

BIOPOLIMER HITOZAN: SVOJSTVA, INTERAKCIJE I PRIMENA U OBRADI TEKSTILNOG MATERIJALA

Biopolimer hitozan se dobija deacetilovanjem hitina, polisaharida koji je drugi po rasprostranjenosti u prirodi, odmah posle celuloze. Hitozan danas dobija sve više na značaju kako zbog svojih jedinstvenih fizičko–hemijskih i bioloških svojstava, tako i zbog toga što je obrada ovim polimerom moguća iz vodenog rastvora. Ovaj pregled daje osvrt na važna svojstva hitozana i vrste interakcija koje su od posebnog interesa za primenu hitozana, kao i podatke o najvažnijim dostignućima u oblasti upotrebe hitozana u obradi tekstilnog materijala. Posebna pažnja je posvećena poboljšanim svojstvima bojenja tekstilnog materijala obrađenog hitozanom.

Biopolimer hitin i njegov derivat hitozan su odavno poznati, ali se tek u poslednjoj deceniji XX veka, sa brzim razvojem nauke o polimerima i materijalima, a posebno sa razvojem biomedicine, javio poseban naučni, industrijski i komercijalni interes za upotrebu hitina i hitozana. To je posledica njihovog prirodnog porekla, kao i ekskluzivnih funkcionalnih svojstava koja dovode do potencijalno velikog broja različitih primena (prehrambena industrija, kozmetika, medicina, poljoprivreda, tekstilna industrija itd.). Pored izuzetnih funkcionalnih svojstava, za primenu je možda od najvećeg značaja svojstvo rastvorljivosti hitozana u razblaženim rastvorima kiselina (pri pH < 6), što omogućuje pripremu biorazgradivog i biokompatibilnog polimera u homogenom sistemu, u cilju obrade različitih materijala. Hitozan se pokazao kao vrlo koristan polimer u tekstilnoj industriji, u smislu zamene za sintetske polimere, a posebno za modifikovanje površine tekstilnih vlakana radi dobijanja multifunkcionalnih svojstava [1–4].

DOBIJANJE HITINA I HITOZANA

Hitin je pronašao Braconnot [5] 1811. godine koji je izučavajući gljive izdvojio do tada nepoznatu supstancu koja sadrži azot. Godine 1895. Rouget [6] je, proučavajući hitin u ključalom rastvoru KOH na 180°C otkrio modifikovani hitin za koji se kasnije zainteresovao i naširoko ga proučavao Hoppe–Seiler [7] zbog njegove rastvorljivosti u razblaženim kiselinama. On je i dao ime ovom polimeru – hitozan. Inače, naziv hitin (*engl.* chitin) je nastao od grčke reči hiton (*chiton*) koja ima značenje ogrtač – oklop – u skladu sa mišljenjem da hitin služi kao zaštitni oklop za beskičmenjake. Hitin i hitozan su nazivi koji se ne odnose na stehiometrijski jasno definisana jedinjenja. U praksi se pod imenom hitin podrazu-

meva poli–N–acetilglukozamin koji je vrlo slabo deacetilovan, dok je hitozan isti proizvod deacetilovan u velikom stepenu – ali nedovoljno da bi se zvao poliglukozamin (slika 1). Jasno je da su hitin i hitozan dve klase jedinjenja čiji stepen deacetilovanja može biti različit. Molekulska masa i stepen polimerizovanja hitina i hitozana variraju u zavisnosti od porekla sirovine. Komercijalni proizvodi uglavnom imaju malu molekulsku masu i stepen polimerizovanja zbog neizbežne degradacije prilikom ekstrakcije [8]. Po svojoj strukturi hitin je sličan celulozi (slika 1) uz tu razliku što je OH grupa na drugom C atomu svake glukozidne jedinice formalno zamenjena acetilovanom amino grupom. To je linearni polisaharid sastavljen od β–(1–4)–2–acetamido–2–deoksi–D–glukozidnih jedinica od kojih su neke deacetilovane. Hitin je, slično celulozi, hemijski inertan – čak i inertniji od celuloze. Komercijalni oblik je bela čvrsta materija u obliku praha, pahuljica ili ljuspica, nerastvorljiva u vodi, razblaženim kiselinama, hladnim alkalijama bez obzira na koncentraciju, kao i u organskim rastvaračima. Vrlo teško se prerađuje zbog toga što ga jake međumolekulske vodonične veze čine otpornim na dejstvo većine poznatih rastvarača. Ipak, poznato je da se može rastvoriti u dimetilacetamidu (DMAC) u prisustvu 5% LiCl, posle prethodnog podvrgavanja procesu degradacije. U literaturi je takođe navedeno da je rastvorljiv u koncentrovanim mineralnim kiselinama (HCl i H₂SO₄), kao i u specifičnim smešama organskih rastvarača, uz neizbežnu degradaciju polimera prilikom rastvaranja, ali u praksi ovaj postupak predstavlja hidrolizu hitina a ne rastvaranje.

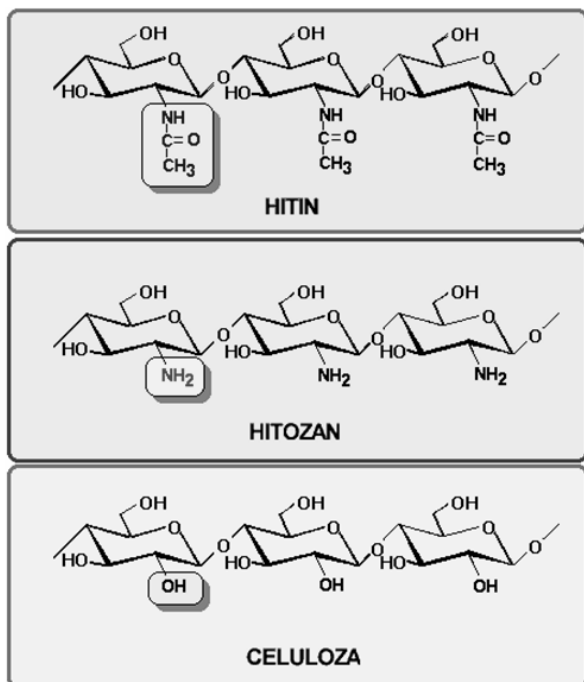
Hemijska inertnost i stabilnost hitina, kao i kod celuloze, objašnjava njegovu ulogu gradivnog materijala u biljkama i životinjama. To je posledica postojanja β–(1–4)–glukozidne veze i ekvatorijalnog položaja supstituenata. β–glukozidna veza omogućuje izduženu strukturu makromolekula sa jakim međumolekulskim vodoničnim vezama.

Hitozan je deacetilovani derivat hitina. Primarna jedinica je 2–amino–2–deoksi–D–glukoza, takođe među-

Adresa autora: D. Jocić, Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija i Crna Gora

Rad primljen: Septembar 14, 2004

Rad prihvaćen: Oktobar 13, 2004



Slika 1. Struktura hitina, hitozana i celuloze
Figure 1. Chemical structure of chitin, chitosan and cellulose

sobno povezana β -(1-4)-glukozidnom vezom. U praksi, hitozan se može razlikovati od hitina prvenstveno po svojoj rastvorljivosti u razblaženoj sirćetnoj i mravljoj kiselini, što je i očekivano svojstvo linearnog poliamina. Takođe, hitin sadrži manje od 7% azota, dok je kod hitozana ovaj procenat veći. Hitozan se retko javlja u prirodi, ali se smatra da hitinozni materijali uvek sadrže smešu primarnih i acetilovanih amino grupa, tako da on prati hitin. Dobijanje hitozana iz hitina se u principu zasniva na konverziji acetamidnih grupa u primarne amino grupe. Za razliku od hitina koji je hemijski inertan, amino grupa u hitozanu je sposobna za veliki broj reakcija – kao i druga organska amino jedinjenja. Potpuno deacetilovanje hitina pod standardnim uslovima nije moguće tako da komercijalni hitozan sadrži i dalje 15–25% acetilovanih amino grupa.

Hitozan se rastvara u razblaženim organskim kiselinama i pri $\text{pH} < 6,5$ daje viskozne rastvore. Nerastvorljiv je u vodi. U protonovanom obliku poseduje veliku gustinu naelektrisanja i vrlo je efikasan u interakciji sa negativno naelektrisanim biomolekulima i površinama.

POJAVA I RASPROSTRANJENOST HITINA I HITOZANA U PRIRODI

Biomasa je po definiciji materija koja je proizvod živih bića i, pošto predstavlja obnovljivi izvor energije i industrijskih sirovina, poslednjih godina je od velikog interesa za naučnike i tehnologe. Najveći udeo, oko 50% biomase, čini celuloza koja nastaje putem fotosinteze u biljkama, što nije iznenađujuće, jer smo u prirodi praktično okruženi biljkama kao osnovnim izvorom celuloze.

Ono što deluje iznenađujuće je da aminopolisaharid hitin čini posle celuloze najprisutnije organsko jedinjenje u prirodi. Pošto je prirodna proizvodnja hitina ograničena na teritorije u blizini mora, hitin se na prvi pogled ne čini kao značajan činilac biomase, pa je ovakav privid verovatno i osnovni uzrok da su hitin i njegovi derivati zane-mareni već dugo vremena, kako u nauci tako i u tehnologiji.

U prirodi se hitin javlja u nižim višecelijskim organizmima. Iako se relativno malo zna o metabolizmu hitina u živim organizmima, danas se smatra da je osnovna funkcija hitina da deluje kao skladište ugljenih hidrata i azota, a da je njegova gradivna uloga tj. funkcionalno svojstvo zaštite i davanja čvrstine organizmu od manjeg značaja. Dok se u biljnim organizmima (gljive) hitin nalazi u ćelijskom zidu, u životinjskim organizmima (beskičmenjaci i ljuskari) se nalazi u egzoskeletu i kutikuli. U biljnom svetu hitin se javlja samo u gljivama i zelenim algama. Sve gljive sadrže hitin u ćelijskom zidu, u obliku asocijata sa ostalim jedinjenjima – uglavnom proteinima – sa osnovnom funkcijom zaštite ćelije od mehaničkog i osmotskog oštećenja. U životinjskim vrstama hitin se skoro uvek nalazi u obliku neke vrste asocijata sa proteinima, tako da se nalazi u obliku glikoproteina. Prema tome, struktura kutikule ljuskara je dvoslojna struktura asocijata hitin-proteini sa egzokutikulom očvrstnutom putem polimerizacije proteina sa polifenolima i mešanjem sa solima kalcijuma (karbonati i fosfati).

Pretpostavlja se da se u prirodi godišnje proizvede nekoliko hiljada miliona tona hitina, uglavnom od strane morskih organizama. Godišnja sinteza hitina u vodenim ekosistemima se procenjuje na 600 miliona tona u slatkovodnim i 1600 miliona tona u morskim ekosistemima [9]. Kao komercijalni izvori hitina danas se najviše koriste ljuskari (rakovi, škampi, krabe, jastog i kril) čiji se godišnji ulov procenjuje na 29,9 miliona tona, zatim školjke i sipe (lignje) sa godišnjim ulovom od 1,4 tj. 0,7 miliona tona [10]. Ostatak hitina se taloži na dnu vodenih ekosistema u obliku sedimenta koji potiče od uginulih životinjskih organizama, a uglavnom vodi poreklo od egzoskeleta ljuskara tj. skeletnih struktura zooplanktona. U sedimentu hitin utiče na C/N ravnotežu, menjajući je tako da ovaj odnos dostiže vrednost 10. Interesantno je naglasiti da ova "sedimentna kiša", zahvaljujući helatnim svojstvima hitina, prilikom svog laganog tonjenja tj. taloženja verovatno apsorbuje određene elemente iz morske vode, prvenstveno teške metale, vršeći funkciju njenog prečišćavanja.

U kopnenim ekosistemima, iako beskičmenjaci i insekti koji sadrže hitin kao gradivni materijal u svom telu, krilima i ljušturama imaju kratak životni vek, njihov reproduktivni kapacitet je vrlo veliki i zbog toga proizvode nesrazmerno veliku količinu biomase. Srećna okolnost je da hitin sadrži acetilovanu amino grupu, tako da azot prisutan u ovom polisaharidu omogućuje njegovu biorazgradivost, inače bi svet verovatno bio zatrpan ljušturama ljuskara i ostacima insekata.

Hitin se dobija iz hitinoznog otpadnog materijala (npr. ljuštura rakova) putem komercijalnog postupka ekstrakcije. Jestivi rakovi, koji sadrže proporcionalno mnogo hitina u svojoj ljušturi, se danas gaje u odgajilištima radi prerade u konzervisanu ili smrznutu hranu. Prilikom ove prerade nastaju velike količine hitinoznog otpadnog materijala. Odgajališta ovog tipa se prvenstveno nalaze u SAD, Japanu i skandinavskim zemljama, što ove zemlje i svrstava u potencijalne proizvođače hitina. Veliki potencijalni izvor hitina je i zooplankton, naročito antarktički kril. Zooplankton čine sićušne životinjske vrste koje se hrane fitoplanktonom, a antarktički kril je naziv koji obuhvata sitne ljuskare (oko 4 cm dužine). Danas se ozbiljno proučava mogućnost korišćenja antarktičkog krila kao izvora hrane. On takođe predstavlja rezervni izvor hitina jer ga ima napretek zbog prekomernog ubijanja kitova, čiji je inače osnovni izvor hrane. Naime, smatra se da u okolini Antarktika ima 5000 miliona tona krila i da se može koristiti oko 100 miliona tona godišnje [11]. Takođe, pojedine gljive mogu u bliskoj budućnosti postati izvor hitina [12], a budućni razvoj genetičkog inženjeringa označava enzimske procese kao potencijalni izvor za biosintezu hitina na bazi glukoze.

U postupku dobijanja hitina, prvo se ljuštura melju do sitnih komada, a zatim vrši demineralizacija (obradom sa 0,5–1 M HCl) i deproteinovanje (obradom sa 1 M NaOH) [10, 13]. Posle pranja i sušenja se dobija komercijalni hitin u obliku belog praha ili ljuspica. Obe obrade se izvode na što je moguće nižoj temperaturi da ne bi došlo do deacetilovanja hitina. Ako je potrebno, proces se može nastaviti deacetilovanjem (50% NaOH) u atmosferi azota, radi dobijanja komercijalnog hitozana. Približan utrošak sirovina i vode potrebnih za dobijanje 1 kg hitina/hitozana iz 10 kg ljuštura rakova je dat u tabeli 1.

Trenutna tržišna cena hitozana je između 5 i 40 US\$/kg u zavisnosti od kvaliteta [15]. Sa porastom potrošnje i proizvodnje, sigurno je da će cena padati. Današnja cena je na nivou nekih derivata celuloze npr. hidroksipropilceluloze, ali je oko 5 puta veća od npr. karboksimetilceluloze.

Najvažniji komercijalni izvori (tabela 2) za dobijanje hitina su morski ljuskari – prvenstveno rakovi. Pošto jestivo meso čini svega 15–20% njihove mase, ljuštura (nejestivi ostatak) – koja sadrži znatnu količinu hitina – je na raspolaganju kao otpadni materijal prilikom industrijske prerade morske hrane [18]. Ljuštura ljuskara predstavlja interesantan materijal koji se sastoji iz hitina, proteina i

Tabela 1. Utrošak sirovina i vode za dobijanje 1 kg hitina/hitozana iz 10 kg ljuštura rakova [14]

Table 1. Raw materials and water consumption for obtaining 1 kg of chitin/chitosan from 10 kgs of crab shells [14]

Sirovina	Količina, kg
HCl (30%)	6,3
NaOH	1,6
Azot (gasoviti)	0,25
Tehnološka voda	500
Voda za hlađenje	900

Tabela 2. Komercijalni izvori za dobijanje hitina [16]

Table 2. The sources for commercial chitin production [16]

Izvor hitinoznog materijala	Sastav (% suve mase)		
	Neorganska frakcija	Organska frakcija	
	Minerali CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂	Proteini/ /lipidi	Hitin
Morski ljuskari (rakovi)	25–50	25–50	14–35
Antarktički kril	24	61	7
Školjke	85–90	–	3–6
Gljive	–	25–50	10–25
Insekti	–	60–80	0–8

Tabela 3. Sadržaj organskih komponenata (hitin i proteini) u kutikuli zglavkara [17]

Table 3. The organic component content (chitin and proteins) in the cuticle of arthropoda [17]

Izvor hitinoznog otpadnog materijala		Sastav organske frakcije (% suve mase)	
		Hitin	Proteini
Arachnida	Buthus (škorpija)	31,9	68,1
	Mygale (pauk)	38,9	61,8
Insecta	Locusta (krila)	23,7	76,3
	Periplaneta (bubašvaba)	35,0	
Coleoptera	Dytiscus (vodena buba)	37,4	62,6
Lepidoptera	Bombix (svilena buba) larva	44,2	55,8
Crustacea (Decapodus)	Cancer (jestivi rak)	71,4	13,3
Eupagurus (kraba)	Kalcifikovana	69,0	31,0
	Nekalcifikovana	48,2	51,8

neorganskog materijala – minerala (karbonati i fosfati kalcijuma) kao punioca (tabela 2). Funkcija hitina je da, kao neka vrsta adheziva, zadržava CaCO₃ u čvrstoj kompozitnoj strukturi. Pretpostavlja se da je hitin orijentisan poprečno u odnosu na makromolekule proteina tako da ukrštena struktura makromolekula doprinosi jačini kompozita. Iako postoje izvesni pokazatelji da serin i glicin učestvuju u njenoj izgradnji, priroda veze između hitina i proteina još uvek nije razjašnjena.

Egzokutikula u ljušturi ljuskara najčešće ne sadrži hitin, ali endokutikula je sastavljena od više slojeva hitina. U tabeli 3 su dati podaci o sadržaju organskih komponenata (hitin i proteini) kod zglavkara (*lat.* arthropoda) [17].

FIZIČKO-HEMIJSKA I UPOTREBNA SVOJSTVA HITOZANA

U tabeli 4 su prikazana neka opšta fizičko-hemijska svojstva hitina i hitozana.

Tabela 4. Fizičko–hemijška svojstva hitina i hitozana
Table 4. Physico–chemical properties of chitin and chitosan

Parametar	Hitin	Hitozan
Relativna molekulska masa	10 ⁶ (nativni) 3–5·10 ⁵ (komercijalni)	1–3·10 ⁵ (komercijalni)
Stepen polimerizovanja	800–1800	600–1800
Empirijska formula monomerne jedinice	C ₈ H ₁₃ O ₅ N	C ₆ H ₁₁ O ₄ N
Sadržaj azota	6–7 %	7–9,5 %
Vlažnost	2–10 %	2–10 %
Stepen deacetilovanja	10–20 %	80–90 %
Viskozitet	nerastvorljiv	0,25–2,5 Pa·s (1%–tni rastvor u 1% CH ₃ COOH)

Nadmolekulska struktura hitina, a samim time i hitozana, je vrlo slična nadmolekularnoj strukturi celuloze. Način pakovanja makromolekula u kristalnu rešetku je potpuno identičan, pa se i kod hitina, slično kao kod celuloze, javljaju različiti oblici – α , β i γ , koji se sastoje iz slojeva paralelno raspoređenih makromolekula [18]. Slojevi makromolekula mogu biti paralelni (β -hitin) ili antiparalelni (α -hitin). U γ -hitinu se čini da je raspored ovih slojeva nešto složeniji, jer su najverovatnije u pitanju parovi paralelnih slojeva odvojeni pojedinačnim antiparalelnim slojevima. Za razliku od celuloze koja se u prirodi javlja samo kao celuloza I, hitin se javlja u sva tri oblika u prirodi, ponekad čak i u jednom te istom organizmu [19].

Hitin i hitozan podležu degradaciji u vazduhu i na visokoj temperaturi. Termička analiza je pokazala da ovi polimeri ne podnose temperaturu iznad 100–120°C [20], iako je termička razgradnja posebno izražena tek na temperaturi iznad 200°C.

Hitin i hitozan se mogu efikasno upotrebiti za sorpciju jona metala iz vodenog rastvora pošto efikasno vezuju ove jone. To je posledica prisustva azotovog atoma u amino i eventualno supstituisanim amino grupama, koji može da uspostavi donorske veze sa jonima metala i da na taj način gradi komplekse. Ovo svojstvo je naročito izraženo kod hitozana zbog prisustva velikog broja amino grupa, a u poslednje vreme naročito aktuelno zbog pojačanog ekološkog pritiska da se preispitaju metode za preradu i odlaganje toksičnog otpada [21–23].

Svojstva hitozana koja su vezana za njegovu upotrebu se prvenstveno zasnivaju na tome da je po hemijskom sastavu to makromolekulami linearni poliamin koji poseduje reaktivne amino i hidroksilne grupe, i koji se ponaša kao polielektrolit sa velikom gustinom naelektrisanja pri pH < 6,5. To mu omogućuje odlična svojstva adsorpcije na negativno naelektrisanim površinama, kao i formiranje kompleksa sa jonima metala. Specifične fizičko–hemijške karakteristike hitozanu daju i određena

biološka svojstva koja se prvenstveno ogledaju kroz biokompatibilnost i bioaktivnost. Biokompatibilnost se obezbeđuje činjenicom da je to netoksičan polimer prirodnog porekla koji je biorazgradiv do osnovnih telesnih gradivnih elemenata živih organizama [24]. Bioaktivnost se manifestuje kroz različite pojave, kao npr.: ubrzano zarastanje rana [25], smanjenje nivoa holesterola u organizmu [26–27], a naročito kroz antibakterijska i fungicidna svojstva [28–30].

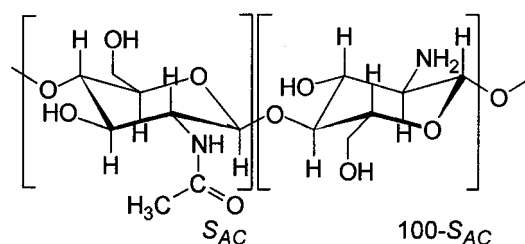
Hitozan se može koristiti i kao emulgator za pripremu emulzija za upotrebu u prehrambenoj industriji, u farmaciji i kozmetici [31]. Veličina čestica u emulziji se može efikasno regulisati promenom odnosa hitozan/ulje.

U tekstilnoj industriji se razmatra upotreba hitina i hitozana za proizvodnju vlakana sa ciljem upotrebe u netkanim i konvencionalnim tekstilnim materijalima. Hitin i hitozan pokazuju izuzetna svojstva u odnosu na formiranje vlakana, tako da se mogu koristiti u obliku vlakana ili vlaknastih materijala, jer se na taj način najbolje iskorišćavaju njihova biološka svojstva. U tom obliku se mogu koristiti i kao noseći materijali za pojedine aktivne materije. U tom smislu se u Japanu hitozanska vlakna uspešno koriste za hirurški konac [32]. U preradi kože, hitozan se može koristiti kao sredstvo za intenziviranje nijanse kod primene različitih klasa anjonskih boja na koži [33].

PONAŠANJE HITOZANA U VODENOM RASTVORU I MOGUĆE INTERAKCIJE

Kao što je već napomenuto, struktura hitina i hitozana odgovara linearnim kopolimerima izgrađenim od β –(1–4) vezanih glukozoamina i N–acetilglukozoamina (tj. kopolimer poseduje β –(1–4)–2–amino–2–deoksi–D–glukozidne jedinice i β –(1–4)–2–acetamido–2–deoksi–D–glukozidne jedinice) (slika 2). Kao što je već objašnjeno, različita svojstva hitina i hitozana proističu iz različitog udela dve vrste ostataka, koji se karakteriše stepenom acetilovanja S_{AC} (*engl.* degree of acetylation – DA). Usled prisustva različitih atoma i grupa, ova specifična struktura omogućava praktično sve interakcije poznate u hemiji.

Interakcije hitina i hitozana zavise od svojstava supstrata, od brojnih parametara koji su vezani za strukturu ili kristalografiju razmatranog biopolimera, kao i od medijuma u kome se ovaj biopolimer nalazi. Spoljašnji



Slika 2. Hemijška struktura hitina/hitozana. (S_{AC}=stepen acetilovanja)

Figure 2. Chemical structure of chitin/chitosan (S_{AC}=degree of acetylation)

fizičko–hemijski parametri podrazumevaju klasične parametre kao što su: hidratacija, dielektrična konstanta medijuma, pH, jonska jačina i temperatura. Kada su svi ovi parametri dobro regulisani, onda se može pretpostaviti ponašanje hitozana u datoj situaciji i, na ovaj način, eventualno razmotriti mogućnost brojnih interesantnih primena ovog biopolimera.

Rastvorljivost hitozana

Voda je uobičajeni medijum iz koga se primenjuje hitozan, pa je jedan od najvažnijih parametara gustina naelektrisanja. Gustina naelektrisanja je u neposrednoj vezi sa stepenom acetilovanja S_{AC} i nije odgovorna samo za elektrostatičke interakcije, već takođe i za rastvorljivost hitozana u vodenim rastvorima. Ova dva parametra imaju važan uticaj na treći parametar, tj. na molekulska pokretljivost koja je osnova kinetičkog aspekta interakcija i kvantitativnih ograničenja koja su posledica kinetičkog aspekta. Molekulska pokretljivost je posebno važna za interakcije u čvrstom stanju. Ova tri osnovna parametra su međusobno neposredno povezana, tako da većina interakcija nije funkcija samo jednog od njih.

Kao što je već napomenuto, hitozan je nerastvorljiv u vodi ali se rastvara u razblaženim organskim kiselinama pri $pH < 6,5$ i u rastvoru pokazuje tzv. efekat polielektrolita. Naime, u odsustvu soli, javlja se abnormalni porast viskoziteta kod vrlo razblaženih rastvora kao posledica porasta efektivne zapremine zbog međusobnog odbijanja naelektrisanih makromolekula i zbog njihovog "opružanja" [34]. Kada se doda dovoljno soli da bi se neutralisao ovaj efekat, onda viskozitet pokazuje očekivano ponašanje, tj. raste sa povećanjem koncentracije polimera [35]. Ova pojava se objašnjava činjenicom da se pri višim koncentracijama molekuli hitozana nalaze na kraćem međusobnom rastojanju, tako da suprotno naelektrisani joni ne mogu da napuste neposrednu okolinu molekula hitozana. Pri nižim koncentracijama, suprotno naelektrisani joni se lako udaljavaju od molekula polimera, tako da efektivno naelektrisanje raste što dovodi do sve većeg opružanja sklopčanih molekula polimera [36].

Viskozitet u sirćetnoj kiselini teži da poraste sa povećanjem koncentracije kiseline (tj. smanjenjem pH). Takođe, viskozitet rastvora hitozana se smanjuje sa povećanjem temperature, s time što se prilikom ponovnog hlađenja viskozitet vraća na početnu vrednost. Viskozičnost rastvora hitozana se smanjuje dodatkom oksidacionih sredstava kao npr. vodonik–peroksida, hlor, hipohlorita itd. Tako dodatak od svega 20 ppm 30%–tnog vodonik–peroksida snižava viskozitet od 0,568 na 0,213 Pa · s u toku jednog časa.

Kada se posmatraju polimerni lanci, jasno je da faktor entropije presudno utiče na ograničenu rastvorljivost hitozana i samo favorizujuća ravnoteža između međusobnih interakcija segmenata polimernih lanaca i molekularnih segmenata i molekula rastvarača, s aspekta entalpije, pruža mogućnost rastvaranja. Faktor entropije

posebno zavisi od koncentracije i molekulske mase polimera. Parametar interakcije je osetljiv na strukturne i parametre okoline. Drugim rečima, glavna promenljiva je gustina naelektrisanja koja zavisi od S_{AC} i parametara okoline kao što su pH, jonska jačina i dielektrična konstanta medijuma. Uloga gustine naelektrisanja je na jednostavan način ilustrovana pomoću jednačine koju je postavio Katchalsky (jednačina 1) [37]:

$$pK_a = pH + \log(1-\alpha)/\alpha = pK_0 - \varepsilon \Delta \Psi(\alpha)/KT \quad (1)$$

gde je pK_a prividna konstanta kiselosti, α stepen neutralizacije $-NH_3^+$ grupa, pK_0 je stvarna pK jedne katjonske grupe i poslednji desni član jednačine je elektrostatički parametar koji bitno zavisi od naelektrisanja polimera, tj. od broja katjonskih grupa po jedinici dužine duž ose makromolekulskog lanca.

Hitozan se rastvara kada odgovarajuće elektrostatičko odbijanje katjonskih grupa postane dominantno u odnosu na privlačne sile niskoenergetskih interakcija, kao što su vodonične veze ili hidrofobne interakcije. Rastvorljivost je takođe favorizovana hidratacijom različitih, uglavnom naelektrisanih, aktivnih mesta. Kao posledica navedenog, odnos $-NH_3^+/-NH_2$ koji je direktno povezan sa gustinom naelektrisanja je veoma važan i zavisi (prema jednačini 1) od pH, α i pK_0 . Poslednji član je funkcija strukture i zavisi od dužine lanca, S_{AC} i dielektrične konstante rastvarača. Dužina lanca je posebno važna kod oligomera. Tako, za prve članove niza, pK varira od 7,7, vrednosti za monomer, do brzog postizanja vrednosti 6,5 koja odgovara potpuno deacetilovanom polimeru. Ova vrednost se ne menja kada je S_{AC} u oblasti 0–25%. Iako to do sada nije potvrđeno, ova vrednost teorijski treba da se poveća do vrednosti za monomer za slučaj kada S_{AC} iznosi 100%. Naime, za S_{AC} preko 50%, polimerni lanci gube svoj polielektrolitni karakter i moraju biti razmatrani kao kopolimeri sastavljeni od oligomera glukozoamina i acetilglukozoamina niskog stepena polimerizovanja (SP) [37].

Rastvorljivost hitozana se, prema tome, može objasniti na sledeći način. Oligomeri glukozoamina sa SP do 7 rastvorljivi su u vodi pri bilo kojoj vrednosti pH. U ovom slučaju važna su dva parametra: gustina naelektrisanja je, usled viših vrednosti pK_0 , veća u širem opsegu pH i parametar entropije je nizak u poređenju sa odgovarajućim kod polimera. U slučaju polimera dužina lanca ne igra glavnu ulogu. Ako se razmatra potpuno deacetilovani hitozan, nerastvorljivost je prisutna pri $pH > 6$, tj. kada katjonsko naelektrisanje postaje nedovoljno za neutralisanje interakcija privlačenja. Ovo se može objasniti ili vodoničnim vezama ili hidrofobnim interakcijama uključujući slobodne amino grupe. Kada S_{AC} raste, opseg rastvorljivosti se povećava zbog povećanja steričnih smetnji (povećan broj acetil–grupa) i povećanja pK vrednosti. Kao posledica toga, hitozan sa sadržajem acetil–grupa od blizu 50% je rastvoran u vodi za bilo koji pH. Kao što se vidi, uticaj S_{AC} i molekulske mase na rastvorljivost i agregaciju hitozana je vrlo veliki [38].

Pored pH, i drugi parametri mogu uticati na rastvorljivost menjajući pK_0 vrednost ili efektivnu gustinu naelektrisanja. Treba pomenuti i uticaj jonske jačine. Ovaj efekat je posebno dobro ilustrovan taloženjem hitozana u obliku soli, na primer hlorovodoničnom kiselinom pri $pH < 2$. U ovom slučaju, jonska jačina uzrokovana visokom koncentracijom protona ($> 10^{-2}$ M), ali takođe i samim polielektrolitom, dovodi do zaklanjanja naelektrisanja na polimernim lancima. Posledica smanjenja efektivne gustine naelektrisanja i favorizovanja interakcije između segmenata lanaca dovodi do taloženja. Ova vrsta taloženja se tradicionalno koristi kada je u vodi potrebno istaložiti polielektrolit u obliku soli. Ovim efektom se objašnjava nerastvorljivost hitozana u slobodnom amino obliku u jakim kiselinama kao što su hlorovodonična kiselina pri koncentraciji kiseline većoj od 0,1 M. S druge strane, sposobnost formiranja soli omogućava lako pripremu soli u čvrstom stanju sa minimalnim brojem faza, pa tako i nižu cenu krajnjeg proizvoda.

Druga mogućnost smanjenja rastvorljivosti hitozana u protonovanom obliku podrazumeva da se rastvoru hitozana dodaje rastvarač koji je inače rastvoran u vodi. Pri tome se za određene koncentracije rastvora primećuje formiranje gela ili značajno povećanje viskoziteta. Ovakvo ponašanje se objašnjava hidrofobnim interakcijama ili uspostavljanjem vodoničnih veza, koje dovode do umrežavanja lanaca hitozana. Ova situacija nastaje usled smanjenja dielektrične konstante rastvarača odgovornog za značajnu promenu pK_0 vrednosti hitozana, ali takođe i pK vrednosti kiseline korišćene za formiranje soli, u prilog povećanju udela slobodnih amino grupa. Ovakvo ponašanje je favorizovano primenom soli hitozana iz slabih kiselina kao što je sirćetna kiselina, i može biti korišćeno za hemijsko modifikovanje amino-grupa kao i reacetilovanje hitozana u jako rastvornom obliku.

Elektrostatičke interakcije

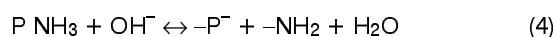
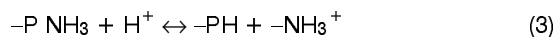
Ako se posmatra hemijska struktura hitozana (slika 2) i jednačina 1, vidi se da je polielektrolit izgrađen od lanaca hitozana očigledno slab elektrolit zbog pK_0 vrednosti amonijum-oblika, kao i relativno male gustine naelektrisanja. U stvari, ako se razmatra kristalografska dužina glukozidne jedinice, i potpuno deacetilovani hitozan, to znači da će za ovu graničnu situaciju biti maksimalno jedno katjonsko naelektrisanje na svakih 0,514 nm. Ova vrednost naglo raste sa povećanjem S_{AC} i stepena neutralizacije. Ovo je sigurno razlog zašto hitozan nije našao značajniju primenu kao jonoizmenjivač ili kao stacionarna faza za jonoizmenjivačku hromatografiju.

Specifično svojstvo hitozana kao polielektrolita je mnogo interesantnije kada se razmatra druga vrsta interakcija polielektrolita predstavljena kao polianjon/polikation kompleksi (PA/PK kompleksi). Polikationi su retki u prirodi i hitozan je jedini predstavnik iz grupe polisaharida. PA/PK interakcije zavise od gustine naelektrisanja polimera i pK_0 vrednosti naelektrisanih mesta koja učestvuju u interakciji. Ako se hitozan predstavi pomoću

$-NH_3^+$ grupa, optimalni uslovi za formiranje ovih kompleksa se mogu pojednostavljeno šematski predstaviti pomoću jednačine 2:



gde su K^+ i A^- suprotni joni polianjona odnosno polikationa. Takođe, i ostale dve reakcije (jednačine 3 i 4) se moraju uzeti u obzir:



Zato je formiranje kompleksa maksimalno kada je maksimalna gustina naelektrisanja. U ovom slučaju, prema jednačini 2, potpuno formiranje kompleksa će se postići kada je ukupna količina negativnog naelektrisanja potpuno neutralisana istom količinom amonijum grupa. Kao rezultat toga, medijum će sadržati samo kompleks koji je neutralan i nerastvoran u vodi, a odgovarajuća stehiometrijska količina KA soli će se osloboditi u toku reakcije. Prema jednačinama 3 i 4, stabilnost kompleksa zavisi od pK_0 vrednosti anjonskih i katjonskih mesta. Tako, kada anjonsko mesto odgovara slaboj karboksilnoj kiselini, kompleks se lako raspada sa sniženjem pH vrednosti. Nasuprot tome, kompleks se samo neznatno formira kada je hitozan u obliku soli dodat rastvoru koji sadrži kiseli oblik polianjonskog polimera. Ovo je, na primer, slučaj elektrostatičkih interakcija između hitozana i kolagena. S druge strane, kada anjonska mesta odgovaraju jakim kiselinama kao što su sulfati, nezavisno od pH vrednosti, ova mesta su uvek protonovana i kompleks je formiran i stabilan za sve vrednosti $pH < 6,5$.

Interesantan je slučaj srednje jakih karboksilnih kiselina kao što je hijaluronska kiselina za koju je pK_0 približno 2,9. U ovom slučaju se takođe formira kompleks stabilan u kiseljoj sredini, pa se zahvaljujući progresivnom deprotonovanju karboksilnih mesta kompleks može formirati i pri nižim vrednostima pH. Dodavanje rastvora hitozana u hlorovodoničnu kiselinu (čiji je pH približno 4,3) rastvoru hijaluronske kiseline u obliku slobodne kiseline već pri pH 3,85 uzrokuje konstantno snižavanje pH do 3,61, pri čemu se postiže potpuno stvaranje kompleksa. Ovo je moguće jer se pH održava stalno iznad pK_0 hijaluronske kiseline i preostala neizreagovala mesta se nalaze na pH dovoljno iznad pK_0 , tako da se ne mogu lako deprotonovati.

Niskoenergetske interakcije

Grupa interakcija koja obuhvata vodonične veze, van der Waals-ove i hidrofobne interakcije igra važnu ulogu u brojnim slučajevima kada su molekularni lanci hitozana u kontaktu sa hemijskim jedinjenjima koja omogućuju ovu vrstu interakcija. Naravno, usled njihove otežane identifikacije i kvantifikovanja ovoj problematici do sada nije bilo posvećeno mnogo istraživanja. Osim toga, u mnogim slučajevima, ove interakcije ne isključuju jedna drugu. Ovo se odnosi na pomenute mehanizme

agregacije hitozana u obliku soli, taloženje sa povećanjem pH vrednosti, ili interakcije sa nekim nejonskim bojama.

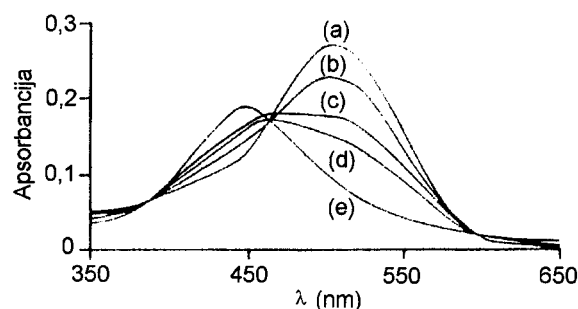
Kada je hitozan u kontaktu sa kolagenom, za male količine hitozana, interakcija je čisto elektrostatičke prirode. Kada se hitozan doda u znatnom višku, primetno je delimično deprotonovanje hitozana praćeno jakom interakcijom sa kolagenom najverovatnije pomoću vodoničnih i hidrofobnih interakcija. Interakcija je toliko jaka da se zapaža denaturisanje proteina u proste α -helikse. Ove niskoenergetske interakcije igraju važnu ulogu kada je hitozan reacetilovan u vodeno-alkoholnoj sredini.

Interakcija anjonskih boja i hitozana

Kao što je već rečeno, u kiselim rastvorima hitozan se ponaša kao katjonski polielektrolit zahvaljujući protonovanju amino grupa, pa je prema tome sposoban da stupi u interakciju sa odgovarajućim anjonskim bojama. Hitozan se smatra snažnim adsorbentom za anjonske boje. Interakcija hitozana i boja je od posebnog značaja za objašnjenje mehanizma bojenja tekstilnih vlakana obrađenih hitozanom. Takođe, nije beznačajan ni potencijal hitozana da se koristi kao podloga za aditive u proizvodnji hrane, tako da se njegova interakcija sa bojom može iskoristiti da hitozan bude podloga tj. nosilac boje u hrani [39].

Giles i sar. [40] su utvrdili da su acetamido i amino grupe hitina i hitozana jedine grupe koje mogu da stupe u interakciju sa karboksilnim grupama (npr. iz kiselina ili boja). To je zbog toga što su hidroksilne i etarske grupe iz glukozidnog prstena verovatno zaštićene solvativovanom vodom i na taj način inaktivirane za interakciju. Isti autori su takođe uradili kvalitativno upoređenje afiniteta više različitih boja prema hitinu. Zaključili su da afinitet raste sa povećanjem broja benzenovih jezgara u boji tj. sa povećanjem planarnog dela anjona boje, a opada sa povećanjem broja sulfonskih grupa u boji. Razlog za ovo su najverovatnije sterne smetnje, pošto je samo prva sulfonska grupa sposobna za interakciju sa katjonskim mestima na hitinu tj. hitozanu, dok svaka dodatna sulfonska grupa u anjonu boje ostaje orijentisana ka vodi. Na hitozanskom filmu je proučavan koeficijent difuzije četiri različite direktne boje [41]. Utvrđeno je da su vrednosti koeficijenta difuzije nešto niže (ali istog reda veličine) kao vrednosti koeficijenta difuzije istih boja za celulozni film. Takođe, potvrđeno je da je afinitet direktnih boja prema hitozanskom filmu jednak, ili čak i veći, od odgovarajućeg za celulozni film. Proučavana je i kinetika reakcije reaktivne boje Procion Yellow RS sa amino grupama hitozana [42]. Zaključeno je da dihlortriazinske boje reaguju sa amino grupama hitina i hitozana u alkalnoj i kiseljoj sredini, pri čemu se u alkalnoj sredini reakcija odigrava samo sa hidroksilnim grupama.

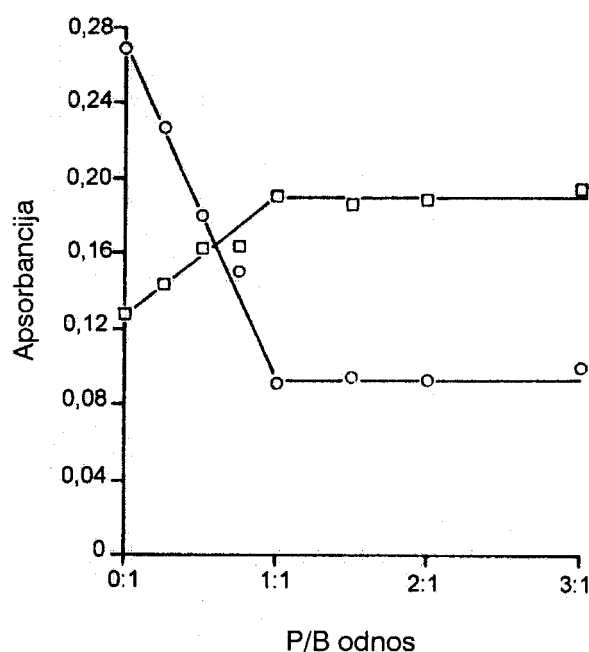
Gummow i Roberts [43] su, prilikom proučavanja uticaja pH vrednosti na adsorpciju anjonske boje C.I.



Slika 3. Metahromatičnost indukovana hitozanom u UV/vidljivom spektru C.I. acid red 88 kao funkcija molarnog odnosa amino grupa iz hitozana/anjon boje (P/B odnos). P/B odnos: (a) 0:1; (b) 0,25:1; (c) 0,5:1; (d) 0,75:1; (e) 1:1 [42]

Figure 3. Chitosan induced metachromacity in UV/vis spectra of C.I. acid red 88 as a function of the molar ratio of the amino groups of chitosan vs. dye anions (P/D ratio). P/D ratio: (a) 0:1; (b) 0.25:1; (c) 0.5:1; (d) 0.75:1; (e) 1:1 [42]

acid red 88 (Na-2'-hidroksi-1,1'-azonaftalen-4-sulfonat) na hitozanski film, uvideli da na samom početku dolazi do rastvaranja filma. Ovo je praćeno promenom boje rastvora od crvene ka narandžastoj, a spektroskopska merenja su pokazala da je rastvaranje hitozana uzrokovano pomeranjem maksimuma apsorpcije λ_{max} od 505 do 450 nm (slika 3). Ovo pomeranje λ_{max} se takođe dobija i prilikom mešanja rastvora hitozana i rastvora boje. Na slici 4 predstavljene su vrednosti apsorbcije u zavisnosti od molarnog odnosa amino grupa iz hitozana i boje (P/B). Vrednosti apsorbcije na 505 nm, kao i na 450 nm, postiču konstantnu vrednost za odnos P/B=1:1.



Slika 4. Promena apsorbcije C.I. acid red 88 kao funkcija P/B odnosa; (o) apsorbcija na 505 nm, (□) apsorbcija na 450 nm [43].

Figure 4. The change of absorbance of C.I. acid red 88 as a function of the P/D ratio; (o) absorbance at 505 nm, (□) absorbance at 450 nm [43]

Činjenica da metahromatska interakcija između hitozana i C.I. acid red 88 ima ovu stehiometriju sugerira da se ona može iskoristiti bilo za određivanje koncentracije hitozana u rastvoru kada je poznat S_{AC} hitozana, ili za određivanje stepena N-acetilovanja hitozana u rastvoru poznate koncentracije. Gummow i Roberts su takođe proučavali uticaj dodatka neutralnih elektrolita, uree, alkohola, viška hitozana i povišenja temperature na povratnu metahromatičnost indukovanu hitozanom [44].

U potrazi za jednostavnim analitičkim tehnikama koje se mogu primeniti za karakterizaciju hitina i hitozana, Maghami i Roberts [45] su ispitivali mogućnost primene heterogene adsorpcije anjonskih boja na hitozanu pri kiselim pH kao tehnike kvantitativne analize za ovaj polimer. Kao što je poznato, merenje adsorpcije boja se koristi za određivanje koncentracije jonskih grupa, ili aktivnih mesta za boju na poliamidnim, poliakrilonitrilnim i proteinskim vlaknima. Obrada hitina ili hitozana kiselinama ima za posledicu protonovanje amino grupa duž makromolekuskog lanca, tako da one mogu imati funkciju aktivnih mesta za anjonske boje. Takođe, hitozan se, iako rastvoran u razblaženoj sirćetnoj kiselini, ne može rastvoriti u rastvorima sirćetne kiseline u kojima je anjonska boja prisutna u višku. Metoda se može koristiti za određivanje koncentracije aktivnih mesta reda 0,035 eq./kg.

Merena je ravnotežna adsorpcija tri anjonske boje (C.I. acid orange 7 – Na-4-(2-hidroksi-1-naftilazo)benzensulfonat, C.I. acid red 13 – di-Na-2-hidroksi-1,1'-azonaftalen-4,6'-disulfonat i C.I. acid red 27 – tri-Na-2-hidroksi-1,1'-azonaftalen-3,4',6'-trisulfonat) na hitozanu. Prvo je bilo određeno vreme potrebno za uspostavljanje ravnotežnog stanja za svaku boju. Rezultati su pokazali (tabela 5), kao što je bilo očekivano, da se ravnotežno stanje uspostavlja brže za boje koje imaju manje molekule. Na ovaj način, ravnotežno stanje se uspostavlja za manje od 2 h za boju C.I. acid orange 7, dok je za boje C.I. acid red 13 i C.I. acid red 27 potrebno oko 9 h. Međutim, pokazalo se da naelektrisanje jona boje ima zanemarljiv uticaj na uspostavljanje ravnotežnog stanja. Iz tabele 5 se takođe vidi da produžetak vremena preko vremena potrebnog za uspostavljanje ravnotežnog stanja nema uticaja na iscrpljenje boje, pokazujući da pod ovim uslovima ne dolazi do promene u strukturi hitozana. Ovim rezultatima je potvrđena 1:1 stehiometrija između protonovanih amino-grupa hitozana i sulfonskih kiselih grupa jona boje. Vrednosti S_{AC} proračunate na osnovu merenja ravnotežne adsorpcije boje

su u saglasnosti sa vrednostima S_{AC} koji je određen primenom IR-spektroskopije, što je potvrda da se metoda adsorpcije anjonskih boja na hitinu ili hitozanu može koristiti za karakterizaciju ovih polimera. Pri tome, autori ovog rada za rutinsku primenu preporučuju boju C.I. acid orange 7 zbog brzog postizanja ravnotežnog stanja.

Sličnu kolorimetrijsku metodu za brzo određivanje hitozana u vodenom rastvoru je predložio i Muzzarelli [46]. On je koristio monohlortriazinsku boju Cibacron brilliant red 3B-A (C.I. reactive red 4) koja ima svojstvo da razvija oštar pik na $\lambda = 572$ nm posle reakcije sa hitozanom na 20°C.

Interakcija hitozana i boje je interesantna i sa aspekta primene hitozana za prečišćavanje otpadnih voda iz tekstilne industrije. Urađena je studija u kojoj su detaljno obrađene sorpcione karakteristike za više različitih boja (kiselih, direktnih, reaktivnih i hromnih) na hitozanu [47]. Utvrđeno je da je najvažniji faktor koji utiče na sorpciju relativna molekulska masa boje. Naime, boje male molekulske mase se najbolje adsorbuju na hitozanu, a boje koje sadrže metal u svojoj strukturi, suprotno očekivanju, se ne adsorbuju ništa bolje od svojih homologa koji ne sadrže metal.

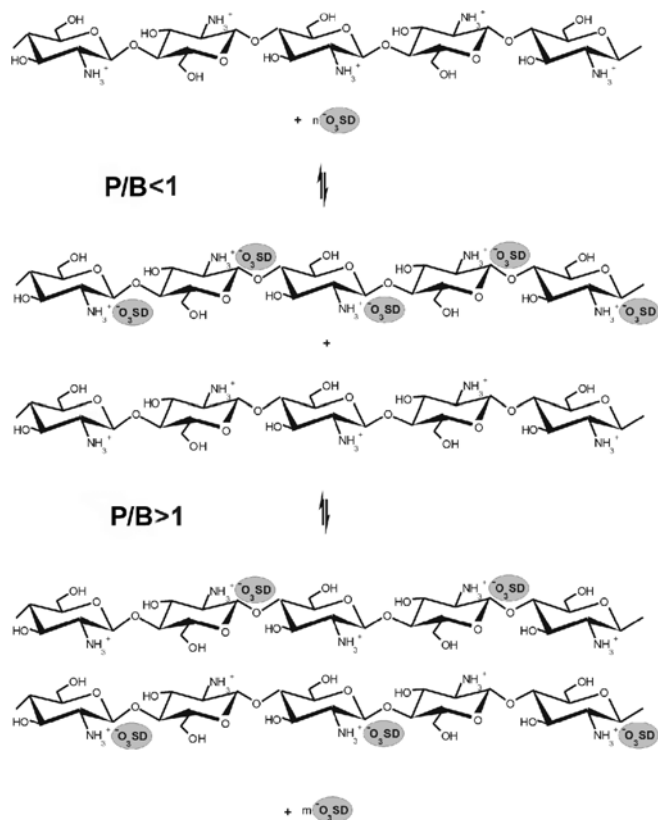
Za proučavanje interakcije hitozana i anjonskih boja, Jocić i sar. [48–49], Topalović [50–51] i Topalović, Jocić i Jovančić [52] su koristili takođe spektrofotometrijsku metodu. Kao model boje su korišćene: C.I. acid red 88 (relativno hidrofobna tipična ekvalizing monosulfonska kiselina boja male molekulske mase); C.I. acid blue 113 (disulfonska miling kiselina boja relativno velike molekulske mase, odlikuje se malom brzinom bojenja vune i slabom sposobnošću migriranja) i C.I. acid red 27 (trisulfonska monoazo ekvalizing boja, koja nosi jako negativno naelektrisanje u svom molekulu, tako da podleže vrlo slaboj agregaciji i ima mali afinitet prema vuni zbog svoje velike hidrofilitnosti).

Praćen je uticaj pH, temperature i prisustva elektrolita na stehiometriju interakcije hitozana i boje. Zaključeno je da je adsorpcija kiselih anjonskih boja na hitozanu pretežno jonoizmenjivački proces potpomognut van der Waals-ovim silama između aromatičnih jezgara i glukozidnih ostataka molekulskih lanaca hitozana i zavisi od molarnog odnosa amino grupa iz hitozana i sulfonskih grupa iz boje (P/B odnos). Sa povećanjem koncentracije hitozana dolazi do konstantnog smanjenja vrednosti apsorbancije (tj. povećane interak-

Tabela 5. Brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja pri merenjima adsorpcije boje [45]

Table 5. Rate of equilibrium establishment during dye adsorption measurements [45]

	Boja	Vreme obrade, h						
		2	3	6	9	12	16	19
Količina adsorbovane boje, mol/kg	C.I. acid orange 7	5,173	5,183	5,175				5,180
	C.I. acid red 13		1,343	1,700	2,584	2,559	2,584	2,577
	C.I. acid red 27		0,728	1,506	1,718	1,742		1,747



Slika 5. Šematski prikaz predloženog modela interakcije hitozana i boje (O_3SD)

Figure 5. Schematic presentation of the model proposed for the interaction between chitosan and the dye (O_3SD)

cije hitozan/boja) sve do postizanja odnosa P/B od približno 1:1, što predstavlja nastajanje nerastvornog proizvoda. Iako je očekivano da iznad ove vrednosti apsorpcija zadržava konstantnu vrednost, dodatkom viška hitozana u odnosu na količinu potrebnu za stehiometrijsku ravnotežu između protonovanih amino grupa hitozana i jona boje, uočena su dva fenomena: niske vrednosti apsorpcije se ne menjaju značajnije; i vrednosti apsorpcije počinju da rastu. Neočekivani porast vrednosti apsorpcije je protumačen kao nastajanje novog rastvornog proizvoda hitozan/boja što može biti posledica preraspodele boje (O_3SD) na molekulima hitozana koji sa povećanjem koncentracije menjaju konformaciju (slika 5).

Hitozan u oplemenjivanju tekstilnog materijala

Kao što je već pomenuto, zahvaljujući prisustvu primarne amino grupe, hitozan poseduje interesantna svojstva bioaktivnosti, biokompatibilnosti, biorazgradivosti, vezivanja vode, helatna svojstva itd., što ga zajedno sa relativno povoljnom cenom čini vrlo atraktivnim za upotrebu u tekstilnoj industriji. Kako je u poslednjih dvadesetak godina pokret zaštite životne sredine izvršio uticaj na sve industrijske grane da preispitaju procese i

materijale koje koriste u proizvodnji, tako se i tekstilna industrija danas nalazi pred pooštrenim zahtevima kako u smislu zakonskih odredbi, tako i u smislu tržišne prihvatljivosti "neekoloških" materijala. U tom smislu svojstva biorazgradivosti i biokompatibilnosti hitozana se mogu iskoristiti kao dovoljan razlog za pokušaj zamene komercijalnih sintetskih polimera [53].

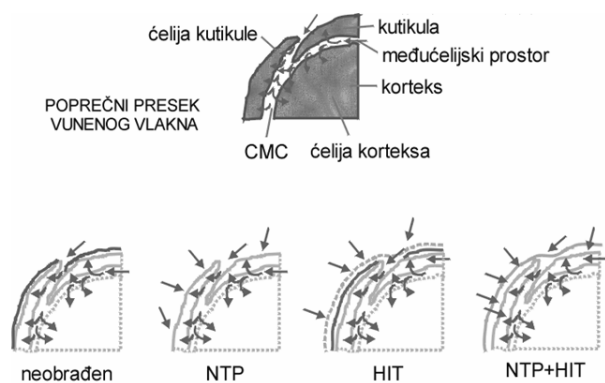
Danas je poznato da hitozan u tekstilnoj industriji može naći različitu primenu i pretpostavlja se da će u budućnosti sve više ulaziti u industrijsku praksu [54]. Najveći broj karakteristika koje hitozan čine atraktivnim za primenu u tekstilnoj industriji je identičan sa svojstvima koja ga čine interesantnim za upotrebu u poljoprivredi, biomedicini, proizvodnji papira i prehrambenoj industriji. Uopšteno posmatrano, u tekstu se hitozan može koristiti u tri različite svrhe [55]:

- kao sirovina za proizvodnju vlakana;
- kao sredstvo za oplemenjivanje tj. doradu vlakana i tekstila;
- kao tekstilno pomoćno sredstvo u pojedinim fazama prerade tekstilnog materijala.

Odavno je poznat pokušaj da se hitozan upotrebi kao zgušnjivač kod paste za štampanje [56], a istraživanja u tom smislu su nedavno nastavljena [57]. U oblasti oplemenjivanja tekstila hitozan je najčešće proučavan kao sredstvo za povećanje otpornosti vune na skupljanje usled filcanja, za omekšavanje, za poboljšanje sposobnosti bojenja pamuka i vune, a takođe se istražuje mogućnost primene za povećanje jačine vlakana i poboljšanje antistatičkih svojstava. Međutim, i pored očiglednih prednosti, hitozan prilikom primene u oplemenjivanju tekstilnog materijala pokazuje nedostatke u smislu slabe supstantivnosti, ograničene postojanosti i neravnomernosti obrade. Pojedini autori su pokušali da ove nedostatke reše putem naknadnog umrežavanja hitozana i vune sa glioksal- ili glutaraldehydom [58], tj. dikarboksilnim kiselinama [59]. Međutim, pošto se ovom metodom uvode sintetske smole u sistem za obradu, to negativno utiče na glavne prednosti hitozana – njegovu biokompatibilnost i ekološku prihvatljivost.

Nedavno je pokazano da se hitozan može uspešno koristiti za poboljšanje iscrpljenja boje kod pamuka [60] i kod vune [61–63]. Kod pamuka se može koristiti kao sredstvo za naknadnu obradu bojenih pamučnih materijala radi pokrivanja neobojenih mesta koja su posledica prisustva nezrelih pamučnih vlakana [64].

Pokazano je da obrada vune hitozanom pozitivno utiče na bojenje reaktivnom bojom [62], kao i na bojenje anjonskim bojama [65–66]. Jocić i sar. [67–68] i Vilchez i sar. [69–70] su pokazali da je poboljšanje bojenja anjonskim bojama, kako sa aspekta kinetike bojenja tako i sa aspekta povećanog iscrpljenja, uočeno kod vune koja je prethodno obrađena niskotemperaturnom plazmom (NTP), a zatim hitozanom (HIT). Topalović [50–51] je pokazala da se efekat površinske barijere pri bojenju smanjuje, čime se povećava brzina difuzije boje nezavisno



Slika 6. Putevi difuzije u NTP-, HIT- i NTP+HIT-obrađeno vuneno vlakno u poređenju sa neobrađenom vunom

Figure 6. Diffusion pathways in low-temperature plasma (NTP), chitosan (HIT) and plasma+chitosan (NTP+HIT) treated wool when compared to untreated wool

od temperature bojenja. Uzimajući u obzir činjenicu da hitozanski sloj koji je deponovan na površini vlakna može stupati u interakciju sa bojom na različite načine, u zavisnosti od uslova bojenja (pH i temperatura), kao i sastava kupatila za bojenje, hitozanski sloj na površini vlakna deluje kao dominantno mesto za vezivanje boje na početku bojenja, što doprinosi akumuliranju boje (slika 6). U kasnijim stadijumima bojenja dolazi do difuzije boje u unutrašnjost vunenog vlakna. Ovaj efekat je prisutan nezavisno od temperature bojenja, s tim što se difuzija boje u vlakno odvija brže sa povećanjem temperature.

Iako znatno poboljšava svojstva bojenja kod vune, hitozan se još uvek u praksi ne koristi kao tekstilno pomoćno sredstvo u tom smislu jer, zbog svog prirodnog porekla, nema jednoznačno definisana svojstva. Naime, svojstva hitozana variraju u zavisnosti od porekla, od postupka deacetilovanja itd. U tom smislu je urađena studija [71] sa ciljem da se utvrdi uticaj različitih vrsta hitozana na svojstva bojenja vune i pokazano je da se ona neznatno menjaju kada se koriste različite vrste hitozana.

Obrada vune hitozanom se najčešće izvodi u cilju smanjenja skupljanja usled filcanja. Ovaj efekat je poznat još od davne 1936. godine, kada se pojavio prvi patent na tu temu [72], a ova ideja i danas privlači veliku pažnju u oblasti obrade protiv skupljanja [73-74]. Kao najveći problem ovakve primene hitozana na vuni, pokazala se nepostojanost obrade i neravnomernost nanosa hitozana na površini vlakna. Kao jedna od mogućnosti za poboljšanje primene hitozana razmatrana je prethodna obrada vune, koja je vršena na različite načine. Julia i sar. [75] su pokazali da prethodna obrada vune anjonskom površinski aktivnom materijom (Na-lauril sulfat) u maloj meri poboljšava adsorpciju hitozana na vuni. Efikasnost ove prethodne obrade znatno zavisi od pH rastvora za obradu i za postizanje zadovoljavajućih rezultata je potrebno značajno produžiti vreme obrade

površinski aktivnom materijom. Kao vrlo efikasna prethodna obrada pokazala se obrada vodonik-peroksidom u alkalnoj sredini, kojom se delimično uklanja površinski sloj masnih kiselina sa epikutikule i povećava difuzija hitozana u vunu [76].

Rezultati ukazuju da alkalna obrada vodonik-peroksidom koja je praćena obradom vune sa 1%-tnim rastvorom hitozana može da da vuni svojstva smanjenog skupljanja (IWS TM 31). Takođe, iscrpljenje reaktivne boje je znatno poboljšano na vuni obrađenoj hitozanom. Osnovni nedostatak ove obrade je grub opip obrađene vune, tako da su istraživanja nastavljena u pravcu traženja rešenja za smanjenje koncentracije hitozana u rastvoru za obradu uz zadržavanje postignutih svojstava.

Pošto je za uspostavljanje veze između hitozana i vune potrebno na površini vunenog vlakna obezbediti određen broj anjonskih grupa sposobnih za reakciju sa hitozanom, Erra i sar. [77-78] kao efikasnu metodu za ovu svrhu preporučuju obradu niskotemperaturnom plazmom. Kao vrlo interesantnu prethodnu obradu vune, Jovančić i sar. [79] koriste obradu enzimima tipa proteaza u prisustvu vodonik-peroksida, koja je zatim praćena obradom hitozanom. Ova prethodna obrada omogućuje da se efikasno iskoristi delovanje enzima i to samo na površini vlakna, kako bi se obezbedile anjonske grupe sposobne za reakciju sa hitozanom.

Pošto se polimeri u opštem slučaju na tekstilnom materijalu primenjuju iz formulacija koje sadrže površinski aktivne materije, jedna od ideja za poboljšanje svojstava primene hitozana je zasnovana na mogućoj interakciji hitozana i površinski aktivnih materija. Interakcija može dovesti do željenih svojstava sistema. Zahvaljujući svojoj katjonskoj prirodi, u vodenom medijumu hitozan lako reaguje sa površinski aktivnim materijama suprotnog naelektrisanja. Interakcija hitozana sa nejonskim površinski aktivnim materijama je slaba i uglavnom se svodi na promene konformacije polimera u rastvoru. Pri nižim koncentracijama (do 0,2%) oktaetilenglikol mono-n-dodecil etra ($C_{12}E_8$), metodom merenja viskozitetu rastvora hitozana i $C_{12}E_8$, Jocić, Julia i Erra [80] su utvrdili vremensku zavisnost viskozitetu, potvrđeno je postojanje kritičnih koncentracija sistema, utvrđena kinetika interakcije i postavljen model interakcije koji se zasniva na promeni konformacije hitozana u prisutvu nejonske površinski aktivne materije. Zatim je vuna obrađena karakterističnim rastvorima i utvrđeno je znatno poboljšanje svojstava bojenja reaktivnom bojom posle obrade rastvorima hitozana u kojima je došlo do stvaranja kompleksa hitozan/nejonska površinski aktivna materija [62]. Svi dobijeni rezultati ukazuju na perspektivnu primenu hitozana u obradi vune i da primena iz kontrolisanog sistema sa površinski aktivnom materijom daje poboljšane rezultate u odnosu na primenu čistog hitozana. Sličan sistem, hitozan/nejonska površinski aktivna materija, je koristio i Yen [81] za obradu vune koju je po-

tom bojio reaktivnom bojom. Potvrđeno je da se dobija bolji intenzitet obojenja ako je vuna prethodno obrađena pri većim koncentracijama površinski aktivne materije.

Pored ovih, tzv. klasičnih primena u obradi tekstilnog materijala, učinjen je pokušaj oplemenjivanja netkanog tekstilnog materijala na bazi vune kao sekundarne sirovine korišćenjem hitozana, a radi eventualnog poboljšanja sorpcionih svojstava materijala. Radetić i sar. [82–84] su pokazali da se hitozan sa zadovoljavajućim uspehom može koristiti u cilju poboljšanja: sorpcije ulja, nafte i naftnih derivata iz vodotokova (posebno za naftne mrilje) [82]; sorpcije jona metala, posebno olova iz otpadnih voda [83]; i kiselih boja iz otpadnih voda bojačnica tekstila [84].

Kao najnoviji pokušaj primene hitozana u oplemenjivanju tekstila, Jocić, Navarro i Erra [85–86] istražuju mogućnost dobijanja tzv. inteligentnog tekstilnog materijala koji će imati sposobnost reakcije na tačno definisan spoljašnji uticaj. Hitozan je posebno pogodan za ovu vrstu modifikovanja tekstilnog materijala jer se, zbog svojih atraktivnih svojstava, može primeniti iz različitih sistema na površinu tekstilnih vlakana u obliku nanočestica. Ova ispitivanja su danas u početnoj fazi, ali su prvi rezultati ohrabrujući i ukazuju da je hitozan pravi izbor za ovu svrhu.

ZAKLJUČAK

Ovaj pregled je pokazao da je realno moguća primena hitozana u obradi tekstilnog materijala radi postizanja multifunkcionalnih svojstava, prvenstveno poboljšanog bojenja. Na osnovu citiranih radova je pokazano da hitozan sa svojim izuzetnim fizičko-hemijskim i biološkim svojstvima, kao i sa velikim brojem interakcija koje se javljaju kada se hitozan nađe u sistemu sa različitim komponentama, predstavlja pravu alternativu za zamenu sintetskih polimera u obradi tekstilnog materijala. Dalji napredak u upotrebi hitozana u industrijskim uslovima prvenstveno zavisi od razvoja novih tehnologija za primenu hitozana iz specifičnih sistema, uključujući i nanočestice, pa se očekuje da hitozan u bliskoj budućnosti bude okosnica razvoja posebne oblasti industrije koja ima za cilj modifikovanje svojstava tekstilnog materijala sa ciljem dobijanja tzv. inteligentnog tekstila.

LITERATURA

- [1] D. Jocić, Sekcijsko predavanje na XXXVIII Savetovanju Srpskog hemijskog društva, 3–5. juni 1996, Beograd, Knjižica sinopsisa, SHD, Beograd (1996) 199–200.
- [2] T. Topalović, P. Jovančić, D. Jocić, *Tekstilna industrija*, No. 11–12, **49** (2001) 7–18.
- [3] D. Jocić, P. Jovančić, Z.Lj. Petrović, E. Bertran, A. Navarro, M.R. Julia, P. Erra, World Textile Conference, 2nd AUTEX Conference, "Textile Engineering at the dawn of a new millennium: an exciting challenge", Bruges, Belgium, 1–3 July 2002, Proceedings (2002) 297–312.
- [4] D. Jocić, P. Jovančić, M. Radetić, T. Topalović, Z.Lj. Petrović, *Hemijska industrija*, 57, Br. **10** (2003) 491–499.
- [5] H. Braconnot, *Ann. Ch. Phys.* **79** (1811) 265.
- [6] C. Rouget, *Cop. Rend.* **48** (1859) 792.
- [7] F.Hoppe-Seiler, *Ber. Deut. Chem. Gesell.* **27** (1894) 3329.
- [8] R.A.A. Muzzarelli, in "Chitin", Pergamon Press, Oxford (1977) 184.
- [9] H.M. Cauchie, 7th Int. Conf. Chitin Chitosan, Lyon, France, September 3–5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. I), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon, (1997) 32–38.
- [10] J. Synowiecki, N.Al-Khateeb, *Food Chem.* **68** (2000) 147–152.
- [11] E. Kollodziejska, Z.E. Sykowski, in "Seafood Enzymes", Z.E. Sykowski Ed., Marcel Dekker Inc., New York (1999) 505–524.
- [12] R.A.A. Muzzarelli, P. Ilari, R. Tarsi, B. Dubini, W. Xia, *Carbohydrate Polym.* **25** (1994) 45–50.
- [13] J. Synowiecki, N.Al-Khateeb, *Food Chem.* **60** (1997) 605–610.
- [14] N.K. Mathur, C.K. Narang, *J. Chem. Education* **67** (1990) 938–942.
- [15] D.van Luyen, *Technische Textilien/Technical Textiles* 35, March (1992) T12–T15+E19–E20.
- [16] G.G. Allan, J.P. Carroll, E. Delgado, J. Dutkiewicz, F.Lopez-Dellamary, Y. Hirabayashi, M. Muvundamina, H. Struszczyk, J.G. Winterwood, *Nonwovens Research* 5, No. **1**, (1993) 33–37.
- [17] R.A.A. Muzzarelli, in "Natural chelating polymers", Pergamon Press, Oxford (1973) 83–143.
- [18] K.M. Rudall, *J. Polym. Sci., Part C*, **28** (1969) 83–102.
- [19] D.A. Rees, "Polysaccharide shapes", Chapman and Hall, London (1977) 52–55.
- [20] M.Bihari-Varga, C. Sepulchre, E. Moczar, *J. Thermal. Anal.* **7** (1975) 675–683.
- [21] M.S. Masri, F.W. Reuter, M. Friedman, *J. Appl. Polym. Sci.* **18** (1974) 675–681.
- [22] W.A. Bough, *Process. Bioch.* **11** (1976) 13–16.
- [23] R.A.A. Muzzarelli, L. Sipos, *Talanta* **18** (1971) 853–858.
- [24] S. Hirano, H. Seino, Y. Akiyama, I. Nonaka, *Polym. Eng. Sci.* **59** (1988) 897.
- [25] Y. Qin, *Textile Horizons*, December, (1994) 19–21.
- [26] C.D. Jennings, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **89** (1988) **13** (Chemical Abstract 110, No. **6832** (1989)).
- [27] M. Sugano, S. Watanabe, A. Kishi, M. Izume, A. Ohtakara, *Lipids* **23** (1988) 187–191.
- [28] Y. Shin, K. Min, H.K. Kim, *Proc. 7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3–5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Ed. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon (1997) 771–778.
- [29] D.I. Yoo, Y. Shin, K. Min, J.I. Jang, *Proc. 7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3–5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon (1997) 763–770.
- [30] Y. Shin, D.I. Yoo, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 2495–2501.
- [31] P.C. Schulz, M.S. Rodriguez, L.F. Del Blanco, M. Pistonesi, E. Agullo, *Colloid Polym. Sci.* **276** (1988) 1159–1165.
- [32] Japanski patent, *Jap.* 60 59,123 (1985). (Chemical Abstract 103, No. 76285 (1985)).
- [33] S.M. Burkinshaw, M.F. Karim, *J. Soc. Leath. Technol. Chem.* **75** (1991) 203–209.

- [34] C.Kienzle-Sterzer, D. Rodriguez-Sanchez, C. Rha, *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 4467-4470.
- [35] C.Kienzle-Sterzer, D. Rodriguez-Sanchez, D. Karalekas, C. Rha, *Macromolecules* **15** (1982) 631-634.
- [36] L.A. Nudyaga, A.M. Bochek, O.V. Kallistov, S.A. Kuchinskii, G.A. Petropavlovskii, *Zh. Prikladnoi Khim.* **66**, No. **1** (1993) 198-202.
- [37] A. Domard, *Proc. 7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3-5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon (1997) 410-420.
- [38] O. Smidsrod, M.H. Ottoy, M.W. Anthonsen, K.M. Varum, *Proc. 7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3-5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon (1997) 402-409.
- [39] D. Knorr, *J. Food Sci.* **48** (1983) 36-41.
- [40] C.H. Giles, A.S.A. Hassan, R.V.R. Subramanian, *J. Soc. Dyers Colour.* **74** (1958) 682-688.
- [41] M. Carlough, S. Hudson, B. Smith, D. Spadgenske, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 3035-3038.
- [42] G.E. Krichevskii, *F.I. Sadov, Tekhn. Tekst. Prom.* **3** (1961) 102-109.
- [43] B.D. Gummow, G.A.F. Roberts, *Makromol. Chem.* **186** (1985) 1239-1244.
- [44] B.D. Gummow, G.A.F. Roberts, *Makromol. Chem.* **186** (1985) 1245-1253.
- [45] G.G. Maghami, G.A.F. Roberts, *Makromol. Chem.* **189** (1988) 2239-2243.
- [46] R.A.A. Muzzarelli, *Analytical Biochemistry* **260** (1998) 255-257.
- [47] B. Smith, T. Koonce, S. Hudson, *Am. Dyestuff Rep.* **82**, (1993) 18, 21-22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 66.
- [48] D. Jocić, S. Vilchez, P. Jovančić, A. Navarro, M.R. Julià, P. Erra, *Proc. 1st Autex Conference*, 26th to 29th June 2001, Vol. II, TEXTILE EDUCATION AND RESEARCH: STRATEGIES FOR THE NEW MILLENNIUM, Povoja de Varzim, Portugal, (2001) 268-270.
- [49] D. Jocić, S. Vilchez, T. Topalović, A. Navarro, M.R. Julia, P. Erra, *I.F.A.T.C.C. 19th Congress*, October 16th-18th, 2002, Paris, CD-ROM, Conference C-20, (2002) 1-6.
- [50] T. Topalović, *Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet*, Beograd (2002).
- [51] T. Topalović, "Bojenje modifikovane vune", Zadužbina Andrejević, Beograd (2004). (ISBN 86-7244-376-4).
- [52] T. Topalović, D. Jocić, P. Jovančić, *XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 23-24. januar 2003, Knjiga izvoda radova, SHD (2003) 239.
- [53] M.R. Julià, J.M. Canal, D. Jocić, *Revista de Quimica Textil*, N 140, Octubre-Diciembre, (1998) 58-64.
- [54] D. Knittel, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **23** (1988) 67-71.
- [55] S.M. Hudson, *Proc. 7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3-5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon (1997) 590-599.
- [56] F.I. Sadov, E.O. Vildt, *Tekst. Prom.* **18** (1958) 38-40.
- [57] S.A. Bahmani, G.C. East, I. Holme, *J. Soc. Dyers Colour.* **116** (2000) 94-99.
- [58] Y. Koyama, A. Taniguchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **31** (1986) 1951-1954.
- [59] S. Matsukawa, M. Kasai, Y. Mizuta, *Sen-I-Gakkaishi* **51**, No. **1** (1995) 17-22.
- [60] J.A. Rippon, *J. Soc. Dyers Colour.* **100** (1984) 298.
- [61] R.S. Davidson, Y. Xue, *J. Soc. Dyers Colour.* **110** (1994) 24-29.
- [62] D. Jocić, M.R. Julia, P. Erra, *J. Soc. Dyers Colour.* **113** (1997) 25-31.
- [63] B. Filipowska, A. Walawska, E. Rybicki, *L'Industrie Textile*, No. **1317** (2000) 79-81.
- [64] R.D. Mehta, R. Combs, *Am. Dyestuff Rep.* **86** (1997) 43-45.
- [65] M.R. Julià, M. Cot, D. Jocić, P. Erra, *9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, 28th June-5th July 1995, Biella-Italy, Proceedings, Vol. III, (1995) 355-362.
- [66] D. Jocić, T. Topalović, P. Jovančić, M. Radetić, P. Erra, M.R. Julià, *2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Chemical Sciences for Sustainable Development*, June 6-9, 2000, Halkidiki, Greece, June 6-9, 2000, Halkidiki, Greece, Book of Abstracts, Vol. II, (2000) PO405, 40.
- [67] D. Jocić, T. Topalović, S. Vilchez, P. Jovančić, M. Radetić, Z.Lj. Petrović, A. Navarro, M.R. Julià, P. Erra, *10th Int. Wool Text. Res. Conf.*, November 26-December 1, 2000, Aachen, Germany, Eds. H. Hoecker, B. Kueppers, Proceedings CD-ROM (ISBN 3-00-007905-X), (2000) Lecture DY-7, 1-11.
- [68] D. Jocić, S. Vilchez, R. Molina, P. Jovančić, A. Navarro, M.R. Julia, P. Erra, in "Chitosan in Pharmacy and Chemistry" (Proc. 4th Conf. Eur. Chitin Soc. (Euchis 2001), 6-10 May 2001, Senigallia (Ancona), Italy), Eds. R.A.A. Muzzarelli and C. Muzzarelli, ATEC, Italy (2002) 317-325.
- [69] S. Vilchez, A. Navarro, D. Jocić, P. Erra, *2001 Int. Text.-Congr.*, Terrassa, 18-19-20 June 2001, Proceedings, Vol. 2, (2001) 522-530.
- [70] S. Vilchez, A. Navarro, D. Jocić, P. Erra, *Revista de Quimica Textil*, N 155, Octubre-Diciembre, (2001) 58-62.
- [71] E. Pascual, I. Munoz, D. Jocić, M.R. Julia, *10th Int. Wool Text. Res. Conf.*, November 26-December 1, 2000, Aachen, Germany, Eds. H. Hoecker, B. Kueppers, Proceedings CD-ROM (ISBN 3-00-007905-X), Poster FI-P10, (2000) 1-8.
- [72] W.J. Merrill, *Compositions comprising deacetylated chitin*, U.S. Pat. 2,047,218 (1936).
- [73] M.S. Masri, V.G. Randall, A.G. Pittman, *Proc. 1st Int. Conf. Chitin Chitosan*, Boston, MIT, Cambridge (1977) 306-314.
- [74] M.R. Julià, I. Muñoz, D. Brunsó, M. Cot, D. Jocić, P. Erra, *XXVII Jorn. Com. Esp. Deterg.*, Barcelona, Spain, Proceedings (1997) 519-530.
- [75] M.R. Julia, D. Brunso, D. Jocić, P. Erra, *7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3-5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon (1997) 797-802.
- [76] M.R. Julia, M. Cot, P. Erra, D. Jocić, J.M. Canal, *Textile Chemist Colorist* **30**, No. **8** (1998) 78-83.
- [77] P. Erra, R. Molina, D. Jocić, M.R. Julia, A. Cuesta, J.M.D. Tascon, *Textile Res. J.* **69** (1999) 811-815.
- [78] P. Erra, R. Molina, A. Cuesta, J.M.D. Tascon, M.R. Julià, *7th Int. Conf. Chitin Chitosan*, Lyon, France, September 3-5, 1997 ("Advances in Chitin Science", Vol. II), Eds. A. Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon, (1997) 791-796.
- [79] P. Jovančić, D. Jocić, R. Molina, M.R. Julia, P. Erra, *Textile Res. J.* **71** (2001) 948-953.
- [80] D. Jocić, M.R. Julià, P. Erra, *Colloid Polym. Sci.* **275** (1996) 375-383.
- [81] M.S. Yen, *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 2859-2864.
- [82] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Z.Lj. Petrović, H. Thomas, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 1008-1012.
- [83] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Lj. Rajaković, H. Thomas, Z.Lj. Petrović, *J. Appl. Polym. Sci.* **90** (2003) 379-386.

- [84] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Z.Lj. Petrović, H. Thomas, *Ind. J. Fibre Text. Res.* **29** (in print) (2004).
- [85] D. Jocić, A. Navarro, P. Erra, *XXX Simposio de la AEQCT, La innovación en el Ennoblecimiento Textil, Barcelona, 24 y 25 de Marzo de 2004* (2004).
- [86] D. Jocić, P. Erra, A. Navarro, *4th Autex Conference, World Textile Conference, 22-24 June 2004, ENSAIT Roubaix, France, Proceedings CD-ROM (ISBN 2-9522440-0-6), Paper O-1W12* (2004) 1-6.

SUMMARY

BIOPOLYMER CHITOSAN: PROPERTIES, INTERACTIONS AND ITS USE IN THE TREATMENT OF TEXTILES

(Review paper)

Dragan Jocić¹, Tatjana Topalović²

¹Textile Engineering Department, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia and Montenegro

²Textile Technology Group, Faculty of Science and Technology, University of Twente, Enschede, The Netherlands

The biopolymer chitosan is obtained by the deacetylation of chitin, the second most abundant polysaccharide in nature, after cellulose. It is becoming an increasingly important biopolymer because it offers unique physico-chemical and biological properties. Due to its solubility, chitosan allows processing from aqueous solutions. This review provides information on important chitosan properties, as well as on some interactions that are of special interest for chitosan application. It summarizes some of the most important developments in the use of chitosan in the treatment of textile materials. Special emphasis is given to improved dyeing properties of the textile material treated with chitosan.

Key words: Chitosan • Biopolymer
• Interaction • Textile material •

Ključne reči: Hitozan • Biopolimer
• Interakcija • Tekstilni materijal •