



# TOPLINSKA SVOJSTVA BIONANOKOMPLEKSA KAZEINA S METALNIM OKSIDIMA

## THERMAL PROPERTIES OF CASEIN/METAL OXIDE BIONANOCOMPLEXES



FKIT MCMXIX

V. Gilja, A. Husak, Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murgić  
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, vgilja@fkit.hr

### UVOD

Zbog intenzivne potrebe za očuvanjem okoliša i upotrebljivosti ekološki prihvatljivih materijala sve se više, umjesto sintetskih polimera, nastoje upotrebljavati prirodni i/ili biorazgradljivi polimerni materijali. Jedan od takvih biopolimera je i **protein kazein** koji čini 80 % proteina mlijeka. Koristi se u tehničke svrhe kao ljeplilo i premaz u drvoj i papirnoj industriji te služi kao sirovina za proizvodnju tekstilnih vlakana, dugmadi i ambalažnih folija. Usljed svoje niske **toplinske stabilnosti** prirodni se polimer kazein pri povišenim temperaturama razgrađuje i narušavaju mu se svojstva što uvelike ograničava njegovu upotrebu. Pripremom **polimernih nanokompozita** i/ili nanokompleksa kazeina s metalnim oksidima dolazi do promjena u strukturi materijala što utječe na povećanje njegove postojanosti te omogućuje njegovu širu primjenu.



Kompleksi polimera s **magnetičnim metalnim nanočesticama** u novije se vrijeme sve intenzivnije koriste u različitim područjima npr. biomedicina. Za poboljšanje djelovanja ovakvih kompleksa koristi se površinska modifikacija nanočestica vezanjem različitih funkcionalnih grupa ili liganda. Magnetične čestice lako se usmjeravaju na ciljana područja u organizmu djelovanjem vanjskog magnetskog polja pa se ovakvi nanokompleksi mogu koristiti kao **nosači lijekova**. Cilj ovoga rada bio je pripremiti nanokompleks biopolimera kazeina s **magnetitom** ( $Fe_3O_4$ ), **cinkovim oksidom** (ZnO) i **titanijevim dioksidom** ( $TiO_2$ ) te odrediti njihova toplinska svojstva i stabilnost. Analiza toplinske stabilnosti uzorka provedena je termogravimetrijski, a sastav i struktura utvrđeni su FTIR spektroskopijom i rendgenskom difrakcijskom analizom.

### EKSPERIMENTALNI DIO

#### ➤ Priprema bionanokompleksa:

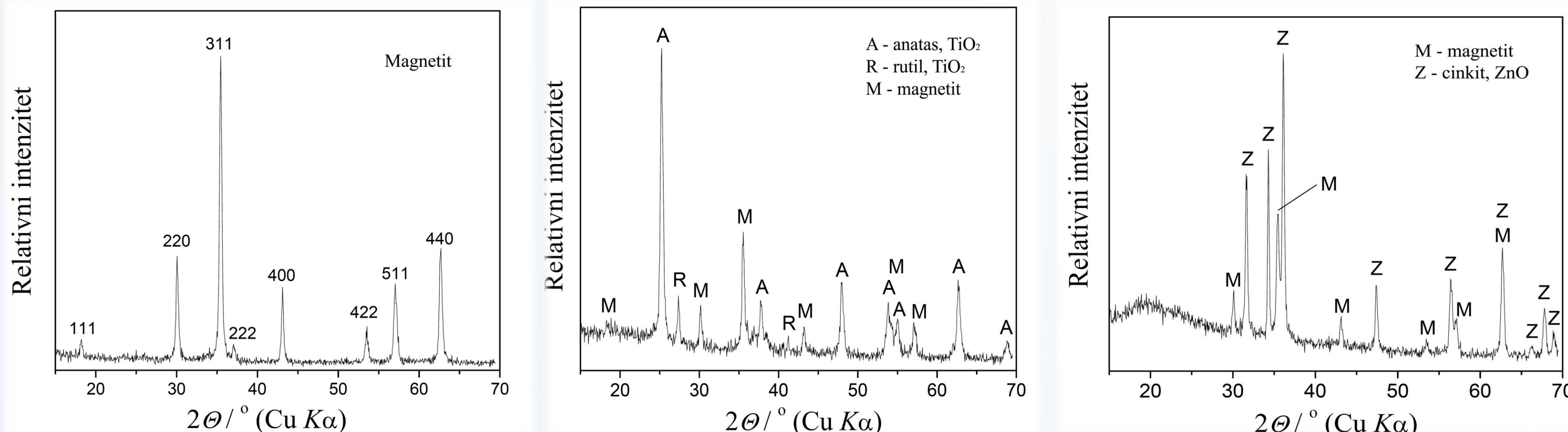
##### a) kazein + magnetit (kaz AM)

- 0,5 g  $Fe_3O_4$  dispergira se u 1 % vodenoj suspenziji kazeina
- zakiseli se s nekoliko kapi 10 %  $CH_3COOH$ ;
- ostaviti se stajati 24 sata (sobna temperatura) i potom centrifugira 15 min (3000 okr/min);
- ispire se 3x destiliranom vodom, centrifugira (3000 okr/min) te 6 sati suši u sušioniku (35 °C).

##### b) nanokompleks kazein-magnetit + cinkov oksid/titanijev dioksid (kaz AMZ, kaz AMT)

- 0,5 g  $Fe_3O_4$  i 0,2 g ZnO odnosno 0,5 g  $TiO_2$  dispergira se u 1 % vodenoj suspenziji kazeina
- zatim se ponovi prethodno navedeni postupak pripreme nanokompleksa

### REZULTATI



Rendgenski difraktogrami uzoraka nanokompleksa kazeina s: magnetitom, cinkovim oksidom i titanijevim dioksidom.



#### Rendgenska difrakcija

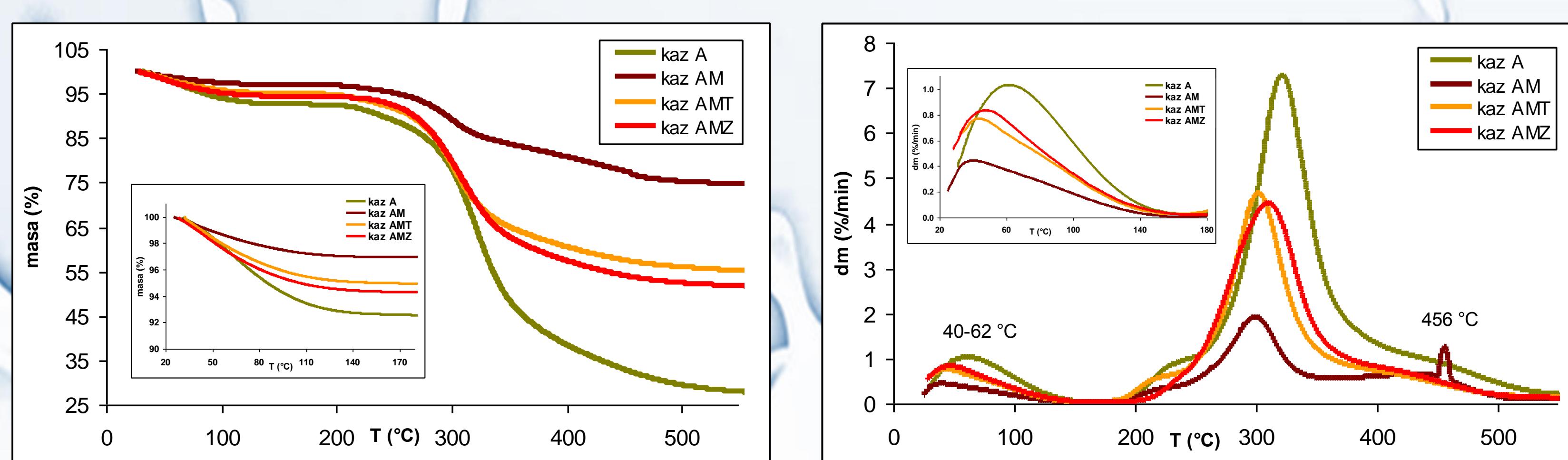
APD 2000 talStructures  
CuK $\alpha$  zračenje, grafitni monokromator  
Nal-Tl detektor

#### FTIR spektroskopija

Spectrum One Perkin Elmer  
ATR komora  $\lambda = 4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$

#### Termogravimetrijska analiza

TA Instruments Q500  
područje zagrijavanja 25 °C–600 °C  
u struji  $N_2$  (100 ml/min)



TG i DTG krivulje nanokompleksa kazeina s: magnetitom, titanijevim dioksidom i cinkovim oksidom.

FTIR spektri uzorka nanokompleksa kazeina s: magnetitom, cinkovim oksidom i titanijevim dioksidom.

Tablica 1. Početne temperature razgradnje ( $T_{95}$ ), temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ) i brzina razgradnje ( $r$ ) za ispitivane uzorke nanokompleksa kazeina s: magnetitom, cinkovim oksidom i titanijevim dioksidom.

|         | $T_{95}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{max1}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{max2}/^{\circ}\text{C}$ | $r/(\%/\text{min})$ |
|---------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|
| kaz A   | 84,49                     | 60,81                       | 321,61                      | 7,29                |
| kaz AM  | 252,43                    | 40,24                       | 299,97                      | 1,92                |
| kaz AMT | 154,04                    | 43,32                       | 302,03                      | 4,66                |
| kaz AMZ | 105,03                    | 47,26                       | 309,11                      | 4,45                |

### ZAKLJUČCI

Rendgenskom difrakcijskom analizom nanokompleksa kazeina s magnetitom i cinkovim oksidom (kaz AMZ) utvrđena je prisutnost kristalnih faza karakterističnih za magnetit (M) i cinkit (Z) dok za uzorak kazeina s magnetitom i titanijevim dioksidom (kaz AMT) magnetit (M), anatas (A) i rutil (R). Iz FTIR spektrograma za uzorak kazeina s magnetitom i titanijevim dioksidom (kaz AMT) vidljivo je da se intenzitet pojedinih vrpcu magnetita smanjuje jer dolazi do prekrivanja vrpcu, a za uzorak s cinkovim oksidom intezitet istih vibracijskih vrpcu raste što ukazuje na prisustvo magnetita. Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da se čisti kazein razgrađuje velikom brzinom pri najvišoj temperaturi koja iznosi  $T_{max} = 321,61\text{ }^{\circ}\text{C}$  dok se uzori bionanokompleksa razgrađuju kod nešto nižih temperatura, ali znatno sporije, Tablica 1.