

Prednosti zelene tehnologije oplemenjivanja tekstila u superkritičnom ugljikovom dioksidu

Vanja Šantak, Zorana Kovačević, Sandra Bischof*

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska

*Dopisni autor: sbischof@ttf.unizg.hr

Prispjelo: 19. srpnja 2024.

UDK 677.016

Pregled

Ovaj rad obuhvaća primjenu superkritičnog ugljikovog dioksida ($scCO_2$) prvenstveno u oplemenjivanju tekstila kao jedan od visokoučinkovitih i zelenih postupaka koji nude značajne ekološke i ekonomske prednosti. Tehnologija $scCO_2$ smanjuje potrošnju vode, otpad i emisije stakleničkih plinova te potiče recikliranje i ponovnu upotrebu, čime predstavlja održivu alternativu tradicionalnim postupcima oplemenjivanja tekstila. U radu su prikazane brojne prednosti ovog postupka, ali su razmotreni i izazovi koji još uvijek predstavljaju prepreku široj primjeni, poput visokih troškova opreme i tehničkih poteškoća do kojih dolazi prilikom pojedinih obrada. Primjena ovog postupka je široka, a kontinuirano provođenje daljnjih istraživanja zasigurno će rezultirati još širom implementacijom ove zelene tehnologije u industriji. Oplemenjivanje tekstila u superkritičnom ugljikovom dioksidu ima značajnu ulogu u promicanju kružnog gospodarstva, koje se usredotočuje na smanjenje otpada i povećanje iskoristivosti resursa. Superkritični CO_2 se može učinkovito reciklirati i ponovno upotrijebiti u procesima, čime se ne samo smanjuje otpad već i troškovi upravljanja otpadom. Sposobnost recikliranja i ponovne upotrebe CO_2 osigurava bolje upravljanje resursima, dodajući vrijednost ovoj održivoj tehnologiji.

Ključne riječi: superkritični ugljikov dioksid; oplemenjivanje tekstila; održivost; zelena tehnologija; recikliranje

Review

Advantages of Green Technology in Textile Finishing Using Supercritical Carbon Dioxide

This paper encompasses the application of supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) primarily in textile finishing as one of the high-efficiency and green processes offering significant environmental and economic benefits. The $scCO_2$ technology reduces water consumption, waste, greenhouse gas emissions and promotes recycling and reuse, thereby representing a sustainable alternative to traditional textile finishing processes. The paper presents numerous advantages of this process but also considers challenges that still pose barriers to its widespread implementation, such as high equipment costs and technical difficulties encountered during certain treatments. The application of this process is broad and continuous further research will undoubtedly result in even wider implementation of this green technology in the industry. Textile finishing in supercritical carbon dioxide plays a significant role in promoting a circular economy, which focuses on reducing waste and increasing resource efficiency. Supercritical CO_2 can be efficiently recycled and reused in processes, not only reducing waste but also cutting waste management costs. The ability to recycle and reuse CO_2 ensures better resource management, adding value to this sustainable technology.

Keywords: supercritical carbon dioxide; textile finishing; sustainability; green technology; recycling

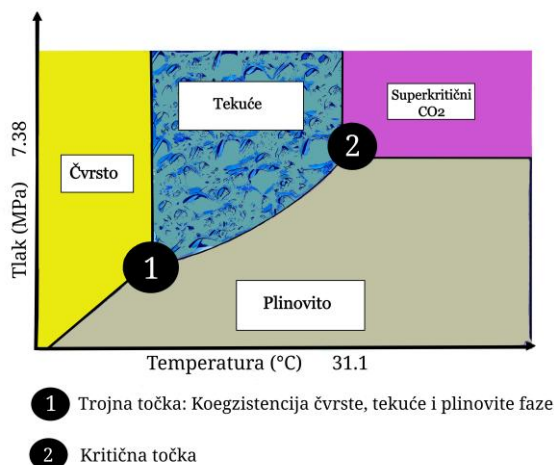
1. Uvod

Tekstilna industrija predstavlja jedan od većih svjetskih industrijskih sektora i istovremeno je jedan od vodećih izvora zagađenja okoliša [1]. Procesi mokrog oplemenjivanja zahtijevaju velike količine vode i kemikalija, što rezultira značajnom potrošnjom vode, onečišćenjem vode i emisijama stakleničkih plinova [2]. Tradicionalni postupci mokrog oplemenjivanja tekstila su veliki potrošači energije, što dodatno povećava njihov ekološki otisak [3].

Procesi mokrog oplemenjivanja, ne samo da dovode do otpuštanja štetnih kemikalija kao što su ftalati, formaldehidi, teški metali i azo-bojila u okoliš, već također mogu izazvati ozbiljne zdravstvene probleme kod radnika u industriji i unutar lokalnih zajednica, uključujući dermatološke probleme i respiratorne bolesti [1]. Nove mogućnosti za smanjenje negativnog utjecaja tekstilne industrije na okoliš otvaraju se razvojem zelene kemije [2] koja teži smanjenju ili eliminaciji upotrebe opasnih tvari u dizajnu, proizvodnji i upotrebi kemijskih proizvoda i procesa [3]. Inicijative kao što su zamjena opasnih kemikalija manje štetnim alternativama, recikliranje otpadnih voda i energetska učinkovitost postaju sve prisutnije. Jedna od značajnih inovacija koje zelena kemija donosi u tekstilnoj industriji je upotreba superkritičnog ugljikovog dioksida ($scCO_2$) u procesima bojadisanja i oplemenjivanja tekstila, nudeći alternativu tradicionalnim obradama u vodenom mediju [4,5].

2. Superkritični ugljikov dioksid ($scCO_2$)

Superkritični ugljikov dioksid ($scCO_2$) je stanje ugljikovog dioksida kada je izložen temperaturi i tlaku iznad svoje kritične točke, odnosno iznad $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ (kritična temperatura) i $7,38\text{ MPa}$ (kritični tlak), sl.1. Ovo stanje nije ni čvrsto, ni tekuće, ni plinovito, nego ima svojstva sve tri faze [6].



Sl.1 Fazni dijagram ugljikovog dioksida. Modificirano prema [7]

Superkritični ugljikov dioksid se odlikuje svojstvima niske viskoznosti i visoke difuzijske sposobnosti, tab.1, što ga čini izuzetno učinkovitim za raznovrsne primjene [5,8].

Tab.1 Usporedba gustoće, viskoznosti i difuzije za tipične tekućine, plinove i superkritične fluidne faze [9]

Tipična svojstva superkritičnih sustava				
	Mjerna jedinica	Plin	Tekućina	Superkritična fluidna faza
Gustoća	kg m^{-3}	1	100	100-1000
Viskoznost	cp	0,01	0,5-1,0	0,05-0,1
Difuzija	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	1-10	0,001	0,01-0,1

Upotrebom superkritičnog ugljikovog dioksida moguće je smanjiti potrošnju vode i energije, minimizirati emisiju štetnih tvari u okoliš te poboljšati sigurnost i zdravlje radnika u tekstilnoj industriji [2,9,10]. Zahvaljujući niskoj površinskoj napetosti, $scCO_2$ može prodrijeti u mikrostrukture tekstila, čineći ga posebno pogodnim za procese poput bojadisanja i oplemenjivanja tekstila [4,5,7], dok se razvojem zelene kemije otvaraju nove mogućnosti za smanjenje negativnog utjecaja tekstilne industrije na okoliš [2,3,11,12].

3. Procesi oplemenjivanja u superkritičnom ugljikovom dioksidu

Zbog svojih jedinstvenih svojstava, superkritični ugljikov dioksid nalazi primjenu u brojnim industrijskim sektorima, uključujući tekstilnu industriju. U tekstilnoj industriji, $scCO_2$ nudi nekoliko ključnih prednosti u odnosu na tradicionalne postupke:

- Izvrsna sposobnost prodiranja: Zahvaljujući svojoj niskoj viskoznosti i visokoj difuzijskoj sposobnosti, $scCO_2$ može učinkovito prodrijeti u pore i vlakna materijala, što omogućava temeljito oplemenjivanje i bojadisanje tekstilija.
- Ekološka učinkovitost: Procesi koji koriste $scCO_2$ ne zahtijevaju upotrebu vode niti toksičnih kemikalija, čime se znatno smanjuje ekološki otisak industrije.
- Selektivnost otapala: $scCO_2$ je vrlo selektivno otapalo, što znači da može učinkovito otapati određene tvari dok druge ostavlja netaknutim. Ova svojstva ga čine idealnim za procese poput bojadisanja i čišćenja tekstila bez rizika od oštećenja ili promjena na materijalima [13].

Najvažniji postupci koji koriste $scCO_2$ uključuju prepranje, bijeljenje, degumiranje, čišćenje, opleme-

njivanje prirodnih i sintetskih materijala. Ova tehnologija oplemenjivanja tekstila već je pronašla primjenu u raznim područjima, počevši od predobrade [14], bojadisanja [6,15,16,17], završnog oplemenjivanja – funkcionalizacije [18], kemijskog čišćenja [19,20] sve do recikliranja [21-25].

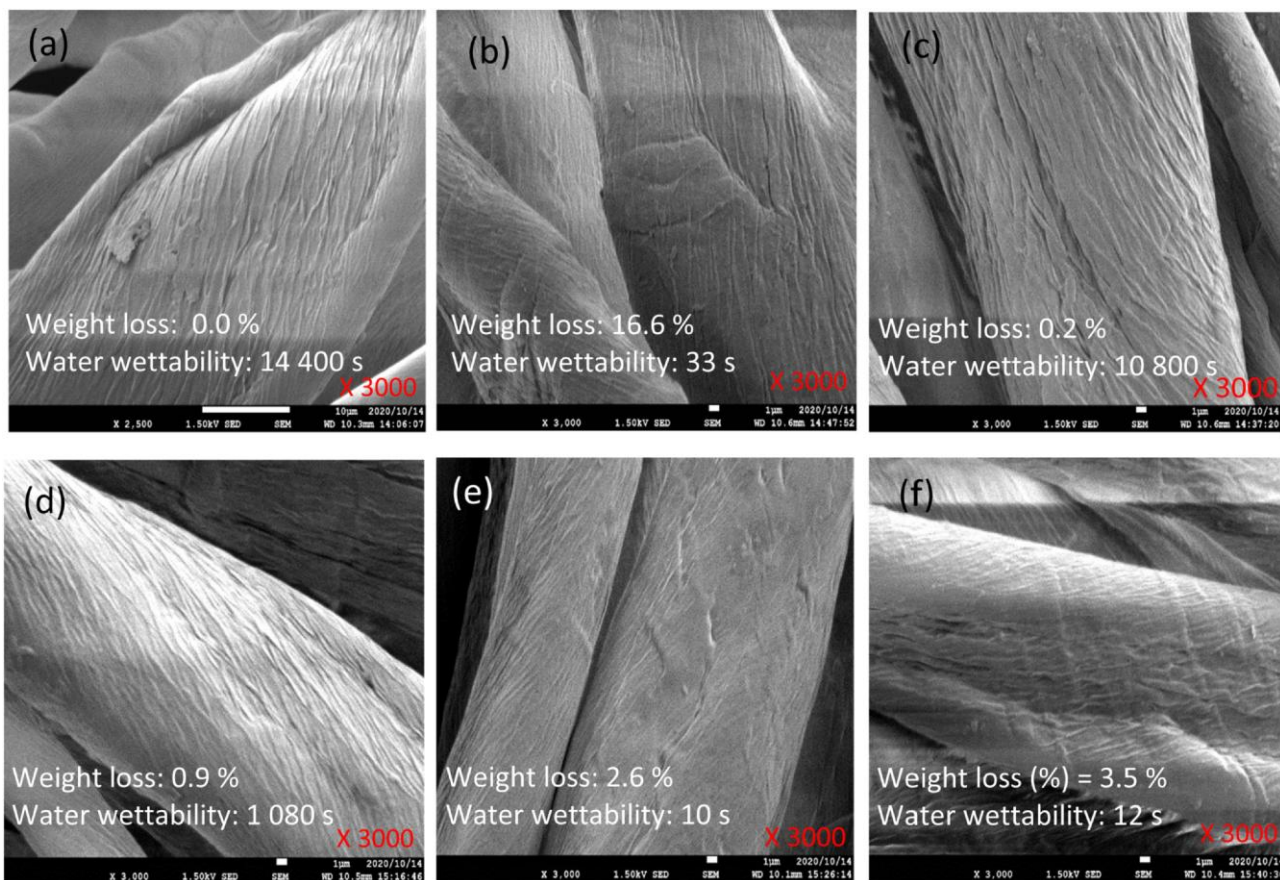
3.1. Procesi predobrade tekstila

Iskuhavanje je značajan postupak oplemenjivanja tekstila, kojim se uklanjaju nečistoće, prirodne primjese i ostale neželjene tvari s površine vlakana. Konvencionalne metode koriste vodu i tekstilna pomoćna sredstva, te se ubrajaju u energetske intenzivne postupke koji proizvode velike količine otpadnih voda. Primjenom $scCO_2$ ne proizvode se otpadne vode, što smanjuje energetske troškove, uz istovremeno očuvanje mehaničkih svojstava vlakana zahvaljujući selektivnosti primijenjenog medija [1,4,8].

Istraživanje koje su proveli Ghanayem H. i Okubayashi S. dokazuje da $scCO_2$ može biti primijenjen za uklanjanje voskova s pamučnih materijala u fazi predobrade [26]. Cilj istraživanja bio je razviti ekološki prihvatljiv postupak za uklanjanje voska iz pamučne tkanine koristeći $scCO_2$ kao otapalo. U radu su primijenjene različite koncentracije ko-otapala i tenzida u

kombinaciji sa $scCO_2$, a kao ko-otapala korišteni su aceton, etanol, metanol i tetrahidrofuran. Dodavanje polioksietenlauriletera kao tenzida u kombinaciji s acetonom znatno je poboljšalo hidrofilnost tkanine. Uzorci tkanine su obrađeni pod različitim uvjetima temperature i tlaka, a jedna od metoda potvrde učinkovitosti je mikroskopska analiza površine, primjenom FE-SEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*). SEM slike pamučne tkanine obrađene različitim mješavinama $scCO_2$, prikazane na sl.2, pokazuju da su na površini neobrađenog materijala vidljivi grebeni i udubine (sl.2a), koji se djelomično gube nakon obrade lužinom (sl.2b). Nakon obrade u $scCO_2$ nije uočena značajna promjena na površini vlakna (sl.2c). Malo glađa površina vlakna vidljiva je nakon obrade u mješavini $scCO_2$ i ko-otapala metanola (sl.2d). Do najznačajnije morfološke promjene je došlo nakon obrade u $scCO_2$ uz dodatak tenzida (sl.2d i 2e) jer su paralelni grebeni i udubine gotovo nestali i površina vlakna je postala ravnija i zaglađenija.

Analize su pokazale da je uklanjanje voskova pomoću $scCO_2$ vrlo učinkovito jer je ostvareno znatno povećanje hidrofilnosti, iako dolazi do gubitka mase. Također, mješavina metanola ili tetrahidrofurana u $scCO_2$ neočekivano dobro uklanja pektin, što sugerira da se ovaj sustav može koristiti za razvoj nove metode



Sl.2 FE-SEM slike: a) neobrađene pamučne plišane tkanine; b) obrađene lužinom; c) obrađene u $scCO_2$; d) uz dodatak metanola; e) uz dodatak tenzida; f) uz dodatak metanola/tenzida [26]

ekstrakcije primjenom $scCO_2$. Za uklanjanje nečistoća u pamuku i poboljšanje hidrofилности tkanine, preporuča se korištenje mješavine tenzida i kotalapa jer dolazi do povećanja bubrenja vlakana, kao i topljivosti tenzida i nečistoća. Kao rezultat, tkanina postaje hidrofилnija u usporedbi s tradicionalnim postupkom iskuhavanja primjenom lužine [26].

3.1.1. Bijeljenje pamučnog materijala

Superkritični ugljikov dioksid se pokazao učinkovitim u bijeljenju tekstila, smanjujući potrebu za konvencionalnim sredstvima za bijeljenje poput natrijeva hipoklorita koja mogu biti štetna po okoliš [14]. Superkritični CO_2 transformira ovaj proces svojom sposobnošću uklanjanja nečistoća bez upotrebe vode i dodatnih kemikalija, čime se osim smanjenja potrošnje vode, smanjuje i količina štetnih tvari u otpadnoj vodi. Istraživanja pokazuju da $scCO_2$ može postići sličnu razinu bjeline kao i tradicionalni postupci, ali s manjim negativnim utjecajem na okoliš [2,3,9,14].

U radu Erena i sur. [14] uspješno je izbijeljeno pamučno pletivo primjenom $scCO_2$, a dodatno je utvrđeno da dolazi do poboljšanja svojstava mekoće i čvrstoće te time i boljih karakteristika finalnog proizvoda.

3.1.2. Degumiranje svile

Degumiranje svile tradicionalno se provodi korištenjem tople sapunske otopine za uklanjanje sericina. Superkritični CO_2 učinkovito uklanja sericin bez potrebe za vodom i sapunom, omogućujući izolaciju čistog sericina koji ima primjenu u medicini i kozmetičkoj industriji. Ova metoda ne samo da štedi resurse već i dodaje komercijalnu vrijednost iskorištenjem svih nusproizvoda. Degumiranje svile pomoću superkritičnog ugljičnog dioksida prikazano je u radu Lo, C.L. [17], koja je potvrdila da $scCO_2$ može biti vrlo učinkovit u uklanjanju sericina iz svile, bez oštećenja osjetljivih svilenih vlakana. Ovako degumirana svila ima poboljšani afinitet prema indigo bojilima, ukazujući na to da $scCO_2$ može poboljšati i dubinu obojenja. Jedan od ključnih aspekata ovog istraživanja je i razmatranje ekološki održivih alternativa za reducirajuća sredstva koja se trenutno koriste u industriji. Svrha reducirajućih sredstava je smanjiti oksidacijske procese i stabilizirati različite kemijske reakcije, što je ključno za održavanje kvalitete i trajnosti proizvoda. Istraživači su koristili kore banana kao potencijalni izvor bioaktivnih spojeva, poput fenolnih spojeva i flavonoida, koji mogu djelovati kao ekološki prihvatljiva reducirajuća sredstva [17].

3.1.3. Pranje ovčje vune

Ovčja vuna je visokocijenjeni materijal u tekstilnoj industriji, gdje se koristi za proizvodnju odjeće, ali i u raznim tehničkim primjenama. Tradicionalni načini

obrade ovčje vune, koji uključuju pranje, čišćenje, bijeljenje i sušenje, su kako ekološki tako i ekonomski problematični zbog velike potrošnje vode i kemikalija, te onečišćenja otpadnih voda.

Kao alternativa tim postupcima pojavila se tehnologija superkritičnog ugljičnog dioksida. Niz istraživanja potvrđuje učinkovitost $scCO_2$ tehnologije u uklanjanju masnoća (lanolin) i drugih nečistoća iz ovčje vune. Istraživanje Jones i sur. 1997. pokazalo je da $scCO_2$ može učinkovito ekstrahirati oko 98% masnoće iz ovčje vune. Lopez-Mesas i sur. [15] su koristili $scCO_2$ za ekstrakciju lanolina iz otpada nastalog pri čišćenju vune, pri čemu je postupak trajao znatno kraće u odnosu na konvencionalnu Soxhlet metodu. Long i sur. [27] su istraživali kako $scCO_2$ utječe na kemijsku i kristalnu strukturu vunenih vlakana, otkrivajući da ova obrada može dodatno poboljšati toplinska svojstva vunenih vlakana. S obzirom na već navedene prednosti koje uključuju smanjenje ekološkog utjecaja, povećanje brzine procesa obrade i niže troškove resursa uz mogućnost ekstrakcije lanolina za kozmetičke svrhe, optimizacija postupka bojadisanja vune, kao i smanjenje broja potrebnih koraka u procesu obrade, ostvaruje znatne uštede u vremenu i energiji. Međutim, postoje i ograničenja. Najvažnija je visoka cijena opreme potrebne za rad pod visokim tlakom i temperaturom. Također, postoji problem slabije topljivosti polarnih i visokomolekularnih spojeva u $scCO_2$, što može zahtijevati dodatak ko-otapala kao što su etanol ili vodikov peroksid. Dodatni izazov predstavlja i potreba za redovitim čišćenjem opreme zbog začepljenja ventila i drugih komponenata [15].

3.2. Predobrada biomase

U novijim istraživanjima predvođenim timovima sa Sveučilišta u Paraná, Brazil i Sveučilišta u Toulouseu, Francuska, predstavljena je inovativna metoda koje koristi superkritične fluide za predobradu biomase. Ovaj pristup nudi značajne prednosti u smislu učinkovitosti i održivosti, što bi moglo imati utjecaj na budućnost biorafinerija i proizvodnju novih ekoloških materijala [28,29].

Lignocelulozna biomasa, koja uključuje materijale poput drveta, slame i poljoprivrednog otpada, bogata je celulozom, hemicelulozom i ligninom, što je čini otpornom na razgradnju [30]. Klasične metode predobrade često zahtijevaju ekstremne uvjete, koji su energetski zahtjevni i štetni za okoliš zbog proizvodnje toksičnih nusprodukata. Nasuprot tome, superkritični fluidi, poput ugljičnog dioksida i vode pod visokim pritiskom i temperaturom, omogućuju predobradu biomase pod blagim uvjetima, izbjegavajući degradaciju šećera i proizvodnju inhibitora fermentacije.

Superkritični fluidi nude niz prednosti, uključujući visok prinos šećera i nisku proizvodnju inhibitora fermentacije, čime se značajno poboljšava učinkovitost proizvodnje etanola i drugih biokemikalija. Zbog svojih jedinstvenih svojstava, superkritični fluidi mogu prodrijeti kroz kompleksnu strukturu biomase, poboljšavajući pristupačnost celuloze i hemi-celuloze za enzimsku razgradnju. Osim toga, kombinacija superkritičnih fluida s drugim otapalima, poput zelenih otapala i kiselina, dodatno optimizira proces predobrade [28].

3.3. Bojadicenje

Tijekom procesa bojadisanja primjenom $scCO_2$, tekstilni materijali se ravnomjerno oboje bez značajnog oštećenja, što rezultira visokom kvalitetom bojenja [17,31]. Metoda se pokazala učinkovitom u bojadisanju različitih vrsta tekstilnih materijala, prvenstveno sintetskih, ali postoji mogućnost obrade pamuka, vune i svila [6,16].

3.3.1. Bojadicenje sintetskih materijala

Superkritični CO_2 je posebno učinkovit u bojadisanju sintetskih vlakana poput poliestera, gdje olakšava prodiranje bojila zbog svoje sposobnosti bubrenja i plastificiranja vlakna. Male molekule CO_2 poboljšavaju pokretljivost polimernih lanaca, omogućujući bolju difuziju bojila i ostavljajući bojilo unutar strukture vlakna nakon završetka procesa [5,6].

U bojadisanju sintetskih vlakana najčešće se koriste disperzna bojila. Ona se mogu modificirati za upotrebu u $scCO_2$ [6]. Mehanizam bojenja za PET vlakna je dobro razjašnjen od njegovog uvođenja 1980-ih. Uspjeh tehnologije leži u većoj topljivosti disperzivnih bojila u superkritičnom ugljičnom dioksidu, kao i u sposobnosti tog otapala da plastificira vlakna. Male molekule CO_2 olakšavaju prodiranje i povećavaju pokretljivost polimernih lanaca u vlaknu, čime se poboljšava difuzija bojila. Na kraju procesa, bojilo ostaje unutar polimerne strukture vlakna [5]. Za poliamidna vlakna poput PA6, istraživanja su ograničena, ali pokazala su da je manje sposoban za bojenje u $scCO_2$ od PET-a. Novija istraživanja fokusiraju se na nova disperzna bojila koja omogućuju bojadisanje poliamida bez upotrebe ko-otapala. Meta-aramidna vlakna su zahtjevna za bojadisanje zbog visoke temperature staklastog prijelaza i kristaliničnosti. Ipak, eksperimenti su pokazali da se dobra obojenja mogu postići i u ovom slučaju uz upotrebu ne-toksičnih nosača.

Ultra-visokomolekularni polietilen (engl. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene – UHMWPE) i polipropilen (PP) su također zahtjevni za bojadisanje zbog svoje kristalinične strukture, ali napredak je

postignut korištenjem posebnih bojila i ko-otapala. Rezultati ukazuju kako bi se ovaj postupak uskoro mogao primijeniti i za bojadisanje PE i PP [5,6,32].

3.3.2. Bojadicenje prirodnih materijala

Prirodna vlakna poput pamuka i vune predstavljaju izazov u kontekstu $scCO_2$ zbog svojih hidrofilnih svojstava. Hidrofilna vlakna imaju tendenciju apsorbiranja vode, dok je molekula $scCO_2$ manje polarna od vode, što otežava apsorpciju bojila u vlakna. Zbog niže polarnosti $scCO_2$, kemijske interakcije koje su ključne za uspješno fiksiranje bojila na vlakna postaju manje učinkovite [5,6,32]. Osim toga, većina tradicionalnih bojila koja se koriste za bojadisanje prirodnih vlakana nije topiva u $scCO_2$, što dodatno otežava proces bojadisanja i zahtijeva razvoj specijaliziranih bojila koja mogu učinkovito djelovati u ovim uvjetima [5,6]. Nove metode kao što su primjena reverzibilnih micela i sinteza reaktivnih disperzivnih bojila razvijene su kako bi se prevladali ovi izazovi. Reverzibilne micelle su mikroemulzije koje mogu otopiti polarna bojila, ali ekološki su neprihvatljive zbog upotrebe fluorokarbonskih tenzida [4]. Reaktivna disperzivna bojila mogu se sintetizirati funkcionalizacijom bojila topljivih u $scCO_2$ dodavanjem odgovarajućih reaktivnih skupina. Ovaj postupak omogućuje kemijsku fiksaciju bojila na hidrofilna vlakna. Mnoge različite reaktivne funkcionalne skupine su predložene tijekom posljednjih godina, ali je prepoznato da su vinilsulfonske i triazinske najuspješnije. Ovisno o njihovom kromoforu, reaktivna disperzivna bojila mogu biti podijeljena u dvije skupine: antrakinonska i azo bojila. Obje vrste bojila imaju prednosti i nedostatke u bojadisanju različitih vrsta vlakana. Antrokinonska bojila su se pokazala posebno učinkovitima na vuni i svili. Dodatna otapala su često potrebna u procesu bojadisanja, što rezultira dodatnim korakom i umanjuje ekološku prednost primjene $scCO_2$. Klorotriazinska bojila su posebno učinkovita na pamuku, a ostale reaktivne skupine, kao što su vinilsulfonske, također imaju potencijala, ali se uglavnom koriste na vuni i svili. Fiksiranje ovih bojila na pamuku zahtijeva dodatne korake i katalizatore, kao što je prikazano u studijama koje su koristile perfluoroalkilsulfonilkvaternarne amonijeve jodide (FC-134) u svrhu katalizacije faznog transfera [6]. Iako se rijetko koriste u tradicionalnim procesima bojanja, pigmentna bojila mogu biti efikasna u $scCO_2$ zbog njihove stabilnosti i otpornosti na uvjete procesa [33]. Bojadisanje prirodnih vlakana sa $scCO_2$ je složen i izazovan proces koji se i dalje istražuje te još nije uveden u širu praksu.

Abou Elmaaty i sur. ostvarili su značajan napredak u prvom pilot projektu bojadisanja pamučnih tkanina u $scCO_2$. Metodologija je osmišljena za bojadisanje dviju vrsta nemodificiranog 100% pamučnog materi-

jala (tkanina i pletivo) koristeći bojilo N,N-dietil-4-((4-vinilsulfonil)fenil) diazenilanilin u laboratorijskim uvjetima. Optimalni rezultati postignuti su na 130 °C, tlaku od 28 MPa, koncentraciji boje od 2 % i vremenu od 120 minuta [34].

Dodavanje dinatrijedetata značajno poboljšava topljivost bojila, što rezultira primjetnim poboljšanjem dubine obojenja pamuka obojenog vinilsulfonskim bojilom. Predložena metodologija primijenjena je na pilot razini koristeći optimalne uvjete, a rezultati su pokazali veće K/S vrijednosti i izvrsnu postojanost boje. Međutim, potrebno je sintetizirati i primijeniti više bojila različitih nijansi na 100%-tnom pamuku na pilot i industrijskoj razini kako bi se tehnologija mogla u potpunosti ispitati i uvesti u praksu [33].

3.4. Završno oplemenjivanje

Završno oplemenjivanje (funkcionalizacija) podrazumijeva posljednji korak mokrih operacija, u kojem se tekstilu daju dodatna funkcionalna i estetska svojstva. Koristeći scCO₂ moguće je izuzetno uspješno oplemeniti različite materijale, što je potvrđeno brojnim istraživanjima [9,15,17,30,34]. Impregnacija sa scCO₂ postaje popularna metoda za razvoj novih funkcionalnih proizvoda, jer tradicionalne metode impregnacije uključuju nedostatke osim već prije navedenog korištenja opasnih otapala, značajne potrošnje energije i nedostatak izrazito spore difuzije. Kao rezultat, potrebno je dugo vrijeme kontakta, a niska učinkovitost procesa zahtijeva korištenje značajne količine kemikalija. Zbog svojih jedinstvenih karakteristika i ekološke prihvatljivosti, impregnacija pomoću scCO₂ je održivo rješenje za ove probleme, a uz to impregnacija sa scCO₂ ima širok raspon primjena, uglavnom za ugradnju različitih aktivnih tvari u polimernu matricu, kao što su lijekovi, funkcionalni završni agensi, bojila i drugi agensi. Potreba za funkcionalnim i pametnim tekstilom porasla je posljednjih nekoliko godina s promjenom životnog stila ljudi. Proces impregnacije u scCO₂ sastoji se od tri glavna koraka: (1) otapanje aditiva, (2) sorpcija smjese (scCO₂ i aditiva) u polimernu matricu, i (3) smanjenje tlaka i stabilizacija sustava. U većini slučajeva, otapanje aditiva i sorpcija smjese otapala se događaju istovremeno. Tijekom procesa otapanja može doći do potpunog ili djelomičnog otapanja, ovisno o svojstvima aditiva i/ili uvjetima obrade. Završni korak stabilizacije sustava eliminira CO₂ i također je jedan od načina korištenja za ugradnju molekula aditiva u specifične polimerne matrice scCO₂ [18].

Najčešća sredstva koje se koriste za funkcionalizaciju tekstila pomoću scCO₂ su silikoni, fluoropolimeri, prirodni ekstrakti i sredstva na bazi organometala. Abou Elmaaty i sur. proizveli su nova hidrazino-

propanonitrilna bojila i koristili su scCO₂ za nanošenje novih vrsta na poliestersku tkaninu uz dodatnu antibakterijsku zaštitu. Korištenjem tehnike bojenja scCO₂, postignuto je učinkovito bojadisanje uz istovremena izvrsna antibakterijska svojstva i postojanost. Ista istraživačka skupina je razvila seriju disperznih azo bojila s mogućom antimikrobnom aktivnošću, koje su primijenili na PA 6 impregnacijom pomoću scCO₂. Dobivena su poboljšanja antibakterijskih svojstava i postojanosti obojenja u usporedbi s tradicionalno obojadisanim uzorcima [35,36].

Brojna su istraživanja impregnacije organometalnih spojeva u polimerne matrice koristeći superkritične fluide. Srebro u različitim oblicima se široko koristi za razvoj različitih funkcionalnosti u vlaknima. Primjenom scCO₂ su srebrne nanočestice korištene za modifikaciju vunениh tkanina, a rezultati su pokazali dobra katalitička, antistatička i antibakterijska svojstva. Dva različita prekursora na bazi srebra primijenjena su na pamučnoj tkanini uz korištenje scCO₂. Pamučne tkanine obrađene srebrnim prekursorima pokazale su izvrsnu antibakterijsku aktivnost [18].

Za proizvodnju antimikrobnog materijala također je sintetizirana silikonska sol koja sadrži kvaternarnu amonijevu sol (QAS) i primijenjena je na pamuku obradom u scCO₂. Obradena tkanina je pokazala antibakterijsku aktivnost, postojanost na pranje i UV zračenje. Također je primijenjen silikonski 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol (TMP) N-kloramin u scCO₂ postupku obrade polietilenskog (PE) vlakna primjenom tlaka od 28·10⁶ Pa postignut je homogeni premaz TMP-N-kloramina debljine 70·10⁻⁹ m. Ovako obrađen PE ima snažno i dugotrajno biocidno djelovanje. Ista istraživačka grupa primijenila je biocidni fluorirani piridinijev silikon koji je nanesen na pamučno predivo primjenom scCO₂. Na 24·10⁶ Pa i 50 °C, biocidni sloj s piridinijevim grupama na gornjoj površini može doseći debljinu od 50·10⁻⁹ m te dobiveni materijal ima još bolju biocidnu učinkovitost [37].

Prema Orhanu i sur. primjena scCO₂ s N-halaminom mogla bi biti alternativna opcija za dobivanje antibakterijske funkcije na površini poliestera. Prvo, N-(2-metil-1-(4-metil-2,5-dioekso-imidazolidin-4-il)propan-2-il) akrilamid je proizveden i primijenjen na poliesteru obradom u scCO₂ na 120 °C i 30 MPa tijekom različitih vremenskih perioda obrade. Dodatak N-halamina na površinu rezultirao je znatnom antibakterijskom aktivnošću protiv *E. coli* [38].

Mohamed, A.L. i sur. uvode silikonske spojeve u scCO₂ obradu celuloznih materijala. Primjenjuju silikonske polimere s krajnjim silanol skupinama uz dodatak katalizatora 3-izocijanatopropiltrioksi silana (IPES) i tetraetilortosilikata (TEOS) za stvaranje kovalentnih veza s celulozom. Istraživanja su pokazala da dolazi do nastajanja trodimenzionalne

mreže silikonskog spoja i katalizatora te formiranja sloja neposredno ispod površine tkanine. Usporedbom s obradom u klasičnom vodenom mediju gdje se depozicija odvija primarno na površini, obrada uz scCO₂ omogućuje dublje prodiranje sredstva u vlakna i njegovu ravnomjerniju raspodjelu kroz strukturu tkanine [39].

Nadalje, za scCO₂ obradu su korištene i različite prirodne tvari, uključujući timol, karvakrol, eugenol, ekstrakt piretruma za impregnaciju raznih polimera kako bi se izmijenile karakteristike materijala i stvorile nove funkcije [39]. Milovanović i sur. provedli su opsežna istraživanja primjene timola na različite tekstilne podloge u scCO₂ kako bi proizveli različite funkcionalne materijale. Istraživali su topljivost timola u scCO₂ i njegovu impregnaciju na pamučnu gazu. Impregnirana gaza pokazala je značajnu antibakterijsku aktivnost protiv raznovrsnih bakterija i gljivica – *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. faecalis* i *C. albicans* pružajući maksimalnu antimikrobnu zaštitu (99,9%) za sve ispitivane mikroorganizme. Rezultati FT-IR analize potvrdili su prisutnost timola na površini pamučnih vlakana. Prema rezultatima ovog istraživanja, impregnacija pamučnih gaza namijenjenih oblogama za rane s timolom primjenom scCO₂ je pokazala značajnu antimikrobnu učinkovitost [40].

Istraživanja primjene kitozana i njegovih derivata u scCO₂ kupelji za antimikrobnu obradu poliestera pokazala su da se niskomolekularni kitozan i sol kitozana s mliječnom kiselinom uspješno impregniraju. Niskomolekularni kitozan i laktat kitozana uspješno su integrirani u poliestersku tkaninu korištenjem procesa bojadisanja u scCO₂, što je rezultiralo visokom antibakterijskom aktivnošću. Općenito, primjena prirodnih i održivih tvari impregnacijom u scCO₂ je pokazala veliki potencijal za proizvodnju različitih funkcionalnih materijala [41].

Sechin Chang i sur. istražili su primjenu scCO₂ u svrhu povećanja vatrootpornosti (engl. *flame retardant*, FR) pamučnog materijala, za pripremu novih derivata piperazina, kao što su tetraetil piperazin-1,4-diildiphosphonate (PDP) i tetrametil piperazin-1,4-diildiphosphonothioate (PDTP) koji sadrže fosfor i dušik. Termogravimetrijska analiza (TGA) i ispitivanje gorivosti su pokazali obećavajuće rezultate poboljšane otpornosti na gorenje. Nadalje, granični indeks kisika (engl. Limiting Oxygen Index) (LOI) je pokazao da obrađene tkanine zahtijevaju višu koncentraciju kisika za održavanje gorenja, što dodatno potvrđuje njihovu veću otpornost na gorenje. Zanimljiv aspekt istraživanja je upotreba scCO₂, koja nije samo ekološki prihvatljiva, već i poboljšava prodor usporivača gorenja u tkaninu, čime se povećava učinkovitost obrade. Primjena SEM analize je potvrdila

da obrada uz scCO₂ omogućuje ravnomjerni nanos FR sredstava na pamučna vlakana, što rezultira formiranjem zaštitnog sloja [42].

Pamuk se uz pomoć scCO₂ može obraditi i primjenom paladij (II) heksafluoroacetilacetona kako bi se dobile vodljive tekstilije. Istraživanje Iwai i sur. proučava metodu taloženja bakra primjenom scCO₂ u svrhu dobivanja vodljivog pamuka koristeći elektro-bezkontaktnu metodu. U radu je opisan postupak impregnacije pamuka paladijum(II) heksafluoroacetonom, nakon čega slijedi elektro-bezkontaktno taloženje bakra kako bi se dobila provodljiva tkanina otporna na elektromagnetne smetnje. Primjena scCO₂ odabrana je zbog njegovih izvrsnih svojstava kao što su visoka topivost, difuznost, odsustvo površinske napetosti i nizak rizik od termičke deformacije materijala. Analitički dio istraživanja obuhvatio je tehniku skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), kojima su proučene strukture i površinske morfologije obrađenog pamuka. Ovo istraživanje predstavlja napredak u proizvodnji provodljivih tekstila koji mogu naći široku primjenu u zaštiti elektroničke opreme i medicinskih uređaja od elektromagnetnih smetnji [43].

Nadalje, Peng i sur. su naslojili vunene tekstilije u scCO₂ sa srebrnim nanočesticama, a impregnirana tkanina imala je dobra katalitička, antistatička i antibakterijska svojstva [44].

Bilalov T.R. i sur. Su istražili primjenu amonijevog palmitata u scCO₂ za obradu pamučnih tkanina s ciljem postizanja hidrofobnosti. Ova metoda može učinkovito promijeniti svojstva tkanina, čineći ih ultra-hidrofobnim i superhidrofobnim. U radu je opisana topljivost amonijevog palmitata u scCO₂, modificiranog s acetonom i dimetilsulfoksidom, na temperaturama od 35 °C do 60 °C i tlakovima od 10 do 32,5 MPa. Proces impregnacije proveden je u statičkim uvjetima, gdje su obrađeni uzorci pokazali značajno poboljšanje hidrofobnosti, uz vrijednosti kontaktnog kuta $\geq 120^\circ$, a u nekim slučajevima čak i $\geq 150^\circ$ [45].

Slijedeća moguća primjena scCO₂ obrade prikazana je u radu Pajnik J. i sur. gdje je ekstrakt piretruma primijenjen u svrhu obrade protiv krpelja [46]. Ovo sredstvo je odabrano zbog njegovih dobrih insekticidnih svojstava i relativno niske toksičnosti za sisavce. Obradene tkanine su pokazale dobru učinkovitost protiv krpelja, što je od velike važnosti zbog zdravstvenih rizika koje krpelji predstavljaju prenoseći različite patogene.

Mogućnost primjene scCO₂ za multifunkcionalne postupke (za vodoodbojnost, uljeodbojnost i otpornost na prljanje) poliestera prikazana je u radu Guan, L.Y. i sur. Rezultati pokazuju da je metoda učinkovita jer

je moguće postići ocjenu otpornosti na vodu i prljavštinu ≥ 4 , te otpornost na ulje 5-6 [47].

Navedeni radovi pokazuju da tijekom završnog oplemenjivanja primjenom $scCO_2$ dolazi do izvrsnog prodora primijenjenih aktivnih tvari u mikrostrukturu tekstila, što omogućava njihovo duboko i ravnomjerno nanošenje čime se postiže učinkovita funkcionalizacija tekstilnih materijala, kao što su primjerice antimikrobna, pirofobna i UV zaštita. Iz gore navedenih različitih primjera učinkovite funkcionalizacije jasno je vidljiva mogućnost uspješne zamjene tradicionalnih obrada s ovim zelenim i održivim obradama.

4. Njega tekstila

Tehnologija superkritičnog ugljikovog dioksida također se koristi za kemijsko čišćenje tekstila. Ova metoda predstavlja ekološki prihvatljiviju alternativu tradicionalnom čišćenju koje koristi perkloretilen, kemikaliju poznatu po svojoj toksičnosti i potencijalnoj štetnosti za okoliš [20,48,49].

Njega tekstila je izuzetno značajna za održavanje i dugovječnost tekstilnih proizvoda. Postupak uključuje uklanjanje prljavštine, mrlja i drugih nečistoća s tekstila. Tradicionalno, postupak zahtijeva veliku količinu vode i često koristi agresivne kemikalije. Superkritični ugljikov dioksid djeluje kao sredstvo za čišćenje, otapalo ili nosač drugih kemikalija [4, 49].

Metoda čišćenja primjenom $scCO_2$ pokazala se uspješnom u brojnim provedenim istraživanjima. Sutanto i sur. su istraživali kemijsko čišćenje tekstila koristeći $scCO_2$ [20,48] i utvrdili kako je uklanjanje nečistoće slabije u usporedbi s onim s PER-om, zbog niske količine mehaničkog djelovanja u $scCO_2$.

Prosječni CPI (eng. *Cleaning Performance Index*) $scCO_2$ za sve nečistoće korištenjem najbolje kombinacije komercijalnog stroja i procesa još uvijek je 25 % niži od rezultata dobivenih primjenom PER-a i 18 % niži od rezultata s vodom. Indeks je 11 % viši u usporedbi s K4 otapalom tvrtke Kreussler Textile Chemistry, poznatim i kao SOLVONK4. K4 otapalo,

čija je glavna komponenta dihidrotridecilpropanoat (D5), nudi visoku učinkovitost čišćenja, nižu toksičnost, veću biorazgradivost i nezapaljivost, čineći ga sigurnijom i ekološki prihvatljivijom alternativom tradicionalnim otapalima poput PER-a. Dodatno, proces sa $scCO_2$ ne zahtijeva sušenje jer CO_2 isparava iz tkanine tijekom faze smanjenja tlaka, uz niže razine ponovnog taloženja nečistoća [48].

5. Primjena $scCO_2$ u recikliranju tekstilnih i drugih materijala

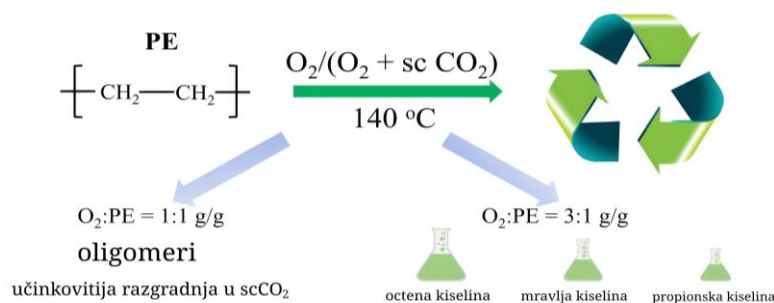
U suvremenom svijetu, suočeni smo s izazovima održivog upravljanja resursima i smanjenja ekološkog otiska. Recikliranje je ključna komponenta u strategijama za očuvanje okoliša, a među inovativnim metodama koje se ističu po svojoj učinkovitosti i ekološkoj prihvatljivosti nalazi se recikliranje uz pomoć superkritičnog ugljikovog dioksida ($scCO_2$).

Primjena $scCO_2$ u recikliranju donosi niz prednosti. Prva je ekološka prihvatljivost jer obrada ne zahtijeva uporabu toksičnih kemikalija, te se lako može odstraniti iz procesa jednostavnim snižavanjem tlaka. Nadalje, procesi koji koriste $scCO_2$ obično troše manje energije u usporedbi s tradicionalnim metodama, što smanjuje operativne troškove i emisije stakleničkih plinova. Ovo poglavlje nastoji predstaviti potencijal $scCO_2$ kao ključnog faktora u tranziciji prema kružnom gospodarstvu i održivijem društvu.

5.1. Recikliranje polietilena (PE)

Polietilen (PE) je vrlo rasprostranjen sintetski materijal, koji se koristi u širokom spektru proizvoda, a vrlo često za različite vrste ambalaže.

Recikliranje polietilena uz pomoć $scCO_2$ pokazalo se vrlo učinkovitim. Eksperimenti su pokazali da termalna oksidacija polietilena u prisutnosti kisika i $scCO_2$ dovodi do značajne dekompozicije polimernih lanaca, stvarajući niskomolekulne produkte poput octene, mravlje i propionske kiseline (sl.4). Proces je učinkovitiji pri nižim omjerima O_2 , a prisutnost $scCO_2$ omo-



Sl.4 Termička oksidacija polietilena [21]

gućava bolju dekompoziciju, što je dokazano analizama - GPC (eng. *Gel Permeation Chromatography*) kromatografijom i NMR (eng. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) spektroskopijom [21]. Termička oksidacija polietilena proučavana je u čistom kisiku i u kisiku/scCO₂. Proces je proveden na 140 °C i 14 bara za čisti O₂ te na tlaku 215 bara za O₂/scCO₂. Pri omjeru kisika i polimera 1:1 g/g, scCO₂ pojačava termičku oksidaciju. Pri omjeru kisika i polimera 3:1 g/g, formira se 40 % hlapivih proizvoda. Jedan od primjera uspješne primjene scCO₂ tehnologije je za ekstrakciju različitih onečišćenja iz HDPE (PE visoke gustoće) spremnika. Primjena scCO₂ se u ovom slučaju pokazala vrlo učinkovitom i bez degradacije polimera što je potvrđeno spektroskopskim analizama poput NIR (eng. *Near-Infrared Spectroscopy*) i GC-MS (eng. *Gas Chromatography–Mass Spectrometry*) [22].

5.2. Recikliranje polipropilena (PP)

U suvremenom kontekstu kružnog gospodarstva, recikliranje plastične ambalaže poput polipropilena (PP) predstavlja ključan izazov zbog njegove sklonosti termičkoj degradaciji, koja otežava učinkovito uklanjanje onečišćenja tradicionalnim metodama. U potrazi za inovativnim rješenjima, Singha i sur. istražuju primjenu scCO₂ kao sredstva za ekstrakciju onečišćenja iz polipropilena [23]. Metoda se bazira na korištenju scCO₂, što omogućava dekontaminaciju na nižim temperaturama (60-80°C) pod konstantnim tlakom. Time se izbjegava termička degradacija PP-a, čime su očuvana njegova fizička svojstva i prikladnost za ponovnu upotrebu u pakiranjima namijenjenima kontaktu s hranom. Provedena istraživanja na PP čašama pokazala su visoku učinkovitost dekontaminacije, osobito u uklanjanju lako isparljivih organskih spojeva poput etilbenzena i klorobenzena, kao i poluisparljivih spojeva poput fenilcikloheksana.

Jedna od glavnih prednosti scCO₂ metode jest što ne narušava fizičke ni osjetilne karakteristike materijala. Također, metoda ne utječe na ukupnu migraciju tvari iz plastike u hranu, što je posebno važno za materijale koji dolaze u kontakt s hranom. Istraživanja pokazuju da scCO₂ ima znatno manji utjecaj na okoliš u usporedbi s konvencionalnim kemijskim otapalima, što je u skladu s načelima održivog razvoja.

Rezultati ovog istraživanja sugeriraju da bi scCO₂ mogao biti ključna tehnologija za unaprjeđenje procesa recikliranja PP-a, omogućavajući ne samo ekološki prihvatljivije recikliranje, već i proizvodnju recikliranih plastičnih materijala koji zadovoljavaju sve strože standarde za kontakt s hranom. Ovo otvara nova vrata za industriju recikliranja plastike te predstavlja korak prema zatvaranju ciklusa kružnog gospodarstva.

5.3. Recikliranje polivinil klorida (PVC)

Polivinilklorid (PVC) ima široku primjenu u građevinskoj industriji, u medicinskim uređajima i mnogim drugim aplikacijama. Upotreba scCO₂ za recikliranje PVC-a omogućava razgradnju polimernih lanaca na manje jedinice, olakšavajući recikliranje. Dodatno, proces može ukloniti aditive i druga onečišćenja, čime se poboljšava čistoća i kvaliteta recikliranog PVC-a [24, 25].

Općenito, upotreba scCO₂ za recikliranje sintetskih materijala pruža održivu i učinkovitu alternativu tradicionalnim metodama i predstavlja budućnost održivog upravljanja otpadom, čime se značajno doprinosi zaštiti okoliša i očuvanju prirodnih resursa.

5.4. Recikliranje litij-ionskih baterija

Izuzetno zanimljiva je primjena scCO₂ za obradu litij-ionskih baterija (LIB-a) na kraju njihovog životnog vijeka. Ova tehnologija može odigrati ključnu ulogu u razvoju kružnog gospodarstva zbog mogućnosti oporavka kritičnih sirovina i ponovne upotrebe nemetalnih komponenti. LIB-ovi su široko korišteni u potrošačkoj elektronici, električnim vozilima i stacionarnim sustavima za skladištenje energije, što također dovodi do velike potrebe za recikliranjem njihovih komponenti. Reciklaža LIB-a nedavno je prešla u novu fazu usmjerenu na razvijanje naprednih procesa predobrade i održivijih metalurških metoda. Ekstrakcija elektrolita iz LIB korištenjem scCO₂ ključan je korak u procesima recikliranja, omogućujući oporavak fluoriranih spojeva iz elektrolita, koji bi mogli ometati ili čak oštetiti procese recikliranja.

Prva upotreba scCO₂ za ekstrakciju elektrolita iz LIB zabilježena je još 2014. godine. Ekstrakcija je brza, selektivna i učinkovita, a rezultati pokazuju visoke stope oporavka. U usporedbi s tekućim otapalima, subkritični i superkritični CO₂ nude jedinstvene prednosti bez potrebe za dodatnim koracima koncentracije ili čišćenja.

Uspješni postupci oporavka elektrolita uz pomoć scCO₂ razmatraju se zajedno s inovativnim istraživanjima ekstrakcije kritičnih metala iz katode, koja pokazuju obećavajuće stope oporavka za Li, Co, Mn i Ni. Poseban fokus stavljen je na inovativni potencijal scCO₂ za odvajanje i ponovnu upotrebu fluoriniranog veziva iz elektrode, što predstavlja ekološki prihvatljivu alternativu tradicionalnim metodama koje dovode do emisije opasnih fluoriniranih plinova. Uloga CO₂ kao ekstrakcijskog medija važna je za buduće primjene u recikliranju LIB, omogućujući kvantitativnu ekstrakciju bez gubitka informacija zbog faktora razrjeđivanja ili zbog spojeva koji se ne mogu ekstrahirati [50, 51].

Ovaj inovativni pristup ne samo da rješava ekološke probleme povezane s tradicionalnim metodama, već i nudi vrijednu priliku za oporavak i ponovnu upotrebu materijala, pridonoseći kružnom gospodarstvu i poboljšavajući održivost litij-ionskih baterija kao ključne komponente budućih rješenja za skladištenje energije. Obzirom na rastući broj upotrijebljenih LIB i stroge zakone o recikliranju, ova tehnika će sve više dobivati na značaju u bliskoj budućnosti.

6. Izazovi i budući smjerovi

Iako procesi oplemenjivanja tekstila u superkritičnom ugljikovom dioksidu imaju potencijal za značajne promjene u industriji tekstila u pogledu održivosti, potrebno je daljnje istraživanje kako bi se ova tehnologija uspješno implementirala na industrijskoj razini. Izazovi uključuju kontrolu procesnih parametara, upravljanje opremom, sigurnosne mjere, kao i ekonomske aspekte [13,50,53].

Prvi izazov je visoki trošak inicijalne investicije za opremu sposobnu za uporabu $scCO_2$. Takva oprema mora biti konstruirana tako da izdrži visoki tlak potreban za održavanje CO_2 u superkritičnom stanju, što može biti skupo i nedostižno za manje tekstilne proizvođače [7,13]. Postoji i izazov značajnog ulaganja potrebnog za prelazak s tradicionalnih tehnologija na novu tehnologiju, te pitanje isplativosti takvih ulaganja i zbrinjavanja starih strojeva.

Drugi izazov su tehničke poteškoće u upravljanju $scCO_2$, uključujući održavanje stabilnog stanja te recikliranje i ponovna upotreba CO_2 [5]. Također, potrebno je detaljno proučavanje interakcija između CO_2 , sredstva za obradu i tekstilnih vlakana kako bi se optimizirao proces i osigurali kvalitetni rezultati [10,54].

Iako istraživanja bojadisanjanja i obrade celuloznih vlakana sa $scCO_2$ još uvijek nisu dovela do šire primjene u industriji, razvoj novih tehnika i mehanizama fiksiranja se nastavlja, a preliminarna ispitivanja pokazuju da su moguća značajna poboljšanja rezultata [9]. Nizozemska tvrtka DyeCoo je lider u komercijalizaciji ove tehnologije u tvrtkama poput Nike, Adidas i IKEA. Nikeov „ColorDry process“ značajno smanjuje potrošnju energije i vode, pokazujući veliki potencijal ove tehnologije [9].

Tehnologija također ima potencijal da pozitivno utječe na ekološke izazove u tekstilnoj industriji, posebno u zemljama kao što su Indija i Kina. DyeCoo teži proširenju ove održive tehnologije u Indiji, što bi zasigurno doprinijelo značajnom smanjenju industrijskog onečišćenja. U suradnji s Huntsman Textile Effects, razvijaju se specijalizirani proizvodi i bojila prilagođeni za upotrebu u $scCO_2$, što otvara nove mogućnosti za industriju [9].

Tehnologija oplemenjivanja tekstila u $scCO_2$ predstavlja obećavajući pravac u održivom razvoju tekstilne industrije. Ova tehnologija pruža brojne ekološke i ekonomske prednosti, uključujući značajno smanjenje potrošnje vode, otpada i emisija stakleničkih plinova. Mogućnost recikliranja i ponovne upotrebe $scCO_2$ čini ovu tehnologiju održivijom i ekonomski isplativijom alternativom u odnosu na tradicionalne metode [10,14].

Ova tehnologija ima veliki potencijal za rast i inovacije. Postoje brojne prilike za daljnje istraživanje i razvoj, uključujući kreiranje novih bojila i dodataka koji su kompatibilni sa $scCO_2$, poboljšanje kvalitete bojenja i optimizaciju procesa radi smanjenja potrošnje energije [4,14,19].

Jedan od ključnih smjerova razvoja je stvaranje novih materijala i bojila posebno dizajniranih za upotrebu sa $scCO_2$. Takvi materijali bi mogli poboljšati učinkovitost bojadisanja i omogućiti precizniju kontrolu procesa. Osim toga, novi materijali bi mogli proširiti primjenu $scCO_2$ u tekstilnoj industriji, omogućujući razvoj naprednih tekstilnih proizvoda s poboljšanim svojstvima [12,16,53].

Također postoje prilike za optimizaciju procesa s ciljem smanjenja potrošnje energije. Napredak u tehnologiji i bolje razumijevanje procesnih dinamika mogu dovesti do značajnih poboljšanja, čime bi tehnologija $scCO_2$ postala još privlačnija za industrijsku primjenu [4,19].

Ukupno gledano, unatoč izazovima s kojima se suočava, tehnologija oplemenjivanja u $scCO_2$ ima ogroman potencijal za daljnji razvoj i široku primjenu u tekstilnoj industriji. Njen potencijal ne leži samo u mogućnosti za ekološki prihvatljivo oplemenjivanje i bojadisanje, već i u stvaranju naprednih tekstilnih proizvoda s poboljšanim svojstvima. Daljnja istraživanja i razvoj mogli bi učiniti $scCO_2$ ključnom visokoučinkovitom tehnologijom u budućnosti tekstilne industrije [9,25,55].

7. Zaključak

Na temelju dosadašnjih istraživanja, postaje jasno da je tehnologija oplemenjivanja tekstila primjenom superkritičnog ugljikovog dioksida jedan od perspektivnijih pravaca za ekološki prihvatljivu budućnost tekstilne industrije. Za razliku od konvencionalnih postupaka koji se oslanjaju na velike količine vode, tehnologija oplemenjivanja tekstila pomoću $scCO_2$ omogućuje postupak oplemenjivanja tekstila bez uporabe vode. To čini tehnologiju posebno atraktivnom u kontekstu održivosti, s obzirom na sve veće globalne izazove povezane s vodom. Osim toga, eliminacija potrebe za vodom također može rezul-

tirati smanjenjem količine otpadnih voda koje nastaju tijekom procesa oplemenjivanja tekstila, što pridonosi zaštiti okoliša. Dodatno, ova tehnologija oplemenjivanja tekstila može doprinijeti smanjenju potrošnje energije i kemikalija, odnosno smanjenju ukupnih troškova proizvodnje, ali i smanjenju emisija stakleničkih plinova i ispuštanje ostatka kemikalija u okoliš.

Unatoč navedenim prednostima, upotreba scCO_2 također donosi određene izazove. Oprema potrebna za postupak je skupa, a proces zahtijeva uvjete visoke temperature i tlaka. Također, iako se može reciklirati, postoji potreba za stalnim nadzorom i kontrolom kako bi se osiguralo da ugljikov dioksid ne odlazi u atmosferu. Osim toga, iako scCO_2 može zamijeniti mnoge tradicionalne postupke obrade tekstila, neke vrste obrade još uvijek zahtijevaju upotrebu vode kao što je slučaj kod vune gdje iako je scCO_2 izvrstan kao otapalo za nepolarne spojeve, niska dielektrična konstanta otežava ekstrakciju ionskih i polarnih spojeva, a budući da ovčja vuna sadrži organske soli kalija, to zahtijeva dodatak polarnih organskih otapala kao što su etanol, vodikov peroksid i eter kao ko-otapalo, ili kemijske aditive za poboljšanje topljivosti.

Unatoč prikazanim izazovima, budućnost tehnologije oplemenjivanja tekstila pomoću scCO_2 predstavlja iznimno obećavajuću alternativu tradicionalnim metodama obrade tekstila.

Zaključno, korištenje superkritičnog ugljikovog dioksida pokazuje značajan potencijal za transformaciju tekstilne industrije u kružnu i održivu. Ova tehnologija nudi učinkovite i održive alternative za oplemenjivanje tekstila, istovremeno smanjujući negativne utjecaje na okoliš i zdravlje ljudi. Oplemenjivanje i obrada tekstila u scCO_2 igraju ključnu ulogu u promicanju kružnog gospodarstva, koje se usredotočuje na minimizaciju otpada i maksimizaciju iskoristivosti resursa. Superkritični CO_2 se može učinkovito reciklirati i ponovno upotrijebiti u procesima, čime se ne samo smanjuje otpad već i troškovi upravljanja otpadom. Ova sposobnost recikliranja i ponovne upotrebe osigurava bolje upravljanje resursima, dodajući vrijednost ovoj održivoj tehnologiji.

Dio istraživanja prikazan u radu potječe iz seminarskog rada priređenog za kolegij „Metodika znanstvenog rada“ na doktorskom studiju „Tekstilna znanosti i tehnologija“ Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta.

Literatura:

- [1] Singha, K.; Pandit, P.; Maity, S.; Sharma, S. R. Harmful Environmental Effects for Textile Chemical Dyeing Practice. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Elsevier, 2021, 153–164. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85204-3.00005-1>.
- [2] Arif, R.; Jadoun, S.; Verma, A. Green Chemistry in Textile Industry and Their Positive Impact of Implementation. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Elsevier, 2021, 113–119. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85204-3.00023-3>.
- [3] Choudhury, A. K. R. Green Chemistry and Textile Industry. *JTEFT* 2017, 2 (3). <https://doi.org/10.15406/jteft.2017.02.00056>.
- [4] Abou Elmaaty, T. Recent Advances in Textile Wet Processing Using Supercritical Carbon Dioxide. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*; Elsevier, 2021, 279–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85204-3.00011-7>.
- [5] Abou Elmaaty, T.; Abd El-Aziz, E. Supercritical Carbon Dioxide as a Green Media in Textile Dyeing: A Review. *Textile Research Journal* 2018, 88 (10), 1184–1212. <https://doi.org/10.1177/0040517517697639>.
- [6] Banchemo, M. Recent Advances in Supercritical Fluid Dyeing. *Coloration Technology* 2020, 136 (4), 317–335. <https://doi.org/10.1111/cote.12469>.
- [7] Haji, A.; Bahtiyari, M. İ. Natural Compounds in Sustainable Dyeing and Functional Finishing of Textiles. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Elsevier, 2021, 191–203. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85204-3.00004-X>.
- [8] Amenaghawon, A.N.; Anyalewechi, C.L.; Kusuma, H.S.; Mahfud, M. Applications of Supercritical Carbon Dioxide in Textile Industry. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. Elsevier, 2020, 329–346. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817388-6.00013-1>.
- [9] Eren, H.A.; Yiğit, İ.; Eren, S.; Avinc, O. Sustainable Textile Processing with Zero Water Utilization Using Super Critical Carbon Dioxide Technology. In *Sustainability in the Textile and Apparel Industries*; Muthu, S.S., Gardetti, M.A., Eds.; Springer International Publishing, Cham, 2020, 179–196. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38545-3_8.

- [10] Kiran, S.; Rafique, M.A.; Ashraf, A.; Ahmad, I.; Naz, S.; Afzal, G. New Emerging Green Technologies for Sustainable Textiles. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Elsevier, **2021**; pp 239–251. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85204-3.00014-2>.
- [11] Pandit, P.; Maiti, S.; Maity, S.; Singha, K. Green Chemistry in Textile Processes. In *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Elsevier, **2021**, 353–374. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85204-3.00025-7>.
- [12] Brune, D.; Krauch, H. Ima li CO₂ ekološku prednost?, *Tekstil* **2006**, 55 (12), 648-650.
- [13] Ramsey, E.; Sun, Q.; Zhang, Z.; Zhang, C.; Gou, W. Mini-Review: Green Sustainable Processes Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide. *Journal of Environmental Sciences* **2009**, 21 (6), 720–726. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62330-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62330-X).
- [14] Eren, S.; Avinc, O.; Saka, Z.; Eren, H.A. Waterless Bleaching of Knitted Cotton Fabric Using Supercritical Carbon Dioxide Fluid Technology. *Cellulose* **2018**, 25 (10), 6247–6267. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2004-z>.
- [15] Salem Allafi, F.A.; Hossain, M. S.; Ab Kadir, M. O.; Hakim Shaah, M. A.; Lalung, J.; Ahmad, M. I. Waterless Processing of Sheep Wool Fiber in Textile Industry with Supercritical CO₂: Potential and Challenges. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 285, 124819. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124819>.
- [16] Broadbent, P.J.; Carr, C.M.; Lewis, D.M.; Rigout, M.L.; Siewers, E.J.; Shojai Kaveh, N. Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO₂) Dyeing of Cellulose Acetate: An Opportunity for a “Greener” Circular Textile Economy. *Coloration Technology* **2023**, 139 (4), 475–488. <https://doi.org/10.1111/cote.12690>.
- [17] Lo, C.H. Degumming Silk by CO₂ Supercritical Fluid and Their Dyeing Ability with Plant Indigo. *IJCST* **2021**, 33 (3), 465–476. <https://doi.org/10.1108/IJCST-06-2019-0072>.
- [18] Hassabo, A.; Zayed, M.; Bakr, M.; Abd El-Aziz, E.; Othman, H. Applications of Supercritical Carbon Dioxide in Textile Finishing: A Review. *J. Text. Color. Pol. Sci.* **2022**. <https://doi.org/10.21608/jtcps.2022.140947.1120>.
- [19] Aslanidou, D.; Tsiptsias, C.; Panayiotou, C. A Novel Approach for Textile Cleaning Based on Supercritical CO₂ and Pickering Emulsions. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, 76, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.005>.
- [20] Sutanto, S. Textile Dry Cleaning Using Carbon Dioxide: Process, Apparatus and Mechanical Action, Delft University of Technology, **2014**. <https://doi.org/10.4233/UUID:75CBFE8E-561E-4809-93CC-6D1C20E30555>.
- [21] Elmanovich, I.V.; Stakhanov, A.I.; Kravchenko, E.I.; Stakhanova, S.V.; Pavlov, A.A.; Ilyin, M. M.; Kharitonova, E.P.; Gallyamov, M.O.; Khokhlov, A.R. Chemical Recycling of Polyethylene in Oxygen-Enriched Supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids* **2022**, 181, 105503. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105503>.
- [22] Alassali, A.; Aboud, N.; Kuchta, K.; Jaeger, P.; Zeinolebadi, A. Assessment of Supercritical CO₂ Extraction as a Method for Plastic Waste Decontamination. *Polymers* **2020**, 12 (6), 1347. <https://doi.org/10.3390/polym12061347>.
- [23] Singh, S.; Pereira, J.; Brandão, T.; Oliveira, A. L.; Poças, F. Recycling of Polypropylene by Supercritical Carbon Dioxide for Extraction of Contaminants from Beverage Cups. A Comparison with Polyethylene Terephthalate and Polylactic Acid. *J Sci Food Agric* **2023**, 103 (3), 1127–1138. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12213>.
- [24] Ait-Touchente, Z.; Khellaf, M.; Raffin, G.; Lebaz, N.; Elaissari, A. Recent Advances in Polyvinyl Chloride (PVC) Recycling. *Polymers for Advanced Techs* **2024**, 35 (1), e6228. <https://doi.org/10.1002/pat.6228>.
- [25] Safe and Efficient Recycling of Soft PVC from Medical Devices by Sustainable Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂) Technology; Environmental Protection Agency, **2023**. Dostupno na: <https://mst.dk/publikationer/2023/marts/safe-and-efficient-recycling-of-soft-pvc-from-medical-devices-by-sustainable-supercritical-carbon-dioxide-scco2-technology> (pristupljeno 2/5/2024)
- [26] Ghanayem, H.; Okubayashi, S. Water-Free Dewaxing of Grey Cotton Fabric Using Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2021**, 174, 105264. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105264>.
- [27] Long, J.-J.; Cui, C.-L.; Wang, L.; Xu, H.-M.; Yu, Z.-J.; Bi, X.-P. Effect of Treatment Pressure on Wool Fiber in Supercritical Carbon Dioxide Fluid. *Journal of Cleaner Production* **2013**, 43, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.01.002>.
- [28] Escobar, E. L. N.; Da Silva, T. A.; Pirich, C. L.; Corazza, M. L.; Pereira Ramos, L. Supercritical Fluids: A Promising Technique for Biomass Pretreatment and Fractionation. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, 8, 252. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00252>.

- [29] Villamil Jiménez, J. A.; Sabir, S.; Sauceau, M.; Sescousse, R.; Espitalier, F.; Le Moigne, N.; Bénézet, J.-C.; Fages, J. Supercritical CO₂ Assisted Extrusion Foaming of PLA-Cellulose Fibre Composites: Effect of Fibre on Foam Processing and Morphology. *The Journal of Supercritical Fluids* **2024**, 207, 106190. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106190>.
- [30] Kovačević, Z.; Bischof, S.; Bilandžija, N.; Krička, T. Conversion of Waste Agricultural Biomass from Straw into Useful Bioproducts—Wheat Fibers and Biofuels. *Sustainability* **2024**, 16 (11), 4739. <https://doi.org/10.3390/su16114739>.
- [31] Lara, L.; Cabral, I.; Cunha, J. Ecological Approaches to Textile Dyeing: A Review. *Sustainability* **2022**, 14 (14), 8353. <https://doi.org/10.3390/su14148353>.
- [32] Zheng, H.; Zheng, L. Dyeing of Meta-Aramid Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide. *Fibers Polym* **2014**, 15 (8), 1627–1634. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-1627-4>.
- [33] Sanchez-Sanchez, J.; Fernández-Ponce, M.T.; Casas, L.; Mantell, C.; De La Ossa, E.J.M. Impregnation of Mango Leaf Extract into a Polyester Textile Using Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, 128, 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.033>.
- [34] Elmaaty, T.A.; Kazumasa, H.; Elsis, H.; Mousa, A.; Sorour, H.; Gaffer, H.; Hori, T.; Hebeish, A.; Tabata, I.; Farouk, R. Pilot Scale Water Free Dyeing of Pure Cotton under Supercritical Carbon Dioxide. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2020**, 1, 100010. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100010>.
- [35] Elmaaty, T.; El-Aziz, E.; Ma, J.; El-Taweel, F.; Okubayashi, S. Eco-Friendly Disperse Dyeing and Functional Finishing of Nylon 6 Using Supercritical Carbon Dioxide. *Fibers* **2015**, 3 (3), 309–322. <https://doi.org/10.3390/fib3030309>.
- [36] AbouElmaaty, T.; Abdeldayem, S.; Ramadan, S.; Sayed-Ahmed, K.; Plutino, M. Coloration and Multi-Functionalization of Polypropylene Fabrics with Selenium Nanoparticles. *Polymers* **2021**, 13 (15), 2483. <https://doi.org/10.3390/polym13152483>.
- [37] Chen, Y.; Zhang, Q.; Ma, Y.; Han, Q. Surface-Oriented Fluorinated Pyridinium Silicone with Enhanced Antibacterial Activity on Cotton via Supercritical Impregnation. *Cellulose* **2018**, 25 (2), 1499–1511. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1657-y>.
- [38] Orhan, M.; Demirci, F.; Kocer, H. B.; Nierstrasz, V. Supercritical Carbon Dioxide Application Using Hydantoin Acrylamide for Biocidal Functionalization of Polyester. *The Journal of Supercritical Fluids* **2020**, 165, 104986. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104986>.
- [39] Mohamed, A. L.; Er-Rafik, M.; Moller, M. Supercritical Carbon Dioxide Assisted Silicon Based Finishing of Cellulosic Fabric: A Novel Approach. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 98 (1), 1095–1107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.027>.
- [40] Milovanovic, S.; Stamenic, M.; Markovic, D.; Radetic, M.; Zizovic, I. Solubility of Thymol in Supercritical Carbon Dioxide and Its Impregnation on Cotton Gauze. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, 84, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.10.003>.
- [41] Abate, M.T.; Ferri, A.; Guan, J.; Chen, G.; Ferreira, J.A.; Nierstrasz, V. Single-Step Disperse Dyeing and Antimicrobial Functionalization of Polyester Fabric with Chitosan and Derivative in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2019**, 147, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.11.002>.
- [42] Chang, S. Preparation of FR Cotton Fabric Using Environmental Friendly Supercritical Carbon Dioxide. *IJMSA* **2017**, 6 (6), 269. <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20170606.11>.
- [43] Iwai, Y.; Sameshima, S.; Yonezawa, S.; Katayama, S. Fabrication of Conductive Cotton by Electroless Plating Method with Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2015**, 100, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.02.027>.
- [44] Peng, L.; Guo, R.; Lan, J.; Jiang, S.; Li, C.; Zhang, Z. Synthesis of Silver Nanoparticles on Wool Fabric in Supercritical Carbon Dioxide. *mat express* **2017**, 7 (5), 405–410. <https://doi.org/10.1166/mex.2017.1386>.
- [45] Bilalov, T.R.; Zakharov, A.A.; Jaddoa, A.A.; Gumerov, F.M.; Neindre, B.L. Treatment of Different Types of Cotton Fabrics by Ammonium Palmitate in a Supercritical CO₂ Environment. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, 130, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.036>.
- [46] Pajnik, J.; Stamenić, M.; Radetić, M.; Tomanić, S.; Sukara, R.; Mihaljica, D.; Zizovic, I. Impregnation of Cotton Fabric with Pyrethrum Extract in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, 128, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.006>.

- [47] Guan, L.-Y.; Shi, M.-W.; Long, J.-J. One-Step Method for Stain Proofing Finishing of Polyester Fabric in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, 67, 102316. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102316>.
- [48] Sutanto, S.; Van Roosmalen, M.J.E.; Witkamp, G.J. Mechanical Action in CO₂ Dry Cleaning. *The Journal of Supercritical Fluids* **2014**, 93, 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.09.019>.
- [49] Soljačić, I.; Čavara, L. O suhom pranju tekstilnog materijala pomoću tekućeg CO₂. *Tekstil* **1997**, 46 (11), 651-653. <https://tekstil.hist.hr/index.php/tekstil/article/view/1848/1848>
- [50] Cattaneo, P.; D'Aprile, F.; Kapelyushko, V.; Mustarelli, P.; Quartarone, E. Supercritical CO₂ Technology for the Treatment of End-of-Life Lithium-Ion Batteries. *RSC Sustain.* **2024**, 2 (6), 1692–1707. <https://doi.org/10.1039/D4SU00044G>.
- [51] Nowak, S.; Winter, M. The Role of Sub- and Supercritical CO₂ as “Processing Solvent” for the Recycling and Sample Preparation of Lithium Ion Battery Electrolytes. *Molecules* **2017**, 22 (3), 403. <https://doi.org/10.3390/molecules22030403>.
- [52] Burkinshaw, S.M. *Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration*. John Wiley & Sons / Society of Dyers and Colorists, Chichester, West Sussex, UK, **2016**, 575-592.
- [53] Eren, H.A.; Avinc, O.; Eren, S. Supercritical Carbon Dioxide for Textile Applications and Recent Developments. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, 254 (8), 082011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/8/082011>.
- [54] Antony, A.; Raj, A.; Ramachandran, J.P.; Ramakrishnan, R.M.; Wallen, S.L.; Raveendran, P. Sizing and Desizing of Cotton and Polyester Yarns Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide with Nonfluorous CO₂-Philes as Size Compounds. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6 (9), 12275–12280. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02699>.
- [55] Agrawal B.J. Supercritical Carbon-dioxide Assisted Dyeing of Textiles: An Environmental Benign Waterless Dyeing Process, *IJIRCT* **2015**, 1 (2), 201-206. Dostupno na: <https://www.ijirct.org/viewPaper.php?paperId=IJIRCT1201043> (pristupljeno 2/5/2024).