

Zaštitni potencijal biopolimerne tekstilne strukture kitozan-poliester u otpuštanju čestica u procesu pranja

Tanja Pušić¹, Marko Liplin¹, Tea Bušac¹, Branka Vojnović¹,
Julija Volmajer Valh², Mirjana Čurlin³

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb

²Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

³Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak: U radu je istražena modifikacija poliesterske tkanine u alkalnoj hidrolizi i obradom kitozanom u svrhu procjene učinka obrada na sastav otpadne vode od procesa pranja. Obradi kitozanom prethodila je alkalna hidroliza u dvije varijacije, bez i uz dodatak kationskog tenzida kao promotora. Na svim poliesterskim tkaninama prije i nakon cikličkog pranja standardnim deterđentom na 60 °C provedene su analize vlačnih svojstava i kvalitativni test na kitozan. Otpadne vode od procesa pranja analizirane su kroz parametre: pH, vodljivost, mutnoću, ukupnu čvrstu tvar, ukupnu otopljenu tvar, ukupnu suspendiranu tvar i kemijsku potrošnju kisika. Nakon vakuumske filtracije dobiveni filtarski kolač je karakteriziran mikroskopom uparenim s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. Dokazano je da je alkalna hidroliza poliesterske tkanine neophodna za naslojavanje kitozana, a dodatak promotora nije potreban. Dobiveni rezultati potvrdili su složenost promatranog sustava i potrebu provedbe brojnih metoda karakterizacije poliesterske tkanine i otpadne vode od procesa pranja kako bi se kvantificiralo otpuštanje fragmenata s poliesterske tkanine.

Ključne riječi: kitozan, poliesterska tkanina, alkalna hidroliza, pranje

1. Uvod

Jedan od globalnih problema u posljednjem desetljeću je prisutnost čestica mikroplastike u okolišu (efluentni, zrak, tlo, stijene), a prema istraživanjima procijenjeno je da oko 30% ovih čestica dospjeva u okoliš kroz proces pranja poliesterskih tekstilija [1,2]. Čestice mikroplastike zbog svog oblika i boje su privlačne kao hrana za

ribe. Procjene ukazuju da približno 30 % riba u svom tkivu sadrži određenu količinu mikroplastike, a identificirana je u školjkašima, npr. u kamenicama i dagnjama [1]. Dodatni problem javlja se radi taloženja štetnih i toksičnih tvari, teških metala, pesticida, bojila, tinte i različitih ugljikovodika na površinu čestica mikroplastike [2,3].

Tendencija otpuštanja ovih čestica ovisi o svojstvima tekstilija, te fazama tehnološkog i uporabnog ciklusa. Da bi se smanjio udio otpuštenih fragmenata potrebno je raditi na prevenciji, a jedan od mogućih rješenja za smanjenje otpuštanja iz sintetskih tekstilija je njihova obrada funkcionalnim sredstvima. Kitozan je prirodni, višenamjenski polisaharid, koji se zbog svojih iznimnih bioloških i fizikalno-kemijskih svojstava koristi u različitim područjima, kao što su medicina, biomedicina, farmacija, kozmetička, tekstilna, kemijska i papirna industrija, te u poljoprivredi [4-6]. Stupanj kojim je kitozan deacetiliran određuje njegovu topivost i biorazgradivost, što je usko povezano sa stupnjem kristalizacije. Što je viši stupanj deacetiliranja to je veća kristalnost kitozana, veća biokompatibilnost, bolja interakcija između tekstilnog materijala i kitozana [7,8].

Obradom tekstilnih materijala kitozanom povećava se prekidna sila i otpornost na deformacije, mogućnost kvašenja i hidrofилnost, poboljšavaju se antimikrobna svojstva, te smanjuje nabijanje statičkim elektricitetom [8]. S obzirom na djelomičnu kompatibilnost biopolimera kitozana sa sintetskim polimerom poliestera, potrebno je provesti modifikaciju poliesterske tkanine koja se može smatrati pripremnom fazom za prijanjanje raznih tvari [9-12].

U ovom radu je istražena modifikacija poliesterske tkanine u alkalnoj hidrolizi i kroz naslojavanje kitozana u svrhu procjene učinka obrada na sastav otpadne vode od procesa pranja. Obradi kitozanom prethodila je alkalna hidroliza u dvije varijacije, bez i uz dodatak kationskog tenzida kao promotora. Proces pranja standardne poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije proveden je standardnim deterdžentom kroz 10 ciklusa pri 60 °C. Prisutnost kitozana na poliesterskim tkaninama dokazana je pomoću reduktivnog bojila, a dodatno su analizirana vlačna svojstva poliesterskih tkanina prije i nakon modifikacije, te uzastopnih ciklusa procesa pranja.

Prikupljene otpadne vode od procesa pranja svih analiziranih tkanina nakon 1. do 5. i 6. do 10. ciklusa karakterizirane su kroz parametre: vrijednost pH, vodljivost, mutnoću, ukupnu čvrstu tvar, ukupnu otopljenu tvar, ukupnu suspendiranu tvar i kemijsku potrošnju kisika. Nakon vakuumske filtracije dobiveni filterski kolač analiziran je mikroskopom uparenim s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijal

Istraživanja su provedena na standardnoj poliesterskoj tkanini, dobavljača *Center for Test Materials*, CFT, Nizozemska, otkane u platno vezu, površinske mase 156 g/m², gustoće u smjeru osnove 27,7 niti/cm i u smjeru potke 20 niti/cm, finoće osnovinih niti 30,4 tex i potkinih niti 31,9 tex.

2.2 Postupci

Standardna poliesterska tkanina modificirana je kroz obrade alkalnom hidrolizom i biopolimerom kitozanom. Uzorci standardne poliesterske tkanine dimenzija 30 x 50 cm izrezani su pomoću ultrazvučnog rezača Ultrasonic TTS400, Sonowave, Legnano MI, Italija.

Alkalna hidroliza

Alkalna obrada (AH) uzoraka poliesterske tkanine provedena je u 2 % otopini natrijevog hidroksida, Ivero d.o.o., Zagreb, Hrvatska i u 2 % otopini natrijevog hidroksida uz dodatak sredstva BarquatTM50 (3 g/L), QuatChem, Engleska. Primijenjeno sredstvo BarquatTM50 po sastavu je benzalkonijev klorid koji ima zadatak promotora u procesu alkalne hidrolize poliesterske tkanine. Nakon provedenog postupka hidrolize u navedenim varijacijama pri temperaturi 98 °C u trajanju 30 minuta u laboratorijskom uređaju Polymat, Mathis, Švicarska, uzorak je dva puta ispran vrućom vodom i dva puta hladnom tvrdom vodom, te osušen na zraku.

Obrada poliesterske tkanine biopolimerom kitozanom

Za obradu poliesterskih tkanina korišten je kitozan, 85 % deacetiliran (LMW, mala molekulska masa) Aldrich ® Chitosane, Merck KGaA, Darmstadt od kojeg je priređena otopina (0,5 %) kojoj je vrijednost pH 3,6 podešena kloridnom kiselinom, Ivero d.o.o., Zagreb, Hrvatska. Stabiliziranom otopinom kitozana [13] uslijedila je obrada poliesterskih tkanina: neobrađene, alkalno hidrolizirane, alkalno hidrolizirane uz dodatak promotora postupkom impregniranja na fularu rasteznog sušionika Benz, Benz, Švicarska uz pritisak 12,5 kg/cm. Nakon impregnacije, tkanina je osušena na 90 °C u vremenu 40 s i termokondenzirana pri 130 °C tijekom 20 s.

Proces pranja

Sve poliesterske tkanine oprane su prema normi HRN EN ISO 6330 (postupak 2A) [14] korištenjem standardnog deterdženta ECE A (1,25 g/L) pri 60 °C uz omjer kupe-

lji 1:7 kroz 10 ciklusa u laboratorijskom uređaju Rotawash, Atlas SDL, USA. Nakon procesa pranja u vodovodnoj vodi uslijedio je postupak ispiranja kroz 4 ciklusa uz omjer kupelji 1:8. Otpadne vode od procesa pranja i ispiranja prikupljene su kako bi se analizirao stupanj opterećenja. Korištenjem filtra od staklenih vlakana provedena je i vakuumska filtracija, nakon čega je uslijedila analiza filtarskog kolača.

Oznake uzoraka standardne poliesterske tkanine prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1: Oznake uzoraka standardne poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije, te procesa pranja

Oznaka	Standardna poliesterska tkanina		
N	Neobrađena	CH-N	Kitozanom obrađene
AH	Alkalno hidrolizirana	CH-AH	
AH_K	Alkalno hidrolizirana s dodatkom kationskog tenzida kao promotora	CH-AH_K	
-10	Standardne poliesterske tkanine nakon 10 ciklusa pranja		
Oznaka	Otpadna voda		
-5	Prikupljena od 1. do 5. ciklusa procesa pranja poliesterskih tkanina		
-10	Prikupljena od 6. do 10. ciklusa procesa pranja poliesterskih tkanina		

2.3 Metode

Identifikacija biopolimerne strukture

Kvalitativni test bojilom proveden je u svrhu dokazivanja prisutnosti kitozana na poliesterskim tkaninama korištenjem reduktivnog bojila Remazol Red RB 133% (*C.I. Reactive Red 2*), DyStar, Njemačka [13]. Nakon pregleda uzoraka digitalnim mikroskopom DinoLite digital microscope, Premier IDCP B.V., Almere, Nizozemska snimljeni su mikrografi uz dva povećanja, 50 x i 230 x.

Ispitivanje vlačnih svojstava

Prekidna sila i istežanje poliesterskih tkanina u smjeru osnove analizirana je prema normi HRN EN ISO 13934/1: Tekstilije - Vlačna svojstva plošnih tekstilija - 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istežanja pri maksimalnoj sili metodom trake.

Analiza otpadne vode

Fizikalno-kemijska svojstva otpadne vode od procesa pranja prikupljene nakon 1-5 i 6-10 ciklusa praćena su određivanjem vrijednosti pH, vodljivosti [15], mutnoće [16],

ukupne čvrste tvari (TS), ukupne otopljene tvari (TDS) i ukupne suspendirane tvari (TSS). Parametri TS, TSS i TDS određeni su primjenom internih metoda. Vodljivost je mjerena konduktometrom CG 853, a pH pomoću pH metra CG 842, oba od tvrtke Schott, Mainz, Njemačka. Mutnoća efluenata određena je turbidimetrom, Hach TL2350, Manchester, UK.

Čestična tvar iz otpadne vode izolirana je postupkom vakuumske filtracije, pri čemu su korištena dva tipa filtra, oba nabavljena iz tvrtke Merck d.o.o., Zagreb, Hrvatska. Većina uzoraka odijeljena je filtrom od staklenih vlakana, GF (veličina pora 0,7 μm), a odabrani uzorci otpadne vode filtrom od poliviniliden fluorida, PVDF veličine pora 0,1 μm .

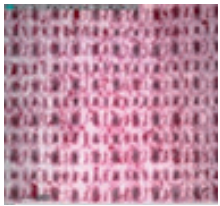
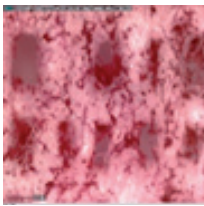

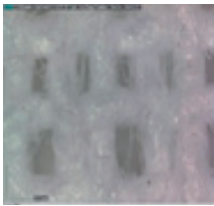
Filterski kolač je analiziran primjenom FTIR PerkinElmer Spectrum 3 sa Spotlight 200i mikroskopom (PerkinElmer, USA). Nakon što se učvrsti filter, pomoću upravljačke palice i programske podrške snimi se slika veličine 2000 x 2000 μm , a potom pokrene FTIR kako bi se analizirao i odredio sastav čestica na filtru.

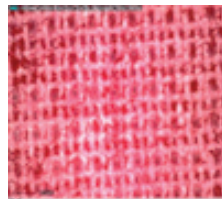
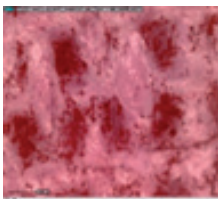

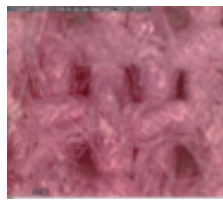

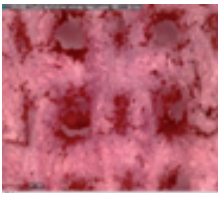
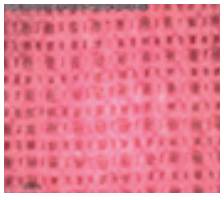

3. Rezultati i rasprava

3.1 Karakterizacija poliesterskih tkanina

Reduktivno bojilo, Remazol Red RB namijenjeno je za identifikaciju kitozana. Crveno obojenje kitozanom obrađenih poliesterskih tkanina (neobrađene, alkalno hidrolizirane i alkalno hidrolizirane uz promotor) prije i nakon 10 ciklusa pranja potvrđuje da je ovaj biopolimer naslojen, Tablica 2.

Tablica 2: Mikroskopske slike površine PES tkanina – identifikacija kitozana uz povećanje 50 i 230x

50x	230x	50x	230x
			
CH-N		CH-N-10	

50x	230x	50x	230x
			
CH-AH		CH-AH-10	
			
CH-AH_K		CH-AH_K-10	

Uočavaju se razlike u intenzitetu i ujednačenosti crvenog obojenja uzoraka prikazanih u Tablici 2. Slike potvrđuju da alkalna hidroliza poboljšava kompatibilnost tako modificirane poliesterske tkanine s biopolimerom kitozanom. Najbolji učinak postignut je na kitozanom obrađenom alkalno hidroliziranom uzorku poliesterske tkanine (CH-AH). Mikrografi kitozanom obrađenih tkanina (neobrađene, alkalno hidrolizirane i alkalno hidrolizirane uz promotor) nakon 10 ciklusa pranja, potvrđuju razlike u odnosu na istu skupinu uzoraka prije procesa pranja. Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina nakon 10 ciklusa pranja (CH-N-10) je nebojena, što potvrđuje gubitak kitozana u procesu pranja, odnosno slabu stabilnost biopolimera kitozana na ovim uzorcima. Pristunost kitozana na površini kitozanom obrađenih alkalno hidroliziranih poliesterskih tkanina nakon 10 ciklusa pranja (CH-AH-10 i CH-AH_K-10) potvrđuje crveno obojenje ovih uzoraka. Dodatno, mikrografi ovih uzoraka pokazuju bolju ujednačenost obojenja opranih uzoraka, te manje razlike između CH-AH-10 i CH-AH_K-10. Ovime je potvrđena neophodnost provedbe alkalne hidrolize kao pripreme procesne faze ove standardne poliesterske tkanine.

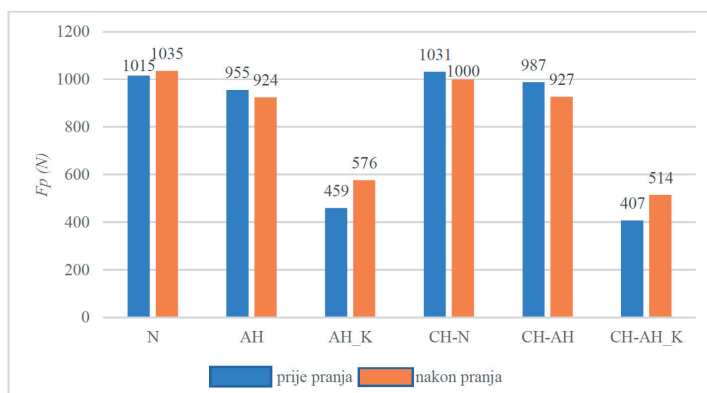
Vlačna svojstva tekstilnih materijala važna su strukturalna značajka, koju je važno pratiti radi procjene svrsishodnosti procesa modifikacije. U skladu s tim u ovom istraživanju su mjerenjem prekidne sile (F_p) i prekidnog istezanja (ϵ) analizirana vlačna svojstva svih uzoraka poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije, te 10 ciklusa procesa pranja, Tablica 3 i Slika 1.

Tablica 3: Prosječne vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja PES tkanina prije i nakon modifikacije alkalnom hidrolizom i kitozonom

Uzorak	F_p (N)	ε (%)	Uzorak	F_p (N)	ε (%)
N	1015	18,660	N-10	1035	21,35
AH	955	18,240	AH-10	924	20,35
AH_K	459	11,370	AH_K-10	576	13,50
CH-N	1031	19,320	CH-N-10	1000	20,75
CH-AH	987	19,530	CH-AH-10	927	19,35
CH-AH_K	407	11,880	CH-AH_K-10	514	13,34

Neobrađena poliesterska tkanina ima prekidnu silu 1015 N, što upućuje na dobru integriranost polimerne strukture. Alkalnom hidrolizom ove tkanine smanjuje se prekidna sila, a stopa pada ovisi o postupku provedbe alkalne hidrolize. Dodatak promotora utječe na veliki pad prekidne sile ovog uzorka (AH_K). Naslojavanje kitozana na poliesterske tkanine (N i AH) povećava vlačna svojstva ovih tkanina (CH-N i CH-AH). Narušena vlačna svojstva alkalno hidroliziranog uzorka uz dodatak promotora (AH_K) nisu poboljšana nakon naslojavanja kitozana na ovaj uzorak (CH-AH_K), već su dodatno smanjena. Ovako visoki gubitak vlačnih svojstava upućuje na potrebu optimiranja postupka kroz smanjenje koncentracije promotora. Povećanje vrijednosti prekidne sile uzorka (CH-AH_K) nakon procesa pranja može se djelomično pripisati i boljoj pokrivenosti površine kitozonom naslojene tkanine, što je potvrđeno jednočijišnjim obojenjem ovog uzorka, Tablica 3.

Utjecaj procesa pranja na promjenu prekidne sile poliesterskih tkanina prije i nakon modifikacije, te 10 ciklusa procesa pranja prikazuje Slika 1.

**Slika 1:** Grafički prikaz prosječnih vrijednosti prekidnih sila u ovisnosti o stupnju modifikacije poliesterske tkanine prije i nakon 10 ciklusa pranja

Razlike u prekidnoj sili opranih poliesterskih tkanina kroz 10 ciklusa u odnosu na određene skupine prije pranja prikazane u Tablici 3 i Slici 1 pokazuju promjene vlačnih svojstava pojedinih uzoraka tkanina.

Prema vrijednostima prekidne sile vidljivo je smanjenje vlačnih svojstava 10 puta opranih uzoraka tkanina (AH, CH-N, CH-AH), dok su vlačna svojstva uzoraka poliesterskih tkanina (N, AH_K, CH-AH_K) nakon 10 ciklusa pranja poboljšana.

3.2 Karakterizacija otpadne vode prije i nakon filtracije

Analize parametara otpadne vode prikupljene nakon 5 i 10 ciklusa pranja, te filter-skog kolača nakon filtracije provedena je s ciljem kvantificiranja utjecaja obrade ki-tozonom poliesterskih tkanina na stupanj opterećenja otpadnih voda od pranja.

U Tablici 4 su dati parametri karakterizacije standardnog deterdženta ECE A primijenog u koncentraciji 1,25 g/L.

Tablica 4: Karakterizacija radne koncentracije standardnog deterdženta

Otopina deterdženta	pH	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mutnoća (NTU)	KPK ($\text{mg O}_2/\text{L}$)
	8,1	647	1,38	179

Vrijednosti parametara karakterizacije radne otopine standardnog deterdženta u Tablici 4 pokazuju očekivan alkalitet kao i vodljivost zbog korištene vodovodne vode visoke tvrdoće, nisku vrijednost mutnoće zbog razrjeđenja kao i vrijednost KPK.

U Tablici 5 prikazani su skupni rezultati analize otpadne vode prikupljene od 1-5 ciklusa pranja, a u Tablici 6 prikupljene od 6-10 ciklusa pranja svih analiziranih tkanina (N, CH-N, AH, CH-AH, AH_K, CH-AH_K).

Tablica 5: Skupna tablica analiziranih parametara otpadne vode nakon 5 i 10 ciklusa pranja poliesterskih tkanina

Parametar	N	AH	AH_K	CH-N	CH-AH	CH-AH_K
TSS-5 (mg/L)	85,33	79,33	99,11	105,00	71,00	638,33*
TSS-10 (mg/L)	85,33	87,00	98,61	97,00	113,00	681,33*
TS-5 (mg/L)	659,00	623,33	630,67	656,33	609,33	683,33
TS-10 (mg/L)	586,33	643,67	674,00	662,33	643,67	681,33

Parametar	N	AH	AH_K	CH-N	CH-AH	CH-AH_K
TDS-5 (mg/L)	545,24	365,71	523,81	546,00	491,91	114,00
TDS-10 (mg/L)	513,33	553,81	538,57	557,00	560,95	115,46
pH-5	8,15	8,18	7,99	8,06	7,94	7,97
pH-10	7,91	7,99	7,98	8,02	8,01	7,99
κ -5 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	761,0	756,00	763,67	756,00	763,67	794,00
κ -10 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	753,00	786,33	793,33	768,33	793,33	782,33
NTU-5	48,33	56,60	73,70	56,60	35,82	42,57
NTU-10	37,43	46,97	85,13	69,00	53,93	72,20
KPK-5 (mg O ₂ /L)	210,33	172,67	122,00	210,33	174,63	137,13
KPK-10 (mg O ₂ /L)	155,27	269,50	188,50	190,61	248,38	233,75

**moguća eksperimentalna pogreška*

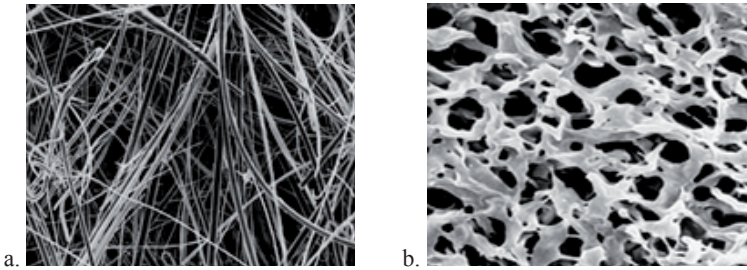
Iz vrijednosti analiziranih parametara kompozitnog uzorka otpadne vode prikupljene nakon 5 i 10 ciklusa pranja u Tablici 5 vidljivo je da broj ciklusa pranja utječe na TS, TDS, TSS, pH, mutnoću i KPK, pri čemu su vrijednosti nekih parametara viši ili niži u uzorku otpadne vode prikupljene od 6. do 10. ciklusa u odnosu na uzorak otpadne vode prikupljene od 1. do 5. ciklusa. Zamjetan je i utjecaj obrade poliesterskih tkanina kitozanom na sastav otpadne vode. Broj uzastopnih ciklusa pranja uzoraka poliesterske tkanine (AH, AH_K, CH-N, CH-AH) povećava vrijednosti TS, dok ih kod uzorka (N) snižava. TSS (AH, CH-AH) je povećan s brojem ciklusa pranja, smanjen kod (CH-N), a podjednak kod uzorka (AH_K). Porast TDS vrijednosti s brojem ciklusa pranja zabilježen je kod svih uzoraka izuzev uzorka (N). Posebno visoke razlike između 5. i 10. ciklusa dobivene su kod uzoraka otpadne vode od procesa pranja poliesterske tkanine uz alkalnu hidrolizu (AH, CH-AH). Vrijednosti KPK uzorka otpadne vode ovise o vrsti uzorka i broju ciklusa pranja. Smanjenje kemijskog opterećenja (KPK) otpadne vode nakon 5 ciklusa procesa pranja vidljivo je kod modificiranih uzoraka (AK, AH_K, CH-AH, CH-AH_K), što nije slučaj s vrijednostima nakon 6 do 10 ciklusa pranja.

Utjecaj broja ciklusa pranja modificiranih uzoraka djeluje na povećanje KPK vrijednosti (AH, AH_K, CH-AH, CH-AH_K) u odnosu na (N, CH-N) gdje otpadna voda nakon 5 ciklusa ima više vrijednosti nego modificirane. Ovaj odnos potvrđuje prethodno utvrđeno otpuštanje kitozana s uzorka (CH-N) u procesu pranja, a što je potvrdila identifikacija prisutnosti kitozana bojom RR.

Na temelju ovih usporedbi vidljivo je da modifikacije poliesterske tkanine alkalnom hidrolizom i kitozanom utječu na sastav otpadne vode nakon procesa pranja (TDS, TSS). Vrijednosti mutnoće (NTU) uzoraka otpadne vode nakon procesa pranja kitozanom obrađenih tkanina (CH-N, CH-AH, CH-AH_K) povećava se s brojem ciklusa

pranja. Unutar analiziranih uzoraka poliesterske tkanine posebno se izdvajaju alkalno hidroliziran uzorak uz promotor (AH_K) i kitozanom obrađen alkalno hidroliziran uzorak uz promotor (CH-AH_K).

S obzirom na utvrđene razlike parametara, gdje mutnoća i TSS upućuju na sadržaj dispergiranih i fino suspendiranih čestica u uzorcima otpadne vode, a koji mogu potjecati od fragmenata otpuštenih s površine poliesterskih tkanina u procesu pranja i neotopljenih sastojaka deterdženta, analiziran je filtarski kolač, koji je dobiven nakon filtracije. U pokusima su korišteni uglavnom filtri od staklenih vlakana, GF [17], čija je mikrostruktura prikazana na Slici 2a. Filtar od poliviniliden fluorida, PVDF povoljnije mikrostrukture [18], korišten je za odabrane uzorke otpadne vode od procesa pranja, Slika 2b.

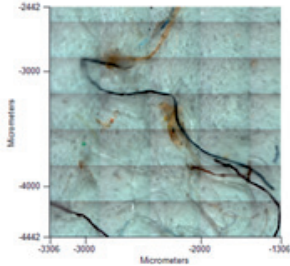
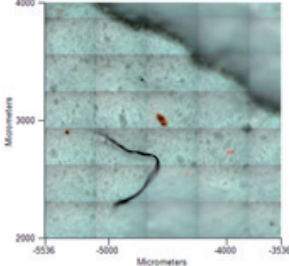
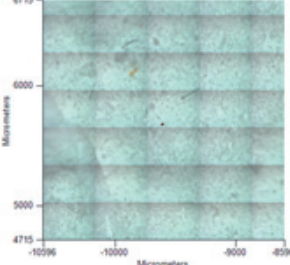
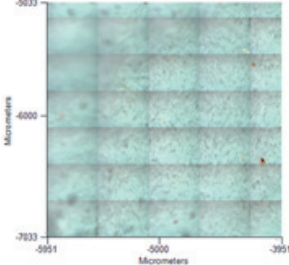
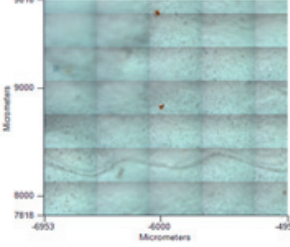
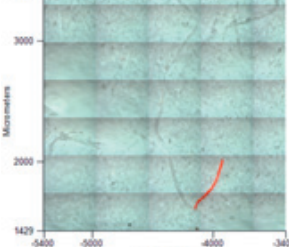


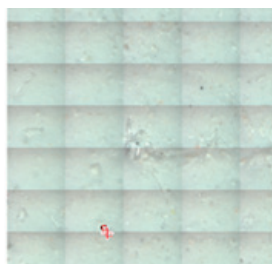
Slika 2: Mikrostrukture filtara: a. GF; b. PVDF

U Tablici 6 prikazani su GF filtri s filtarskim kolačem od N, CH-N, AH, CH-AH, AH_K, CH-AH_K. Sve prikazane mikroskopske slike (2000 x 2000 μm) su mutne, a razlog tome je neravnomjerna površina GF filtra radi njegove strukture. Na površini se uočavaju formacije koje mogu potjecati iz okoline (nepoznati izvori kontaminacije). Neovisno o smetnjama, površina filtra od kitozanom obrađenih uzoraka (CH) ima veći stupanj pokrivenosti, što se može pripisati otpuštenim česticama kitozana s površine poliesterskih tkanina kroz 10 ciklusa pranja.

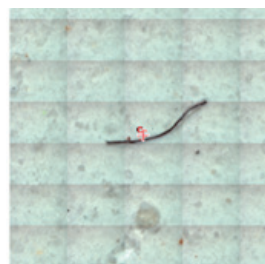
Zbog smetnji tijekom mikroskopske analize i nemogućnosti dobivanja čistih slika, što je uvjetovano strukturom filtra od staklenih vlakana (GF) primijenjen je poliviniliden fluoridni filter (PVDF). U Tablici 7 prikazane su mikroskopske slike filtarskog kolača koji je dobiven filtriranjem otpadne vode nakon provedenih 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine (N-10) i kitozanom obrađene poliesterske tkanine (CH-N-10).

Tablica 6: Mikroskopske slike GF filtra uzoraka nakon 10 ciklusa pranja

Mikroskopska slika	Mikroskopska slika
	
N-10	CH-N-10
	
AH-10	CH-AH-10
	
AH_K-10	CH-AH_K-10



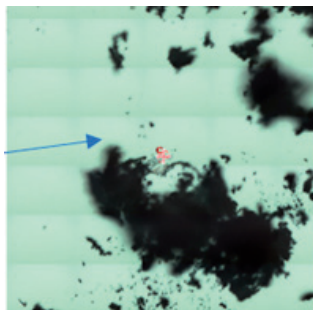
a. N-10



b. CH-N-10

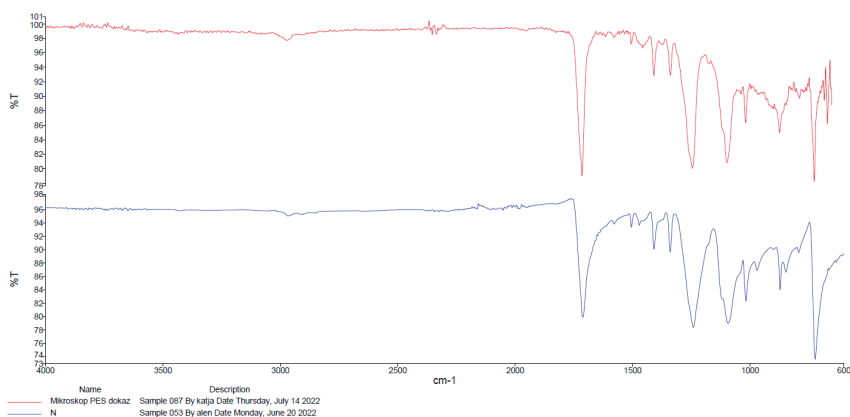
Slika 3: Mikroskopske slike PVDF filtra s filtarskim kolačem: a. uzorak N-10; b. uzorak CH-N-10

Vidljivo je bolje razlučivanje površine i vidljivost pojedinih fragmenata filtarskog kolača uzoraka N-10 i CH-N-10, Slika 3. Uzorak filtarskog kolača (N-10) sastrugan je i položen na predmetno stakalce, kako bi se nakon mikroskopske analize, Slika 4, mogla napraviti FTIR analiza uzorka, Slika 5.



Slika 4: Mikroskopske slike PVDF filtra sa sastruganim filtarskim kolačem (N-10)

Kemijski sastav izolata na PVDF filtru (označeno na slici) potvrđen je usporedbom njegove FTIR vrpce i FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine, Slika 5.



Slika 5: Usporedba FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine (N) i izolata s filtra (N-10)

Spektri na Slici 5 pokazuju identičnost FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine (N) i fragmenta filtarskog kolača (N-10), što dokazuje da su u procesu pranja otpušteni fragmenti s poliesterske tkanine. Ovaj nalaz potvrđuje primjenjivost mikroskopske analize uparene s FTIR-om u identifikaciji kemijskog sastava otpuštenih fragmenata u procesu pranja.

4. Zaključak

Provedeno istraživanje obuhvaća dvije cjeline, prvu koja se odnosi na svojstva poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije alkalnom hidrolizom i kitozanom i drugu u kojoj se analizira kompozitni sastav otpadne vode nakon procesa pranja, od 1. do 5. ciklusa (5) i od 6. do 10. (10) ciklusa te pripadajućih filtarskih kolača.

Bojilom Remazol Red RB potvrđeno je da je biopolimer kitozan naslojen na standardnu poliestersku tkaninu, pri čemu se intenzitet i ujednačenost obojenja između pojedinih uzoraka razlikuje, a najbolji učinak je postignut na biopolimernoj tekstilnoj strukturi kitozan-alkalno hidroliziranoj poliesterskoj tkanini (CH-AH). Neobojenost kitozanom obrađene standardne poliesterske tkanina nakon 10 ciklusa pranja (CH-N-10) potvrđuje slabu postojanost na pranje ove biopolimerne kitozan-poliester tekstilne strukture. Kitozanom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine nakon 10 ciklusa pranja (CH-AH-10 i CH-AH_K-10) su i dalje obojene, što potvrđuje pristunost kitozana na površini opranih tkanina. Dodatno, mikrografi su pokazali bolju ujednačenost obojenja opranih uzoraka, te manje razlike između CH-AH-10 i CH-AH_K-10. Ovakvo stanje upućuje na dobru stabilnost i postojanost obrade kitozanom na pranje i potvrdu neophodnosti provedbe alkalne hidrolize kao pripreme procesne faze ove standardne poliesterske tkanine.

Vlačna svojstva kitozanom obrađene poliesterske tkanine (CH-N) i kitozanom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (CH-AH) ukazuju na očuvan integritet poliesterske tkanine. Vlačna svojstva alkalno hidrolizirane tkanine uz dodatak promotora (AH_K) u odnosu na alkalno hidroliziranu su smanjena, a stopa pada upućuje na oštećenje tkanine. Naknadna obrada kitozanom nije dostatno ojačala ovu strukturu (CH-AH_K). Povećanje prekidne sile uzorka (CH-AH_K) u pranju može se djelomično pripisati i jednoličnijoj pokrivenosti površine kitozanom naslojene tkanine, što je potvrđeno jednoličnijim obojenjem ovog uzorka.

Na temelju dobivenih pokazatelja stupnja opterećenja otpadne vode nakon procesa pranja analiziranih poliesterskih tkanina može se zaključiti da ih alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina (AH) više kemijski opterećuje u odnosu na N i CH-N. Alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina uz dodatak promotora (AH_K) više kemijski opterećuje vodu od procesa pranja u odnosu na AH. Kemijski stupanj opterećenja otpadne vode od kitozanom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (CH-AH) i kitozanom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine uz promotor (CH-AH_K) je veći u odnosu na AH i AH_K, što potvrđuje činjenicu da se kitozan postepeno otpušta. Utjecaj kitozana na povećanje KPK otpadne vode od procesa pranja važno je sagledati kroz prirodu ovog biopolimera koji će se kroz kraće vrijeme razgraditi.

Veći stupanj pokrivenosti površine filtra od staklenih vlakana (GF) uzoraka obrađenih kitozanom (CH) može se pripisati česticama kitozana otpuštenim s površine

poliesterskih tkanina u procesu pranja, a ne fragmentima poliesterske tkanine. Rezultati potvrđuju da kitozan naslojen na alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine može zaštititi tkaninu i smanjiti otpuštanje fragmenata s poliesterske tkanine u procesu pranja.

Identičnost FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine (N) i filtarskog kolača s izolatom (N-10) potvrdila je da se u procesu pranja otpuštaju poliesterski fragmenti. Mikroskopska metoda uparena s FTIR-om ima bolji potencijal identifikacije kemijskog sastava otpuštenih čestica u odnosu na ostale primijenjene fizikalno-kemijske metode, a koje su unatoč tome važne u karakterizaciji ovako složenog sustava.

Zahvala

Ovaj rad je u potpunosti poduprla Hrvatska zaklada za znanost u sklopu projekta HrZZ-IP-2020-02-7575, Procjena otpuštanja čestica mikroplastike iz poliesterskih tekstilija u procesu pranja (InWaShed-MP).

5. Literatura

- [1] De Falco, F., Cocc, M.C., Avella, M.: Thompson R.C.: Microfiber release to water, via laundering, and to air, via everyday use: a comparison between polyester clothing with different textile parameters, *Environmental Science Technology*, 54 (2020) 6, 3288-3296, doi: 10.1021/acs.est.9b06892. Epub 2020 Mar 9.
- [2] Šaravanja, A., Pušić, T., Dekanić, T.: Microplastics in Wastewater by Washing Polyester Fabrics. *Materials*, 15 (2022) 2683, doi: 10.3390/ma15072683
- [3] Horton, A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., Svendsen, C.: Microplastics in freshwater and terrestrial environments, *Science of the Total Environment*, 586 (2017) 127-141, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190
- [4] Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., Crini, G.: Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agri-culture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2019) 1667-1692, doi: 10.1007/s10311-019-00904-x
- [5] Del Valle, L., Diaz, A., Puiggali, J.: Hydrogels for Biomedical Applications: Cellulose, Chitosan, and Protein/Peptide Derivatives, *Gels*, 3 (2017) 217, doi: 10.3390/gels3030027
- [6] Luo, X., Yao, M. Y., Li, L.: Application of chitosan in the form of textile: production and sourcing, *Textile Research Journal*, 92 (2022) 3522–3533, doi: 10.1177/004051752211080
- [7] Croisier, F., Jerome, C.: Chitosan-based biomaterials for tissue engineering, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 4, 780-792, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009

- [8] Palacios-Mateo, C., van der Meer, Y., Seide, G.: Analysis of the polyester clothing value chain to identify key intervention points for sustainability, *Environmental Sciences Europe*, 33 (2021) 2, 1-25, doi: 10.1186/s12302-020-00447-x
- [9] Kaurin, T., Pušić, T., Čurlin, M.: Biopolymer Textile Structure of Chitosan with Polyester, *Polymers*, 14 (2022) 3088, doi: 10.3390/polym14153088
- [10] Čorak, I., Tarbuk, A., Đorđević, D., Višić, K., Botteri, L.: Sustainable Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabric at Low Temperature, *Materials*, 15 (2022) 1530, doi: 10.3390/ma15041530
- [11] Mitić, J., Amin, G., Kodrić, M., Šmelcerović, M., Đorđević, D.: Polyester fibres structure modification using some organic solutions, *Tekstil*, 65 (2016) 5-6, 190-195
- [12] Najafi, H., Hajilari, M., Gashti, M. P.: Effect of Chitin Biopolymer on Dye-ing Polyester/Cotton Fabrics with Disperse/Reactive Dyes, *Journal of Applied Sciences*, 21 (2008) 8, 3945-3950, doi: 10.3923/jas.2008.3945.3950
- [13] Pušić, T., Kaurin, T., Liplin, M., Budimir, A., Čurlin, M., Grgić, K., Sutlović, A., Volmajer Valh, J.: The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process, *Tekstilec*, 66 (2023) 2, 85-104, doi: 10.14502/tekstilec.66.2023010
- [14] HRN EN ISO 6330:2003: Tekstil - Postupci pranja i sušenja u kućanstvu za ispitivanje tekstila
- [15] HRN EN 27888:2008- Kakvoća vode - Određivanje električne vodljivosti
- [16] HRN EN ISO 7027-1: Kvaliteta vode -- Određivanje mutnoće -- 1. dio: Kvantitativne metode
- [17] Glass Fiber Membrane Filter, 0.7 μm Pore Size, Dostupan na <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/mm/ap4004705>, Pristupljeno 2023-11-13
- [18] Durapore® Membrane Filters, Dostupan na https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Durapore-Membrane-Filter-0.1m,MM_NF-VVLP02500, Pristupljeno 2023-11-13

