



## Povzetek projekta **Po kreativni poti do znanja 2017 – 2020, 1. odpiranje,** za namen objave in predstavitve na spletni strani sklada

### 1. Polni naslov projekta: Priprava poroznih polimerov z visoko površino za ekstrakcije na trdni fazi

- V katero področje na prvi klasifikacijski ravni KLASIUS-P se uvršča projekt glede na vsebinsko zasnovno:

4 - Naravoslovje, matematika in računalništvo

### 2. V sodelovanju z:

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru

IKEMA d.o.o. Inštitut za Kemijo, Ekologijo, Meritve in Analitiko

### 3. Besedilo:

- Opredelite problem, ki se je razreševal tekom izvajanja projekta

Sodelujoče podjetje IKEMA d.o.o. je eno vodilnih podjetij na področju analize kemije. Podjetje izvaja različne meritve (analize) po akreditiranih metodah zlasti na odpadnih vodah, surovinah v tehničnem procesu, gorivih, tekočih in trdnih odpadkih, gnojnicah, gnojilih, zemlji, digestatih, vodah in tudi hrani. Za analize uporabljajo klasične in instrumentalne analitske metode in tehnike s katerimi lahko analizirajo substance v vseh agregatnih stanjih. Z uporabo GC-MS instrumenta opravljajo identifikacijo organskih spojin v rastlinskih ekstraktih, parfumih, mazivih, barvah, čistilih, vodah in neznanih vzorcih. Pred analizo z GC-MS instrumentom je potrebna izolacija in koncentriranje določenih spojin iz različnih vrst matriksov. V te namene se pogosto uporablja ekstrakcija na trdni fazi («Solid Phase Extraction» - SPE). Princip ločevanja temelji na afiniteti raztopljenih ali suspendiranih snovi do trdne stacionarne faze. Tehnika SPE je dragocen pripomoček v začetni pripravi različnih vzorcev, kot npr. vode, urina, krvi, pijač, tkiv, vzorcev prsti, drog, pesticidov, antibiotikov itd. S predhodno separacijo vzorca in ekstrakcijo preiskovane spojine predvsem izboljšamo kvantifikacijo in občutljivost detekcije med analizo. Glavne prednosti SPE so bistveno manjša poraba organskih topil, krajši čas priprave vzorcev, visok izkoristek ekstrakcije za analizirano spojino ter možnost avtomatizacije procesa.

V okviru projekta smo pripravili številne porozne polimerne materiale primerne za pripravo SPE kolon, za vezavo oz. imobilizacijo encimov idr. Med sintetiziranimi polimernimi nosilci, je nosilec na osnovi 4-vinilbenzil klorida eden izmed takšnih nosilcev, ki je primeren za uporabo pri SPE zaradi svoje visoke specifične površine in možnosti naknadnega zamreženja oz. hiperzamreženja. Zaradi izrednih sorpcijskih lastnosti se lahko hiperzamreženi polimerni nosilci uporabijo za sorpcijo različnih komponent iz vodnih medijev in zraka ter za SPE. Za SPE sta primerna tudi polimerna materiala na osnovi stirena in divinil benzena, ki ga zaradi prostih vinilnih skupin lahko nadalje funkcionaliziramo z različnimi tioli primernimi za vezavo težkih kovin iz vod, in polimerni material na osnovi glicidil metakrilata, ki ima v svoji strukturi epoksi skupino, ki omogoča, kot smo dokazali z SPE, odstranjevanje pesticida atrazina iz raztopin.

- Opišite potek reševanja problema oz. kratek povzetek projekta

Aktivnosti, ki so bile izvedene na projektu so sledeče:

#### 1. **Sinteza poroznih poliHIPE materialov**

Porozne polimerne materiale lahko sintetiziramo z uporabo različnih tehnik. V okviru tega se lahko poslužujemo proste verižne radikalske polimerizacije in tiol-en klik polimerizacije, katere lahko iniciiramo s termičnimi iniciatorji ali s fotoiniciatorji. Porozno strukturo polimernih materialov lahko dosežemo z uporabo različnih porogenih topil, z uporabo nosilcev iz sintranih polimernih zrn in tudi s polimerizacijo kontinuirne faze emulzije z visokim deležem notranje faze (HIP emulzije). V okviru

projekta »PHIPE-SPE«, smo sintetizirali porozne materiale iz različnih monomerov, npr:

- poli(stiren-ko-divinil benzen),
- poli(4-vinilbenzil klorid-ko-divinil benzen),
- poli(glicidil metakrilat-ko- etilenglikol dimetakrilat),
- poli(akrilna kislina-ko-etilenglikol dimetakrilat),
- poli(akrilna kislina-ko-metilen bisakril amid),
- poli(tetratiol-ko-1,6-heksandiol diakrilat),
- poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-etilenglikol dimetakrilat),
- poli(2-hidroksietil metakrilat -ko-metilen bisakril amid),
- porozne materiale na osnovi monomerov, ki dajejo končnemu produktu sposobnost nabrekanja.

## **2. Reakcija hiperzamreženja poroznih polimernih nosilcev**

Mnoge aplikacije zahtevajo materiale z visoko specifično površino zaradi boljše dostopnosti reaktivnih mest. Nemodificirani materiali pripravljene s polimerizacijo HIP emulzije, imajo površine med 3 in 20 m<sup>2</sup>/g. Le-to lahko povečamo z induciranjem manjših por v skelet polimera. To lahko dosežemo s hiperzamreženjem. V okviru projekta smo hiperzamrežili dva polimera, poli(stiren-ko-divinil benzen) in poli(4-vinilbenzil klorid-ko-divinil benzen). Poslužili smo se dveh tehnik hiperzamreženja. Poli(stiren-ko-divinil benzen), z različno stopnjo zamreženja, je imel različno količino prostih vinilnih skupin v skeletu. Te skupine smo izkoristili za reakcijo hiperzamreženja, ki je potekala z verižno radikalsko polimerizacijo. Hiperzamreženje je bilo uspešno, saj se je specifična površina materiala povišala, sam material pa je ohranil svojo obliko in barvo. Uspešno smo hiperzamrežili tudi poli(4-vinilbenzil klorid-ko-divinil benzen) s Friedel craftsovo reakcijo alkiliranja, kjer smo za reakcijo hiperzamreženja izkoristili Cl v materialu. Kot katalizator smo uporabili železov triklorid, ki je rjavkasto obarvan. Kot produkt smo dobili rjavo obarvan material z zelo visoko specifično površino. Ugotovili smo, da z verižno radikalsko polimerizacijo dobimo material brez sledov iniciatorja vendar z nižjo specifično površino kot z železovim trikloridom, s katerim dobimo material z bistveno višjo površino, a je v njem nekaj ostankov iniciatorja, ki ga ne moremo sprati.

## **3. Imobilizacija oz. vezava encima lipaze na porozni polimerni material**

Porozni polimerni materiali se lahko uporabljajo kot nosilci za vezavo encimov in nadalje za encimsko katalizirane reakcije. Encima lipazo iz *Aspergillus niger* in lipazo iz *Candida cylindracea*, smo vezali na poli(GMA-ko-EGDMA) monolitni material. Kot končni produkt smo dobili polimer z vezanim encimom, ki smo ga uporabili kot katalizator za encimsko katalizirano reakcijo 4-nitrofenil butirata.

## **4. Izvedba ekstrakcije na trdni fazi**

Sintetiziran porozni polimerni material smo želeli uporabiti kot nosilec za izvedbo SPE. SPE smo izvedli z dvema polimernima materialoma, poli(stiren-ko-divinil benzen) in poli(glicidil metakrilat-ko-etilenglikol dimetakrilat), na dveh različnih vzorcih, herbicidu pikloramu in pesticidu atrazinu. SPE s polistirenskim materialom ni bila učinkovita, medtem ko smo s poliglicidinskim materialom uspeli iz raztopine odstraniti približno 50% pesticida atrazina. Verjamemo, da bi z optimiranjem procesa lahko bil ta odstotek še višji.

## **5. Karakterizacija poroznih polimernih materialov**

Polimerne materiale okarakteriziramo z uporabo različnih metod in opreme, kar je odvisno od podatkov, ki jih potrebujemo o materialu. V okviru projekta smo polimerne materiale okarakterizirali na naslednje načine:

- z elementnim analizatorjem: s to analizo smo določili delež ogljika, vodika, dušika in žvepla v polimernih materialih
- s FTIR spektrofotometrom: s to analizo smo določili kemijsko sestavo poroznih materialov in na tak način potrdili vključenost monomerov v polimerno verigo
- z UV VIS spektrofotometrom: okarakterizirali smo uspešnost vezave encima lipaze na poliHIPE material
- z vrstičnim elektronskim mikroskopom: s to metodo smo preverili morfologijo materialov - v vseh primerih se vidi odprta celična struktura
- s porozimetrom: s to analizo smo določili BET specifično površino polimernim materialom
- s helijevim pknometrom: s to analizo smo polimernim materialom določili skeletno gostoto in volumen
- z Geo Pycom: s to analizo smo določili polimernim materialom celokupno gostoto in volumen
- z Ellmanovim reagentom smo določevali proste tiolne skupine poroznih polimernih materialov na osnovi tetratiola (analizna metoda obsega več korakov: sušenje monolita, drobljenje monolita - s predhodnim prelivanjem s tekočim dušikom, nabrekanje v topilu, redčenje, filtriranje in merjenje absorbance) - kot rezultat dobimo delež tiolnih skupin v materialu - metodo smo modificirali.

- Navedite in opišite rezultate projekta ter njihov doprinos k družbeni koristnosti

Podjetje IKEMA je zaradi vključitve v projekt pridobilo na dveh pomembnih področjih. Dobilo je pregled o pripravi in uporabi novejših polimernih poroznih materialov za namene kromatografije, predvsem pa za predpripravo vzorcev z metodo SPE. Novi materiali komercialno še niso dostopni, nekateri novi materiali pa spreminjajo dosedanje standardno paradigmo kromatografskih in SPE nosilcev- uporabijo se lahko namreč v monolitni obliki (zaradi pretočnih lastnosti) kar spremeni način prenosa snovi, pomemben postaja konvekcijski prenos, medtem ko je manj omejitev zaradi difuzije. V okviru projekta smo pokazali, da lahko z metodo hiperzamreženja polimernih nosilcev dodamo mezo in mikro pore, kar je pomembna lastnost, saj se tako poveča dostopnost reaktivnih mest na nosilcu. Podjetje je dobilo tudi vpogled v nekatere karakterizacijske metode, ki smo jih razvili v laboratoriju, npr. kombinacijsko določanje skupne poroznosti. Podjetje bo lahko te metode uporabilo pri svojih materialih in pri uvajanju novih ali za izboljšanje obstoječih analiznih metod. Preko sodelave z laboratorijem in dodiplomskimi ter podiplomskimi študenti je podjetje spoznalo možnosti nadaljnje sodelave in uporabe specialne analitske opreme v laboratoriju na fakulteti.

#### 4. Priloge:

- Slikovno gradivo:

OGLED PODTJA IKEMA D.O.O.



#### DELO V LABORATORIJU

- ↳ sinteza poroznih polimernih materialov
- ↳ ekstrakcija na trnem nosilcu (SPE)
- ↳ funkcionalizacija poroznih polimernih materialov:
  - ⇒ hiperzamreženje
  - ⇒ imobilizacija encima

- ⇒ funkcionalizacija s tioli
- ↳ karakterizacija



