to potvrđuju rezultati čiste zone inhibicije koji iznose od 0,5 mm do 0,75 mm pri različitim vrijednostima pH (pH 9, pH 6 i pH 4).

5. ZAKLJUČCI

U radu su istraženi procesi adsorpcije cetilpiridinijevoga klorida (CPC) kao adsorbata i celuloznih adsorbensa, pamučne tkanine i celuloznog filma u ovisnosti o vrijednosti pH (pH 9, pH 6 i pH 4) 1 mmol/L KCl metodama potencijal strujanja i kvarene mikrovage s praćenjem disipacije. CPC je adsorbiran iz otopine 1 mmol/L, CPC₁ i dvije koloidne formulacije, 2,4 mmol/L, CPC_{2,4} i 2,4 mmol/L s ugrađenim amoksicilinom, CPC/Amox.

Karakterizacijom pamučne tkanine (PT) potvrđene su specifične morfološke značajke, prisutne karboksilne (-COOH) i hidroksilne (-OH) skupine koje su odgovorne za elektronegativnost adsorbensa. Analizom SEM-EDX utvrđen je mali udio silikona (0,03 %), što se može povezati s nižom WRV vrijednosti (27,14 %) u odnosu na prethodno dostupne literaturne izvore.

Rezultati karakterizacije površine modelnog celuloznog filma (MCF) pokazali su veliku elektronegativnost u alkalnom području ($\zeta = -75$ mV), a razlog tomu je visoka amorfnost u makromolekulama celuloze u odnosu na pamučnu tkaninu. Rezultati bubrenja MCF-a u elektrokinetičkom analizatoru pokazali su da je modelnom celuloznom filmu potrebno dulje vrijeme za stabilizaciju površine u odnosu na pamučnu tkaninu.

Temeljem provedenih analiza korišteni elektrolit, 1 mmol/L KCl, kao otapalo za CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/Amox:

- neznatno utječe na koncentraciju cetilpiridinijevoga klorida (slika 44)
- utječe na smanjenje vrijednosti pH otopina (slika 47)
- utječe na vodljivost otopina, κ (slika 47)
- neznatno utječe na površinsku napetost otopina, σ (slika 51)
- neznatno utječe na vrijednosti apsorbancije, λ (slika 53).

Inkapsulacija amoksicilina (Amox) u CPC micelle:

- neznatno utječe na koncentraciju CPC-a u koloidnim formulacijama (tablica 15)
- utječe na pH koloidnih formulacija (slika 46 i 48)
- utječe na vodljivost koloidnih formulacija (slika 46 i 48)
- utječe na zeta potencijal koloidne formulacije CPC/Amox/KCl (slika 49, tablica 16)

- utječe na hidrodinamički promjer čestica koloidne formulacije CPC/Amox/KCl (slika 50, tablica 17)
- ne utječe na površinsku napetost koloidne formulacije (tablica 18).

Analiza udjela Amoxa u koloidnoj formulaciji (CPC/Amox), UV-Vis spektrofotometrijom potvrdila je inkapsulaciju Amox-a u CPC micelle, što dokazuje da je **UV-Vis metoda prihvatljiva za praćenje učinkovitosti inkapsulacije amoksicilina u CPC micelle**. Ovi rezultati potvrđuju Hipotezu 1.

HIPOTEZA 1: *Moguće je ugraditi lijek amoksicilin u CPC micelle u otopini elektrolita i razviti novu funkcionalnu koloidnu formulaciju.*

Pamučna tkanina nakon CPC adsorpcije iz koloidne formulacije CPC_{2,4} ima **antimikrobnost** samo za gram-pozitivnu bakteriju (*Staphylococcus aureus* - SA), a za gram-negativnu bakteriju (*Klebsiella pneumoniae* - KP) nema.

Poboljšana antimikrobna aktivnost pamučne tkanine obrađene s CPC/Amox-om za gram-pozitivna bakteriju (SA) potvrđuje opravdanost ugradnje amokiscilina u CPC micelle. Gram-negativna bakterija (KP) rezistentna je na mnoge antibiotike, pa je antimikrobna aktivnost pamučne tkanine obrađene s CPC/Amox-om neznatna.

Rezultati antimikrobne aktivnosti su potvrdili da je pamučna tkanina nakon adsorpcije CPC_{2,4} i CPC/Amox prihvatljiva kao medicinska tekstilija. Uspješna ugradnja amoksicilina u CPC micelle dala je funkcionalan adsorbat za pamučnu tkaninu kako bi se nakon procesa adsorpcije dizajnirao dostavni sustav lijeka. Dobiveni rezultati potvrđuju Hipotezu 2.

HIPOTEZA 2: *Ugrađeni amoksicilin u CPC micelle prihvatljiv je adsorbat za celulozne supstrate.*

Adsorpcijom CPC iz CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/AMOX pri pH 9, pH 6 i pH 4 na pamučnu tkaninu u elektrokinetičkom analizatoru utvrđene su određene zakonitosti:

- najmanja rezidualna količina CPC-a dobivena je u sustavu CPC₁/PT
- najveća rezidualna količina CPC-a dobivena je u sustavu CPC_{2,4}/PT
- rezidualna količina CPC-a ovisi o pH vrijednosti pri kojem je provedena adsorpcija u sustavu CPC/Amox/PT

Adsorpciju CPC-a iz CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/AMOXa pri pH 9, pH 6 i pH 4 na celulozni film u elektrokinetičkom analizatoru karakterizira:

- najveća rezidualna količina svih adsorbata pri pH 9
- najmanja rezidualna količina svih adsorbata pri pH 4.

Rezultati su potvrdili **prihvatljivost elektrokinetičke metode potencijala strujanja za promatrane adsorpcijske sustave** kao i za praćenje desorpcije, čime je potvrđena druga i Hipoteza 3.

Rezultati desorpcije CPC/Amoxa s pamučne tkanine, dobiveni metodom potencijala strujanja, pokazali su najbolju stabilnost adsorbirane količine pri pH 9.

HIPOTEZA 3: *Elektrokinetička metoda potencijal strujanja prihvatljiva je za istraživanje adsorpcije/desorpcije CPC micela i koloidne formulacije CPC/Amoxa u sustavu s celuloznim supstratima.*

Rezultati adsorpcije CPC₁, CPC_{2,4} i CPC/AMOXa na površinu MCF-a metodom kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije pokazali su kompatibilnost celuloznog filma i CPC adsorbata ovisno o vrijednosti pH:

- svi adsorbati imaju dobar afinitet prema površini MCF pri pH 9
- adsorbati CPC₁ i CPC/Amox pri pH 6
- CPC/Amox pri pH 4.

Metodom QCM–D u procesu desorpcije CPC/Amoxa s MCF-om najbolja stabilnost dobivena je pri pH 9.

Gornjim navodima potvrđena je Hipoteza 4.

HIPOTEZA 4: *Mikrogravimetrijska metoda QCM-D prihvatljiva je za istraživanje u sustavu s modelnim celuloznim filmom (MCF) s ciljem optimiranja uvjeta adsorpcije u realnom sustavu (CPC/PT, CPC/Amox/PT)*

Rezultati Pearsonovih korelacija, p vrijednosti ukazuju na nepostojanje statistički značajne razlike među promatranim parovima koeficijenata niti kod promatranih sustava niti kao metoda. Pearsonovi koeficijenti korelacije ukazuju na slabu pozitivnu linearnu vezu za koeficijent a kod usporedbe realnog i modelnog sustava, te na jaku pozitivnu linearnu vezu kod koeficijenata b i c . Kod **usporedbe metoda vidljiva je slaba negativna linearna veza** kod koeficijenata a i b te pozitivna linearna veza kod koeficijenta c , a time se potvrđuje Hipoteza 5.

HIPOTEZA 5: *Moguće je uspostaviti korelaciju između metoda potencijal strujanja i QCM-D-a za istraživanje adsorpcije CPC micela i koloidnog sustava CPC/Amox na celulozne supstrate.*

Doprinos ovog rada može se sagledati kroz definiranu korelaciju adsorpcijskih površinskih metoda za modelne celulozne filmove (potencijal strujanja i QCM-D). Usporedba dobivenih rezultata pokazala je usporedivost i primjenjivost metode QCM-D za praćenje optimalnih adsorpcijskih uvjeta i njihov prijenos u realne sustave.

CPC micelle, kao dostavni sustav lijeka amoksicilina, mogu se upotrijebiti za ciljanu funkcionalizaciju celuloznih supstrata.

6. LITERATURNI IZVORI

- [1] Artioli, Y.: Adsorption, *Encyclopedia of Ecology*, (2008), 60–65, doi:10.1016/b978-008045405-4.00252-4
- [2] Ying, L., Park, K.: Polymeric micelles and alternative nanonized delivery vehicles for poorly soluble drugs, *International Journal of Pharmaceutics*, 453 (2013) 1, 198-214, doi: 10.1016/j.ijpharm.2012.08.042
- [3] Beija, M., Salvayre, R. et al: Colloidal systems for drug delivery: From design to therapy, *Trends in Biotechnology*, 30 (2012) 9, 485-496, doi:10.1016/j.tibtech.2012.04.008
- [4] Fritz, H., Maier, M. et al: Cationic polystyrene nanoparticles: Preparation and characterization of a model drug carrier system for antisense oligonucleotides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 195 (1997) 2, 272-288, doi: 10.1006/jcis.1997.5172
- [5] Kim, D., Islam, M. S. et al: The Use of Nano-Polysaccharides in Biomedical Applications, u *Advanced Functional Materials from Nanopolysaccharides*, Springer, Singapore, (2019), 171-182
- [6] Ma, Z. H., Yu, D. G. et al: Microencapsulation of tamoxifen: Application to cotton fabric, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 69 (2009) 1, 85-90, doi: 10.1016/j.colsurfb.2008.11.005
- [7] Hashemikia, S., Hemmatinejad, N. et al: Antibacterial and anti-inflammatory drug delivery properties on cotton fabric using betamethasone-loaded mesoporous silica particles stabilized with chitosan and silicone softener, *Drug Delivery*, 23 (2016) 8, 2946-2955, doi: 10.3109/10717544.2015.1132795
- [8] Rehan, M., Zaghloul, S. et al: Design of multi-functional cotton gauze with antimicrobial and drug delivery properties, *Materials Science and Engineering: C*, 80 (2017), 29-37, doi: 10.1016/j.msec.2017.05.093
- [9] Talat, R., Fayyaz, S. et al: Designing of new cationic surfactant based micellar systems as drug carriers: an investigation into the drug cell membrane interactions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40 (2019) 7, 958-968, doi: 10.1080/01932691.2018.1489279
- [10] Roy, D., Knapp, J. S. et al: Antibacterial cellulose fiber via RAFT surface graft polymerization. *Biomacromolecules*, 9 (2007) 1, 91-99, doi: 10.1021/bm700849j

- [11] Haps, S., Slot, D. E. et al: The effect of cetylpyridinium chloride- containing mouth rinses as adjuncts to toothbrushing on plaque and parameters of gingival inflammation: a systematic review, *International Journal of Dental Hygiene*, 6 (2008) 4, 290-303, doi: 10.1111/j.1601-5037.2008.00344.x
- [12] Teng, F., He, T. et al: Cetylpyridinium chloride mouth rinses alleviate experimental gingivitis by inhibiting dental plaque maturation, *International Journal of Oral Science*, 8 (2016) 3, 182-190, doi: 10.1038/ijos.2016.18
- [13] SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), Opinion on Cetylpyridinium chloride-submission II (P97), SCCS/1548/15, 25 March 2015, revision of 15 December 2015
- [14] Hakkarainen, S., Kontturi, A. K. et al: Electrochemical and calorimetric study of oligonucleotide complexation with cetylpyridinium chloride, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23 (2004) 4/5, 371-377, doi: 10.1016/j.ejps.2004.08.010
- [15] Romero, G. B., Keck, C. M. et al: Development of cationic nanocrystals for ocular delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 107 (2016), 215-222, doi: 10.1016/j.ejpb.2016.07.005
- [16] Akbari, J., Saeedi, M. et al: Formulation and characterization of cetylpyridinium chloride bioadhesive tablets, *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 4 (2014) 4, 385-390, doi: 10.5681/apb.2014.057
- [17] Pasquino, R., Di Domenico, M. et al: Rheology-sensitive response of zeolite-supported anti-inflammatory drug systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 146 (2016), 938-944, doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.07.039
- [18] Imazato, S., Kitagawa, H. et al: Non-biodegradable polymer particles for drug delivery: a new technology for “bio-active” restorative materials, *Dental Materials Journal*, 36 (2017) 5, 524-532, doi: 10.4012/dmj.2017-156
- [19] Espinosa- Jiménez, M., Giménez- Martín, E.: The sorption of N- cetylpyridinium chloride on leacril fibers. Electrokinetic properties, *Acta Polymerica*, 47 (1996) 4, 181-187
- [20] Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A. et al: Effect of N-cetylpyridinium chloride on the surface free energy of leacril fabric, *Journal of Colloid and Interface Science*, 185 (1997) 2, 390-397
- [21] Espinosa-Jiménez, M., Padilla-Weigand, R. et al: Electrokinetic and thermodynamic analysis of the adsorption process of N-cetylpyridinium chloride on polyester fabric,

- Journal of Colloid and Interface Science, 252 (2002) 1, 42-49, doi: 10.1006/jcis.2002.8420
- [22] Zaisheng, C., Sun, G.: Antimicrobial finishing of acrilan fabrics with cetylpyridinium chloride, Journal of Applied Polymer Science 94 (2004) 1, 243-247, doi: 10.1002/APP.20876
- [23] Cao, J., Meng, C. et al: Surface alkali deweighting and dyeing of polyester fabric by one-bath and one-step process, Surface Innovations, 7 (2018) 2, 104-111, doi: 10.1680/JSUIN.18.00049
- [24] Fras-Zemljič, L., Stenius, P. et al: The effect of adsorbed carboxymethyl cellulose on the cotton fibre adsorption capacity for surfactant, Cellulose, 13 (2006) 6, 655-663, doi: 10.1007/s10570-006-9071-2
- [25] Alila, S., Boufi, S. et al: Adsorption of a cationic surfactant onto cellulosic fibers I. surface charge effects, Langmuir, 21 (2005) 18, 8106-8113, doi: 10.1021/la050367n
- [26] Son, Y. A., Kim, B. S. et al: Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using quaternary ammonium salts through 4-aminobenzenesulfonic acid–chloro–triazine adduct, European Polymer Journal, 42 (2006) 11, 3059-3067, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.07.013
- [27] Göcek, I., Çömlekçi, B. et al: Antibacterial activity of cetylpyridinium chloride treated cotton woven fabrics, Book of Abstracts of 2nd International Congress on Healthcare and Medical Textiles, (2014) 145-151, Izmir, Turkey
- [28] Tarbuk, A., Flinčec-Grgac, S. et al: Wetting and wicking of hospital protective textiles, Advanced Technologies, 8 (2019) 2, 5-15, doi: 10.5937/savteh1902005T
- [29] Ajdnik, U., Finšgar, M. et al: Characterization of Chitosan-Lysine Surfactant Bioactive Coating on Silicone Substrate, Carbohydrate Polymers, 232 (2019) 115817, 1-42, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115817
- [30] Ahola, S., Österberg, M. et al: Cellulose nanofibrils—adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive, Cellulose, 15 (2008) 2, 303-314, doi: 10.1007/s10570-007-9167-3
- [31] Ristić, T., Mohan, T. et al: A study on the interaction of cationized chitosan with cellulose surfaces, Cellulose, 21 (2014) 4, 2315-2325, doi: 10.1007/s10570-014-0267-6

- [32] Easley, A. D., Ma, T. et al: A practical guide to quartz crystal microbalance with dissipation monitoring of thin polymer films, *Journal of Polymer Science*, 60 (2022) 7, 1090-1107, doi: 10.1002/pol.20210324
- [33] Chen, Q., Xu, S. et al: QCM-D study of nanoparticle interactions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 233 (2016), 94-114
- [34] Stålgren, J. J. R., Eriksson, J. et al: A comparative study of surfactant adsorption on model surfaces using the quartz crystal microbalance and the ellipsometer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253 (2002) 1, 190-195, doi: 10.1006/jcis.2002.8482
- [35] Ergović Ravančić, M.: Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela, *Doktorska disertacija*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, (2014)
- [36] Birdi, K. S.: *Surface chemistry essentials*, CRC Press, Boca Raton, USA, (2013)
- [37] Holmberg, K., Lindman, B. et al: *Surface chemistry of surfactants and polymers*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, UK, (2014)
- [38] Grancarić, A. M., Tarbuk, A. i sur.: Slobodna površinska energija tekstila, *Tekstil*, 57 (2008) 1-2, 28-39
- [39] Raghav, N., Sharma, M. R. et al: Nanocellulose: A mini-review on types and use in drug delivery systems, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2 (2021) 100031, 1-10, doi: 10.1016/j.carpta.2020.100031
- [40] Hon, D. N. S.: Cellulose: A random walk along its historical path, *Cellulose*, 1 (1994) 1, 1-25, doi: 10.1007/BF00818796
- [41] Čunko, R., Andrassy, M.: *Vlakna*, Zrinski d.d., Čakovec, Zagreb, (2005)
- [42] Granström, M.: *Cellulose derivatives: Synthesis, properties and applications*, Doctoral dissertation, Faculty of Science of the University of Helsinki, Helsinki, Finland (2009)
- [43] Ummartyotin, S., Hathaikarn, M.: A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41 (2015), 402-412, doi: 10.1016/j.rser.2014.08.050
- [44] Ristić, T.: *Antimicrobial medical textiles based on chitosan nanoparticles for gynaecological treatment*, Doctoral dissertation, University of Maribor Faculty of Mechanical Engineering, Maribor, Slovenia, (2014)

- [45] Rainer, J., Farah, L. F.: Production and application of microbial cellulose, *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1998) 1/3, 101-106, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00197-3
- [46] Douglass, E. F., Avci, H. et al: A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films, and composites, *Polymer Reviews* 58 (2018) 1, 102-163, doi: 10.1080/15583724.2016.1269124
- [47] Sindhu, K. A., Raghavan, P. et al: Medical applications of cellulose and its derivatives: Present and future, In *Nanocellulose Polymer Nanocomposites*, Scrivener Publishing LLC., Massachusetts, USA, (2015), 437-477
- [48] Khine, Y. Y., Stenzel, M. H.: Surface modified cellulose nanomaterials: A source of non-spherical nanoparticles for drug delivery, *Materials Horizons* 7 (2020) 7, 1727-1758, doi: 10.1039/C9MH01727E
- [49] Lavoine, N., Durmaz, E. et al: Preparation and Properties of Nanopolysaccharides In, *u Advanced Functional Materials from Nanopolysaccharides*, Springer, Singapore, (2019), 1-54
- [50] Goswami, B. C., Anandjiwala, R. D. et al: *Textile sizing*, CRC press, Boca Raton, USA, (2004)
- [51] Soljačić, I., Žerdik, M.: Osnovi mercerizacije pamuka, *Tekstil*, 17 (1968) 6, 495-518
- [52] Klemm, D., Heublein, B. et al: Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte chemie international edition*, 44 (2005), 3358-3393, doi.org/10.1002/anie.200460587
- [53] Andričić, B.: *Prirodni polimerni materijali (Priručnik)*, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split (2009)
- [54] Cooper, G. K., Sandberg, K. R. et al: Trimethylsilyl cellulose as precursor to regenerated cellulose fiber, *Journal of Applied Polymer Science* 26 (1981) 11, 3827-3836
- [55] Schaub, M., Wenz, G. et al: Ultrathin films of cellulose on silicon wafers, *Advanced Materials* 5 (1993) 12, 919-922, doi: 10.1002/ADMA.19930051209
- [56] Wolfberger, A., Kargl, R. et al: Photoregeneration of trimethylsilyl cellulose as a tool for microstructuring ultrathin cellulose supports, *Molecules*, 19 (2014) 10, 16266-16273, doi: 10.3390/molecules191016266

- [57] Bračić, M., Mohan, T. et al: Preparation of PDMS ultrathin films and patterned surface modification with cellulose, *RSC Advances*, 4 (2014) 23, 11955-11961, doi: 10.1039/C3RA47380E
- [58] Koloidni sustav, Dostupno na https://hr.wikipedia.org/wiki/Koloidni_sustav
Pristupljeno: 2023-02-02
- [59] Begović, T., Luetići, M. i sur.: *Kemija 4, Školska knjiga*, Zagreb, (2021)
- [60] Barić Tominac, M., Habuš, A. i sur.: *Kemija 1, Profil Klett*, Zagreb, (2019)
- [61] Chen, S-H., Lin, T. L.: Colloidal solutions, In *Methods in Experimental Physics*, Volume 23. Part B, Academic Press, Massachusetts, USA, (1987), 489-543
- [62] Chang, Q.: Electrical Properties, In *Colloid and interface chemistry for water quality control*, Academic Press, Massachusetts, USA, (2016), 79-136
- [63] Soljačić, I., Pušić, T.: *Njega tekstila, I. dio: Čišćenje u vodenim medijima*, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, (2005)
- [64] Durbut, P.: Surface Activity, In *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, CRC Press, Boca Raton, USA, (1999), 47-97
- [65] Kumar, B., Tikariha, D. et al: Effects of electrolytes on micellar and surface properties of some monomeric surfactants, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (2012), 265-271, doi: 10.1080/01932691.2011.561178
- [66] Farn, R. J.: *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing Ltd, New Jersey, USA, (2006)
- [67] Džokić, D.: *Površinske aktivne materije*, Naučna knjiga, Beograd (1985)
- [68] Moroi, Y.: *Micelles, Theoretical and fundamental aspects*, Springer Science Business Media LLC, New York, (1992)
- [69] Vitková, Z., Tárník, M. et al: From static to dynamic modelling of surfactants micellization, *Tenside Surfactants Detergents*, 58 (2021) 1, 4-12
- [70] Mukhim, T., Ismail, K.: Micellization of cetylpyridinium chloride aqueous lithium chloride, sodium chloride and potassium chloride media, *Journal of Science Technology*, 21 (2005) 3/4, 113-127, doi: 10.18311/JSST/2005/
- [71] Kallay, N., Glusac, T. et al: Equilibrium of counterion association in micellar systems; Cetyltrimethylammoniumbromide, *Annales Universitatis Mariae Curie, Sklodowska, Lublin, Polonia*, 63 (2008) 5, 61-67, doi: 10.2478/v10063-008-0028-1

- [72] Malinenko, A.: Ion specific effects on the self-assembly of cationic surfactants: experimental and computational approaches, Doctoral dissertation, Université de Bordeaux, (2015)
- [73] Levinson, I. L.: Rinse-added fabric softener technology at the close of the twentieth century, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2 (1999), 223-235, doi: 10.1007/s11743-999-0077-4
- [74] Crutzen, A.: Fabric softeners, in *Liquid Detergents*, 2nd edition, CRC Press, SAD (2005), 68-81
- [75] Tsutsumi-Arai, C., Iwamiya, Y. et al: Surface functionalization of non-woven fabrics using a novel silica-resin coating technology: Antiviral treatment of non-woven fabric filters in surgical masks, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19 (2022) 6, 3639, doi: 10.3390/ijerph19063639
- [76] SDS Amoksicilin, Dostupno na: <https://www.sigmaaldrich.com>, Pristupljeno: 2023-02-20
- [77] Šalković-Petrišić, M., Bradamante, V.: Beta-laktamski antibiotici–Penicilini, e nastavni članak, *Katerdre za farmakologiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*
- [78] Šimundić, I.: Djelovanje antibakterijskih lijekova, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za studije mora (2019)
- [79] Chiavone Filho, O., Félix, Í. M. B. et al: Solubility measurements of amoxicillin in mixtures of water and ethanol from 283.15 to 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria* 422 (2016), 78-86, doi: 10.1016/j.fluid.2016.02.040
- [80] World Health Organization. World Health Organization model list of essential medicines: 21st list 2019. No. WHO/MVP/EMP/IAU/2019.06. World Health Organization, (2019)
- [81] Jarm, V.: Glosar razrednih imena polimera na osnovi kemijske strukture i molekularne arhitekture, *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 61 (2012) 3, 145-176.
- [82] Farn, R. J.: *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons, (2008)
- [83] Groenendijk, D. J., van Wunnik, J. N.: The impact of micelle formation on surfactant adsorption-desorption, *ACS omega*, 6 (2021) 3, 2248-2254, doi: 10.1021/acsomega.0c05532

- [84] Singh, H., Sharma, S.: Free energy profiles of adsorption of surfactant micelles at metal-water interfaces, *Molecular Simulation*, 47 (2021) 5, 420-427, doi: 10.1080/08927022.2020.1780231
- [85] Beija M., Salvayre, R. et al: Colloidal systems for drug delivery: from design to therapy, *Trends in biotechnology*, 30 (2012) 9, 485-496, doi: 10.1016/j.tibtech.2012.04.008
- [86] Ying, L., Park, K.: Polymeric micelles and alternative nanonized delivery vehicles for poorly soluble drugs, *International Journal of Pharmaceutics*, 453 (2013), 198-214, doi: 10.1016/j.ijpharm.2012.08.042
- [87] Dowoo, K., Honglae S.: Water soluble silicon quantum dots grafted with amoxicillin as a drug delivery system, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20 (2020) 8 4624-4628, doi:10.1166/jnn.2020.17845
- [88] Vismara, E., Torri, G. et al: Nanostructured cellulose materials: Adsorption of antibiotics onto cellulose fibers functionalized with glycidylmethacrylate for the manufacturing of antibacterial fabrics, *Nanotechnology 2012: Bio Sensors, Instruments, Medical, Environment and Energy-2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012*, 3 (2012), 174-177
- [89] Guler, S., Ozseker, E. E. et al: Developing an antibacterial biomaterial, *European Polymer Journal*, 84 (2016), 326-337, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.031
- [90] Luxbacher, T.: Electrokinetic properties of natural fibres, In *Handbook of natural fibres*, Woodhead Publishing, (2020), 323–353, doi: 10.1016/B978-0-12-818782-1.00009-2
- [91] Fairhurst, D.: An Overview of the Zeta Potential Part 3: Uses and Applications, (2013), <https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles>
- [92] Barišić, A.: Termodinamika procesa na međupovršini inertna tvar/vodena otopina elektrolita, *Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet* (2020)
- [93] Biscan, J., Grancaric, A. M. et al: The electrokinetic potential at the textile fibers/solution interface, *Book of Proceedings 4th International Textile, Clothing & Design Conference*, (2008), 310-315
- [94] Höök, F., Kasemo, B. et al: Variations in coupled water, viscoelastic properties, and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking: a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface

- plasmon resonance study, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 24, 5796-5804, doi: 10.1021/ac0106501
- [95] Luxbacher, T.: *The ZETA guide: Principles of the streaming potential technique*, Anton Paar GmbH: Graz, Austria (2014).
- [96] Bellmann, C., Klinger, C. et al: Evaluation of surface modification by electrokinetic measurements, *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 2, 93-98
- [97] Grancaric, A. M., Tarbuk, A. et al: Electrokinetic properties of textile fabrics, *Coloration Technology*, 121 (2005) 4, 221-227, doi: 10.1111/j.1478-4408.2005.tb00277.x
- [98] Bellmann, C.: Surface modification by adsorption of polymers and surfactants, *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications* (2008), 235-259.
- [99] Instruction Manual SurPASS™ Electrokinetic Analyzer; Copyright © Anton Paar GmbH, A48IB046en-B, Graz, Austria, (2013)
- [100] Easley, A. D., Ma, T. et al: A practical guide to quartz crystal microbalance with dissipation monitoring of thin polymer films, *Journal of Polymer Science*, 60 (2022) 7, 1090-1107, doi: 10.1002/pol.20210324
- [101] Chen, Q., Xu, S. et al: QCM-D study of nanoparticle interactions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 233 (2016), 94-114, doi: 10.1016/j.cis.2015.10.004
- [102] Širenje i prigušenje akustičnih valova u jednom homogenom viskoelastičnom adsorbiranom filmu u kontaktu s Newtonovom rasutom tekućinom: Dostupno na: <https://www.nanoscience.com>, Pristupljeno: 2023-1-27
- [103] Sauerbrey G.: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und Microwägung, *Zeitschrift für Physik*, 155 (1959) 2, 206-222
- [104] Delgado, A. V., González-Caballero, F. et. al: Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *Pure and Applied Chemistry*, 77 (2005) 10, 1753-1805, doi: 10.1351/pac200577101753
- [105] Keller, C.A.: Simultaneous frequency and dissipation factor QCM measurements of biomolecular adsorption and cell adhesion, *Faraday Discussions*, 107 (1997), 229-246
- [106] Höök, F., Kasemo, B. et al: Variations in coupled water, viscoelastic properties, and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking: a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface

- plasmon resonance study, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 24, 5796-5804, doi: 10.1021/ac0106501
- [107] Voinova, M. V., Jonson, M. et al: On dissipation of quartz crystal microbalance as a mechanical spectroscopy tool, *Spectroscopy*, 18 (2004) 4, 537-544, doi: 10.1155/2004/591036
- [108] Klemm, D., Philipp, B. et al: *Comprehensive cellulose chemistry, Volume 1: Fundamentals and analytical methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [109] Thommes, M., Kaneko, K. et al: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 9/10, 1051-1069, doi: 10.1515/pac-2014-1117
- [110] Pušić, T., Boban, A. et al: The sorption ability of textile fibres, *Vlákna a textile*, 18 (2011) 1, 7-15,
- [111] Rijavec, T., Jevšnik, S. et al: Physical and chemical effects of washing and wet cleaning on durable press finished cotton fabrics, *Textile Research Journal*, 85 (2015) 6, 632-645, doi: 10.1177/0040517514547212
- [112] Kovačević, Z.: Development of advanced polylactide nanobiocomposite reinforced with *Spartium junceum* L. fibres, Doctoral dissertation, University of Zagreb. Faculty of Textile Technology (2019)
- [113] User Manual ADVANCE for Drop Shape Analyzers Version 1.10-01 2014-2018
- [114] Hagen, E. T.: *Detergents: types, components and uses*, Nova Science Publishers, Inc., New York, (2011)
- [115] Ajdnika, U., Luxbacher, T. et al: Proteins at polysaccharide-based biointerfaces: A comparative study of QCM-D and electrokinetic measurements, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (2022), doi: 10.1016/j.colsurfb.2022.113011
- [116] Huang, X., Bai, Q. et al: A practical model of quartz crystal microbalance in actual applications, *Sensors*, 17 (2017) 8, 1785, doi: 10.3390/s17081785
- [117] Udovičić, M., Baždarić, K. i sur.: Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije? *Biochemia Medica*, 17 (2007) 1, 10-15
- [118] AATCC 147 – Antibacterial activity assessment of textile materials: Parallel streak method
- [119] Bismarck, A., Aranberri- Askargorta, i et al: Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behaviour, *Polymer Composites*, 23 (2002) 5, 872-894, doi: 10.1002/pc.10485

- [120] Stone, J. E., Scallan, A. M.: The Influence of Drying on the Pore Structure of the Cell Wall, Pulp and Paper Research Institute of Canada, (1965), 145-166, doi: 10.15376/frc.1965.1.145.
- [121] Tarbuk, A., Grancaric, A. M. et al: Novel cotton cellulose by cationization during mercerization-part 2: the interface phenomena, *Cellulose* 21 (2014), 2089-2099, doi: 10.1007/s10570-014-0194-6
- [122] Chung, C., Lee, M. et al: Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, 58 (2004) 4, 417-420, doi: 10.1016/j.carbpol.2004.08.005
- [123] Peets, P., Kaupmees, K. et al: Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification, *Heritage Science*, 7 (2019) 93, 1-10, doi: 10.1186/s40494-019-0337-z
- [124] Kreze, T., Malej, S.: Structural characteristics of new and conventional regenerated cellulosic fibers, *Textile Research Journal*, 73 (2003) 8, 675-684, doi: 10.1177/004051750307300804
- [125] Kostag, M., Köhler, S. et al: Pure cellulose nanoparticles from trimethylsilyl cellulose, *Macromolecular symposia*, 294 (2010) 2, 96-106
- [126] Aiman Saleh, A. M., Naveed, M et al: Polysaccharides; classification, chemical properties, and future perspective applications in fields of pharmacology and biological medicine, *Journal of Polymers and the Environment*, 29 (2021), 2359-2371, doi: 10.1007/s10924-021-02052-2
- [127] Gomide, F. T. F., da Silva, A. S. A. et al: Modification of microcrystalline cellulose structural properties by ball-milling and ionic liquid treatments and their correlation to enzymatic hydrolysis rate and yield, *Cellulose*, 26 (2019) 12, 7323-7335, doi: 10.1007/s10570-019-02578-8
- [128] Raghuwanshi, V. S., Garnier, G.: Cellulose nano-films as bio-interfaces, *Frontiers in Chemistry*, 7 (2019), 535, doi: 10.3389/fchem.2019.00535
- [129] Puspasari, T.:Versatile High-Performance Regenerated Cellulose Membranes Prepared using Trimethylsilyl Cellulose as a Precursor, Doctoral dissertation, King Abdullah University of Science and Technology Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia (2018)
- [130] Kontturi, E., Thüne, P. C., et al: Cellulose model surfaces simplified preparation by spin coating and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared

- spectroscopy, and atomic force microscopy, *Langmuir*, 19 (2003) 14, 5735-5741, doi: 10.1021/la0340394
- [131] Zhang, W., Zhang, S. et al: A Novel Adsorbent Albite Modified with Cetylpyridinium Chloride for Efficient Removal of Zearalenone, *Toxins* 11 (2019) 11, 674-689, doi.org/10.3390/toxins11110674
- [132] Kung, K. H. S., Hayes, K. F.: Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica, *Langmuir*, 9 (1993) 1, 263-267
- [133] Kurrey, R., Deb M. K. et al: Surface enhanced infra-red spectroscopy with modified silver nanoparticles (AgNPs) for detection of quaternary ammonium cationic surfactants, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 21, 8109-8121, doi: 10.1039/C9NJ01795J.
- [134] Montes, A., Nunes, A. et al: Amoxicillin and ethyl cellulose precipitation by two supercritical antisolvent processes, *Chemical Engineering & Technology*, 36 (2013) 4, 665-672, doi: 10.1002/ceat.201200429
- [135] Songsurang, K., Pakdeebumrung, J. et al: Sustained release of amoxicillin from ethyl cellulose-coated amoxicillin/chitosan–cyclodextrin-based tablets, *AAPS Pharmscitech*, 12 (2011) 1, 35-45, doi: 10.1208/s12249-010-9555-0
- [136] Kolanović, B. S., Bilandžić, N. i sur.: Mehanizam djelovanja, biosinteza i identifikacija beta-laktamskih antimikrobnih lijekova, *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 3 (2011) 2, 65-75
- [137] Gu, Pp., Zhao, Jx.: A reverse lyotropic liquid crystal formed by cetylpyridiniumchloride in cyclohexane with the assistance of aromatic counterions, *Colloid and Polymer Science*, 297 (2019), 271-283, doi: 10.1007/s00396-018-04466-2
- [138] Calborean, A., Maniu, D. et al: Raman and SERS investigations of trihydrate amoxicillin, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9 (2007) 3, 680-685, doi: 10.1016/j.molstruc.2010.11.067
- [139] Dixon, M. C.: Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions, *Journal of Biomolecular Techniques*, 19 (2008) 3, 151-158
- [140] Höök, F., Rodahl, M. et al: Energy dissipation kinetics for protein and antibody-antigen adsorption under shear oscillation on a quartz crystal microbalance, *Langmuir*, 14 (1998) 4, 729-734, doi: 10.1021/la970815u

- [141] Voinova, M. V., Rodahl, M. et al: Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: continuum mechanics approach, *Physica Scripta*, 59 (1999) 5, 391, doi: 10.1238/Physica.Regular.059a00391
- [142] Corey, H., Zachary, B. et al: Resistance Determinants and Mobile Genetic Elements of an NDM-1-Encoding *Klebsiella pneumonia*, *PLOS ONE*, 9 (2014), 99209, doi:10.1371/journal.pone.0099209. PMID 24905728

7. PRILOZI

7.1. Popis slika

Slika 1. Dijagrami potencijalne energije adsorpcije ovisno o udaljenosti (d) čestice adsorbata od površine: a) kemisorpcija (ΔH_c), fizikalna adsorpcija (ΔH_p) i b) aktivirana kemisorpcija	. 4
Slika 2. Adsorpcijske izoterme po Langmuirovu, Freundlichu i BET - u	5
Slika 3. Celobioza	6
Slika 4. Struktura mikrofibrila kod celuloznih vlakana	7
Slika 5. Promjena kristalne rešetke iz celuloze I u celulozu II u procesu mercerizacije	9
Slika 6. Proces sililacije celuloze i njezine regeneracije iz TMSC-a	10
Slika 7. Utjecaj elektrolita na veličinu koloidnih čestica i stabilnost koloidnog sustava	12
Slika 8. Shematski prikaz podjele tenzida	13
Slika 9. Fundamentalno važni procesi za tenzide: 1) otapanje tenzida u vodi, 2) agregiranje otopljenog tenzida, 3) adsorpcija otopljenih tenzida na površinu i 4) širenje tenzida iz otopine na površinu	14
Slika 10. Hidrofobne interakcije u procesu samoudruživanja micela	14
Slika 11. Shematski prikaz ravnolančastih kationskih tenzida u vodenoj otopini ovisno o koncentraciji: a) niska, b) povišena i c) micelarna	15
Slika 12. Različiti oblici micela: a) sferični, b) cilindrični, c) heksagonalni d) lamelarni, e) invertirani, f) bikontinuirane strukture i g) vezikule	16
Slika 13. Promjene fizikalnih svojstava otopine natrijevog dodecil sulfata u ovisnosti o koncentraciji	16
Slika 14. Strukturne formule kvaternih amonijevih spojeva	18
Slika 15. Strukturna formula cetilpiridinijevoga klorida	19
Slika 16. Strukturna formula amoksicilina	20
Slika 17. Ionski oblici amoksicilina ovisno o vrijednosti pH	20

Slika 18. Adsorpcija tenzida u koncentraciji nižoj i višoj od vrijednosti cmc-a na čvrstu površinu: a) i b) potencijalni raspored monomera, c) formiranje dvosloja nakon adsorpcije monomera, d) formiranje micela, e) adsorpcija micela iz otopine i f) formiranje ujednačenog dvosloja	22
Slika 19. Pet faza ukupne adsorpcije tenzida na čvrstu površinu suprotnog naboja prema teoretskom modelu. Iscrtkane linije i tanka linija predstavljaju molekule tenzida u tri adsorpcijska stanja: monomer, hemimicela i admicela	23
Slika 20. Model međupovršinskog sloja vode između faza čvrste - tekuće	26
Slika 21. Zeta potencijala površina aninskog i kationskog karaktera ovisno o vrijednosti pH koloidne formulacije	28
Slika 22. Protok elektrolita u sustavu instrumenta SurPASS: a) otopina elektrolita u laboratorijskoj čaši izvan sustava, b) sigurnosni ventil, c) lijeva i desna bireta za doziranje elektrolita, d) lijeva i desna mjerna glava sa senzorom tlaka i elektrodom i e) mjerna ćelija s uzorkom	30
Slika 23. Zeta potencijal a) ionskih i amfoterne površine i b) nepolarne površine bez disocirajućih skupina u ovisnosti o vrijednosti pH	30
Slika 24. Usporedba adsorpcijske klasične izoterme dobivene na temelju rezultata elipsometrije i adsorpcijske krivulje u elektrokinetičkom analizatoru	31
Slika 25. Adsorpcija praćena preko QCM-D promjene frekvencije (Δf) i disipacije (ΔD) polimernog filma	32
Slika 26. Širenje i prigušenje akustičnih valova u jednom homogenom viskoelastičnom adsorbiranom filmu u kontaktu s Newtonovom rasutom tekućinom	34
Slika 27. Q-senzor s nanesenim celuloznim filmom (MCF): a) gornja strana diska na koju je nanesen MCF i b) donja strana diska s kontaktnim elektrodama	36
Slika 28. Faze istraživanja	40

Slika 29. Podesiva ćelija, AGC: 1) kućište sa silikonskim brtvenim blokom, 2) osovinica za paralelno namještanje držača uzorka, 3) gumb za kompresijski silikonski brtveni blok, 4) stezaljka vodilice za namještanje razmaka, 5) glava za namještanje razmaka, 6) matica za namještanje razmaka u ćeliji, 7) nosači uzorka, 8) silikonski brtveni blok, 9) dvostrana ljepljiva traka za podesivu ćeliju i 10) folije od polipropilena.....	47
Slika 30. Podesiva ćelija za diskove, AGCD: 1) kućište sa silikonskim brtvenim blokom, 2) osovinica za paralelno namještanje držača uzorka, 3) gumb za kompresijski silikonski brtveni blok, 4) stezaljka vodilice za namještanje razmaka, 5) glava za namještanje razmaka, 5) glava za namještanje razmaka, 6) matica za namještanje razmaka u ćeliji, 7) nosači uzorka, 8) dvostrana ljepljiva traka, 9) komplet odstojnika i 10) imbusni ključ	48
Slika 31. SEM slike standardne pamučne tkanine uvećane: a) 150 x, b) 500 x, c) 1500 x i d) 5000 x.....	55
Slika 32. EDX analiza standardne pamučne tkanine, PT.....	56
Slika 33. FTIR spektralna vrpca standardne pamučne tkanine, PT	57
Slika 34. Zeta potencijal i vodljivost standardne pamučne tkanine ovisno o pH 1 mmol/L K	58
Slika 35. Brzina bubrivosti - zeta potencijal standardne pamučne tkanine u 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4 ovisno o vremenu	59
Slika 36. SEM slike trimetilsilil celuloze uvećane: a) 300 x, b) 1000 x, c) 3000 x i d) 5000	61
Slika 37. FTIR spektralna vrpca trimetilsilil celuloze, TMSC	61
Slika 38. XPS spektri trimetilsilil celuloze, TMSC	62
Slika 39. Zeta potencijal i vodljivost modelnog celuloznog filma ovisno od pH 1 mmol/L KCl	64
Slika 40. Zeta potencijal modelnog celuloznog filma u otopini 1 mmol/L KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4 ovisno o vremenu	65

Slika 41. SEM slike cetilpiridinijevoga klorida uvećane: a) 300 x, b) 1000 x, c) 3000 x i d) 5000 x.....	67
Slika 42. FTIR spektralna vrpca cetilpiridinijevoga klorida, CPC	68
Slika 43. SEM slike amokscilina uvećane: a) 300 x, b) 1000 x, c) 3000 x i d) 5000 x.....	69
Slika 44. FTIR spektralna vrpca amokscilina, Amox.....	69
Slika 45. Rezultati potenciometrijske titracije CPC otpina u otapalima MQ i 1 mmol KCl...	72
Slika 46. Vrijednost pH i vodljivost (κ) CPC u MQ.....	73
Slika 47. Vrijednost pH i vodljivost (κ) koloidnih formulacija CPC _{2,4} i CPC/Amoxa.....	74
Slika 48. Vrijednosti pH i vodljivosti (κ) CPC u 1 mmol/L KCl.....	75
Slika 49. Vrijednosti pH i vodljivosti (κ) koloidnih formulacija CPC _{2,4} /KCl i CPC/Amox/KCl	75
Slika 50. Zeta potencijal koloidne formulacije CPC _{2,4} /KCl i CPC/Amox/KCl u ovisnosti o vrijednosti pH.....	76
Slika 51. Hidrodinamički promjer čestica u koloidnim formacijama CPC _{2,4} /KCl i CPC/Amox/KCl	77
Slika 52. Površinska napetost CPC otopina i koloidnih formulacija u otapalima MQ i 1 mmol/L KCl	79
Slika 53. Apsorbancija CPC u otopinama i koloidnim formulacijama u MQ.....	81
Slika 54. Apsorbancija CPC u otopinama i koloidnim formulacijama u 1 mmol/L KCl.....	82
Slika 55. Apsorbancija CPC _{2,4} /KCl, Amox/KCl i CPC/Amox/KCl.....	83
Slika 56. Baždarni pravci otopina Amox/MQ i Amox/KCl	84
Slika 57. (a) Brzina adsorpcije CPC ₁ na PT ovisno o vrijednosti pH i desorpcije u sustavu CPC ₁ /PT i (b) zeta potencijal PT ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl	87
Slika 58. (a) Brzina adsorpcije CPC _{2,4} na PT ovisno o vrijednosti pH i desorpcije u sustavu CPC _{2,4} /PT i (b) zeta potencijal PT ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl	88

Slika 59. (a) Brzina adsorpcije CPC/Amoxa na PT ovisno o vrijednosti pH i desorpcije u sustavu CPC/Amox/PT i (b) zeta potencijal PT ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl.....	89
Slika 60. Potrebna količina CPC-a adsorbiranog iz CPC ₁ , CPC _{2,4} i CPC/Amoxa za postizanje TNN standardne pamučne tkanine pri različitim vrijednostima pH.....	90
Slika 61. Adsorbirana količina CPC ₁ , CPC _{2,4} i CPC/Amoxa na PT i procijenjena DE i RE količina pri različitim vrijednostima pH	91
Slika 62. (a) Brzina adsorpcije CPC ₁ na MCF ovisno o vrijednosti pH i desorpcije i (b) zeta potencijal MCF ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl	93
Slika 63. (a) Brzina adsorpcije CPC _{2,4} na MCF ovisno o vrijednosti pH i desorpcije i (b) zeta potencijal MCF ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl	94
Slika 64. (a) Brzina adsorpcije CPC/Amoxa na MCF ovisno o vrijednosti pH i desorpcije i (b) zeta potencijal MCF ovisno o vrijednosti pH 1 mmol/L KCl.....	95
Slika 65. Potrebna količina CPC-a iz otopine (CPC ₁) i koloidnih formulacija(CPC _{2,4} i CPC/Amox) za postizanje TNN modelnog celuloznog filma pri različitim vrijednostima pH	96
Slika 66. Adsorbirana količina CPC ₁ , CPC _{2,4} i CPC/Amoxa na MCF i procijenjena desorbirana i rezidualna količina pri različitim vrijednostima pH.....	97
Slika 67. Promjena u QCM-D frekvenciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 9	100
Slika 68. Promjena u QCM-D disipaciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 9.....	101
Slika 69. Promjena u QCM-D disipaciji (ΔD_3) kao funkcija ovisnosti o promjeni frekvencije (Δf_3) za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 9	103
Slika 70. Promjena u QCM-D frekvenciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 6	104

Slika 71. Promjena u QCM-D disipaciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 6.....	105
Slika 72. Promjena u QCM-D disipaciji (ΔD_3) kao funkcija ovisnosti o promjeni frekvencije (Δf_3) za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 6	107
Slika 73. Promjena u QCM – D frekvenciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 4	108
Slika 74. Promjena u QCM-D disipaciji u ovisnosti o vremenu za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 4.....	109
Slika 75. Promjena u QCM-D disipaciji (ΔD_3) kao funkcije ovisnosti o promjeni frekvencije (Δf_3) za adsorpciju CPC-a na MCF pri pH 4	111

7.2. Popis tablica

Tablica 1. Podjela celuloze prema postupcima sinteze	8
Tablica 2. Vrste koloidnih sustava	12
Tablica 3. Nanovektori, prednosti i nedostaci	24
Tablica 4. Nanovektori na tržištu	25
Tablica 5. Tehničke značajke standardne pamučne tkanine.....	35
Tablica 6. Oznake CPC otopina i CPC koloidnih formulacija.....	38
Tablica 7. Metode za karakterizaciju adsorbensa.....	40
Tablica 8. Metode za karakterizaciju adsorbata	41
Tablica 9. Masena koncentracija CPC (1 mmol/L i 2,4 mmol/L) u doziranim alikvotima.....	49
Tablica 10. Prikaz parametara adsorpcije CPC iz koloidnih formulacija na pamučnu tkaninu	52
Tablica 11. DP, BET i WRV standardne pamučne tkanine	54
Tablica 12. DP i BET trimetilsilil celuloze	60
Tablica 13. Atomički sastav trimetilsilil celuloze, TMSC	62
Tablica 14. Parametri potencijometrijske titracije CPC otopina i CPC koloidnih formulacija....	72
Tablica 15. Parametri potencijometrijske titracije CPC koloidnih formulacija s amoksicilinom	73
Tablica 16. Zeta potencijal koloidnih formulacija CPC _{2,4} /KCl i CPC/Amox/KCl pri pH 9, pH 6 i pH 4.....	77
Tablica 17. Hidrodinamički promjer čestica u koloidnim formacijama pri pH 9, pH 6 i pH 4	78
Tablica 18. Površinska napetost (σ) izdvojenih koloidnih formacija	80
Tablica 19. Apsoorbancije otopina Amox/MQ i Amox/KCl pri λ_{273}	84

Tablica 20. Udio Amoxa u otopini CPC/Amox/KCl prije i poslije taloženja	85
Tablica 21. Vrijednosti zeta potencijala PT-a nakon adsorpcije CPC-a iz CPC ₁ , CPC _{2,4} i CPC/Amoxa i desorpcije ovisno o vrijednosti pH	92
Tablica 22. Vrijednosti zeta potencijala MCF-a nakon adsorpcije CPC ₁ , CPC _{2,4} , CPC/Amoxa i desorpcije ovisno o vrijednosti pH.....	98
Tablica 23. Vrijednosti Δf_3 i ΔD_3 u fazi II pri pH 9 i fazi III	102
Tablica 24. Vrijednosti Δf_3 i ΔD_3 u fazi II pri pH 6 i fazi III	106
Tablica 25. Vrijednosti Δf_3 i ΔD_3 u fazi II pri pH 4 i fazi III	110
Tablica 26. Relativni odnosi adsorbata za postizanje TNN-a pamučne tkanine (PT) dobiveni metodom potencijala strujanja pri različitim vrijednostima pH.....	112
Tablica 27. Relativni odnosi adsorbata za postizanje TNN-a celuloznog filma (MCF) dobiveni metodom potencijala strujanja pri različitim vrijednostima pH.....	112
Tablica 28. Relativni odnosi adsorbata za postizanje stabilne QCM-D frekvencije celuloznog filma dobiveni metodom QCM-D pri različitim vrijednostima pH	113
Tablica 29. Vrijednosti koeficijenata polinoma (a , b i c) te pripadajući koeficijenti determinacije R^2 promatranog realnog sustava (CPC ₁ /PT, CPC _{2,4} /PT, CPC/Amox/PT) pri pH 9, pH 6 i pH 4, za metodu potencijal strujanja	114
Tablica 30. Vrijednosti koeficijenata polinoma (a , b i c) te pripadajući koeficijenti determinacije R^2 promatranog modelnog sustava (CPC ₁ /MCF, CPC _{2,4} /MCF, CPC/Amox/MCF) pri pH 9, pH 6 i pH 4, za metodu potencijal strujanja	115
Tablica 31. Vrijednosti koeficijenata polinoma (a , b i c) te pripadajući koeficijenti determinacije R^2 promatranih sustava (CPC ₁ /MCF, CPC _{2,4} /MCF, CPC/Amox/MCF) pri pH 9, pH 6 i pH 4, za QCM-D metodu	115
Tablica 32. Korelacijska matrica s pripadajućim Pearsonovim koeficijentima (r_p).....	116

Tablica 33. Parovi Pearsonovih korelacija s pripadajućim p vrijednostima za pojedinu metodu i promatrani sustav	116
Tablica 34. Zone inhibicije uzoraka standardne pamučne tkanine, CPC/Amox/PT ovisno o vrijednosti pH kupelji.....	118
Tablica 35. Prosječna širina zone inhibicije (W) za SA i KP	119

7.3. Popis simbola i pokrata

Popis simbola

ΔH_p – promjena entalpije kod fizikalne adsorpcije

ΔH_c – promjena entalpije kod kemisorpcije

$E_{a,c}$ – dodatna aktivirana energija za kemisorpciju

q – količina adsorbata na jedinicu mase adsorbensa izražena u ovisnosti o njegovoj koncentraciji

σ – površina adsorbensa s adsorbatom

z – omjer tlaka adsorbata i njegova zasićenja pri istoj temperaturi

n – broj molekula

cmc – kritična micelarna koncentracija

V – volumen

a – zrak

pH – vrijednost pH

pK_{a1} – konstanta disocijacije kiseline

pK_{a2} – konstanta disocijacije lužine

Γ_{maks} – maksimalna površinska koncentracija otopljene tvari

ζ – zeta potencijal

Ψ_0 – površinski potencijal

σ_0 – površinska gustoća naboja čvrste površine

σ_{IL} – površinska gustoća naboja elektrokinetičkog unutarnjega sloja

σ_{DL} – površinska gustoća naboja elektrokinetičkog difuznoga sloja

β – Sternova ploha

Ψ_β – Sternov potencijal

U_p – potencijal strujanja

ϵ_0 – permitivnost vakuuma

ϵ – dielektrična konstanta

η – dinamička viskoznost otopine

R – električki otpor

Q – površina presjeka kapilare

L – duljina kapilare

Δp – razlika tlakova na krajevima kapilare

R_p – električki otpor formiranog čepa u mjernoj ćeliji

χ_p – vodljivost jakog elektrolita

Δf – QCM – D promjene u rezonantnim frekvencijama

ΔD – QCM – D promjene u disipaciji

Δm – promjena mase

C – Sauerbreyeva konstanta

n – broj perioda

E_{diss} – raspršena energija

E_{stor} – ukupna energija pohranjena u oscilatoru tijekom jednog oscilacijskog ciklusa

η_{sp} – specifični viskozitet

t_0 – vrijeme protoka otapala

t_1 – vrijeme protoka otopine

η – granični viskozitetni broj

η_{sp} – specifični viskozitet

γ – masena koncentracija celuloze

k_{SB} – konstanta otopljenog polimernog sustava

K' – konstanta koja karakterizira hidrodinamičku interakciju između polimera i otapala

m_1 – masa apsolutno suhog uzorka

m_2 – masa mokrog uzorka nakon centrifugiranja

dH – hidrodinamički promjer

Δp – razlike tlaka

r_1 i r_2 – radijusi zakrivljenosti površine

W – čista zona inhibicije

T – ukupan promjer uzorka i čiste zone

D – promjer uzorka

ν – valni broj

T – transmisija

t – vrijeme

c – molarna koncentracija

V – volumen otopine

U – napon

σ – površinska napetost

Abs – apsorbancija

λ – valna duljina

λ_{maks} – maksimalna valjna duljina

R^2 – koeficijent determinacije

r_p – Pearsonov koeficijent determinacije

N – broj varijabli

Popis pokrata

CPC – cetilpiridinijev klorid

QAC – kvaterni amonijev spoj

Amox – amoksicilin

PT – pamučna tkanina

MCF – modelni celulozni film

QCM-D – metoda kvarcne mikrovage s praćenjem disipacije

CPC/Amox – koloidna formulacija cetilpiridinijevoga klorida s ugrađenim amoksicilinom

CPC/PT – realni sustav pamučna tkanina s adsorbiranim cetilpiridinijevim kloridom

CPC/MCF – modelni sustav celuloznog filma s adsorbiranim cetilpiridinijevim kloridom

BET – Brunauerova, Emmettova i Tellerova izoterma

DP – stupanj polimerizacije

CNC – celulozni nanokristal

CNF – celulozni nanofibril

BNC – bakterijska nanoceluloza

MCC – mikrokristalna celuloza

MFC – celulozni mikrofibril

TMSC – trimetilsilil celuloza

LB – Langmuir–Blodgett tehnika

NP – nanočestice

EDL – elektrokemijski dvosloj na granici čvrsto–tekuće

IEP – izoelektrična točka

TNN – točka nul-naboja

IWL – međupovršinski sloj vode

IL – elektrokinetički unutarnji sloj elektrokemijskoga dvosloja

DL – elektrokinetički difuzni sloj elektrokemijskoga dvosloja

PTFE – politetrafluoretilen

MQ – ultračista voda tipa I

WRV – vrijednost zadržavanja vode

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

SEM-EDX – skenirajuća elektronska mikroskopija s energodisperzivnim detektorom X-zraka

XPS – spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama

PS – potencijal strujanja

ELS – elektroforetsko raspršenje svjetlosti

DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti

DSA – metoda viseće kapi

UV Vis – apsorpcijska spektrofotometrija

NLS – natrijev dodecil sulfat

ISE – ion-selektivna elektroda

QELS – program za određivanje hidrodinamičkog promjera čestica

AGC – namjestiva ćelija za plošne uzorke

AGCD – namjestiva ćelija za diskove

OK – omjer kupelji

SA – gram-pozitivna bakterija, *Staphylococcus aureus*

KP – gram-negativna bakterija, *Klebsiella pneumoniae*

AATCC – Američko udruženje tekstilnih kemičara i kolorista

AD – adsorbirana količina

DE – desorbirana količina

RE – rezidualna količina

7.4. Životopis

Katja Grgić (rođ. Polanda) rođena je 28. listopada 1978. god. u Dubrovniku. Diplomirala je 2006. na Sveučilištu u Zagrebu, Tekstilno-tehnološkom fakultetu pod mentorstvom prof. dr. sc. Tanje Pušić.

Radno iskustvo stekla je kao nastavnica Matematike i Tekstilnih materijala u Obrtničkoj i tehničkoj školi Dubrovnik; tehnologinja u tvrtki Dorateks d.o.o., Zagreb; koordinatorica nabave u tvrtki L'OREAL ADRIA d.o.o., Zagreb.

Od ožujka 2009. god. zaposlena je na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu kao stručna suradnica na FP7 projektu. Iste godine upisala je poslijediplomski sveučilišni studij Tekstilna znanost i tehnologija na Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu.

U studenom 2014. god. zapošljava se kao stručna suradnica na neodređeno vrijeme na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu. Osim stručnih poslova koji su vezani uz nastavu, bavi se stručnim i znanstvenim radom u okviru Znanstvenog-istraživačkog centra za tekstil (eng. *Textile Science Research Center*, TSRC). Ostvarila je brojne suradnje s vanjskim dionicima iz akademskog, gospodarskog i javnog sektora. Prolazi edukacije za usavršavanje na analitičkoj opremi. Aktivno sudjeluje na provedbi stručnih, razvojnih i istraživačkih projekata, organizaciji radionica vezanih za projekte, te u organizaciji aktivnosti vezanih za popularizaciju znanosti. Sudjelovala je kao član tima na tri projekta u okviru FP7, PoC 5 i OPKK, a trenutačno je član tima na HRZZ i OPKK projektu. Znanstveni interes vezan je za područje inovativnih tehnologija i karakterizacije površine materijala.

Od srpnja 2015. do studenoga 2019., uz ostale poslove stručne suradnice, obavlja i poslove zaštite na radu. U sklopu toga polaže ispite za stručnjaka zaštite na radu pri Ministarstvu rada i mirovinskog sustava i 2016. stječe status Stručnjak zaštite na radu II. stupnja.

U sklopu CEEPUS mreže boravila je mjesec dana 2019. god. na Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Lidije Fraz Zemljič. U studenome 2021. boravi tjedan dana na Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

Dobila je dvije nagrade Dekana kao doktorand, 2020. za objavljeni rad u časopisu s najvećim IF i 2022. nagradu za inovacije na Tekstilno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Godine 2021. sudjeluje na međunarodnoj izložbi inovacija INOVA 2021. „BUDI UZOR 2021.“, gdje joj je dodijeljena Zlatna i Posebna nagrada za inovaciju „Pojačivač za uklanjanje specifičnih zaprljanja s tekstilija“. Nakon toga slijedile su nagrade na drugim izložbama inovacija: Srebrna nagrada na EUROINVENT – ICIR 2022, Romania; Srebrna nagrada International Invention & Design EXPO, Kaohsiung, Taiwan; Posebna nagrada od University POLITEHNICA of Bucharest, Romania, Srebrna nagrada na E-NNOVATE 2022, Poland, Zlatna medalja na The VI International Fair of Innovation and Creative Education for Youth, Romanian.

Godine 2022. sudjeluje na međunarodnoj izložbi INOVA 2022 s inovacijom „Inovativni proces uklanjanja nečistoća s tekstilija u procesu pranja“, za koju dobiva Zlatnu medalju i Specijalnu nagradu.

7.5. Popis radova

Radovi u časopisima

- Pušić, T., Vojnović, B., Čurlin, M., Bekavac, I., Kaurin, T., **Grgić, K.**, Šimić, K., Kovačević, Z.: Assessment of Polyester Fabrics, Effluents and Filtrates after Standard and Innovative Washing Processes, *Microplastics*, 1 (2022) 3, 494-504, doi:10.3390/microplastics1030035
- Ćurić, I., Dolar, D., Horvat, J., **Grgić, K.**: Effect of textile wastewater secondary effluent on UF membrane characteristics, *Polymers*, 14 (2022) 10, 2035, doi:10.3390/polym14102035
- Aničić, M., Budetić, M., Dekanić, T., **Grgić, K.**, Pušić, T., Samardžić, M.: Optimization of a fabric softener formulation with an electrochemical sensor and streaming potential measurements, *Journal of surfactants and detergents*, 24 (2021), 821-833 doi:10.1002/jsde.12537
- Tarbuk, A., **Grgić, K.**, Toshikj, E., Domović, D., Dimitrovski, D., Dimova, V., Jordanov, I.: Monitoring of cellulose oxidation level by electrokinetic phenomena and numeric prediction model, *Cellulose*, 27 (2020), 3107-3119, doi:10.1007/s10570-020-03028-6
- Mladenovic, N., Makreski, P., Tarbuk, A., **Grgić, K.**, Boev, B., Mirakovski, D., Toshikj, E., Dimova, V., Dimitrovski, D., Jordanov, I.: Improved Dye Removal Ability of Low-cost Modified Rice Husk with Effluent from Alkaline Scouring Based on the Circular Economy Concept, *Processes*, 8 (2020) 6, 653, doi:10.3390/pr8060653
- Toshikj, E., Tarbuk, A., **Grgić, K.**, Mangovska, B., Jordanov, I.: Influence of Different Oxidizing Systems on Cellulose Oxidation Level : Introduced Groups vs Degradation Model, *Cellulose*, 26 (2019) 2; 777-794, doi:10.1007/s10570-018-2133-4
- Štular, D., Jerman, I., Simončič, B., **Grgić, K.**, Tomšič, B.: Influence of the structure of a bio-barrier forming agent on the stimuli-response and antimicrobial activity of a “smart” non- cytotoxic cotton fabric, *Cellulose*, 25 (2018) 10, 6231-6245, doi:10.1007/s10570-018-1992-z
- Pušić, T., Višić, K., **Grgić, K.**, Dekanić, T., Jelačić, M., Soljačić, I.: Istraživanje primarnog i sekundarnog učinka biokugle za pranje, *Tekstil*, 60 (2011) 12, 622-629

Radovi u zbornicima skupova

- Dekanić, T., Basić, M., Palčić, A., Flinčec Grgac, S., Tarbuk, A., **Grgić, K.:** Utjecaj optimiranog procesa pranja na antimikrobno obrađene tekstilije, Zbornik radova 15. Znanstveno-stručnog savjetovanja, Tekstilna znanost i gospodarstvo, Održiva moda, tekstil i zelene tehnologije u kontekstu kružnog gospodarstva, Vujasinović, Edita, Dekanić, Tihana (ur.), Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2023, 120-125
- Kovačević, Z., **Grgić, K.**, Sutlović, A., Bischof, S.: Electrokinetic properties of wool and cotton fabrics dyed with the flower extract of spanish broom plant, Book of Proceedings of the 10th International textile, clothing & design conference - Magic world of textiles, Dragčević, Zvonko, Hursa Šajatović, Anica, Vujasinović, Edita (ur.) Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, 2022, 118-123
- Dekanić, T., **Grgić, K.**, Tarbuk, A., Flinčec Grgac, S., Žuvela Bošnjak, F.: Optimization of the washing process for hospital textiles, 8th International Professional and Scientific Conference Book of proceedings, Occupational safety and health, Kirin, Snježana, Štedul, Ivan, Bubaš, Marija (ur.) Karlovac: Karlovac University of applied sciences, 2022, 571-577
- Šaravanja, A., Dekanić, T., Pušić, T., Kaurin, T., **Grgić, K.**, Čurlin, M.: Surface properties of polyester fabrics, Proceedings of the GAMS 2022 International Conference Pariz, Francuska: The Global Advanced Materials & Surfaces GAMS 2022 International Conference, 2022, 20-26
- **Grgić, K.**, Pušić, T.: Adsorption of cetylpyridinium chloride on standard polyester fabric in the electrokinetic analyzer, Book of proceedings, 13th International Scientific - Professional Symposium Textile Science & Economy, Prof. Slavenka Petrak, Ph.D. (ur.), Zagreb, University of Zagreb Faculty of Textile Technology, 2020, 257-260
- **Grgić, K.**, Vojnović, B., Lukač, V., Tarbuk, A.: Kationizirani liocelni pust - mogućnosti pročišćavanja otpadne vode, Zbornik radova 11. Znanstveno–stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo, Ercegović Ražić, Sanja, Glogar, Martinia Ira, Novak, Ivan (ur.), Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2018, 56-61
- Tarbuk, A., **Grgić, K.**, Draczynski, Z., Bogun, M.: Interface phenomena of nanoadditive precursor pan fibers for medical applications, 7th International Professional and Scientific Conference “Occupational Safety and Health” Book of

proceedings, Kirin, Snježana (ur.), Karlovac, Karlovac University of Applied Sciences, 2018, 277-282

- **Grgić, K.**, Pušić, T., Flinčec Grgac, S., Dekanić, T., Tarbuk, A.: Cellulosic Fabrics – Assessment of N-cetyl Pyridinium Chloride Adsorption and Desorption, Book of Proceedings (International textile, clothing & design conference), Dragčević, Zvonko, Hursa Šajatović, Anica, Vujasinović, Edita (ur.), Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2018, 116-121
- Bagarić, P., Canal, J. M., **Grgić, K.**, Tarbuk, A.: Utjecaj predobrade na dizajn odjevnih predmeta, Zbornik radova 10. Znanstveno-stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo, Glogar, Martinia Ira (ur.), Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2017, 19-24
- **Grgić, K.**, Vunderl, M., Marković, J., Vojnović, B., Tarbuk, A.: Kationizirani otpadni celulozni materijal: zeta potencijal i mogućnost primjene, RIM 2017 – Development and Modernization of Production, Hodžić, Atif, Eldien Omer, Salah, Hodžić, Damir (ur.), Bihać, Bosna i Hercegovina, Univerzitet u Bihaću, Tehnički fakultet, 2017, 537-542
- Pušić, T., Čutuk, D., Jurešić, S., Kaurin, T., **Grgić, K.**, Dekanić, T.: The study of esterquat adsorption on cotton and polyester/cotton fabrics, Book of Proceedings of the 8th International Textile, Clothing & Design Conference, Dragčević, Zvonko Hursa Šajatović, Anica, Vujasinović, Edita (ur.), Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, 2016, 200-205
- Višić, K., **Grgić, K.**, Tarbuk, A., Pušić, T.: Ionic Surfactant Adsorption on Cationized Lyocell Fibers, Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Dekanić, Tihana; Tarbuk, Anita (ur.) Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, 2015, 103-108
- Pušić, T., **Grgić, K.**, Soljačić, I.: Surface characterization of washed textiles, 46 th International Detergency Conference Proceedings Bohnen, Jürgen (ur.), Düsseldorf: wfk - Cleaning Technology Institute e.V 2013, 307-313
- Pušić, T., Soljačić, I., Dekanić, T., **Grgić, K.**: Soap nut shell - an alternative washing agent, Symposium Proceedings, Simončič, Barbara et al (ur.), Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, 2010, 432-437

- Pušić, T., **Grgić, K.**, Dekanić, T., Soljačić, I.: Indijski oraščići - alternativno sredstvo za pranje, Zbornik radova 3. Međunarodnog Znanstveno–stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo, Ujević, Darko, Penava, Željko (ur.), Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2010, 167-170

Sažeci sa skupova

- **Grgić, K.:** Adsorpcija i desorpcija cetilpiridinijevoga klorida u elektrokinetičkom analizatoru, Dan doktoranda 2022., Zbornik radova Firšt Rogale, Snježana (ur.) Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2022, 50-52
- Tarbuk, A., Kovaček, I., Čorak, I., Meheš, I., Vasiljević, A., **Grgić, K.**, Mlinar, Z., Draczynski, Z.: The influence of cationic surfactant desorption to cotton antimicrobial properties, 10th Central European conference Fibre grade polymers, chemical fibres and special textiles - programme (CD-ROM), Krucińska, Izabella (ur.), Lodz, Lodz University of Technology, 2019, Session 2 - 10 3.
- **Grgić, K.**, Dekanić, T., Pušić, T., Tarbuk, A.: The Bio-Scouring of Cotton Knitted Fabric in Dependence of Enzyme Concentration, 9th Central European Conference 2017 Fibre - Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles - Book of Abstracts, Tunakova, Veronika (ur.), Liberec, Technical University of Liberec, Faculty of Textile Engineering, 2017, 112-113
- Barišić, A., Brkljača, Z., **Grgić, K.**, Preočanin, T.: Determination of electroneutrality point temperature dependence for various materials in an aqueous electrolyte solution, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka Šantić, Ana; Đaković, Marijana (ur.), Zagreb, Hrvatsko kemijsko društvo, 2017, 108-108
- Tarbuk, A., Draczynski, Z., **Grgić, K.**, Bogun, M.: Sorption properties of nanocomposite precursor polyacrylic fibers, Knjiga sažetaka V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije, Lučić Blagojević, Sanja (ur.), Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa Croatian Society of Chemical Engineers, 2016, 35-35
- Dekanić, T., **Grgić, K.**, Pušić, T., Soljačić, I.: Istraživanje indijskih oraščića u pranju pamučnih tekstilija, Knjiga sažetaka VIII. susreta mladih kemijskih inženjera, Book of Abstracts, Bolf, Nenad, Šoljić Jerbić, Ivana (ur.), Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2010, 66-66