

Kitozán korszerű alkalmazásai védőrétegekben és kompozitokban

Szöke Árpád Ferenc, Kerekes Eduárd, Timár Dóra-Katalin,
Turdean Graziella Liana, Mureşan Liana Maria,
Szabó Gabriella, Barabás Réka

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki kar, 400028 Kolozsvár,
Arany János utca 11. szám, *szokearpado302@gmail.com*

Kivonat

Dolgozatunk a kitozán biopolimer különböző alkalmazásait tárgyalja. A kitozán nagy mennyiségben és könnyen előállítható prekursorjából, a kitinből. Sokoldalú tulajdonságainak köszönhetően (biokompatibilitás, adhéziós tulajdonságok, oldhatóság, ár) számos módon felhasználható. A már ismert alkalmazások összefoglalása mellett tárgyaljuk a legújabb kutatási eredményeket. Vizsgáltuk elektrokémiai alkalmazásait. Felhasználtuk immobilizáló réteggént módosított elektródok esetében és egy- vagy többretegű korróziót gátló védőrétegekben. Nanotechnológiában adalékanyagként alkalmaztuk kompozitok esetében, javítva azok tulajdonságait.

Bemutatjuk az említett védőrétegek és kompozitok előállításának módját, illetve gyakorlati alkalmazhatóságát. A kitozán mindhárom említett esetben eleget tett az elvárásoknak. Ezekből kiindulva számos jövőbeni terv látott napvilágot, továbbra is folynak a kutatások a jelenlegi módszereink továbbfejlesztése és új módszerek kidolgozása érdekében.

Kulcsszavak: kitozán, korrózióvédelem, kompozitok, módosított elektródok.

Bevezető

A kitozán természetes polimer. Rákók és más páncélosok páncéljából állítják elő a kitin részleges deacetilezésével [1, 2]. A kitozán nem mérgező, biokompatibilis, biodegradális, antibakteriális tulajdonságú [3]. Fontos megkülönböztetni a lineáris és térhálós kitozánt, hiszen ezek alkalmazása

és fizikai tulajdonságai jelentősen különbözhetnek. A lineáris kitozán oldódik savas közegben amin-csoportjai protonálódása révén.

Sokoldalúsága miatt a kitozánnak számos alkalmazása ismert. Alkalmazzák orvostudományban nyújtott gyógyszer hatóanyag leadásra mikro-és nanorészecskék kitozánnal történő bevonásával [4], fogyókúra tabletták gyártására köszönhetően zsírmegkötő hatásának [5], illetve véralvadást serkentő sebtapaszkok képzésére [6]; mezőgazdaságban, mint növekedés-serkentő és mint antifungális anyagot [7]; öngyógyuló felületek képzésére [8]; továbbá víztisztításban flokkuláló anyagként [9].

Anyagok és módszerek

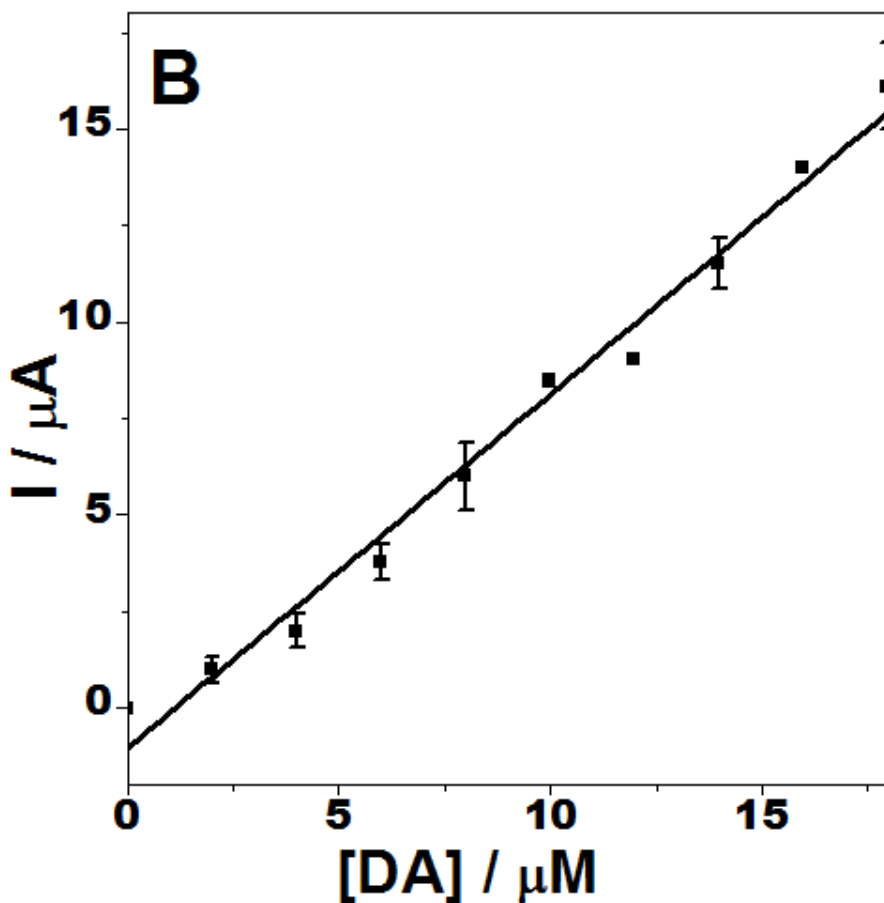
A kitozán korszerű alkalmazása

Adhéziós tulajdonságainak hála, többrétegű korróziót gátló rétegek esetében elláthatja a felülethez direkt módon kapcsolódó film szerepét [10, 11, 12]. Cink lapokat vontunk be kitozán rétegekkel korrózióvédelem céljából. Számos kutatás foglalkozott hidroxipatit-biopolimer kompozit létrehozásával. Ezeket már széles körben használják implantátumként. A hidroxipatit (HAp) és polimer mátrix kombinációja jobb mechanikai tulajdonságokhoz vezet, illetve az implantátum adszorpciós tulajdonságait is javítja. A ketoprofen a nem szteroid gyulladáscsökkentő (NSAID) gyógyszerek közé tartozó propionsavszármazék. Hatékonyan csökkenti a gyulladást, csillapítja a fájdalmat és a lázat [13]. Chit-CNT-HApSi kompozitokat készítettünk, melyekbe ketoprofent adszorbeáltunk.

A grafén és redukált grafén-oxid remek tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a jó hő- és elektromos vezetőképesség, illetve a nagy felület [14, 15]. Ennek köszönhetően a grafének alkalmazhatóak szelektív elektrokémiai szenzorokban. GCE/Chit/rGO-Chit elektródokat készítettünk dopamin (DA) szelektív meghatározására, ahol a kitozán az immobilizáló réteg szerepét látta el.

Kutatási módszerek

A GCE/Chit/rGO-Chit elektródokat drop-casting eljárással készítettük, majd ezeket egy PGStat 12 potenciosztással jellemeztük, illetve állítottunk fel kalibrációs görbéket. A bevonatos cinklapok korróziós tulajdonságait (OCP, R_p , korróziós áramsűrűség és potenciál, impedancia) egy PARSTAT 2273 potenciosztát segítségével vizsgáltuk. A CNT-HapSi-Chit kompozitok adszorpciós



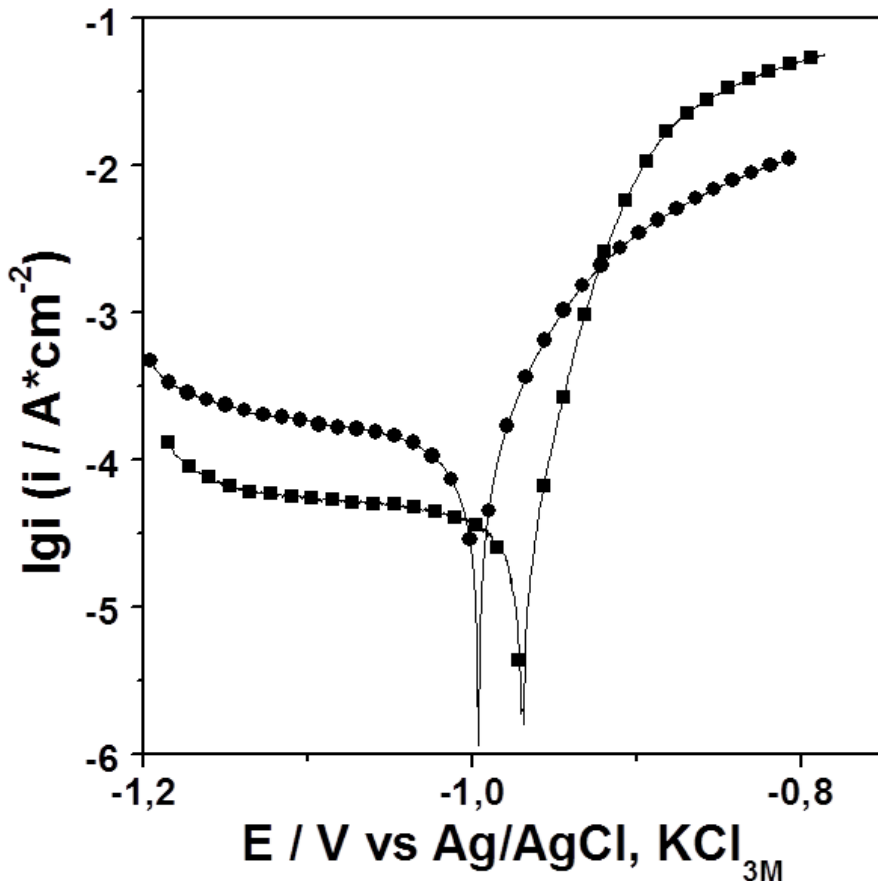
1. ábra: DA kalibrációs görbéje GCE/Chit/rGO-Chit módosított elektróddal (három elektród mérésátlaga).

Fig. 1. The DA calibration curve with the GCE/Chit/rGO-Chit modified electrode (three electrode measurement's mean).

Szöke Á. F., Kerekes E., Timár, D.-K., Turdean, G. L., Mureşan, L. M., Szabó G., Barabás R. tulajdonságait egy Jasco V-650 UV-Vis spektrofotométerrel vizsgáltuk, míg a részecskeméretet egy Shimadzu SALD-7101 részecske-analizátorral határoztuk meg.

Eredmények

A módosított GCE/Chit/rGO-Chit elektródot ciklikus-, míg az analitikai paramétereit négyszög hullámú voltammetriás eljárással vizsgáltuk, jellemeztük.

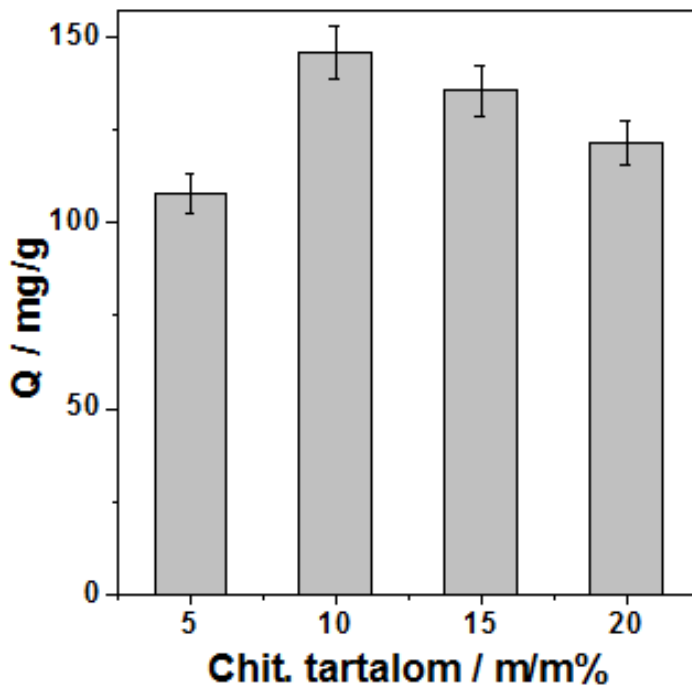


2. ábra: Bevonatmentes (kör) és 200 nm rétegvastagságú kitozánnal bevont (négyzet) Zn lapok Tafel görbéi.

Fig. 2. The Tafel curves of the bare (circle) and with 200 nm chitosan covered (square) Zn plates.

Négyszög hullámú voltammetriás eljárással dopamint határoztunk (DA) meg, felvettük a kalibrációs görbét (1. ábra), majd valós mintát (dopamin injekciós fiola) vizsgáltunk. A valós minta vizsgálata során az elektród által mért érték 99,42%-os pontossággal egyezett a gyártó által szolgáltatott értékkel. Az elektród analitikai paraméterei közül kiemelkedő az érzékenysége, $1,002 \pm 0,025 \mu\text{A}/\mu\text{M}$.

Különböző rétegvastagságú kitozánnal bevont cink lapok korróziós tulajdonságait vizsgáltuk. A dolgozatban példaként a 200 nm vastagságú kitozánnal bevont cink lap korróziós tulajdonságait tárgyaljuk (2. ábra). A bevonatmentes cink lap korróziós áramsűrűsége $141 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A 200 nm rétegvastagságú kitozánnal védett cink lap korróziós áramsűrűsége $31,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A korróziós hatékonyság 77,59%. Ez az érték arra utal, hogy a kitozán már önmagában is védelmet biztosít a korrózió ellen. A célunk ennél sokkal



3. ábra: Különböző mennyiségű kitozánt tartalmazó kompozitok adszorpciós kapacitása.
Fig. 3. The absorption capacity of the different amounts of chitosan containing composites.

jobb védelem biztosítása, továbbá figyelembe kell vennünk azt, hogy a kitozán rétegek savas közegben nem stabilak.

Az elkészült különböző koncentrációjú Chit-CNT-HApSi kompozitokra alkoholos oldatból ketoprofent (KET) adszorbeáltunk, majd a visszamaradt oldatban megmaradt KET mennyiségét vizsgáltuk spektrofotometriás eljárással $\lambda = 255$ nm hullámhosszon. Az eredmények alapján (3. ábra) a kitozán számottevően befolyásolta a Chit-CNT-HApSi kompozitok adszorpciós tulajdonságait. Megfigyelhető, hogy 10% Chit. tartalom esetében a legnagyobb az adszorpciós kapacitás (145,80 mg/g). Az adszorpciós kapacitás értékek jól egyeznek a fajlagos felület vizsgálata során kapott értékekkel.

Következtetések

A GCE/Chit/rGO-Chit elektródok nagy érzékenységet és szelektivitást mutattak dopaminnal szemben, alkalmazhatóak nem biológiai minták esetében dopamin szelektív meghatározására és potenciálisan alkalmazhatóak lehetnek biológiai minták esetében is.

Korróziós vizsgálataink szerint a kitozán már önmagában is javítja a korróziós tulajdonságokat, azonban adhéziós tulajdonságainak hála elsősorban többrétegű korrózióvédő rétegekben az adhéziót biztosító rétegeként tervezzük alkalmazni.

Chit-CNT-HApSi kompozitok vizsgálata során megállapítottuk, hogy a 10% kitozánt tartalmazó kompozit rendelkezik a legjobb adszorpciós tulajdonságokkal. A továbbiakban vizsgáljuk a különböző kompozitok mechanikai tulajdonságait, illetve más gyógyszereket is adszorbeálni tervezzük a kompozitokba.

Irodalomjegyzék

1. Rajesh, R.; Senthilkumar, N.; Hariharasubramanian, A.; Ravichandran, Y.D., Review on hydroxyapatite-carbon nanotube composites and some of their applications. *Int. J. Pharm. PharmSci.*, 4, 2012, 716–720.

2. Venkatesan, J.; Qian, Z.J.; Ryu, B.; Kumar, N.A.; Kim, S.K., Preparation and characterization of carbon nanotube-grafted-chitosan – Natural hydroxyapatite composite for bone tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 2011, 569–577.
3. Venkatesan, J.; Kim, S.K., Chitosan Composites for Bone Tissue Engineering—An Overview. *Mar. Drugs*, 8(8), 2010, 2252–2266.
4. Bansal, V.; Sharma, P.K.; Sharma, N.; Pal, O.P.; Malviya, R., Applications of Chitosan and Chitosan Derivatives in Drug Delivery. *Advances in Biological Research*, 5(1), 2011, 28–37.
5. Shields, K.M.; Smock, N.; McQueen, C.E.; Bryant, P.J., Chitosan for Weight Loss and Cholesterol Management. *Am. J. Health Syst. Pharm.*, 60(13), 2003, 1310–1312.
6. Burkatovskaya, M.; Castano, A.P.; Demidova–Rice, T.N.; Tegos, G.P.; Hamblin, M.R., Effect of chitosan acetate bandage on wound healing in infected and noninfected wounds in mice. *Wound Repair Regen.*, 16(3), 2008, 425–31.
7. El Hadrami, A.; Adam, L.R.; El Hadrami, I.; Daayf, F., Chitosan in plant protection. *Mar. Drugs*, 8(4), 2010, 968–987.
8. Ghosh, B.; Chellappan, K.V.; Urban, M.W., UV-initiated self-healing of oxolane–chitosan–polyurethane (OXO–CHI–PUR) networks. *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, 16104–16113.
9. Zefang, D.; Wu, J.; Kennedy, J.F., Application of a chitosan flocculant in water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 2008, 135–139.
10. Almeida, E.; Balmayore, M.; Santos, T., Some relevant aspects of the use of FTIR associated techniques in the study of surfaces and coatings. *Progress in organic coatings*, 44(3), 2002, 233–242.
11. Sastri, V.S.; Ghali, E.; Elboudjaini, M., Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, (ed.) John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
12. Szőke, Á.F.; Turdean, G.L.; Mureşan, L.M., Electrochemical determination of dopamine with graphene-modified glassy carbon electrodes. *Studia Ubb Chemia*, 61(3), 2016, 135–144.
13. Nyangoga, H.; Aguado, E.; Goyenvalle, E.; Baslé, M.F.; Chappard, D., A non-steroidal anti-inflammatory drug (ketoprofen) does not delay beta-TCP bone graft healing. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 2010, 3310–3317.

14. Konios, D.; Stylianakis, M.M.; Stratakis, E.; Kymakis, E., Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 2014, 108–112.
15. Wang, H.; Yuan, X.; Zeng, G.; Wu, Y.; Liu, Y.; Jiang, Q.; Gu, S., Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 221, 2015, 41–59.

Modern applications of chitosan in protective layers and composites

Summary

The present study focuses on the biocompatible polymer chitosan and its applications. Chitosan can be manufactured easily and in great quantity from its precursor: chitin. Thanks to its versatile characteristics (biocompatibility, adhesive properties, solubility and price), it can be utilized in a number of ways. Besides summarizing current applications, we will also present the current research results. It can be used in electrochemistry as an immobilizing agent or in corrosion protection monolayers or multilayers. In nanotechnology, chitosan can be used as an additive to composites to improve their characteristics.

The preparation of the aforementioned protective layers and composites will also be presented, along with practical applicability. The chitosan showed the expected results for all three cases. Based on these results, a number of future plans have been born and research continues to improve our current methods and to find new methods of application.