

# PREGLED

## TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

Uređuje: Marija-Biserka Jerman

### ANALITIČKA KEMIJA

M. Mihaylov i sur. UDK 54-44 : 546.59

#### **Karakterizacija oksidacijskih stupnjeva zlata IR-spektroskopijom adsorbiranog ugljikova monoksida**

(Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO)

Dugo se smatralo da zlato nije aktivno kao katalizator. No 1987. *Haruta i sur.* su dokazali da je fino dispergirano zlato na nosaču vrlo aktivno za oksidaciju CO pri niskim temperaturama. Daljnja su ispitivanja pokazala da fino dispergirano zlato na raznim nosačima aktivira mnoge reakcije i već se upotrebljava u industrijskoj proizvodnji. Ipak još su uvijek prisutna kontradiktorna mišljenja o prirodi katalitički aktivne kemijske vrste zlata ( $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^{n+}$ , čak i  $\text{Au}^n$ ). Za identifikaciju aktivne vrste u različitim stupnjevima i utvrđivanja mehanizma katalitičke reakcije smatra se najkorisnijom metoda IR-spektroskopije CO na zlatu. U ovom napisu donosi se pregled primjene IR-spektroskopije adsorbiranog CO za određivanje aktivne vrste zlata na zlatnom katalizatoru na nosaču. Ukratko su razmatrani i rezultati komplementarnih tehnika (analiza rendgenskim zrakama) u tim ispitivanjima.

(**P. 152/2011** – Orig. 12 str., prij. oko 14 str.)

M. Hunger. UDK 543.4 : 538.61

#### **Moderne metode NMR-spektroskopije *in situ* u čvrstom stanju u heterogenoj katalizi**

(Moderne Methoden der *In-situ*-Festkörper-NMR-Spektroskopie in der heterogenen Katalyse)

Za tumačenje reakcijskih mehanizama u heterogenoj katalizi potrebno je identificirati i karakterizirati aktivne centre, međuproizvode, aktivacijske procese reaktanata i površinske reakcije. Uz tradicionalne kinetičke metode sve se više primjenjuju i moderni postupci spektroskopije *in situ*. U ovom je radu dan pregled trenutačnih mogućnosti i primjene najvažnijih tehnika NMR-spektroskopije u čvrstom stanju u heterogenoj katalizi. Prednost ove tehnike je mogućnost ispitivanja katalizatora u uvjetima sličnim radnim. U napisu opisane tehnike NMR-spektroskopije *in situ* adsorbiranih reaktanata i međuprodukata omogućuju istraživanje prirode aktivnih centara na površini čvrstih katalizatora kao i mehanizme reakcije. Opisuju se eksperimentalne tehnike i primjene na određenim reakcijama, kao što su Beckmannova pregradnja cikloheksanonoksima u ε-kaprolaktam na kiselim zeolitnim katalizatorima, hidratacija i dehydratacija mikroporoznih silicijevih aluminofosfata te nastajanje koksa na zeolitnim katalizatorima kod pretvorbe metanola u olefine. U zadnjem primjeru prikazuju se prednosti kombinacija komplementarnih spektroskopskih i analitičkih metoda.

(**P. 153/2011** – Orig. 13 str., prij. oko 14 str.)

### ORGANSKA KEMIJA

S. Borman: UDK 547.96

#### **Kontrola i modifikacija proteina**

(Protein control and modification)

U napisu se govori o nekim istraživanjima, koja se provode u području proteina, od sinteze, modifikacije, dizajniranja proteina, o njihovoj upotrebi i optimiranju lijekova na osnovi proteina, analizi funkcije proteina i karakterizaciji. Tako se sintetiziraju proteini s aminokiselinama koje ne postoje u prirodi, kako bi se moglo pratiti kretanje proteina unutar živih stanica. Izmjenama proteina mogu se ciljano mijenjati njihova svojstva što se može primijeniti npr. za podešavanjetopljivosti enzima i antitijela. Opisuju se metode i tehnike primjenjivane u izučavanju proteina i njihovih modificiranih oblika. Računalna tehnologija važna je u oblikovanju novih proteina. Prikazan je širok raspon tema istraživanja u području proteina.

(**P. 154/2011** – Orig. 3 str., prij. oko 7 str.)

J. Schmidt-Nawrot i sur.: UDK 628.1

#### **Proizvodnja vode za injekcijske svrhe bez upotrebe destilacije**

(Erzeugung von Wasser für Injektionszwecke ohne Destillation)

Voda za injekcijsku upotrebu mora odgovarati zahtjevima internacionalnih farmakopeja. Zahvaljujući naporima, uspjeli su se uskladiti zahtjevi za kvalitetu vode u Europi, SAD-u i Japanu. Međutim, još postoje značajne razlike u dopuštenim postupcima za dobivanje vode tražene kvalitete. Dok je u Europi konični način obrade uvijek destilacija, Japan dopušta uz destilaciju i reverznu osmozu uz ultrafiltraciju, a SAD prihvata i metode pročišćavanja ekvivalentne destilaciji. U drugim industrijskim područjima gdje se također zahtjeva voda visoke čistoće, npr. proizvodnji poluvodiča, već se dugo upotrebljavaju i

God. LX • Broj 6 • Zagreb, 2011.

Ispod s v a k o g referata naznačen je broj originalnih stranica.

C i j e n a

fotokopija 18 × 24 cm, 3 kune po snimku  
cijena prijevoda, 60 kuna po kartici

U narudžbi molimo da se – uz naslov članka – **navede i P-broj**.

Izrađujemo prijevode i fotokopije referirane literature i drugih stručnih članaka.

Navedene cijene važe za narudžbe prispjele dva mjeseca nakon objavljanja.

Uredništvo

ionski izmjenjivači, membrane, elektrodna deionizacija, ultrafiltracija. U članku se opisuju uvjeti koji moraju biti zadovoljeni da bi se voda mogla upotrijebiti za pripremu injekcija s obzirom na mikrobiološka svojstva (broj klica), sadržaj endotoksiна, kemijska svojstva, ili ukupni organski ugljik. Opisuju se postupci proizvodnje vode visoke čistoće i skladištenje gotovog proizvoda. Prikazan je primjer postrojenja za proizvodnju visokokvalitetne vode i usporedba troškova proizvodnje različitim metodama.

(P. 155/2011 – Orig. 15 str., prij. oko 31 str.)

K. Cremer:

UDK 007 : 661.12

### **Inovacije iz znanosti i tehnologije za farmaceutsku industriju** (Innovationen aus Wissenschaft und Technik)

Članak donosi niz sažetih prikaza inovacija zaštićenih patentima iz znanosti i tehnologije namijenjenih farmaceutskoj i srodnim industrijama, kao i medicinskoj primjeni. U tom nizu obrađene su sljedeće teme:

1. Minijaturni terapijski sustav za doziranje preko kože sastoji se od naljepka koji sadrži membranu, rezervoar, mikropumpu, mikroelektrički sklop i senzor, a omogućava uvođenje ili izvlačenje tekućine iz tkiva.
2. Biokompatibilni sustavi za injektiranje sadrže polimerni nosač i hidrofilni polimer, koji može polimerizirati *in situ*. Može sadržavati i različite biološki aktivne tvari.
3. Upotreba ekspandirajućeg uređaja za doziranje terapijskog sredstva na željeno mjesto u tkivo.
4. Prah ili granule impregnirani aktivnom tvari, kojim se poboljšava bioraspoloživost i topljivost te metoda njihove proizvodnje.
5. Filmovi za oralnu primjenu s modificiranim oslobađanjem aktivne tvari.
6. Sustavi za oralnu primjenu, otporni na želučane sokove, za oslobađanje bioaktivnih tvari u crijevu.
7. Polimerne micerice kao nosači aktivnih tvari.
8. Postupak i sustav za otapanje u vodi slabo topljivog biološki aktivnog spoja.
9. Uređaj i postupak za mikrokapsuliranje, sustav može sadržavati i senzor protoka za kontinuirano provođenje procesa.
10. Pomoćna sredstva za tabletiranje, koja se mogu izravno prešati.
11. Sustav i postupak za doziranje za prevenciju i terapiju upala srednjeg uha.
12. Prešane tablete u kojim je sadržano hlapljivo aktivno sredstvo u granulama.
13. Tablete s manjim unutarnjim frakcijama i njihova proizvodnja.
14. Liofilizirane nanoemulzije koje sadrže liofilnu fazu i jedan ili više saharoznih estera masnih kiselina.
15. Pjenaste mikroemulzije i njihova priprava.
16. Postupak za pripravu amorfognog oblika aktivnog farmaceutskog sredstva. Opisani su uređaj i način rada.

(P. 156/2011 – Orig. 8 str., prij. oko 20 str.)

I. Allmann i sur.:

UDK 615.32

### **Testiranje stabilnosti homeopatskih medicinskih proizvoda** (Stability testing of medicinal products produced according to homeopathic principles)

U ovom prilogu govori se o dokumentu o testiranju stabilnosti homeopatskih medicinskih proizvoda prema smjernicama Europske unije i nastoji se dati tumačenje regulatornih zahtjeva pri provođenju i implementaciji istih u svakodnevnoj praksi proizvođača. Testiranje stabilnosti mora se provoditi gdje je to

potrebno i znanstveno opravdano, ali mora biti ograničeno do odgovarajuće mjeru prema specifičnim karakteristikama tih proizvoda. Cilj testiranja stabilnosti je dobivanje podataka o promjeni kvalitete aktivne tvari i gotovog proizvoda s vremenom zbog djelovanja vanjskih čimbenika poput temperature i vlage. Za aktive tvari treba biti definirano vrijeme ponovnog testiranja na osnovi sustavnih studija stabilnosti. Na temelju tog odlučuje se o dalnjem korištenju tvari. Kod gotovih proizvoda na osnovi testiranja stabilnosti određuje se rok trajanja na polici, koji ograničava njegovu upotrebu. Nakon tog roka upotreba nije više dopuštena. Ta se pravila odnose na sve aktivne tvari i lijekove. Kod homeopatskih proizvoda postoje razlike jer neke aktivne tvari, npr. matične tinkture, mogu biti istodobno i konačni proizvodi. U ovom se članku govori o primjeni određenih točaka regulativa koje se odnose na testiranje proizvoda pripredjenih prema homeopatskim principima, biljnog, mineralnog ili kemijskog porijekla.

(P. 157/2011 – Orig. 6 str., prij. oko 12 str.)

U. Holzgrabe:

UDK 615.44-021.7

### **Prepoznavanje i izbjegavanje krivotorenih lijekova upotreboom odgovarajućih aktivnih i pomoćnih tvari**

(Erkennung und Vermeidung von Arzneimittelfälschungen  
durch Verwendung adäquater Wirk- und Hilfsstoffe)

Obim krivotorenja lijekova je u porastu. Uz već poznate klasične kategorije, kao što su neispravno pakiranje, nepostojeca ili pogrešna aktivna tvar, premala količina aktivne tvari, javljaju se i novi oblici, kao što su lijekovi koji sadrže aktivne i/ili pomoćne tvari lošije kvalitete. To može biti rezultat veće količine poznatih nečistoća jer su izmijenjeni postupci proizvodnje i čišćenja, ili prisutnost drugih nečistoća jer je primijenjen drugi put sinteze. U oba slučaja bi se promjene proizvodnje i čišćenja morale prijaviti pri traženje dozvole za lijek kako bi se uvele odgovarajuće analitičke metode za njihovu kontrolu. Pojavi krivotvorina i loših lijekova doprinosi globalizacija. Dok se 1990. godine 80 % aktivnih tvari proizvodilo u Europi, danas se većina aktivnih tvari proizvodi u Kini i Indiji, što pogoduje tom razvoju. U članku se govori o situaciji s pojavom krivotvorina lijekova i lijekova lošije kvalitete, aktivnih i pomoćnih tvari. Razmatraju se mogućnosti zaštite od takvih proizvoda, posebno analitičke metode koje bi tome doprinijele. Može se pretpostaviti da će broj krivotvorina lijekova i dalje rasti, ne samo u zemljama trećeg svijeta nego i u industrijskim zemljama, kako kod proizvoda za poboljšanje života tako i u slučaju terapijskih i prehrabnenih proizvoda.

(P. 158/2011 – Orig. 6 str., prij. oko 10 str.)

G. Reckzügel:

UDK 678.06 : 615.494

### **Polimeri za pakiranje farmaceutskih proizvoda i medicinske uređaje**

(Polymers used for pharmaceutical packaging and medical devices)

Polimeri se mnogo upotrebljavaju u farmaceutskoj industriji za proizvodnju pakiranja i komponenata medicinskih uređaja. Materijali za izradu tih komponenti moraju imati određene tehničke karakteristike, kao što su reološke, mehaničke, procesabilnost, kemijsku otpornost, barijerna svojstva, čistoću, mogućnost sterilizacije, što sve ovisi o vrsti konačnog proizvoda. Uz te tehničke kvalitete moraju biti zadovoljeni i sve stroži propisi vezani uz farmaceutsku industriju. U ovom napisu daje se pregled regulacijskih, tehničkih i strateških zahtjeva za polimere, koji se upotrebljavaju za pakiranje farmaceutskih proizvoda i za medicinske uređaje. Prikazuju se definicije i utjecaj promjena materijala te napor koji se poduzimaju za međusobno razumijevanje farmaceutske industrije i proizvođača polimernih materijala za te potrebe i zahtjeve.

(P. 159/2011 – Orig. 4 str., prij. oko 7 str.)

## PREHRAMBENA INDUSTRija

M. S. Lenucci i sur.: UDK 635.64 : 547.9

### Sadržaj karotenoida tijekom dozrijevanja rajčica u tradicionalnom i u visokopigmentnom uzgoju

(Carotenoid content during tomato fruit ripening in traditional and high-pigment cultivars)

Karotenoidi su najvažniji pigmenti koji se nalaze u prirodi. Kemijski je karakterizirano više od 600 karotenoidnih molekula. U svim fotosintetizirajućim organizmima karotenoidi imaju mnoge biološke funkcije, kao što su fotosinteza, foto-zaštita, prekursori fitohormona, stabilnost membrane, prilagodba okolini. Važne su komponente u pigmentaciji cvijeća i voća za privlačenje životinja za učinkovitije opravšivanje i širenje sjeme na. Karotenoidi su C<sub>40</sub>-izoprenoidi, koji su uglavnom građeni od osam izopreninskih jedinica. Molekula ima karakterističan polienski lanac s 3 do 15 konjugiranih dvostrukih veza, koje su odgovorne za karakterističan apsorpcijski spektar i boju karotenoida. Životinje ne mogu sintetizirati karotenoid, te ih moraju dobivati prehranom. Karotenoidi imaju važnu biološku ulogu u ljudi zbog antioksidacijskih svojstava. Karotenoidi β-karoten i lutein važni su za vid, likopen osnažuje imunosni sustav. Ovi su karotenoidi prisutni u plodu rajčice. Likopen je zaslužan za crvenu boju rajčice, koja je najvažniji izvor likopena u prehrani. Tijekom dozrijevanja rajčice raste količina likopena. Međutim genetičko je inženjerstvo omogućilo proizvodnju rajčica s povećanim sadržajem likopena i β-karotena. Isto tako su i tradicionalnom proizvodnjom hibridnih vrsta dobivene rajčice s povećanim sadržajem karotenoida, što je važno jer se tijekom procesiranja gubi određena količina likopena. Karotenoidi prirodног porijekla upotrebljavaju se i za proizvodnju prehrabbenih aditiva. U ovoj studiji su određivani biokemijski podaci o sadržaju najvažnijih karotenoida u rajčicama tradicionalnog uzgoja i visokopigmentnih hibrida. Praćen je porast karotenoida tijekom dozrijevanja od zelenog do crvenog ploda.

(P. 160/2011 – Orig. 12 str., prij. oko 10 str.)

L. Marte i sur.: UDK 663.43

### Određivanje vlage obojenog slada

(Moisture content determination of colored malts)

Obojeni ječmeni slad uobičajeno se upotrebljava u pivarstvu za poboljšanje boje, okusa i arume piva. Takav se slad proizvodi posebnom obradom zagrijavanjem, pri čemu nastaju proizvodi Maillardove reakcije. Dodatak ovakvog specijalnog prženog i karameliziranog slada povećava i antioksidacijsku aktivnost. U ovoj studiji određivan je sadržaj vlage u tako prženom sladu metodom koja je ocijenjena u zajedničkim analizama Europske pivarske zajednice i uvrštena kao službena metoda.

(P. 161/2011 – Orig. 5 str., prij. oko 4 str.)

G. Hajduk i sur.: UDK 664.69+615.37

### Probiotska svojstva pahuljica od žitarica obogaćenih probiotiskom kulturom i inulinom

(Probiotic properties of *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis* BB-12 in cereal flakes enriched with inulin)

Proizvodnja funkcionalne hrane s dodatkom probiotika od velikog je interesa zbog povoljnijih učinaka na zdravlje ljudi. Probiotske bakterije najčešće se dodaju u različite fermentirane mliječne proizvode, posebno jogurte. Danas postoji na tržištu velik broj različitih proizvoda s dodatkom probiotika i u nefermentiranom mlijeku, u sokovima od voća i raznih bobica te proizvoda od žitarica. Stabilnost probiotika u fermentiranim mliječnim proizvodima često je ispitivana, dok o nefermentiranim i drugim probiotiskim proizvodima nema dovoljno podata-

ka. U ovoj studiji ispitivana su probiotska svojstva proizvoda pšeničnih pahuljica s dodatkom probiotske bakterije vrste *B. animalis* subsp. *lactis* BB-12, obogaćenih inulinom, koje su namijenjene prehrani male djece. Inulin je dodan jer je ustanovljeno da voćni saharidi povećavaju preživljavanje i produljuju zadražavanje bifidobakterija. Ispitivano je preživljavanje dodanih probiotskih bakterija u novom proizvodu kod skladištenja, kao i u uvjetima sličnim onim u probavnom traktu.

(P. 162/2011 – Orig. 12 str., prij. oko 16 str.)

Y. Deng i sur.: UDK 678.4

### Promjene fizikalnih svojstava hitozanskih filmova na niskim temperaturama

(Changes in physical properties of chitosan films at subzero temperatures)

Hitozan je jestiv, biorazgradiv polimer dobiven iz hitina, koji je glavni organski sastojak skeleta člankonožaca i staničnih stjenki glijiva. Po sastavu je polisaharid i sastoji se od acetilglukoza-mina. Nastaje djelomičnim deacetiliranjem hitina. Lako pravi filmove kvalitetnih mehaničkih svojstava, netoksičan je, bio-razgradiv i ima antimikrobrovo djelovanje. Zbog tih je svojstava pogodan za oblaganje i čuvanje hrane. Zbog niske cijene i povoljnih fizikalnih svojstava ispituje se za upotrebu za poboljšanje svježeg i prerađenog mesa, piletine, morskih plodova, voća i povrća. Postavlja se pitanje učinkovitosti hitozanskih filmova za skladištenje hrane na niskim temperaturama u uvjetima smrzavanja i vlage. Cilj ovog rada bilo je ispitivanje promjena fizikalnih svojstava hitozanskih filmova na temperaturama ispod 0 °C i relativne vlažnosti u uvjetima zamrzavanja prehrabbenih proizvoda. Ispitivana su mehanička svojstva filmova, propusnost za vodenu paru, transparentnost, boja, debljina filmova i sadržaj vlage tijekom skladištenja na 20 i 40 dana.

(P. 163/2011 – Orig. 11 str., prij. oko 13 str.)

O. I. El Mouden i sur.: UDK 635.64 : 632.95

### Praćenje ostataka pesticida na rajčicama tretiranim dikofolom i difenokonazolom uzgojenim u plastenicima

(In-house pesticide residue monitoring of tomatoes from Souss-Massa (Maroko) and pesticide residue levels in tomatoes grown in a greenhouse after multiple applications of dicofol and difenoconazole)

Povećana briga o sigurnosti hrane potakla je i istraživanja rizika od ostataka pesticida na prehrabbenim proizvodima. To se posebno odnosi na hranu koja se često konzumira i to u sirovom stanju, kao što je npr. rajčica u mediteranskoj prehrani. U ovoj studiji ispitivao se ostatak pesticida na rajčicama uzgajanim u eksperimentalnim plastenicima, a tretirane su pesticidima dikofolom i difenokonazolom, najčešće upotrebljavanim u području Maroka, gdje se istraživanje provodilo. Rajčice su tretirane prema preporukama proizvodača pesticida u jednoj dozi kratko prije dozrijevanja. Ispitivanja su se provodila periodički do vremena berbe i određivan je ostatak pesticida na plodu. Mjerenja su se provodila ekstrakcijom te plinskom kromatografijom. Primjećeno je povećanje ostatnog pesticida kod uzorka koji su tretirani i fungicidom.

(P. 164/2011 – Orig. 12 str., prij. oko 9 str.)

F. Chimirri i sur.: UDK 547.461.4

### Fermentacijska proizvodnja jantarne kiseline i derivata i njihova upotreba u prehrabbenoj industriji

(Succinic acid and its derivatives: fermentative production using sustainable industrial agro-food by-products and its applications in the food industry)

Upotreba lokalno pristupačnih obnovljivih izvora sirovina postaje sve zanimljivija u različitim industrijama. To je dovelo do

razvoja mnogih bioprocesa u proizvodnji kemikalija i goriva kao alternative petrokemikalijama. No u mnogim su slučajevima biološki procesi još uvek puno skuplji od petrokemijskih, te je potreban razvoj učinkovitijih i ekonomičnijih postupaka. Jantarna kiselina je vrlo zanimljiva i obećavajuća kemikalija, koja se može proizvoditi iz obnovljivih izvora fermentacijskim postupkom. S obzirom na velik broj potencijalnih kemijskih derivata, komercijalna i tržišna vrijednost takvog postupka važna je za mnoga industrijska područja. Sa stanovišta prehrambene industrije jantarna kiselina i njeni derivati upotrebljavaju se kao aditivi za hranu i za proizvodnju biorazgradivih polimera za pakiranje hrane. Za razvoj biološke proizvodnje važna su tri glavna faktora: izbor jeftine sirovine, izbor visokoučinkovitih mikroorganizama za široki raspon sirovina i smanjenje troškova obrade i pročišćavanja. U ovom preglednom radu govori se o mogućnosti upotrebe nusproizvoda poljoprivredno-prehrambene industrije kao jeftinih obnovljivih sirovina u fermentacijskoj proizvodnji jantarne kiseline. Opisuje se proizvodnja jantarne kiseline fermentacijom šećera, koji bi se mogao zamijeniti jeftinijim supstratima iz proizvodnje hrane, poput melase, sirutke, pšeničnog brašna ili celuloznog materijala, kao što su drveni hidrolizati. Govori se o odabiru odgovarajućih mikroorganizama za fermentaciju. U nastavku se opisuju moguće primjene jantarne kiseline i njezinih derivata u prehrambenoj i agroindustriji, kako već korištene tako i potencijalno moguće. Na kraju je dan pregled nekih biorazgradivih "zelenih" polimera na osnovi jantarne kiseline.

(P. 165/2011 – Orig. 7 str., prij. oko 7 str.)

S. Barbut: UDK 675.85

### **Mikrostruktura prirodnih, ekstrudiranih i koekstrudiranih kolagenskih crijeva prije i poslije grijanja**

(Microstructure of natural, extruded and co-extruded collagen casings before and after heating)

Sveže i različite kuhanе kobasice standardno su se generacija proizvodile u prirodnim crijevima od kolagena. No posljednjih nekoliko desetaka godina na tržištu postoje crijeva proizvedena od regeneriranog kolagena i odnedavno koekstrudirana kolagenska crijeva. Zbog relativno visokih cijena i upitne trajnosti, zbog velike početne količine mikroorganizama, nove tehnologije istiskuju prirodna crijeva. Ipak, zbog tradicionalnih zahtjeva i normi nekih proizvoda, prirodna crijeva se još dosta upotrebljavaju. Često se za određene proizvode upotrebljavaju upravo crijeva određenog oblika i dimenzija, karakterističnih za dotični proizvod i moraju posjedovati jedinstvena svojstva za taj proizvod. Cilj ove studije bio je ispitivanje mikrostrukture i usporedba različitih tipova kolagenskih crijeva. Primijenjene su histološke metode ispitivanja, polarizirana svjetlosna i skenirajuća elektronska mikroskopija za prirodna ovčja i svinjska crijeva te za proizvedena ekstrudirana i koekstrudirana kolagenska crijeva. Dobiveni podaci mogu biti korisni u proizvodnji za bolje razumijevanje i razvoj novih tipova crijeva.

(P. 166/2011 – Orig. 8 str., prij. oko 7 str.)

## **PROCESNO INŽENJERSTVO**

E. Klemm i sur.: UDK 621.772 : 66.097

### **Mikrostrukturirani reaktori za heterogenu katalizu**

(Mikrostrukturreaktoren für die heterogene Katalyse)

Mikrostrukturirani reaktori pokazali su se vrlo pogodnim za provođenje reakcija uz heterogene katalizatore. Devedesetih godina prošlog stoljeća u laboratorijima je proveden velik broj takvih reakcija, posebno reakcija u plinskoj fazi. Od početka ovog stoljeća radi se na prijenosu mikrotehnologije iz laboratorija u proizvodno mjerilo. U ovom preglednom članku po-

sebna se pažnja posvetila tehničkim konceptima i ekonomskim aspektima njihove primjene. Odvojeno se diskutiraju heterogeno katalizirani procesi u plinskoj i tekućoj fazi. Posebno se obraduju primjene u plinskoj fazi u proizvodnji osnovnih kemikalija i za proizvodnju goriva. Heterogena kataliza u tekućoj fazi važna je u proizvodnji finih kemikalija i aktivnih tvari. Treba posebno razmatrati i heterogeno katalizirane reakcije u plinsko/tekućoj fazi. Za upotrebu mikrostrukturiranih reaktora u procesima posebnu važnost imaju katalizatori na stijenkama reaktora, koji se mnogo istražuju.

(P. 167/2011 – Orig. 10 str., prij. oko 12 str.)

A. Kruse i sur.:

UDK 66.097

### **Heterogena kataliza u superkritičnim medijima**

(Heterogene Katalyse in überkritischen Medien)

Superkritični mediji pobuduju veliko zanimanje za provođenje reakcija. Njihova svojstva su između plinova i kapljevina, gustoća im je manja od kapljivite faze, ali znatno veća od plinske faze. To ih čini izvrsnim otapalom za brojne materijale. Dobra sposobnost otapanja postoji, međutim, samo u superkritičnom području ili blizu njega, te se reakcijski produkti mogu odvojiti jednostavnim sniženjem temperature i tlaka. To se može iskoristiti za poboljšanje procesa, jer nisu potrebni zahtjevni postupci odvajanja poput destilacije. Posebno kod heterogeno kataliziranih reakcija mogu superkritični mediji imati prednosti u odnosu na kapljivine i plinove. U ovom prikazu razmatra se koje bi reakcije mogle imati koristi od upotrebe superkritičnih fluidnih medija. Prvo se opisuju karakteristike superkritičnih fluida i kriteriji za izbor superkritičnih medija. Glavni osrvt u ovom napisu posvećen je svojstvima superkritičnog ugljikova dioksida kao prvog izbora za reakcijski medij. Zahvaljujući svojim fizikalnim svojstvima, relativno niskoj kritičnoj točki i podnošljivosti za okolinu, ugljikov dioksid se najviše upotrebljava. Dobio je svoje mjesto i u industriji. Ovdje se daje pregled primjene superkritičnog ugljikova dioksida u reakcijama hidriranja, oksidacije, nastajanja veza C-C, kao medija, kao i u reakcijama gdje je ugljikov dioksid ujedno i reaktant. Gotovo nema vrste reakcija u kojoj CO<sub>2</sub> nije iskušan. Ipak, i tu postoje ograničenja, koja se navode.

(P. 168/2011 – Orig. 14 str., prij. oko 18 str.)

W-Xia i sur.:

UDK 661.666 : 62-181.4

### **Kemijska modifikacija površine ugljikovih nanocijevi za primjenu u heterogenoj katalizi**

(Die oberflächenchemische Modifikation von Kohlenstoff-Nanoröhren für die Anwendung in der heterogenen Katalyse)

Zahvaljujući posebnoj strukturi i svojstvima, ugljikove nanocijevi su vrlo zanimljive za heterogenu katalizu. Mogu se upotrijebiti u velikom broju reakcija. No, da bi se ugljikove nanocijevi mogle upotrijebiti kao katalizatori ili nosači, potrebno je odgovarajuće izmijeniti njihovu površinu i morfologiju. U ovom prilogu opisuje se modifikacija ugljičnih vlakana različite veličine, polazeći od nanocijevi do mikrovlakana. Katalizatori se proizvode oksidacijom ugljičnih vlakana jakim oksidacijskim sredstvima pri čemu na površini nastaju hidrofilne skupine. Tako modificirane površine mogu se dalje funkcionalizirati kovalentnim vezivanjem, npr. vezivanjem bočnih lanaca. Metalni katalizatori nanose se na nosače od nanocijevi mokrim kemiskim postupkom, kao impregnacijom, taloženjem ili izmjenom iona. Objasnjava se uloga površinskih skupina kod sinteze paladijskih katalizatora na ugljikovim nanocijevima kemiskim taloženjem iz plinovite faze. Prikazano je kako se cijepljenjem povećava specifična površina kod razgranatih ugljikovih nanocijevi. Detaljno se opisuje razvoj hijerarhijski strukturiranih

kompozitnih materijala od ugljikovih nanocijevi modificirane morfologije za nosače katalizatora.

(**P. 169/2011** – Orig. 8 str., prij. oko 8 str.)

S. I. Vagin i sur.:

UDK 678.1

### **Klasteri cinkova karboksilata kao strukturne jedinice metaloorganskih okosnica**

(Paddle-wheel zinc carboxylate clusters as building units for metal-organic frameworks)

Raste zanimanje za područje kemije materijala, na primjer za koordinacijske polimere sa svojstvima mikroporoznih materijala, koji se često nazivaju metaloorganske okosnice ili okviri (MOF). U ovom se napišu opisuju posebne strukturne osobine takvih materijala građenih od klastera cinkova karboksilata u obliku vijčanih lopatica. Ispitivanja je njihova mikroporoznost i značajke zanimljive u teorijskoj i primijenjenoj kemiji.

(**P. 170/2011** – Orig. 14 str., prij. oko 18 str.)

A. Wagener i sur.:

UDK 66.074.7

### **Metaloorganski koordinacijski polimeri za adsorpciju odjeljivanje smjesa propana i propena**

(Metallorganische Koordinationspolymere zur adsorptiven Trennung von Propan/Propen-Gemischen)

Selektivno razdvajanje smjesa propana i propena standardno se provodi rektifikacijom kod niskih temperatura. Zbog bliskih vrelista propana i propena potreban je zato velik broj rektifikacijskih tavaca i niska temperatura, što proces čini energetski visoko zahtjevnim. Kao alternativa takvom energetski i troškovno intenzivnom postupku nudi se odvajanje putem selektivne adsorpcije na mikroporoznim krutim tvarima poput zeolita. U ovom radu govori se o eksperimentalnim istraživanjima adsorpcije propana i propena, odnosno smjese tih komponenata na metaloorganskim koordinacijskim polimerima, tzv. metaloorganskim okosnicama, MOF.

(**P. 171/2011** – Orig. 5 str., prij. oko 6 str.)

W. Reschetilowski:

UDK 665.666

### **Katalizatori za hidrorafinaciju u preradi nafte**

(Hydroraffinationskatalysatoren in der Erdölverarbeitung)

Bez iskustava današnjih rafinerija nafte na području katalitičkih postupaka, koji su uglavnom razvijeni u petrokemiji, ne bi ni moderne biorafinerije mogle raditi ekološki i ekonomično. Hidroobrada ili hidrorafinacija jedan je od najvažnijih katalitičkih postupaka u preradi nafte. U ovom pregledu govori se o najvažnijim predstavnicima katalizatora za hidrotretiranje, sadašnje stanje i perspektive razvoja u tom području. Opisuju se metode njihove proizvodnje, struktura i površinska svojstva te mehanizam djelovanja. U zaštiti okoliša velik značaj ima proizvodnja goriva bez sumpora. Poseban osvrт posvećuje se katalizatorima za hidrodesulfurizaciju (HDS), kao što su klasični katalizatori  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Govori se o regeneraciji katalizatora te razvoju novih katalizatora poboljšanih svojstava.

(**P. 172/2011** – Orig. 12 str., prij. oko 15 str.)

U. Kernchen i sur.:

UDK 66.094.17

### **Poboljšanje selektivnosti čvrstih katalizatora oslojavanjem ionskim tekućinama**

(Verbesserung der Selektivität fester Katalysatoren durch die Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten)

Katalitičko hidrogeniranje važno je u mnogim područjima industrijske kemije. U nekim slučajevima se pri tome radi o prvo-stupanjškim reakcijama i željeni proizvod je samo djelomični međuproduct. U tom slučaju je važan cilj visoka selektivnost

prema međuproductu uz istodobnu visoku pretvorbu ulaznog materijala. Selektivnost prema međuproductu ovisi u prvom redu o kemijskoj strukturi katalizatora, ali na nju može utjecati i vanjski ili unutarnji prijenos tvari. U ovom članku prikazuje se novi koncept povećanja selektivnosti čvrstih katalizatora oslojavanjem površine ionskim tekućinama. Kao modelni sustav odabran je sekvenčno hidrogeniranje ciklooktadiena u cikloocten i ciklooctan na komercijalnom nikalskom katalizatoru. Katalizator je oslojen ionskom tekućinom 1-butil-3-metilimidazol-oktilsulfatom. Ispitivanje se provodilo radi testiranja utjecaja oslojavanja na selektivnost katalizatora, a ne traženja optimalnog sustava. Opisuju se provedba pokusa, karakterizacija i fizikalna svojstva reakcijskog sustava. Diskusija rezultata razmatra utjecaj oslojavanja i difuzije pora na brzinu i selektivnost reakcije hidrogeniranja. Ispitivana je i stabilnost nanesenog sloja ionske tekućine, kao i deaktivacija katalizatora.

(**P. 173/2011** – Orig. 13 str., prij. oko 16 str.)

A. Chica i sur.:

UDK 665.656.2

### **Usporedba zeolita s velikim porama za hidroizomerizaciju oktana**

(Comparison of large pore zeolites for *n*-octane hydroisomerization)

Specifikacije goriva temeljene na zahtjevima za očuvanje okoliša nastoje smanjiti sadržaj aromatskih, sumporovih i olefinskih spojeva u benzingu, što ima odgovarajući utjecaj na oktanski broj dobivenog benzina. Izgubljeni dio oktana može se kompenzirati dodatkom oksigenata, kao što su MTBE i TAME, kao i uvođenjem razgranatih alkana. Prema tome izomerizacija parafina je dobra alternativa reformingu, ako se postižu dobra iskorištenja na višerazgranatim molekulama. U procesima izomerizacije često se upotrebljavaju bifunkcionalni katalizatori, koji sadrže kisele skupine za skeletnu izomerizaciju i kreiranje i metalne skupine za reakcije hidrogenacije i dehidrogenacije. Zeoliti se mogu pretvoriti u kisele katalizatore za različite vrste reakcija. Za postizanje struktura različitih dimenzija pora i topologije koje utječu na selektivnost u katalizi, nastoje se pridati nove strukture. U ovom radu provodila se hidroizomerizacija oktana katalizirana serijom zeolita različitih struktura s velikim porama, pri čemu su ispitivani aktivnost, selektivnost i kinetika. Provedena je kinetička studija izomerizacije oktana i određene su konstante brzine, toplina adsorpcije i energije aktivacije za svaki stupanj izomerizacije.

(**P. 174/2011** – Orig. 14 str., prij. oko 12 str.)

A. De Toni i sur.:

UDK 66.097

### **Struktura centara i utjecaj trovanja kod selektivne katalitičke redukcije NO s amonijakom na katalizatorima Fe-ZSM-5**

(Zentrenstruktur und Vergiftungswirkungen bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit Ammoniak an Fe-ZSM-5-Katalysatoren)

Željezovi zeolitni katalizatori mnogo se istražuju u katalizi u području zaštite okoliša jer pokazuju obećavajuća svojstva za razlaganje ili redukciju  $\text{N}_2\text{O}$ , kao i u selektivnoj katalitičkoj redukciji (SCR) dušikovih oksida ugljikovodicima ili amonijakom. Aktivni centri katalizatora Fe-zeolita i njihovo izučavanje otežani su jer  $\text{Fe}^{3+}$  u poroznoj matrici može stvarati različite oblike. Nastoji se utvrditi uloga različitih oblika  $\text{Fe}^{3+}$  kod reakcija selektivne katalitičke redukcije NO uz amonijak na katalizatoru Fe-ZSM-5. Upotrijebljena su tri katalizatora Fe-ZSM-5 priređena različitim postupcima različitih struktura oko iona  $\text{Fe}^{3+}$  i istraživan je utjecaj vlage i  $\text{SO}_2$  na njihovo katalitičko poнаšanje kod SCR-reakcija. Ispitivan je pojedinačni utjecaj  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{SO}_2$ , kao i njihove kombinacije na trovanje i deaktivaciju katalizatora.

(**P. 175/2011** – Orig. 7 str., prij. oko 9 str.)

## POLIMERI

---

H. Zhou i sur.:

UDK 62-278 : 678.664

### Termoosjetljive poliuretanske membrane s kontroliranim propusnošću vodene pare za pakiranje hrane

(Thermo-sensitive polyurethane membrane with controllable water vapor permeation for food packaging)

Kontrola koncentracije vode u pakiranoj hrani važna je zbog zahtjeva hrane kao i dizajna. U mnogim slučajevima hrana mora sadržavati odgovarajuću količinu vode kako bi zadržala okus, boju, izgled i druge kvalitete. Sadržaj vode u pakiranoj hrani može se lako održavati tijekom skladištenja, no teško je mijenjati koncentraciju vode, odnosno povećavati ili smanjivati količinu vode tijekom skladištenja jer postoji malo materijala za pakiranje s kontroliranim propusnošću za vodu. Najčešće upotrebljavani materijali za pakiranje su polietilen, poli(fenilen-eter), najlon i poliuretan. Propusnost, odnosno "disanje", membrana uglavnom je određeno veličinom i oblikom šupljina u polimeru, no veličina ovih šupljina kod neporoznih membrana je premala za propuštanje plina ili vodene pare. Nakon završenog pakiranja sadržaj vode se više ne može podešavati. No to nije slučaj s termički osjetljivim poliuretanima. Termoosjetljivi poliuretani imaju sposobnost reakcije na vanjski toplinski utjecaj u predodređenom temperaturnom opsegu. Kako u području prijelaza staklastog stanja polimera dolazi do promjena njegovih fizikalnih osobina, npr. veličina šupljina, to bi se moglo iskoristiti za kontrolu veličina šupljina i propusnosti polimernih membrana za vodenu paru u pogodnom temperaturnom području. Na temperaturama ispod staklišta materijal ima male šupljine i ne propušta paru, dok je propušta iznad staklišta. Cilj je ove studije bio razvoj poliuretanskih "pametnih materijala" za pakiranje hrane, koji omogućavaju kontrolu sadržaja vode u hrani.

(P. 176/2011 – Orig. 5 str., prij. oko 9 str.)

J. K. Kim i sur.:

UDK 678.764

### Novo sredstvo za sušenje na osnovi modificirane umrežene poliakrilne kiseline i njegova svojstva apsorpcije vlage

(Modification of a crosslinked poly(acrylic acid) based new dehumidifying agent and its moisture absorbing characteristics)

Različiti se materijali upotrebljavaju kao sredstva za sušenje, odnosno odvlaživanje, kao što su to silikagel, zeolit ili halidi alkalijskih ili zamnoalkalijskih metala (kalcijsev, magnezijev, litijev klorid). Najveći kapacitet i brzinu apsorpcije vlage imaju halidi, no oni se apsorpcijom vlage pretvaraju u otopinu, te im je primjena ograničena. Zato se za upotrebu kod čuvanja hrane, električnih kabela, elektronike i sl. za sušenje koriste si-

likagel i zeoliti iako imaju manji kapacitet i brzinu apsorpcije. Nastoje se naći nove vrste sredstava za dehidrataciju, koja su jača, robusnija i mogu se opetovano upotrebljavati. Superapsorbenti su obećavajući materijali za tu svrhu. Superapsorbenti su umreženi hidrofilni polimeri, koji mogu apsorbirati i zadržati vodene tekućine i do tisuća puta više od vlastite mase, a apsorbirana voda se teško izdvaja i pod tlakom. Superapsorbenti su zanimljivi u mnogim područjima primjene, za higijenske proizvode, vrtlarstvo, pakiranje hrane, doziranje lijekova i dr. Superapsorbenti polimeri uz tekuću vodu mogu apsorbirati i vodenu paru, tj. vlagu iz zraka. Upotrebljavaju se kao desikanti odnosno materijali za kontrolu vlažnosti. Kapacitet apsorpcije u tom slučaju ovisi i o relativnoj vlažnosti atmosfere. Često izučavan takav materijal je i poliakrilna kiselina, koja lako polymerizira u visokomolekulske polimere, pristupačna je i jeftina. Provode se različite modifikacije umrežene poliakrilne kiseline kako bi se povećali kapacitet i brzina apsorpcije. U ovom radu provodile su se dodatne modifikacije kalijevim hidroksidom da bi se dobio brzi desikant visokog kapaciteta apsorpcije za visokoučinkovite regenerativne sustave hlađenja na bazi isparavanja.

(P. 177/2011 – Orig. 5 str., prij. oko 10 str.)

## ZAŠTITA OKOLIŠA

---

J. Zelenka:

UDK 628.54

### Alternative spaljivanju otpadnih voda iz farmaceutske industrije

(Alternativen zur Verbrennung von Abwässern aus der Pharmaproduktion)

Aktivne tvari u otpadnim vodama farmaceutske industrije predstavljaju problem djelomično i zbog toksičnosti za okoliš. Zbog toksičnosti i nerazgradivosti biološkim postupcima nije moguće uvođenje otpadnih voda ili bioška obrada u internim biološkim postrojenjima za bistrenje. Često je jedina preostala mogućnost zbrinjavanje spaljivanjem, što je jedan od najskupljih načina zbrinjavanja otpadnih voda. Kao ekonomične alternative pokazali su se procesi elektrokemijske napredne oksidacije (EAOP), koji se zasnivaju na elektrokemijskim, fotokemijskim i katalitičkim oksidacijskim postupcima. Pogodnom kombinacijom ovih postupaka dobivaju se nove mogućnosti uklanjanja štetnih tvari. Ove metode se često izučavaju i nastoje unaprijediti. U članku se govori o EAOP-metodama zbrinjavanja uz navođenje i opis pojedinih postupaka koji se pri tome primjenjuju. Posebno se govori o unapređenjima koja su postignuta.

(P. 178/2011 – Orig. 3 str., prij. oko 3 str.)