

Karakterizacija čestica iz efluenata od pranja poliesterskih tekstilija

Strmečki, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:950778>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD
**KARAKTERIZACIJA ČESTICA IZ EFLUENATA OD PRANJA POLIESTERSKIH
TEKSTILIJA**

TOMISLAV STRMEČKI

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAVOD ZA PRIMJENJENU KEMIJU
Tekstilna kemija, materijali i ekologija

DIPLOMSKI RAD

**KARAKTERIZACIJA ČESTICA IZ EFLUENATA OD PRANJA POLIESTERSKIH
TEKSTILIJA**

Mentor:

Student:

Prof. dr. sc. Branka Vojnović

Tomislav Strmečki

Prof. dr. sc. Mirjana Čurlin

Zagreb, rujan 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Student: Tomislav Strmečki

Naslov rada: Karakterizacija čestica iz efluenata od pranja poliesterskih tekstilija

Naziv studija: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Naziv smjera: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Institucija u kojoj je izrađen završni rad: Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno-tehnološki fakultet
Zavod za primijenjenu kemiju

Sadržaj rada:

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 59

Broj slika: 28

Broj tablica: 11

Broj matematičkih formula: 5

Broj kemijskih formula: 9

Broj literaturnih izvora: 43

Mentor: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Komentor: prof. dr. sc. Mirjana Čurlin, Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Članovi povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Tanja Pušić, predsjednica
2. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica
3. Prof. dr. sc. Mirjana Čurlin, član

4. Prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje:

Datum obrane rada:



Ovaj rad izrađen je na Zavodu za primjenjenu kemiju Tekstilno-tehnološkog fakulteta u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost, IP-2020-02-7575: Procjena otpuštanja čestica mikroplastike iz sintetskih tekstilija u procesu pranja (InWaShed-MP).

Ovaj diplomski rad izradio sam služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na Zavodu za primijenjenu kemiju.

ZAHVALA

Ovim se putem zahvaljujem mentorici Branki vojnović, prof. dr. sc. te komentorici Mirjani Čurlin, prof. dr. sc. i asistentici Tei Kaurin, mag. ing. techn. text. na svoj pomoći koju su mi pružile pri izradi ovog rada. Također bih se htio zahvaliti svojim roditeljima na podršci koju su mi pružili tijekom svih ovih godina studija. Hvala i mojim prijateljima i kolegama koji su uvijek bili uz mene.

SAŽETAK

Sintetska su vlakna u velikoj mjeri zamijenila tradicionalna, prirodna vlakna te dominiraju u modnoj i tekstilnoj industriji. Međutim, prilikom proizvodnje i primjene sintetskih vlakana velika je vjerojatnost za formiranje i otpuštanja tzv. mikrovlakana u okoliš i za onečišćenje okoliša. Jedan od najčešćih unosa mikrovlakana u morski i vodeni okoliš je putem otpadne vode iz procesa pranja i njege sintetskih tekstilnih materijala. U ovome radu određeni su parametri kemijske i biokemijske potrošnje kisika u efluentima nakon pranja PES tkanina standardnim postupkom te je procijenjen utjecaj obrade PES tkanina kitozanom na kemijske karakteristike efluenta od pranja, prije i nakon provedenog postupka membranske filtracije. Karakterizacija efluenta je provedena određivanjem kemijske potrošnje kisika (KPK) prema HRN ISO 15705:2005, biokemijske potrošnje kisika (BPK5) OxyTop-om te suspendiranih tvari prema HRN EN 872:2008.

Ključne riječi: čestice mikroplastike, otpadne vode, pranje, tekstil, deterdžent, KPK, BPK, suspendirana tvar, kitozan

ABSTRACT

Synthetic fibres have largely replaced traditional, natural fibres and they dominate fashion and textile industry. However, during the production i application of synthetic fibres, there is a high probability of formation and release of so-called microfibres into the environment and for the environmental pollution. One of the most common inputs of microfibres into the marine and aquatic environment is through wastewater from the washing process and care of synthetic textile materials. In this paper, the parameters of chemical and biochemical oxygen consumption in effluents after washing PES fabric by standard procedure were determined and the influence of treatment of PES fabric with chitosan on chemical characteristics of washing effluents, before and after membrane filtration procedure was applied. Characterization of the effluent was performed by determining the chemical oxygen demand (COD) according to HRN ISO 15705:2005, biochemical oxygen demand (BOD₅) by OxyTop and suspended solids according to HRN EN 872:2008.

Key words: Microplastic particles, Wastewater, Washing, Textile, Detergent, COD, BOD, TSS, chitosan

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. VODA U PRIRODI I OTPADNE VODE	3
2.1. Obrada otpadnih voda	6
2.1.2. Primarna obrada	8
2.1.3. Sekundarna obrada	8
2.1.4. Tercijarna obrada	9
2.2. Mikroplastika i tekstil	10
2.2.1. Poliesterska vlakna	11
2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš	12
2.2.3. Utjecaj mikroplastike na čovjeka	16
2.3. Otpuštanje čestica mikroplastike tijekom procesa pranja sintetskih tekstilnih materijala	17
2.4. Metodologija	20
2.4.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)	20
2.4.2. Određivanje biokemijske potrošnje kisika – BPK₅ pomoću OxiTop mjernih glava	22
2.4.3. Određivanje suspendirane tvari	24
2.4.4. Određivanje mutnoće	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Kemikalije	28
3.2. Pribor	29
3.3. Uređaji i aparature	30
3.4. Postupci pranja standardne poliesterske tkanine	30
3.4.1. Pranje u vodi	31

3.4.2. Pranje u suspenziji deterdženta.....	31
3.4.3. Pranje u otopini deterdžentu – uzorak obrađen s kitozanom.....	32
3.5. Obrada standardne poliesterske tkanine kitozanom	32
3.5.1. Alkalna hidroliza poliestera	32
3.5.2. Obrada standardne poliesterske tkanine kitozanom (K)	33
3.5.3. Kvalitativno ispitivanje otpuštanja kitozana s poliesterske tkanine	33
3.6. Postupak određivanja KPK vrijednosti	34
3.7. Postupak određivanja BPK₅ vrijednosti.....	36
3.7.1. Priprema otopina 1, 2, 3 i 4 za vodu za razrjeđivanje	36
3.7.2. Priprema vode za razrjeđivanje	37
3.7.3. Priprema boca za inkubaciju	38
3.7.4. Priprema OxiTop mjernih glava	38
3.8. Određivanje suspendiranih tvari u vodama (TSS).....	43
3.9. Određivanje mutnoće	43
3.10. Određivanje pH vrijednosti	44
3.11. Određivanje elektrovodljivosti	44
4. REZULTATI I RASPRAVA	46
5. ZAKLJUČAK.....	54
6. LITERATURA	56

1. UVOD

Ubrzan i intenzivan razvoj svih industrijskih grana a posebno globalni rast populacije uzrokuje na svjetskoj razini sve veću upotrebu resursa, što svakako utječe na okoliš, zrak, vodu i tlo, a samim time i na čovjeka. Kao posljedica pretjerane potrošnje resursa dolazi do pojave problema poput klimatskih promjena, pojave sve većeg broja siromašnih, manjka poljoprivrednih površina i smanjene količine lako dostupne i kvalitetne vode. Voda, kao temeljni životni uvjet svih živih bića, je važna komponenta na planeti Zemlji, a jedno od globalnih pitanja u suvremeno doba je njeno onečišćenje. Količina raznovrsnih organskih (npr. sintetičkih bojila, površinski aktivnih tvari, pesticida, farmaceutika, mikroplastike) i anorganskih (npr. iona metala, fosfati, kloridi, nitrati) tvari iz svih industrijskih grana, značajno se povećava što predstavlja ozbiljnu prijetnju za okoliš.

Tako je masovna proizvodnja sintetskih polimera, široko poznatih i kao plastika, zabilježila izuzetan rast u posljednjem desetljeću. Kao jeftin, izdržljiv i multifunkcionalan materijal koji se može proizvoditi u različitim oblicima i veličinama, plastika ima široku primjenu u industriji i svakodnevnom životu. No, upravo ta svojstva koja potiču rapidnu proizvodnju i potrošnju plastike, predstavljaju problem za okoliš. Prema nekim procjenama [1] smatra se da je od početka komercijalne proizvodnje plastike dosada proizvedeno oko 8300 milijuna tona plastike, a da se od te količine generiralo čak oko 6300 milijuna tona plastičnog otpada u svijetu. Obzirom da danas postoje brojne mogućnosti u proizvodnji sintetskih polimera, velik je udio primjene i proizvodnje plastičnih čestica male veličine tzv. mikroplastike. Ova vrsta plastike, upravo zbog malih dimenzija predstavlja još veći ekološki problem jer se lako transportira i unosi u okoliš te na taj način ugrožava i onečišćuje ekosustave. Nadalje, osim što se kao takva može proizvesti, mikroplastika nastaje fragmentacijom većeg plastičnog otpada koji je već akumuliran u prirodnom okolišu.

Jedna od najznačajnijih upotreba sintetskih polimera je proizvodnja sintetičkih vlakana za izradu odjeće koju nosimo i tekstilnih materijala koji poboljšavaju estetiku i funkcionalnost naših domova ali i onih koji se koriste u tehničke svrhe. Zbog, svojih izuzetnih svojstava i niske cijene proizvodnje, sintetska vlakna su u velikoj mjeri zamijenila tradicionalna, prirodna vlakna te dominiraju u modnoj i tekstilnoj industriji. Međutim, prilikom proizvodnje i primjene sintetskih vlakana velika je vjerojatnost za formiranje i otpuštanja tzv. mikrovlakana u okoliš, a samim time i za mikroplastično onečišćenje ekosustava. Jedan od najčešćih unosa

mikrovlakana u vodeni okoliš je putem otpadne vode iz procesa pranja i njege sintetskih tekstilnih materijala. Obzirom da je tema mikroplastike relativno nova u znanstvenom svijetu, još uvijek nema dovoljno informacija i dokaza u kojoj sve mjeri i kako unos mikrovlakana u okolišne ekosustave utječe na žive organizme i ljude. Međutim, provodi se sve više istraživanja s ciljem razvijanja metoda za rješavanje i sprječavanje ekološkog opterećenja mikroplastikom. Pažnja znanstvene zajednice se sve više usmjerava na ovu problematiku, te su već razmatrane i predložene smjernice kojim bi se moglo smanjiti otpuštanje mikroplastike koja nastaje tijekom procesa pranja i njege sintetskih materijala.

Cilj ovog rada je bio odrediti karakteristike efluenata nakon pranja standardne poliesterske tkanine, standardnim postupkom te procijeniti utjecaj obrade PES tkanina biopolimerom kitozanom na kemijsku potrošnju kisika (KPK) i biokemijsku potrošnju kisika (BKK₅) efluenata od pranja, prije i nakon provedenog postupka membranske filtracije.

2. VODA U PRIRODI I OTPADNE VODE

Voda je jedan od najvrjednijih prirodnih resursa. Pitka voda jedan je od najbitnijih čimbenika za održavanje svjetske populacije. U današnje vrijeme, ubrzanom urbanizacijom i gospodarskim razvojem povećava se i potreba za vodom. Svježa voda dostupna je u sve manjim količinama te su prirodni resursi pitke vode iz dana u dan sve iscrpljeniji. O tome govori i podatak da od ukupne vode na Zemlji, 97.5 % vode je slana voda (oceani, mora), a tek oko 2.5 % (svježa, odnosno slatka voda) čineći ukupno 1 400 000 000 km³ vode. U tih 2.5 %, tek je jedan manji dio vode dostupan za ljudsku potrošnju (0,3 % - rijeke, jezera) dok je preostali dio „zarobljen“ u polarnom ledu i snijegu (30.8%) a preostali dio (68.9%) se nalazi u obliku podzemnih voda, vlage u tlu, permafrostu (stalno zamrznuto tlo) i močvarama [2].



Slika 2.1. Ispuštanje otpadnih voda u okoliš [3]

Gospodarenje otpadnim vodama iz industrije u današnje vrijeme predstavlja bitnu stavku u očuvanju vode. Ispuštanje otpadnih voda a koje nisu adekvatno obrađene u prirodne prijemnike može dovesti do onečišćenja prirodnih vodotokova, a to je samo jedan od problema. Ujedno dolazi i do onečišćenja staništa raznih životinja, samim time može doći i do smrti životinjske, ali i biljne populacije u vodenim staništima. Također može doći i do ugrožavanja podzemnih voda, a posljedično tome dolazi do onečišćenja izvora pitke vode.

Otpadne vode možemo kategorizirati kao kućanske otpadne vode, industrijske otpadne vode, oborinske vode, otpadne vode odlagališta otpada, otpadne vode iz uzgajališta i rashladne vode. U gradskim i seoskima naseljima dolazi do nastanka kućanskih (komunalnih) otpadnih voda. Sastav takvih voda razlikuje se od kućanstva do kućanstva i ovisi o raznim životnim čimbenicima. Takve se vode najčešće miješaju sa otpadnim vodama nekih manjih lokalnih obrta, oborinskim vodama, ali i podzemnim vodama. Dok otpadne iz uzgajališta stoke u većini slučajeva sadrže veliku količinu biorazgradivih elemenata, isto se ne može reći i za otpadne

vode odlagališta otpada ili pak neke industrijske otpadne vode. One u svom sastavu sadrže velike količine teško biorazgradivih pa čak i nerazgradivih tvari. Oborinske i rashladne vode mogu se smatrati uvjetno opadnim vodama jer u svom sastavu nemaju značajnu količinu kemijskih onečišćivala. Rashladne vode korištene u industriji donose i toplinsko zagađenje, a zagađenost oborinskih voda ovisi o sastavu atmosfere. Kao jedan primjer može se navesti pojava kiselih kiša kod kojih kao posljedica sastava atmosfere dolazi do niže pH vrijednosti od same vode te kao takve štetno djeluju na tlo uklanjajući iz tla fosfor i dušik, oštećuju biljni pokrov ali i kulturna i materijalna dobra [4].

Kao produkt industrijske proizvodnje te samog održavanja pogona nastaju industrijske otpadne vode. Količina industrijskih otpadnih voda ovisi o veličini pogona i opsegu posla koji pogon obavlja. Sastav industrijskih otpadnih voda ovisi isključivo o procesima specifičnim za određenu industriju. Sustav za obradu i pročišćavanje industrijskih otpadnih voda trebaju biti u mogućnosti obrađivati različite količine otpadnih voda te postizati određeni standard kvalitete pročišćene vode. Osnovna podjela industrijskih otpadne voda je na:

- vode s prisutnim biološki lako razgradljivim sastojcima
- voda s prisutnim biološki teško razgradljivim sastojcima.

Temeljni parametri za ovakvu podjelu voda su vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK). Kemijska potrošnja kisika (KPK) je potreba za kisikom ekvivalentna množini kalijeveg dikromata za kemijsku oksidaciju organskih tvari prisutnih u otpadnoj vodi; izražava se u $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$. Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je količina kisika potrebna aerobnim heterotrofnim bakterijama i drugim mikroorganizmima za biokemijsku oksidaciju organske tvari pri odgovarajućoj temperaturi i vremenu ; izražava se u $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$.

KPK i BPK su relativne mjere za utrošak kisika zbog prisutnosti otpadnih tvari tj. mjera za efekt onečišćenja. BPK_5 mjeri se potrošnja kisika na biorazgradljive tvari dok se s KPK mjere i biorazgradljive i ne razgradljive tvari (tj. sve koje se mogu oksidirati). Između KPK i BPK_5 ne postoji nekakav suodnos ali se može "izvući" veza između ta dva parametra samo za specifična zagađivala u isto tako specifičnim otpadnim vodama ali nikako općenito za sve vrste voda (Tablica 2.1.). Određivanjem omjera KPK/BPK_5 dobivaju se podaci o mogućnostima obrade otpadne vode biološkim procesima iz čega slijedi

- $\text{KPK}/\text{BPK}_5 \leq 2$ – otpadna voda je biološki razgradljiva te se nakon provedenog predtretmana vode (ili prvog stupnja obrade), može podvrgnuti sekundarnoj obradi (biološkoj obradi)

- $KPK/BPK_5 \geq 2$ – otpadna voda nije biološki razgradljiva - kod ovakvih vrsta voda nije moguće provesti sekundarnu obradu (biološka obrada) nakon predtretmana (ili prvog stupnja obrade) nego se mora odabrati neki od fizikalno-kemijskih procesa obrade otpadnih voda

Tablica 2.1. Prosječne vrijednosti KPK i BPK nekih neobrađenih voda [5]

podrijetlo	Vrste onečišćenja	KPK / mg dm⁻³	BPK / mg dm⁻³	Omjer KPK/BPK
kućanstvo	masti, proteini, ugljikohidrati, susp.tvari	500	300	1,66
klaonica	Proteini, susp.tvari	3600	2000	1,75
šećerana	Ugljikohidrati, susp.tvari	1150	850	1,35
mljekarstvo	masti, proteini, ugljikohidrati	1800	900	2,0
destilerija	proteini, ugljikohidrati, susp.tvari	60000	30000	2,0
tvornica celuloze	Ugljikohidrati, susp.tvari, lignin, sulfati	76000	25000	3,0
tekstilna industrija	bojila	1360	760	1,79
proizvodnja guma	Organske tvari	5000	3000	1,66
kožarska industrija	Proteini, susp.tvari, sulfidi	13000	2300	5,65
škrobara	Ugljikohidrati, proteini,	17000	12000	1,42

2.1. Obrada otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda može se pojednostavljeno prikazati kao u tablici 2.

Tablica 2.2. Klasifikacija procesa obrade otpadne vode [5]

Redosljed stupnja obrade	Svrha stupnja obrade	obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
PRETHODNI (preliminarni)	Zaštita procesa koji slijede	Uklanjanje otpada (rešetke, pjeskolozi)	Drvo, kamenje, papir, šljunak, lišće	fizikalni
PRVI (primarni)	Ispuštanje efluenta u neosjetljiv recipijent i priprema za sekundarnu obradu	Taloženje u primarnom taložniku; Taloženje uz flokulante	susp. tvar, metali, fosfor; biorazgradljive organske tvari	Fizikalni; Fizikalno-kemijski
DRUGI (sekundarni)	Obrada za ispuštanje u većinu prirodnih prijemnika	Aktivni mulj, biološki filtri, anaerobno; Koagulacija/flokulacija	Organska tvar; Susp.tvar, N i P	Biološki; Fizikalno-kemijski; fizikalni, biološki, kemijski
TREĆI (tercijarni)	Ispuštanje u „osjetljive vode”	Filtracija, dezinfekcija (klor, ozon)	susp.tvari, patogeni mikroorganizmi	Fizikalni; Kemijski
NAPREDNI	Uklanjanje specifičnih onečišćenja	Ionska izmjena, membranska filtracija, adsorpcija, napredni procesi	N, metali, anorganske tvari, nerazgradljive org. tvari	Kemijski; Fizikalni

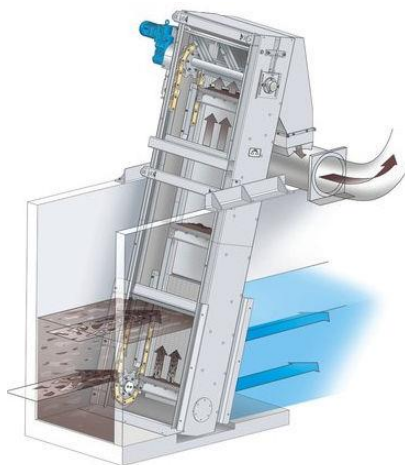
2.1.1. Prethodna obrada

Prethodna obrada sastoji se od odvajanja krupnih tvari te egalizacije, a tu se još može spomenuti i aeracijsko odvajanje masnoća. Aeracijsko odvajanje masnoća nije ništa drugo već uklanjanje masnoća koje flotacijom dospiju na površinu, a one se uklanjaju aeriranim mastolovom.



Slika 2.2. Aerirani mastolovi u pogonu za pročišćavanje otpadnih voda [6]

Krute tvari poput velikih komada plastike, drva, trava i lišća uklanjaju se provođenjem vode kroz rešetke koje sprečavaju prolaz većih tvari. U slučaju da takav otpad dospije u sustav obrade otpadnih voda može doći do oštećenja cijevi ili nekih drugih dijelova sustava za pročišćavanje. Postoje automatske rešetke koje se same uklanjaju kruti otpad koji na njima zaostaje, ali većinom se koriste rešetke sa kojih se zadržani kruti otpad uklanja ručno [7].



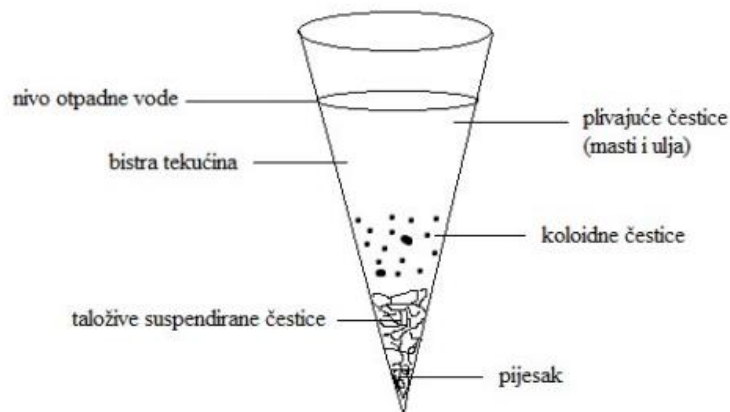
Slika 2.3. Automatska rešetka u pogonu za pročišćavanje otpadnih voda [8]

Na rešetku nadovezuje se sustav za izjednačavanje te sustav da dovod vode u obliku ciklona.

Kako su sastav otpadnih voda i količina otpada u njima promjenjivi, prije uvođenja u sustav za pročišćavanje potrebno je izjednačiti sastav otpadnih voda. Ovaj se postupak vrši u spremniku za egalizaciju (izjednačavanje). Takav se spremnik nalazi nakon rešetke i prije ciklona za obradu vode, te on sadrži miješalicu koja pomaže u izjednačavanju [9].

2.1.2. Primarna obrada

U primarnoj obradi otpadnih voda vrši se postupak izdvajanja čestica veće gustoće, a to su pahuljaste, zrnaste i plivajuće čestice.



Slika 2.4. Shematski prikaz odvajanja zrnatih, pahuljastih i plivajućih čestica u Imhoffovoj ljevkastoj čaši tijekom primarne obrade [10]

Taložive čestice talože se na sljedeće načine: neometano taloženje (pijesak i šljunak), neometano taloženje flokulirajućih čestica (suspendirane čestice), slojevito taloženje (suspendirane čestice u koncentracijama većim od 500 mg dm^{-3}), taloženje dodatkom sredstva za koagulaciju. Čestice s manjom gustoćom odvajaju se sljedećim postupcima: prirodnim isplivanjem na površinu te umjetno potaknutim isplivanjem na površinu [9].

2.1.3. Sekundarna obrada

Sekundarna ili biološka obrada vrši se u dva aeracijska bazena koji su serijski vezani. Svaki od ta dva bazena ima odgovarajući sekundarni taložnik. U procesima sekundarne obrade svakako je potrebno osigurati određenu koncentraciju kisika koja je dovoljna za odvijanje biokemijskih procesa. To je omogućeno pomoću dubinskih aeratora pričvršćenih na metalni nosač. Nakon biološke obrade otpadna voda se pomoću pumpi prevodi u sekundarnu taložnicu. Takva voda

provodi se i kroz mjerni uređaj te ako zadovoljava određene kriterije ispušta se u gradsku kanalizaciju gdje s vremenom dolazi do gradskog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda [9].



Slika 2.5. Aeracijski bazen u pogonu z pročišćavanje otpadne vode [11]

2.1.4. Tercijarna obrada

U procese tercijarne obrade spadaju procesi filtracije i dezinfekcije. Dezinfekcija je proces kojim se sprečava širenje epidemija putem vode. Najčešći prijenosnici epidemija su patogeni mikroorganizmi. Postupcima dezinfekcije ne postiže se potpuno uklanjanje svih mikroorganizama iz vode, već samo patogenih. Tada je voda dovedena u stanje zdravstveno ispravne vode. Za dezinfekciju primjenjuju se razni kemijski spojevi koji su ujedno i jaka oksidacijska sredstva. To su plinoviti klor (Cl_2), natrijev hipoklorit (NaClO), ozon (O_3) i klorov dioksid (ClO_2), a uz njih može se koristiti i postupak dezinfekcije vode UV-zračenjem. Najčešći postupak dezinfekcije danas je postupak kloriranja, kojim se uklanjaju amonijak i organske tvari u tragovima dok se istovremeno uništava ili barem smanjuje broj mikroorganizama. Postupak kreće tako da se plinoviti klor dozira iz boce ili spremnika u određenoj količini u vodoopskrbni sustav. Prva je reakcija sa Fe^{2+} , NH_3 i sa humusnim tvarima otopljenim u vodi. Pri tome nastaju štetni spojevi kloramini i trihalometani, zbog čega je ovakve spojeve potrebno ukloniti prije kloriranja postupcima oksidacije ili adsorpcije na aktivnom ugljenu. Postupak dezinfekcije UV zračenjem jedini je fiziklni proces ovdje naveden i njegovom provedbom ne nastaju štetni nusprodukti zbog toga što se ne koriste kemikalije. UV zrake prodiru u stanice mikroorganizama i sprečavaju njihovo razmnožavanje. Postupak UV zračenja nije prikladan za vode koje imaju visok sadržaj otopljenih organskih spojeva ili suspendirane tvari [9].

2.2. Mikroplastika i tekstil

Podaci o pojavi mikroplastike u vodama sežu iz 1972. godine. Tada su uočene čestice u mreži planktona u Sjevernoj Americi. Unatoč objavama iz 70-ih i 80-ih godina problem mikroplastike bio je jako dugo ignoriran od strane znanstvene zajednice [12]. Izraz mikroplastika je dobio svoju široku primjenu u znanstvenom svijetu tek 2004. godine kada su Thompson i sur. upotrijebili taj pojam za opisivanje nakupljanja mikroskopskih komada plastike u morskim sedimentima iz Europskih mora [13].

Mikroplastika se najčešće nalazi u oblicima fragmenata, mikrokruglica i peleta, a možemo ju podijeliti u dvije skupine: primarna mikroplastika i sekundarna mikroplastika. Primarna je mikroplastika definirana kao čestice plastike proizvedene sa promjerom manjim od 5 mm. Najčešći oblici takve mikroplastike su mikrokruglice i peleti. Mikrokruglice se u velikim količinama koriste za proizvodnju higijenskih preparata i kozmetičkih proizvoda. S druge strane, peleti se u velikoj mjeri koriste u industriji gdje se taljenjem istih formiraju gotovi proizvodi. Takve čestice u vode dospijevaju najčešće iz otpadnih voda kućanstava i industrija [14].

Sekundarna mikroplastika dobiva se degradacijom i fragmentacijom velikih komada plastike. Do toga dolazi pod raznim vanjskim utjecajima kao što su kemijske, fizičke i biološke reakcija te UV degradacija. Udio sekundarne mikroplastike u okolišu znatno je veći od primarne, a on čini između 69 i 81% sveukupne mikroplastike u morskom okolišu. Samo neki od izvora sekundarne mikroplastike u vodama su mreže za ribolov, plastične vrećice, boce itd. [14].

Mikroplastika nastaje na kopnu, ali i u moru. 80% čestica mikroplastike u okolišu dolazi sa kopna. Neki od glavnih onečišćivača ovdje su čestice mikroplastike koje se nalaze u kozmetičkim proizvodima, proizvodima za pjeskarenje, otpadu u kućanstvima te vodama nakon pranja tekstilnih proizvoda proizvedenih od sintetičkih vlakana. Mikroplastika morskog podrijetla nastaje kao posljedica broderske industrije, komercijalnog ribolova, turizma na obalnim područjima te mnogih drugih aktivnosti vezanih za more. U najvećem dijelu najčešće su to čestice koje opadaju sa ribarskih mreža te općenito pribora za ribolov [15].

Postoji podatak kako velika količina mikroplastike dolazi iz perilica rublja u kućanstvima, ali i iz industrijskih pogona koji se bave tekstilnim materijalima. Sintetski tekstilni proizvodi svrstavaju se kao izvor primarne, ali i sekundarne mikroplastike. U skupinu primarne mikroplastike takvi materijali spadaju zato što su određena vlakna, tj mikrovlakna, proizvedena u određenoj veličini. Zbog svoje mikroveličine tijekom proizvodnje, ali i životnog ciklusa

proizvoda svrstavaju se u primarnu mikroplastiku. Čestice mikrovlakana mogu se tijekom proizvodnje, obrade, trošenja i pranja, kako u kućanstvima tako i u industrijskim pogonima, otpuštati te vrlo lako dospjeti u vodu. Sekundarnom mikroplastikom smatra ih se zato što neki komadi mikroplastike mogu nastati degradacijom većih tekstilnih proizvoda tijekom upotrebe, i kroz procesa njege i pranja [16].

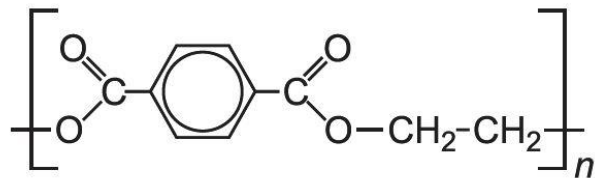
Godinama se nastoji proizvodima od sintetskih vlakana poput poliesterskih vlakana, poliamidnih vlakana, polietilenskih vlakana itd. zamijeniti proizvode od prirodnih vlakana. Tendencija otpuštanja mikrovlakana tijekom raznih procesa pranja, njege i obrade naziva se mikrofibrilacija. Postoji podatak koji govori kako pojedini sintetski odjevni predmet može otpustiti do 1900 vlakana u jednom pranju. Zbog svojih jako malih dimenzija takva mikrovlakna vrlo lako putem otpadnih voda mogu dospjeti u okoliš [16].

Razne vrste vlakana danas se proizvode od sintetskih polimernih materijala. Do njihove pojave došlo je primarno zbog toga što prirodna vlakna sa svojim karakteristikama nisu mogla zadovoljiti razne potrebe i zahtjeve koje postavlja tekstilna industrija. Kako su neka prirodna vlakna teško dostupna, a i u ograničenim količinama, pojavom sintetskih vlakana prirodna vlakna su u velikom udjelu zamijenjena. Sintetska vlakna svojom pojavom donose revoluciju u tekstilnu industriju jer svojim odličnim svojstvima poput velike čvrstoće, otpornosti na visoke temperature i UV zračenje, velike rastezljivosti itd. daju puno više mogućnosti nego prirodna vlakna. Proizvodnja sintetskih vlakana kreće od monomernih spojeva koji se sintezom prevode u polimerne spojeve koji se ispredaju u vlakna pomoću raznih kemijskih postupaka. Neki oblici sintetskih vlakana koji su najzastupljeniji u tekstilnoj industriji su poliesterska vlakna, aramidna, poliamidna, polipropilenska itd. Postoje i mnoge druge vrste sintetskih vlakana, ali one su zastupljene u manjim količinama [17].

2.2.1. Poliesterska vlakna

Sastav poliesterskih vlakana čine linearne makromolekule poliestera u kojima je propisani maseni udio estera tereftalne kiseline u kombinaciji s nekim dialkoholom minimalno 85%. Konstitucijske jedinice u takvim vlaknima vezane su esterskim vezama (-CO-O-) te iz toga proizlazi naziv poliesterska vlakna. Velika većina poliesterskih vlakana po građi su poli(etilen-tereftalati), a kratica za polimer i samo vlakno je PET (slika 2.6.). Prvo poliestersko vlakno proizvedeno je 1947. godine u Engleskoj, a tvrtka koja ga je proizvela zvala se ICI. Vlakno je imalo naziv Terylene. Komercijalna proizvodnja započinje 1953., a u današnje vrijeme

poliesterska vlakna smatraju se najzastupljnijom vrstom sintetskih vlakana na tržištu. Poliesterski polimeri za proizvodnju vlakana dobivaju se stupnjevitom ili kondenzacijskom polimerizacijom iz karboksilne kiseline ili njenog estera i dialkohola (diola), a pritom se najčešće koriste tereftalna kiselina (TPA), dimetiltereftalat (DMT) i 1,2-etandiol [17]. Ovisno o korištenim monomerima dobivamo poliesterske polimere čije se makromolekule razlikuju po kemijskoj građi [18].



Slika 2.6. Strukturna formula poliestera [19]

2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš

Polimeri koji se otpuštaju u obliku mikroplastike sami po sebi nisu lako biorazgradivi. Proces kojim se plastika razgrađuje na metan, ugljični dioksid i vodu naziva se biorazgradnja. Takva je proces moguć samo na temperaturama iznad 50°C, koje se u prirodi jako teško postižu a osobito u moru i drugim vodenim okolišima. Tako su polimeri koji su odbačeni u okoliš izloženi degradaciji i fregmentaciji. Raspadaju se na čestice malih dimenzija koje se nazivaju mikropastikom. Ovakve sitne čestice vrlo lako ulaze u hranidbeni lanac, pogotovo preko morskih organizama. Kako hranidbeni lanac ide dalje tako ove čestice dođu i do čovjeka, pa možemo zaključiti da predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje, kako ljudi, tako i ostalih organizama.



Slika 2.7. Utjecaj plastike na morsku zajednicu [20]

Bioakumulacija je pojam koji predstavlja nakupljanje sitnih tvari koje su organizmu strane u sustave i tkiva živih organizama. Na taj način razni organizmi koji žive u vodama unose čestice mikroplastike. Bioakumulacijom tako dolazi do biomagnifikacije, tj. do porasta količine štetne tvari kroz hranidbeni lanac. U ovom slučaju to je mikroplastika, te ona uzrokuje potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi i drugih organizama. Postoje tri različita aspekta sa kojih možemo sagledavati utjecaj mikropastike na okoliš. To su kemijski utjecaj, fiziološki utjecaj i biološki utjecaj [14, 18, 21].

Kemijski utjecaj mikroplastike

Unosom mikroplastike u organizam može doći do unosa toksičnih i štetnih spojeva. Velik broj monomera koji se koristi u proizvodnji plastike često mogu biti štetni i kancerogeni. Među najpoznatijim štetnim spojevima u proizvodnji plastike je bisfenol A koji je ključan je monomer za proizvodnju poliepoksida i polikarbonata, a dodaje kao inhibitor polimerizacije u PVC. Određena istraživanja dokazala su kako upravo PVC tj. bisfenol A uzrokuje poremećaje i oštećenja endokrinih funkcija kod živih organizama. Tu su također i mnogi aditivi koji se koriste u proizvodnji poput bojila, stabilizatora i nekih drugih, a oni mogu sadržavati neke metale poput kroma i olova. Ti metali uneseni u živi organizam putem mikroplastike mogu uslijed bioakumulacije dostići toksične koncentracije. Popratno tome može doći do raznih deformacija i poremećaja u razvoju živih bića, posebice ako su izloženi u ranijoj dobi. Čestice mikroplastike na sebe često apsorbiraju i postojeća organska zagađivala (POPs). To su spojevi koji se otpuštaju djelovanjem antropogenog utjecaja. Takvi su spojevi iznimno štetni za sva živa bića i imaju veliku otpornost na biorazgradnju. To im daje mogućnost postojanja u raznim uvjetima, neovisno o lokaciji ili sustavu u kojem se nalaze. Putem atmosferskog djelovanja takvi spojevi dospijevaju u vode i vodene okoliše gdje se apsorbiraju na čestice mikroplastike te tako skupa sa česticama mikroplastike ulaze u žive organizme, odnosno u hranidbeni lanac. Živa bića nisu sposobna izlučivati takve spojeve pa se oni zato nakupljaju u organizmu uzrokujući tako razna oštećenja i poremećaje. Među postojećim organskim zagađivalima najpoznatiji spojevi su poliklorirani bifenili i dikloro-difenil-trikloretani. Poliklorirani bifenili su spojevi koji su kancerogeni i mutageni. Dikloro-difenil-trikloretani mogu dovesti do štetnih posljedica poput neuroloških poteškoća i poremećaja te do povećane mogućnosti infekcija. Danas su takvi spojevi zabranjeni, ali su i dalje prisutni u okolišu upravo zbog njihovog

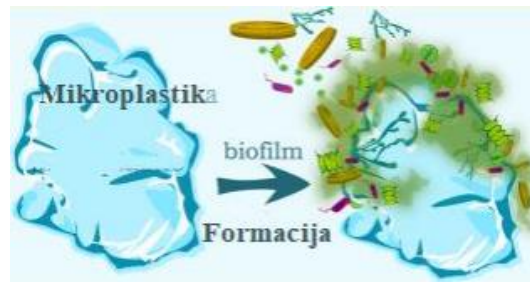
nakupljanja na čestica mikropalstike te kao takvi predstavljaju izrazitu opasnost i ekološki problem [14, 18, 22, 23].



Slika 2.8. Zrnca mikroplastike u morskome pijesku [24]

Biološki utjecaj mikroplastike

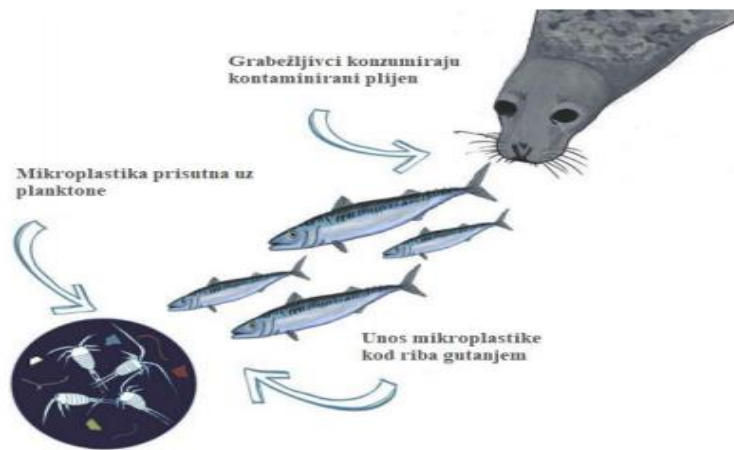
Čestice mikroplastike često na sebe apsorbiraju još neke strane čestice. Tako one u vodi mogu na sebe apsorbirati razne organske i anorganske spojeve, zbog čega dolazi do nastajanja biofilma na samim površinama čestica mikroplastike. Biofilm predstavlja zajednicu mikroorganizama koji u nepovratno vezani na površinu neke tvari produkciranjem ekstracelularne polimerne supstance. Površina čestica mikroplastike idealna je za stvaranje biofilma jer sama mikroplastika ima jako dobru postojanost u vodama. Samim rastom količine čestica mikroplastike u vodenim okolišima raste i količina formiranih biofilmova, što sa sobom donosi veliku količinu negativnih utjecaja na okoliš. Samim stvaranjem biofilma mijenja se i struktura čestica mikroplastike. Jedna od češćih promjena je povećanje gustoće samih čestica mikroplastike, zbog čega one tonu sve dublje u vodenim okolišima, što znači da zagađuju i u dubljim vodama i sediment na dnu. Biofilmovi također modificiraju površinu čestica mikroplastike čime ona postaje sve manje i manje hidrofobna. Time se pospješuje migracija organskih i anorganskih spojeva u okoliš. Nisu uvijek svi ti spojevi štetni, ali moguća je i adsorpcija štetnih i potencijalno toksičnih spojeva, pa se tako i povećava količina takvih spojeva u hranidbenom lancu. Velika količina spojeva plastičnog podrijetla nađenih u vodama nastali su kao posljedica stvaranja biofilma na površinama plastičnih tvari [14, 18, 25].



Slika 2.9. Nastajanje biofilma na mikroplastici [26]

Fiziološki utjecaj mikroplastike

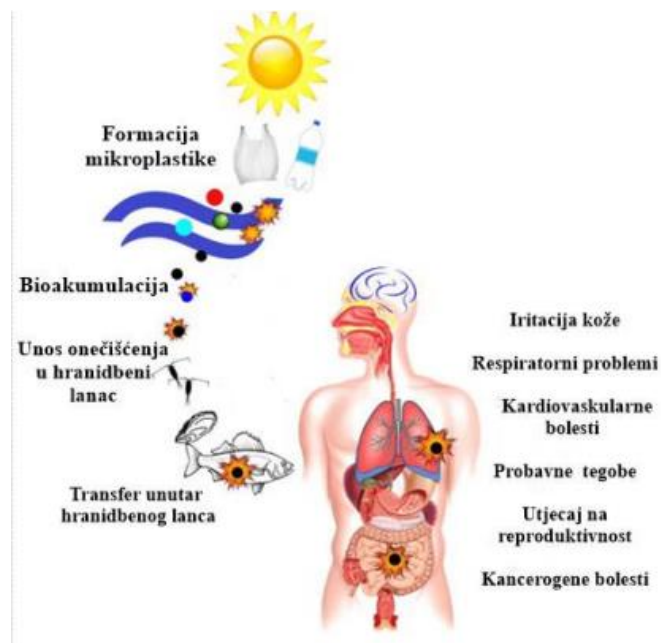
Fiziološki utjecaj najčešće se očituje kroz gutanje, zapetljavanje oko udova i glave itd. Gutanje mikroplastike može uzrokovati ozbiljne probleme za živa bića vodenih okoliša. Samim gutanjem može doći do unutarnjih, ali i vanjskih ogrebotina i oštećenja, čireva, začepjenja crijeva što dalje vodi do lažnog osjećaja sitosti, izgladnjivanja te pogoršanja fizičkog stanja, a potencijalno i do smrti. Zbog takvih pojava posljedično može doći do umiranja životinjskih organizama, smanjene reproduktivnosti, utapanja, smanjene pokretljivosti što ih čini lakim plijenom, problema sa probavnim sustavom te konačno i smrti. Sama smrt i degradacija može uzrokovati ispuštanje štetnih toksina u vodeni okoliš te tako dolazi do utjecaja na druga živa bića koja se tamo nalaze. Najčešći oblik susretanja čestica mikroplastike sa vodenim organizmima je gutanje. Većina vodenih organizama ne prepoznaje razliku između čestica mikroplastike i ostalih tvari, pretežito hranjivih. Najčešće se to događa kod manjih organizama. Čestice mikroplastike dalje se onda prenose prilikom hranjenja većih organizama manjima koji pasivno, skupa sa plijenom u probavni trakt unose i čestice mikroplastike koje se već nalaze u plijenu. Tako se stvara mogućnost da mikroplastika putuje od nekih veoma malih organizama poput planktona do onih većih poput rakova, riba, sisavaca pa sve do čovjeka [14, 27].



Slika 2.10. Širenje mikroplastike hranidbenim lancem [26]

2.2.3. Utjecaj mikroplastike na čovjeka

Ljudska bića su na više načina izložena mikroplastici i njenom štetnom djelovanju, no još se uvijek ne zna sa sigurnošću u kojim količinama i na koji točno način mikroplastika djeluje opasno po ljudsko zdravlje. Čovjek se nalazi na vrhu hranidbenog lanca i svejed je, što predstavlja velike šanse da u sebe putem prehrane unosi mikroplastiku. Mikroplastika se najčešće unosi konzumacijom morskih plodova i morske soli. Unosom čestica mikroplastike može doći do bioakumulacije u probavnom sustavu, a poslije se mogu prenositi i u druge dijelove tijela kroz krvotok. Iz čestica mikroplastike također se oslobađaju toksini koji se mogu nakupljati u vodi i organizmima koji tamo žive, pa tako izloženost nekoj većoj koncentraciji toksina može dovesti do raznih zdravstvenih poteškoća. Čestice mikroplastike jako je teško identificirati prilikom unosa u organizam. Razlog tome je njihova velika rasprostranjenost i jako male dimenzije. Znanstvena istraživanja pokazala su da je čovjek u stanju unijeti 1000 čestica mikroplastike u organizam tijekom perioda od jednog tjedna. Plastika se također unosi konzumacijom pitke vode, vode iz bočica, najčešće onih površinskih voda koje se koriste kao voda za piće. Čestice mikroplastike mogu atmosferskim djelovanjem dospjeti do površinskih voda koje se mogu koristiti kao izvor pitke vode. Znanstvena istraživanja pokazuju da na području Europe 72% uzoraka vode iz slavine sadrži oko 1,9 čestica mikroplastike na volumen od 500 cm³ vode [14, 28].



Slika 2.11. Utjecaj mikroplastike na čovjeka [26]

2.3. Otpuštanje čestica mikroplastike tijekom procesa pranja sintetskih tekstilnih materijala

Proces pranja sintetskih tekstilnih materijala smatra se jednim od najvećih uzročnika zagađenja vodenih i morskih okoliša mikroplastikom. Neka novija istraživanja donose činjenicu kako čak 35% otpuštanja mikroplastike na globalnoj razini u morski i vodeni okoliš dolazi upravo iz procesa pranja sintetskih tekstilnih materijala. Tekstilni materijali jako često u svom sastavu sadrže mikrovlakna koja dospijevaju u vode već pri samom procesu proizvodnje i obrade, a kasnije onda i putem pranja tekstilnih materijala koji sadrže takve čestice. Istraživanja pokazuju kako se prilikom procesa pranja poliesterskih materijala u industrijskim praonicama ispusti otprilike oko 100 mikrovlakana po jednoj litri otpadne vode [16]. Nažalost, velika količina tih čestica ne može se ukloniti iz otpadnih voda zbog svojih malih dimenzija te one tako dospijevaju u okoliš. Upravo se zbog toga otpadna voda iz industrijskih praonica smatra dominantnim izvorom mikroplastike u okolišu. Znanstvenici Talvitie i sur. potvrdili su kako se primjenom odgovarajućih postupaka pročišćavanja iz otpadnih voda može ukloniti do 95% čestica mikroplastike. U praksi se, međutim, takvi postupci jako rijetko primjenjuju. Čak 40% otpadnih voda iz industrijskih postrojenja uopće ne prolazi takve postupke obrade [29]. Otpuštanju mikroplastike u vodama tijekom pranja doprinosi velik broj čimbenika. Prva studija koja dokazuje kako procesi pranja sintetskih materijala mogu biti odgovorni za ispuštanje velike

količine čestica mikroplastike te zagađenja morskog okoliša datira iz 2011. Autori Browne i sur. forenzički su analizirali čestice prikupljene s obala diljem svijeta (Oman, Australija, SAD, UK, Filipini itd.) te su uočili da je udio poliesterskih i akrilnih vlakana koja se nalaze u odjeći veoma sličan onima pronađenima na mjestima gdje se otpadne vode otpuštaju iz kućanstava i industrije. Istraživanje govori kako odjevni predmet tijekom samo jednog pranja može otpustiti oko 1900 mikrovlakana [30]. 2011. godine u svom radu Napper, Thompson i sur. dokazali su kako se prilikom pranja odjeće koja sadrži akrilna vlakna može ispustiti i do 728789 čestica mikrovlakana pri pranju 6 kilograma rublja [16].

Svakim pranjem vrši se opterećenje na tekstilne materijale. Kod sintetičkih materijala to rezultira oštećenjem površine i fibrilacijom, a posljedično tome dolazi i do otpuštanja čestica mikrovlakana s tekstilnih materijala. Dr. Herbert Sinner 1959. godine predstavio je Sinnerov krug (Slika 2.12.). Taj krug predstavlja četiri osnovna parametra pranja, a to su: hidrodinamika, kemijski aktivitet, temperatura pranja i vrijeme pranja [15].



Slika 2.12. Sinnerov krug [31]

U teoriji je udio navedenih parametara podjednak, dok u praksi oni variraju na način da ako je jedan od parametara smanjen neki drugi će rasti kako bi se izjednačio učinak u pranju. Naravno, ovi parametri ovise o fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala koji se nalaze u pranju [15]. Voda u pranju djeluje kao glavni parametar koji povezuje sve ostale parametre te kao takav bitan čimbenik obavlja mnoštvo funkcija: djeluje kao otapalo za deterdžente, omogućuje djelovanje mehaničkih sila na čestice prljavštine, medij je za prijenos prljavština s tekstilnih materijala, razrjeđuje otopinu deterdženta tijekom procesa pranja i djeluje kao medij za prijenos toplinske energije i deterdženta na tekstilne materijale [15].

Tablica 2.3. Poboljšanje djelovanja procesnih parametara u procesima pranja i njege tekstilnih materijala [26]

Procesni parametar	Način djelovanja
Kemijska aktivnost- kemijska energija	Odnosi se na djelovanje deterdženta otopljenog u mediju (vodi). Povećanjem ili smanjenjem koncentracije deterdženta u vodenom mediju povećava se ili smanjuje kemijska aktivnost tijekom procesa pranja.
Hidrodinamika- hidrodinamička energija	Odnosi se na mehaničko djelovanje koje se odvija u stroju za pranje tijekom procesa pranja te uključuje djelovanje sila trenja i pritiska.
Temperatura-termalna energija	Toplinskim djelovanjem tijekom procesa pranja pojačava se aktivnost kemijskih reakcija, otapaju se naslage masnih prljavština te slabe sile koje vežu prljavštine za tekstilni materijal.
Vrijeme pranja	Vrijeme pranja se odnosi na vremensko ograničenje u kojem je djelovanje deterdženta u kombinaciji s hidrodinamikom i temperaturom optimalno. Duže vrijeme pranja uobičajeno poboljšava performanse pranja, ali također može doprinijeti smanjenjem mehaničkih svojstava tekstilnog materijala.

2.4. Metodologija

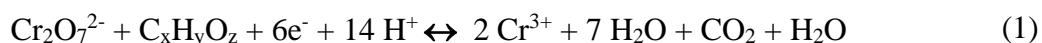
U ovom radu je za karakterizaciju efluenta nakon pranja poliesterske tkanine standardnim postupkom, efluent okarakteriziran mjerenjem kemijske potrošnje kisika (KPK), biokemijske potrošnje kisika (BPK₅), određivanje ukupne suspendirane tvari, mutnoće, pH vrijednosti i elektrovodljivosti.

2.4.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je indirektna mjera za sadržaj organskih tvari (zagađivala) u vodama. Kemijska potrošnja kisika je potreba za kisikom ekvivalentna je množini kalijevog dikromata za kemijsku oksidaciju organskih tvari prisutnih u otpadnoj vodi, bez obzira jesu li su razradive biološkim putem, uključujući i mineralne soli (sulfide, soli metala niže valencije), osim amonijaka, klorida i ugljikovodika netopljivih u vodi. Određuje se pomoću K₂Cr₂O₇ u sumporno kiselom mediju a izražava se u mg/dm³ koji prikazuje masu kisika utrošenog za litru otopine.

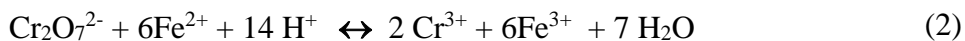
Organska zagađivala se oksidiraju u prisutnosti kalijevog dikromata kao jakog oksidacijskog sredstva na temperaturi pri 140 °C u sumporno kiseloj otopini uz prisutnost Ag₂SO₄ kao katalizatora za oksidaciju alifatskih spojeva i HgSO₄ za kompleksiranje Cl⁻ iona.

Cr⁶⁺ oksidira organsku tvar prema slijedećoj reakciji:



Digestija smjese oksidansa, katalizatora i uzorka vode provodi se 2 h

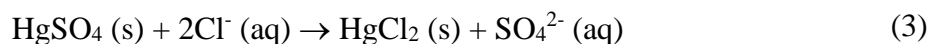
Neizreagirani dikromat ioni mogu se odrediti titrimetrijski s Fe²⁺ uz upotrebu Ferroina kao redoks indikatora:



te se izračuna količina O₂ koja se utrošila za oksidaciju organske tvari

Praktičnija i sigurnija metoda je određivanje preostalog dikromata fotometrijski, upotrebom malih zatvorenih kivetama, kao što je provedeno u ovome radu.

U slučaju da voda sadrži velike količine klorida potrebno ih je ukloniti iz otopine. Sam postupak se provodi dodavanjem živinog (II) sulfata pomoću kojeg se kloridi talože:



U suprotnom bi moglo doći do slijedeće reakcije:



Kloridi se mogu ukloniti i dodatkom srebra prema reakciji:



Danas se u pravilu ovaj postupak više ne koristi zbog toksičnosti žive pa je otopine koje imaju koncentraciju klorida veću od 8g dm^{-3} potrebno razrijediti [32].

Dobivena otopina zatim se u kiveti stavlja u termoreaktor. Tamo se neko određeno vrijeme (u našem slučaju 2 sata) refluksira na točno određenoj temperaturi. Nakon refluksiranja potrebno je kivete sa uzorcima izvaditi i pustiti da se ohlade na sobnu temperaturu. Kada se kivete sa uzorcima ohlade treba ih još jednom dobro promućkati i pustiti da se sadržaj unutar kivete umiri te da se krute tvari u otopini stalože na dno kivete. Nakon toga slijedi očitavanje koncentracije kisika pomoću (spektro)fotometra (Slika 14.).



Slika 2.13. Fotometar photoLab S6 proizvođača WTW korišten za mjerenje[33]

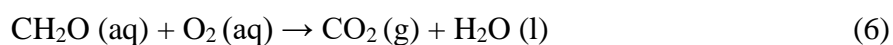
(Spektro)fotometar potrebno je prvo kalibrirati, a zatim odabrati metodu za mjerenje KPK vrijednosti. Nakon toga kiveta se samo umetne u spektrofotometar i on na ekranu izbaci rezultate mjerenja.

Kako KPK vrijednost pokazuje oksidaciju svih tvari, a ne samo onih biološkog porijekla, tako je ona uvijek veća od BPK vrijednosti. Primjerice, omjer i KPK i BPK₅ vrijednosti za kućanstva iznosi oko 1,66 i on nam govori kolika je biološka razgradivost sastojaka otpadne vode. KPK metoda je i praktičnija te definitivno brža za određivanje. Određivanje KPK traje samo 2 sata, dok je za rezultate ispitivanja BPK₅ potrebno čekati pet dana [3].

Sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [34] granična vrijednosti emisije suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u površinske vode ovisno o industrijskoj grani iznosi 100 - 125 mg dm⁻³.

2.4.2. Određivanje biokemijske potrošnje kisika – BPK₅ pomoću OxiTop mjernih glava

U otpadnim vodama događaju se oksidacijsko redukcijски procesi. Dolazi do oksidacije organskih molekula biološkog porijekla, a pretpostavi li se da su te organske molekule po sastavu polimerizirani ugljikohidrati sa općom formulom CH₂O, tada proces oksidacije izgleda ovako:



Za razgradnju amonijaka i amonijevih iona također se troši otopljeni kisik, a kao produkt reakcije nastaje nitratni ion:



Biokemijska potrošnja kisika definira se kao kapacitet potrošnje kisika koji je potreban za razgradnju bioloških i organskih tvari u otpadnim vodama uz djelovanje prisutnih bakterija. Temeljni i točno definirani čimbenici za određivanje BPK su vremenski period od 5 dana i temperatura od 20°C. BPK vrijednost označava razliku u količini kisika na početku te nakon pet dana inkubacije [9].

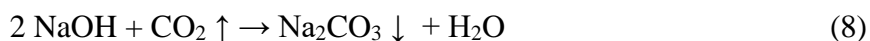
BPK može se određivati na više načina: određivanjem BPK₅ vrijednosti pomoću mikroprocesora, određivanje pomoću Winklerove metode i upotrebom kisikove elektrode te pomoću određivanja koncentracije kisika uz korištenje manometra sa živom [10].

Pri izradi ovog rada korištena je metoda određivanja pomoću mikroprocesora, tj. OxiTop mjernih glava., prikazanih na Slici 2.14.



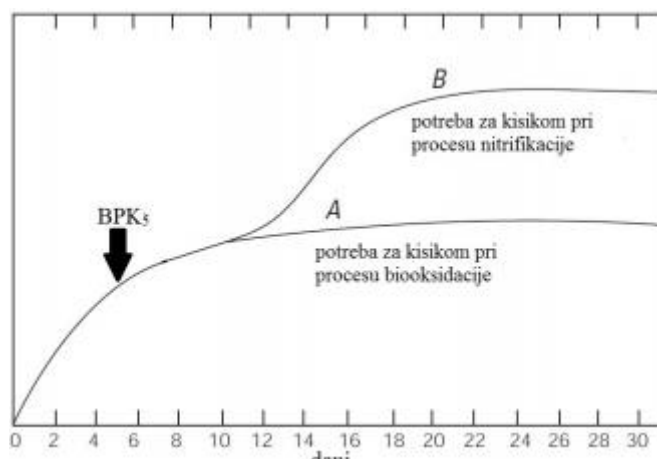
Slika 2.14. OxiTop set za određivanje BPK [35]

Sustav se sastoji od staklenih boca sa OxiTop mjernim glavama koje u sebi sadrže mikroprocesor. Unutar boce događa se proces gdje mikroorganizmi iz vode troše kisik. Taj se kisik nadomješta s kisikom iz boce, a pri procesu potrošnje kisika oslobađa se ugljikov dioksid. Granule natrijeva hidroksid (NaOH), koji se nalazi iznad površine uzorka u boci u gumenom tobolcu, apsorbira nastali CO₂ stvarajući natrijev karbonat (Na₂CO₃).



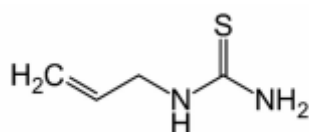
Mikroprocesor koji se nalazi unutar OxiTop mjerne glave mjeri pad tlaka u boci te ga izražava u mg O₂ dm⁻³. Mjerenje se odvija uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici. Također je jako bitno da se mjerenje odvija pri konstantnoj temperaturi jer zbog promjene temperature može doći do greške u rezultatu. Zbog toga su mjerenja provedena u inkubatoru na stalnoj temperaturi od 20 °C svih pet dana.

Razlika između koncentracije kisika na početku te nakon pet dana inkubacije naziva se BPK₅ vrijednost. U samom procesu inkubacije razgrađuje se organska tvar, a ostatak kisika troši se na razgradnju amonijaka i njegovih iona u otpadnim vodama (Slika 16.).



Slika 2.15. Prikaz procesa biooksidacije u odnosu na nitrifikaciju s obzirom na dan pri provođenju BPK testa [36]

Taj se proces naziva nitrifikacija i nije nikako povoljan za određivanje BPK_5 vrijednosti. Može se spriječiti dodatkom alitiouree (Slika 17.) u ispitivani uzorak [32].



Slika 2.16. Strukturna formula alitiouree [37]

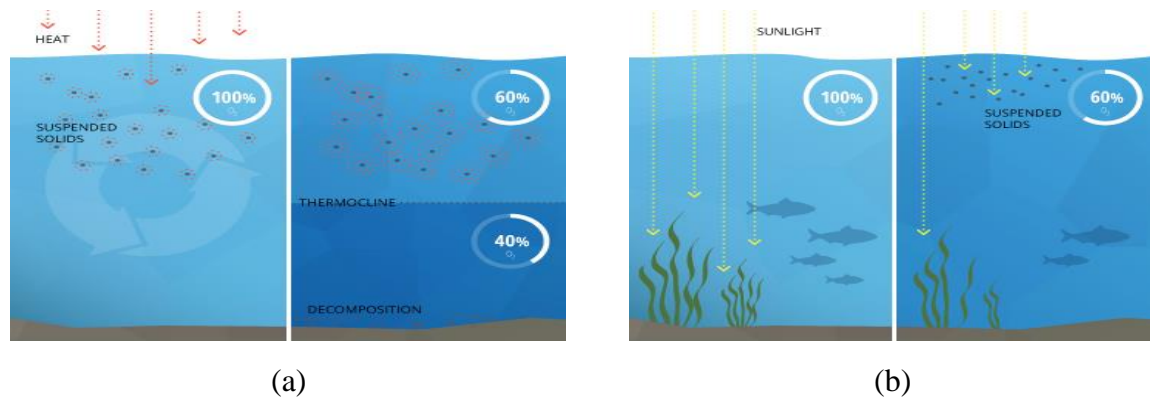
BPK_5 vrijednost na izlazu uređaja za pročišćavanje ne bi smjela biti iznad $25 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, dok koncentracija na samom ulazu može biti i do $18000 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, ovisno o industriji koju pomatramo [34].

Sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [34] granična vrijednosti emisije suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u površinske vode ovisno o industrijskoj grani iznosi $20 - 25 \text{ mg dm}^{-3}$.

2.4.3. Određivanje suspendirane tvari

Suspendiranu tvar predstavljaju sve krutine koje se odvajaju iz vode filtriranjem kroz filter od staklenih vlakana. Ukupna suspendirana tvar uključuje čestice veće od $0,45 \mu\text{m}$. (za čestice manje od $0,45 \mu\text{m}$ smatra se da su otopljene). Većina suspendiranih krutina sastoji se od anorganskih tvari, iako organske tvari te bakterije i alge također doprinose ukupnoj

koncentraciji krute tvari (mutnoća, mulj, željezo, mangan, arsen, humusne tvari, nitrati...). Visoka razina ukupne suspendirane tvari može povećati temperaturu vode i smanjiti razinu otopljenog kisika (DO). Do toga dolazi jer suspendirane čestice apsorbiraju veću količinu topline sunčevog zračenja od molekula vode. Ta se toplina zatim provodi u okolnu vodu. Tako se povećanjem temperature vode smanjuje količina otopljenog kisika u vodi.



Slika 2.17. Utjecaj suspendirane tvari na kvalitetu vode

Nadalje, povećana površinska temperatura može uzrokovati stratifikaciju ili slojevitost vode (epilimnij, termoklina, hipolimnij). Kada se stratificiraju voda, gornji i donji slojevi se ne miješaju. Kako se razgradnja i respiracija (disanje) često javljaju u nižim slojevima voda, oni mogu postati hipoksični (niske razine otopljenog kisika) što otežava preživljavanje organizama (Slika 2.17 (a)). Također, suspendirana tvar sprječava prodor svjetlosti do vodenog bilja na dnu što uzrokuje probleme u fotosintezi i dovodi dodatno do smanjenja sadržaja otopljenog kisika (Slika 2.17. (b)). Dodatno, suspendirana tvar stvara nakupine taloga, što pogoduje stvaranju anaerobnih uvjeta na dnu.

Zbog navedenih razloga, određivanje suspendirane tvari u vodama je neophodan parametar u karakterizaciji voda. Sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [34] granična vrijednosti emisije suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u površinske vode za većinu industrijskih grana iznosi 35 mg dm^{-3} .

Količina suspendirane tvari se određuje filtracijom kroz filter od staklenih vlakana pod sniženim tlakom. Nakon filtracije, filter se suši na $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, a masa zaostala na filteru se izvažuje. Ova metoda se primjenjuje za ispitivanje uzoraka vode za ljudsku potrošnju, podzemnih, površinskih i otpadnih voda. Donja granica određivanja suspendirane tvari u vodama je $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ [32].

Prema slijedećoj jednadžbi se izračuna koncentracija ukupno suspendiranih krutina:

$$\rho_{TSS} = \frac{m_S}{V_{uz}} \quad (I)$$

$$m_{SS} = m_1 - m_0 \quad (II)$$

Gdje je:

ρ_{TSS} – koncentracija ukupno suspendiranih tvari; mg/dm³; mg/l

m_{SS} – masa suhe tvari; mg

m_0 – masa prazne porculanske zdjelice; mg

m_1 - masa porculanske zdjelice sa suhom tvari; mg

$V_{uz.}$ - volumen uzorka uzetog za filtraciju; dm³

2.4.4. Određivanje mutnoće

Ukupna suspendirana tvar je značajan čimbenik u promatranju bistrine/mutnoće vode. Što je više suspendirane tvari prisutno u vodi, to je voda manje čista. Zamućenje/mutnoća je optičko određivanje bistrine vode. Zamućena voda će izgledati zamagljena, mutna ili drugačije boje koja utječe na fizički izgled vode. Suspendirana čvrsta tvar i otopljena tvar, smanjuju bistrinu vode stvaranjem neprozirnog, mutnog ili blatnog izgleda. Mjerenja mutnoće često se koristi kao pokazatelj kvalitete vode na temelju bistrine i procijenjenih ukupnih suspendiranih čestica u vodi.



Slika 2.18. Zamućena voda od pranja poliesterske tkanine

Mutnoće se određuje u pitkim, površinskim, podzemnim, otpadnim vodama i eluatima otpada i u moru u rasponu od 0,05 - 4000 nefelometrijskih jedinica (NTU). Otopine sa većom mutnoćom razrijeđuju se prije mjerenja sa prethodno filtriranim uzorkom.

Mutnoća predstavlja smanjenje providnosti (prozirnost) tekućine uzrokovane prisustvom neotopljenih tvari. Nefelometrijska turbidnost (Nephelometric Turbidity-NTU) je smanjenje prozirnosti tekućine uslijed prisutnosti neotopljenih suspendiranih čestica.

Uzorci za ispitivanje mutnoće prikupljaju se u staklenoj posudi i analiziraju što je prije moguće poslije uzorkovanja. Analiziraju se odmah ili se pohranjuju u tamnom i hladnom prostoru (0-8 °C), ne duže od 72 sata. Uzorak za mjerenje mutnoće se dodatno ne priprema. Ako je mutnoća veća od 4000 NTU-a, uzorak se razrijedi u filtratu istog uzorka profiltriranog preko staklenog Whatman/Munktell GF/C 47mm filtera.

Uzorak vode obojen otopljenim tvarima je homogen sustav kojim prolazi smanjena količina elektromagnetskog zračenja. Uzorak vode koji sadrži neotopljene tvari smanjuje ulazno zračenje u ovisnosti o količini neotopljenih tvari koje su prisutne i raspršuju zračenje nejednoliko u svim smjerovima. Raspršenje zračenja izazvanog česticama djeluje na smanjenje tako da je ukupni spektralni koeficijent smanjenja $\mu(\lambda)$ suma spektralnog difuzijskog koeficijenta $s(\lambda)$ i spektralnog apsorpcijskog koeficijenta $\alpha(\lambda)$:

$$\mu(\lambda) = s(\lambda) + \alpha(\lambda) \quad \text{(III)}$$

Da bi se dobio sam spektralni difuzijski koeficijent $s(\lambda)$ potrebno je znati apsorpcijski spektralni koeficijent $\alpha(\lambda)$. Da bi se odredio spektralni apsorpcijski koeficijent otopljenih tvari, neotopljene tvari se mogu u nekim slučajevima ukliniti filtracijom, ali to može izazvati interferencije. Zato je potrebno izraziti rezultat u odnosu na kalibracijski standard.

Intenzitet difuzijskog zračenja ovisi o valnoj duljini upadnog zračenja, kuta mjerenja, oblika, optičkih karakteristika i veličine suspendiranih tvari u vodi.

Elektromagnetsko zračenje je upravljeno kroz put koji sadrži uzorak, i relativni intenzitet rasapa svjetlosti se mjeri pomoću foto-detektora. Instrument koji vrši ovo mjerenje zove se turbidimetar, a kalibriran je sa certificiranim referentnim materijalom, STABLCAL® Stabilizirani standard formazina. Provjere instrumenta se provode s Referentnim standardima Gelex® Secondary Turbidity Standards (GSTS).

Mutnoća se mjeri turbidimetrijski. Što je više prisutnih čestica, više svjetlosti koja će biti raspršeno i mutnoća će biti veća

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

- destilirana voda, voda za ljudsku potrošnju
- standardna poliesterska tkanina (PES), Površinska masa, $m_A = 1,5335 \text{ g/dm}^2$ proizvođača CFT (Center for Testmaterials BV Employees)
- standardni deterdžent ECE A - nefosfatni deterdžent bez optičkog bjelila – proizvođača SDC Enterprises Limited slijedećeg sastava:

Tablica 3.1.: Sastav standardnog deterdženta ECE A

<i>Sastojak</i>	<i>w (%)</i>
<i>Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5</i>	9,7
<i>Etoksilirani masni alkohol, C 12-18 (7EO)</i>	5,2
<i>Natrijev sapun (C 12-17: 46 %, C 18-20: 54%)</i>	3,6
<i>Antipjenič (DC2-4248S)</i>	4,5
<i>Natrijev alumosilikat (Zeolit 4A)</i>	32,5
<i>Natrijev karbonat</i>	11,8
<i>Natrijeva sol kopolimera akrilne i maleinske kiseline (Sokalan CP5)</i>	5,2
<i>Natrijev silikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,3:1$)</i>	3,4
<i>Karboksimetilceluloza</i>	1,3
<i>Dietilen triamin penta (metilen fosfonska kiselina), DTPMPA Na</i>	0,8
<i>Natrijev sulfat</i>	9,8
<i>Voda</i>	12,2
Σ	100,0

- Certificirani referentni materijal, STABLCAL® Stabilizirani standard formazina (0 NTU – 7500 NTU), Hach
- Referentnim standardima Gelex® Secondary Turbidity Standards (GSTS), Hach
- Certificirane puferske otopine pH = 4,01, pH = 7,00 i pH = 9,21, Mettler Toledo
- Standardna otopina za provjeru elektrovodljivosti, $k = 1413 \mu\text{S cm}^{-1}$, BHD Prolabo
- COD Call Test C4/25 koji u svom sastavu sadrži:
 - *sumprnu kiselinu - H_2SO_4*

- kalijev dikromat – $K_2Cr_2O_4$
- živin (II) sulfat – $HgSO_4$
- fosfatni pufer
- magnezijev sulfat – $MgSO_4$, p.a., Kemika
- željezov(III) klorid – $FeCl_3$, p.a., Kemika
- kalcijev klorida – $CaCl_2$, p.a., Kemika
- N – alitiourea (inhibitor nitrifikacije - 5 g dm^{-3}) – ATU – WTW, Xylem Analytics Germany
- Natrijev hidroksid – NaOH, WTW, Xylem Analytics Germany
- Kitosan (Deacetylated chitin, Poly (D-glucosamine)) – niskomolekularni, SIGMA ALDRICH
- 1,2,3,4-Butantetrakarbonska kiselina (BTCA), 99%, SIGMA ALDRICH
- bojilo Telon[®] Blue M-GLW, DyStar

3.2. Pribor

- Erlenmeyerove tikvice
- pipete, 2 cm^3 , 20 cm^3 , 50 cm^3 , 100 cm^3
- porculanske zdjelice za isparavanje i sušenje, 90 mm, kapacitet 100 cm^3
- Petrijeve zdjelice
- eksikator sa sredstvom za sušenje s bojom za detekciju vlage
- filtri od staklenih vlakana, θ 45 mm, veličina pora $0,7\ \mu\text{m}$, Ahlstrom Munksjo Munktell, Njemačka
- metalna pinceta
- laboratorijska kliješta
- Turbidimetrijske kivete, Hach
- KPK kivete s plastičnim zatvaračem, d 16 mm, RK 14/25, WTW
- stalak za kivete
- mjerne tikvice za prelijevanje $164/432\text{ cm}^3$ (BPK),
- magneti za miješanje
 - termometar
 - propipeta
 - aparatura za aeriranje

3.3. Uređaji i aparature

- uređaj za membransku filtraciju, Duran
- Termoreaktor CR 2200, WTW
- Fotometar photoLab S6, WTW
- BPK uređaj OxiTop - IDS Set 6 mjesta; WTW
- Multimetar prijenosni Multi 3620 set WL; IDS; WTW
- 6 x boca PF 600 zatamnjene (jantarna boja) 510 cm³ za određivanje BPK s gumenim tobovcem
- 6 x OxiTop®-IDS mjernih glava, WTW
- platforma za miješanje IS 6
- Inkubator za BPK ST 2 BD SMART volumena 150 dm³, Pol-Eko
- sušionik s mogućnošću rada na 103 ±3 °C, ST 01/02, Instrumentaria
- vodena kupelj s isparavanjem
- mufolna peć za žarenje za rad 550 °C, Instrumentaria
- Analitička vaga – AB 204DR, MettlerToledo
- pH metar, CG 842, Schott
- konduktometar, CG 853, Schott
- turbidimetar, Hach TL2350
- uređaj za oplemenjivanje i pranje – Linitest
- Rastezni sušionik s fularom TKF 15/M350 +LFV/2 350R, Benz

3.4. Postupci pranja standardne poliesterske tkanine

Uzorci voda ispitani u ovome radu su bili uzorci vode nakon standardnog postupka pranja standardne poliesterske tkanine u vodi za ljudsku potrošnju (vodovodna voda) te u suspenziji standardniog deterdženta ECE, te uzorci vode nakon standardnog postupka pranja standardne poliesterske tkanine prethodno obrađene kitozanom u otopini standardniog deterdženta ECE A. U svakom od medija uzorak je obrađen 5 puta (5 ciklusa pranja).

Postupak pranja provodio se u Linitest uređaju prema normi HRN EN ISO 6330:2012 [38]. Uređaj ima snagu grijanja od 1000W sve do 6000W te mogućnost stupnjevito reguliranja. Snaga motora mu je 100W, težak je otpr. 42 kg i može primiti volumen kupelji od 18 dm³.

Nakon svakog ciklusa pranja uzima se uzorak vode. Uzorci su prikupljeni u staklene boce i transportirani u laboratorij u što kraćem mogućem roku, u ovom slučaju odmah nakon završetka postupka pranja i uzimanja uzorka. Uzorci su također čuvani na prikladnoj temperaturi u slučaju da nije odmah provedeno ispitivanje.

Za svaki ispitni uzorak provedena su mjerenja sa ciljem određivanja TSS, pH, elektrovodljivosti, mutnoće, KPK i BPK₅ i to za uzorke prije i nakon membranske filtracije preko staklenog (membranskog) filtera uz pomoć vakuum pumpe. Sva mjerenja (osim BPK) provedena su u triplikatu.

3.4.1. Pranje u vodi

Postupak pranja izvodi se u 5 ciklusa pranja korištenjem vode za ljudsku potrošnju (vodovodne vode). Prethodno izvagane uzorke dimenzija 49,5 cm x 49,5 cm smjesti se u kivete i postavi u uređaj za pranje, Linitest. Temperatura pranja iznosi 60 °C, a vrijeme pranja 30 min., nakon postignute temperature. Masa uzorka je 38,16 g. Pranje se provedeno u omjeru kupelji 1:8. Volumen kupelji iznosi 305 cm³. Nakon procesa pranja, slijedi ispiranje uzoraka u vodi, u 4 navrata s omjerom kupelji 1:7 i volumenom od 265 cm³.

Voda prikupljena pranjem se sakuplja u staklene boce (kompozitni uzorak) a isprani uzorci se suše na zraku na sobnoj temperaturi.

3.4.2. Pranje dodatkom deterdženta

Za pranje je korišten je standardni deterdžent – nefosfatni deterdžent bez optičkog bjelila (ECE A). Postupak pranja izvodi se u 5 ciklusa pranja korištenjem vode za ljudsku potrošnju i standardnog deterdženta ECE A. Prethodno izvagane uzorke dimenzija 49,5cm x 49,5 cm i smjesti se u kivete i postavi u uređaj za pranje, Linitest. Temperatura pranja iznosi 60 °C, a vrijeme pranja iznosi 30 min., nakon postignute temperature. Masa deterdženta iznosi 1,25 g dm⁻³, a masa uzorka 37,9 g. Pranje se izvodi u omjeru kupelji 1:8. Volumen kupelji iznosi 300

cm³. Nakon procesa pranja, slijedi ispiranje uzoraka u vodi, u 4 navrata s omjerom kupelji 1:7 i ukupnim volumenom od 260 cm³.

Voda prikupljena pranjem se prikuplja u staklene boce (kompozitni uzorak) a isprani uzorci se suše na zraku na sobnoj temperaturi.

3.4.3. Pranje dodatkom deterdžentu – uzorak obrađen s kitozanom

Postupak obrade uzorka kitozan opisan je u slijedećem poglavlju 3.5.

Korišten je standardni deterdžent – nefosfatni deterdžent bez optičkog bjelila (ECE A)

Postupak pranja izvodi se u 5 ciklusa pranja poliesterske tkanine obrađenje kitozanom korištenjem vodovodne vode i standardnog deterdženta ECE A. Prethodno izvagane uzorke dimenzija 49,5 x 49,5 cm i smjesti se u kivete i postavi u uređaj za pranje, Linitest. Temperatura pranja iznosi 60 °C, a vrijeme pranja iznosi 30 min., nakon postignute temperature. Masa deterdženta iznosi 1,25 g dm⁻³, a masa uzorka 45,79 g. Pranje se izvodi u omjeru kupelji 1:8. Volumen kupelji iznosi 300 cm³. Nakon procesa pranja, slijedi ispiranje uzoraka u vodi, u 4 navrata s omjerom kupelji 1:7 i ukupnim volumenom od 260 cm³.

Voda prikupljena pranjem se prikuplja u staklene boce (kompozitni uzorak) a isprani uzorci se suše na zraku na sobnoj temperaturi.

3.5. Obrada standardne poliesterske tkanine kitozanom

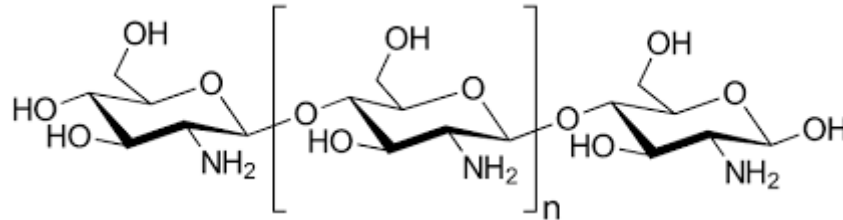
Da bi se uzorak poliesterske tkanine mogao učinkovito obraditi kitozanom, potrebno je prije obrade provesti postupak alkalne hidrolize poliestera.

3.5.1. Alkalna hidroliza poliestera

Alkalnu hidrolizu neobrađenog uzorka standardne poliesterske tkanine, mase 54,62 g radi se s 20 g dm⁻³ NaOH, u omjeru kupelji 1:5. Cijeli proces obrade se izvodi na temperaturi 98 °C u trajanju od 30 minuta. Slijedi ispiranje uzoraka u 2 navrata s hladnom, tvrdom vodom. Masa obrađenog uzorka iznosi 52,55g, a ukupni gubitak mase 3,79%.

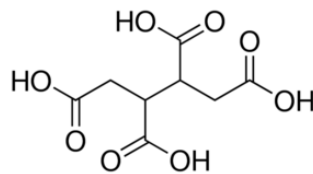
3.5.2. Obrada standardne poliesterske tkanine kitozanom (K)

Pripremi se 1 % otopina kitosana (Slika x.) prema za to predviđenoj recepturi na način da se 10 g kitozana na magnetskoj mješalici otapa u odgovarajućem volumenu vode tijekom 24 sata.



Slika 3.1. Strukturna formula kitozana [39]

Naknadno se u 1% otopinu kitozana doda BTCA (Slika 12.) u koncentraciji pod 5 % na 10 g kitosana. Na rasteznom sušioniku s fularom se uz pritisak od 12,5 kg cm² provodi impregnacija a sušenje na temperaturi od 90 °C, u vremenu od 40 s. Slijedi termokondenzacija na temperaturi od 130 °C u trajanju od 20 s.



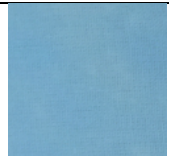




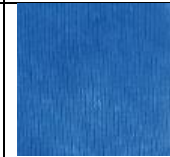
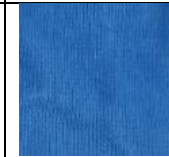
Slika 3.2. Strukturna formula 1,2,3,4-Butantetrakarbonske kiseline - BTCA [40]

3.5.3. Kvalitativno ispitivanje otpuštanja kitozana s poliesterske tkanine

Prisutnost kitozana na tekstilnom materijlu dokazuje se bojadisanjem uzetog uzorka nakon svakog ciklusa pranja.

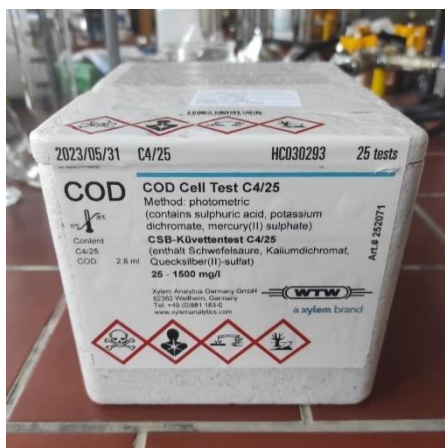
Postupak bojadisanja se provodi s 1 % bojila – Telon ® Blue M-GLW na način da se u Petrijeve zdjelice stavi uzorak poliesterske tkanine obrađene kitozanom, dimenzija 5 x 5 cm. Uroni se u otopinu 1 % bojila na 15 min. Nakon 15 min uzorci se stave u vodu kako bi se uklonilo nevezano bojilo. Suši se na zraku pri sobnoj temperaturi.

Tablica 3.2.: Uzorci nakon postupka bojadisanja

Broj pranja	N	K	1	2	3	4	5
Uzorci							

3.6. Postupak određivanja KPK vrijednosti

Kao oksidacijsko sredstvo koristi se COD Cell Test C4/25, WTW (Slika 3.3.). Otopina volumena 3 cm³ u kivetu sadrži sumpornu kiselinu, kalijev dikromat i živin (II) sulfat. Jedno pakiranje sadrži 25 kiveta sa već pripremljenom otopinom za postupak oksidacije.



Slika 3.3. Kutija sa kivetama za provođenje mjerenja KPK vrijednosti

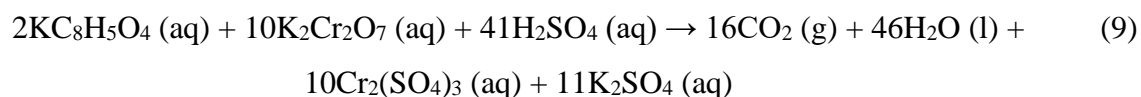
U svaku kivetu, koja sadrži 3 cm³ oksidacijskog sredstva, potrebno je otpipetirati 2 cm³ ispitnog uzorka pri čemu se kiveta može jako zagrijati pa je potreban oprez. Svaku kivetu potrebno je označiti brojem ili kombinacijom brojeva i slova.

Kivete je potrebno dobro zatvoriti te promućkati. Nakon toga stavljaju se u KPK termoreaktor CR 2200, WTW, (Slika 3.3.) koji je prethodno zagrijan na 148 °C.



Slika 3.3. Termoreaktor u kojem se provodi reakcija refluksiranja

Reakcija se provodi u vremenu od 2 sata. Proces oksidacije organske tvari može se prikazati slijedećem reakcijom, u kojoj kalijev hidrogen ftalat - KHF ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$), koji se ujedno upotrebljava kao standard, predstavlja organsku tvar:



Kada vrijeme istekne termoreaktor daje zvučni signal da je proces gotov. Tada se kivete sa ispitivanim uzorcima ostave da se ohlade na sobnu temperaturu.

Kada se kivete sa uzorcima ohlade potrebno ih je sve još jednom promućkati i pustiti da stoje neko vrijeme dok se eventualne plutajuće čestice ne istalože na dnu. Tada se jedna po jedna kiveta stavljaju u fotometar (Slika 3.4.) i mjeri se absorbanacija te očita vrijednost KPK u mg dm^{-3} .



Slika 3.4. Fotometar i označeni uzorci spremni za ispitivanje KPK vrijednosti

3.7. Postupak određivanja BPK₅ vrijednosti

Ovaj se postupak koristi za određivanje biološke potrošnje kisika nakon 5 dana (BPK₅) uzorka vode pomoću mjerenja u OxiTop bocama s manometrima (OxiTop mjerne glave).

3.7.1. Priprema otopina 1, 2, 3 i 4 za vodu za razrjeđivanje

Reagensi se mogu pripremiti unaprijed.

- Otopina fosfatnog pufera: otopiti 8,5g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ te 1.7 g NH_4Cl u otpr 500ml destilirane vode, miješati dok se sve ne otopi te razrijediti do 1L. pH bi trebao biti 7,2 bez daljnjeg podešavanja.
- Otopina magnezijevog sulfata u vodi: otopiti 22,5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u destiliranoj vodi, miješati dok se ne otopi i razrijediti do 1L
- Otopina željezovog klorida: otopiti 0,25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u destiliranoj vodi, miješati dok se sve ne otopi i razrijediti do 1L
- Sve gore navedene otopine čuvati u staklenoj boci s oznakom na 4°C (u hladnjaku).

3.7.2. Priprema vode za razrjeđivanje

U bocu sisaljku od litre potrebno je dodati 1 dm³ vode koja sadrži i mikroorganizme. U nju pipetom dodati 1 cm³ otopine fosfatnog pufera, 1 cm³ otopine magnezijevog sulfata, 1 cm³ otopine željezovog klorida i 1 cm³ otopine kalcijevog klorida i cm³ otpadne vode. Sve skupa dobro promiješati i spoji na vakuum sisaljku.



Slika 3.5. Aeriranje vode za razrjeđivanje

Potrebno vrijeme za aeriranje je 2 sata kako bi se voda zasitila dovoljnom količinom kisika. Kada postupak završi potrebno je odrediti pH vrijednost vode za razrjeđivanje koji bi morao biti otprilike 7,2. pH vrijednost, ako je potrebno, podesiti sa klorovodičnom kiselinom (0,1 M HCl).

Količina vode za razrjeđenje se priprema prema slijedećoj tablici:

Tablica 3.3. Potreban volumen vode za razrjeđivanje u uzorku za ispitivanje BPK₅

Očekivana BPK ₅ koncentracija (mg BPK ₅ dm ⁻³)	Volumen uzorka V _{total} (cm ³)	Volumen svakog uzorka (cm ³)	Volumen vode za razrjeđivanje za slijepu probu (cm ³)	Volumen vode za razrjeđivanje za svaki uzorak (cm ³)
0-40	432,0	216,0	436,0	216,0
0-80	365,0	182,5	365,0	182,5
0-200	250,0	125,0	250,0	125,0
0-400	164,0	82,0	48,5	82,0
0-800	97,0	48,5	97,0	48,5
0-2000	43,5	21,75	43,5	21,75

Prema literaturi, očekivane BPK₅ vrijednosti za vode iz praonica se nalaze u rasponu od 0-800 mg BPK₅ dm⁻³.

3.7.3. Priprema boca za inkubaciju

Svaku bocu potrebno je prije korištenja isprati vodovodnom, a zatim i destiliranom vodom te pustiti da se dobro osuši. Kada su se boce osušile potrebno je u njih dodati uzorke za ispitivanje. U svaku bocu se pipetom dodaje isti volumen uzorka za ispitivanje i vode za razrjeđivanje. Jedna boca se stavi sa strane i u nju se pipetom dodaje ukupan volumen samo vode za razrjeđivanje. Taj predstavlja slijepu probu. U svaku je bocu potrebno dodati 2-3 kapi inhibitora za nitrifikaciju (ATU) te po jedan magnetski mješalac. Nakon toga u svaku bocu potrebno je na vrh grla staviti jedan gumeni tobolac. U svaki gumeni tobolac ubaciti 2-3 granule natrijevog hidroksida (NaOH).

3.7.4. Priprema OxiTop mjernih glava

Svaku OxiTop mjernu glavu potrebno je postaviti (zavrnuti) na bocu za inkubaciju. Preporuča se da sve radnje na OxiTop mjernim glavama obave prije postavljanja na bocu za inkubaciju radi lakšeg rukovanja.

Pritiskom na tipku M, dok se na zaslonu ne pokaže „00“ brišu se svi prethodni podaci koji su izmjereni. Pritiskom tipke ▲▼ te duljim držanjem OxiTop mjernoj glavi LED lampica počinje svjetliti zeleno, što znači da je omogućeno spajanje na Multi 3630/3620 IDS multimetar. Kada se OxiTop mjerna glava povezana sa Multi 3630/3620 IDS multimetrom potrebno ju je posatviti na bocu za inkubaciju.



Slika 3.6. OxiTop set za mjerenje BPK vrijednosti

Priprema Multi 3630/3620 IDS multimetra

Prije početka mjerenja potrebno je provjeriti je li baterija uređaja puna. Ako nije, uređaj je potrebno priključiti na punjač. Multimetar (Slika 3.7.) je potrebno uključiti te pritisnuti tipku F1 kako bi se generirao novi komplet uzoraka. Sljedeći je korak u izborniku koji se otvori odabrati način mjerenja, koji je u ovom slučaju „BPK standard“. Slijedi određivanje imena kompleta uzoraka. Nakon što se odredi ime kompleta potrebno je opet pritisnuti tipku F1 čime se odabire stvaranje novog uzorka unutar kompleta. U izborniku koji se pojavi potrebno je uzorku odrediti ime kako bi mogli razlikovati uzorke. Ponovnim pritiskom na tipku F1 odabire se povezivanje OxiTop mjerne glave za uzorak koji smo odredili sa Multi 3630/3620 IDS multimetrom. Za povezivanje je također potrebno na OxiTop mjernoj glavi pritisnuti i držati tipku ▲▼. Kada LED lampica na mjernoj glavi zasvjetli zeleno znači da je OxiTop mjerna glava povezana sa Multi 3630/3620 IDS multimetrom. Pritiskom na „Accept measuring head“

(„Prihvati mjernu glavu“) potvrđuje se povezanost. U tom trenutku postavljeni vrijeme i datum na OxiTop mjernoj glavi sinkroniziraju se sa vremenom i datumom na Multi 3630/3620 IDS multimetru. Ovaj postupak potrebno je ponoviti za onaj broj OxiTop mjernih glava koji je potrebno spojiti na Multi 3630/3620 IDS multimetar kako bi se izvršilo ispitivanje. U ovom slučaju to je bilo 6 OxiTop mjernih glava. Kada su sve OxiTop mjerne glave spojene i imenovane potrebno je na Multi 3630/3620 IDS multimetru pritisnuti tipku ESC. Pritiskom na ESC uređaj je vraćen korak unazad, a na zaslonu su prikazane postavke za komplet uzoraka koji je stvoren. U ovom izborniku potrebno je odabrati funkciju „Start measurement“ („Započni mjerenje“). Kada mjerenje započne na svim OxiTop mjernim glavama LED lampica trebala bi svjetliti u magenta boji. Ako se to nije dogodilo potrebno je odspojiti sve OxiTop mjerne glave, pobrisati stvoreni komplet i ponoviti cijeli postupak.



Slika 3.7. OxiTop Multi 3630/3620 IDS multimetar

Kada je mjerenje započelo potrebno je boce za inkubaciju u kojima se nalaze uzorci, sa zategnutim OxiTop mjernim glavama, staviti na magnetsku mješalicu koja se nalazi u inkubatoru (Slika 3.8.). Uvjeti u inkubatoru moraju biti kontrolirani, što znači da temperatura unutar inkubatora mora biti 20 °C, što je optimalna temperatura za izvođenje ispitivanja. Također je potrebno napomenuti da se vrata inkubatora ne bi smjela često otvarati i zatvarati jer se tako narušavaju kontrolirani uvjeti u inkubatoru, tj. dolazi do promjene temperature.

Koristeći Multi 3630/3620 IDS multimetar nije potrebno uopće otvarati inkubator jer su sve OxiTop mjerne glave bežično povezane sa Multi 3630/3620 IDS multimetrom. Na njegovom ekranu moguće je vidjeti prve brojčane i grafičke rezultate ispitivanja već 24 sata nakon što je započeto mjerenje. OxiTop mjerne glave započinju sa mjerenjem onda kada je postignuta optimalna temperatura uzorka u boci, što znači da mjerenje neće početi istog trena kada se ono pokrene na Multi 3630/3620 IDS multimetru.



Slika 3.8. OxiTop set za mjerenje BPK vrijednosti u inkubatoru

Kada je ispitivanje gotovo sa Multi 3630/3620 IDS multimetra moguće je očitati sve brojčane i grafičke rezultate koje daje svaka OxiTop mjerna glava. Brojčani se podaci mogu očitati i na OxiTop mjernim glavama. Također je moguć prikaz rezultata za svaki od 5 dana posebno te konačni rezultat mjerenja nakon 5 dana u inkubatoru. Po završetku mjerenja, nakon što su rezultati pohranjeni ili zabilježeni, potrebno je odspojiti OxiTop mjerne glave sa Multi 3630/3620 IDS multimetra i, po mogućnosti, obrisati komplet koji je stvoren isključivo za ovo mjerenje.



Slika 3.9. OxiTop set za mjerenje BPK vrijednosti u trenutku kada je mjerenje završeno

Tablica 3.4. Volumen uzorka i faktor prema BPK_5 rasponu mjerenja

Volumen uzorka (ml)	Raspon mjerenja (mg $BOD_5 L^{-1}$)	Faktor (F)
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43,5	0-2000	50
22,7	0-4000	100

$$BPK_{5\ blank} (mg\ O_2\ dm^{-3}) = M_{blank} * F \quad (IV)$$

Gdje je:

M_{blank} - izmjerene vrijednost slijepe probe nakon 5 dana

F - BPK_5 faktor iz tablice

$$BPK_{5\ blank} (mg\ O_2\ dm^{-3}) = \frac{M_{uzorka} * F * (V_{uzorka} + V_{vode\ za\ razrjedivanje})}{V_{vode\ za\ razrjedivanje}} - BPK_{blank} \quad (V)$$

Gdje je:

M_{uzorka} - izmjerena vrijednost nakon 5 dana

V_{uzorka} - volumen ispitivanog uzorka

$V_{\text{vode za razrjeđivanje}}$ - volumen vode za razrjeđivanje

3.8. Određivanje suspendiranih tvari u vodama (TSS)

Uzorke je potrebno analizirati što je moguće ranije, najbolje unutar 4 sata od uzorkovanja ili ih je potrebno čuvati na tamnom mjestu, na temperaturi od 1-5 °C, bez smrzavanja uzorka, u roku od najviše 2 dana. Konzerviranje uzoraka se ne preporuča.

Prije određivanja, uzorak se temperira na sobnu temperaturu.

Preporučeni volumeni uzoraka u kojima se određuje suspendirana tvar su 1 dm³ za površinsku vodu i vodu za ljudsku potrošnju a za otpadnu vodu od 100-500 cm³, ovisno o količini suspendirane tvari. Volumeni uzorka manji od 25 cm³ se važu te se u izračunu procjenjuje da 1 g uzorka odgovara 1 cm³. U načelu se volumen uzorka (V_{uz}) podesi tako da je suhi ostatak na njemu u rasponu od 5 do 50 mg. U slučaju da je izmjerena količina suspendiranih tvari manja od 2 mg korigira se volumen uzorka (poveća) koji se filtrira.

Određeni volumen uzorka se nakon dobrog miješanja profiltrira pod sniženim tlakom. Pipeta ili menzura se ispere sa 20 cm³ destilirane vode. Tih 20 cm³ se koristi i za ispiranje filtera. Lijevak se ispere sa daljnjih 20 cm³ destilirane vode. Ako uzorak sadrži više od 1000 mg/dm³ otopljenih tvari, filter se ispere tri puta sa 50 cm³ vode.

Filter se nakon filtracije suši na (105±2)°C još najmanje 1 sat, do konstantne mase. Najmanji ostatak koji se važe, a da bi bio prihvatljiv je 2 mg.

Sva mjerenja TSS-a mjernih otopina provedena su u najmanje triplikatu.

3.9. Određivanje mutnoće

Kiveta se napuni sa 30 cm³ uzorka sobne temperatura (do oznake) i zatvori. Ostaci tekućine sa kivete se obrišu. Oprezno se promućka se da se odstrane mjehurići zraka. Stavi se u instrument. Poravna se oznaka na kiveti sa oznakom na instrumentu. Zatvori se poklopac i pristupi se mjerenju. Na instrumentu se prikaže vrijednost i rezultat se zabilježi.

Kiveta se ispire vodom najmanje 2 puta između svakog mjerenja [41].

Iskazivanje rezultata

Tablica 3.5. Iskazivanje rezultata pri određivanju mutnoće

NTU	Zabilježiti do najbliže:
0.0-1.0	0,05
1-10	0,1
10-40	1
40-100	5
100-400	10

3.10. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost se određuje se mjerenjem elektromotorne sile u ćeliji između indikatorske (radne) i referentne elektrode. Princip metode mjerenja pH je potenciometrijski. U prirodnim vodama, pH regulira ravnotežu ugljikova (IV)-oksida i karbonata i može se kretati od 4,5 do 8,5 na što može utjecati prisutnost humusnih tvari. U nekim slučajevima i prisutnost soli koje hidroliziraju mijenjaju pH vrijednost otopine. Otpadne i onečišćene vode mogu imati mnogo više ili niže pH vrijednosti, te je prije ispuštanja u prirodne prijemnike neophodna neutralizacija takvih voda. pH vrijednost otopine mjeri se na mjestu uzimanja uzorka, ili ako to nije moguće, uzorak vode drži se u potpuno napunjenoj i dobro zatvorenoj boci kako bi se spriječile promjene sastava, naročito sadržaj ugljik(IV)-oksida.

Prije samog početka mjerenja pH vrijednosti, potrebno je provjeriti ispravnost rada pH metra sa certificiranom puferskom otopinom čija je pH vrijednost npr. 7,00 te načiniti 3 mjerenja. Na temelju ta tri mjerenja se izračuna srednja vrijednost i odstupanje koje mora biti unutar 0,03. Nakon toga uređaj je spreman za mjerenje. Ukoliko su odstupanja veća od 0,03, potrebno je provesti internu kalibraciju pH metra pomoću dvaju certificiranih puferskih otopina, čije su pH vrijednosti 4,01 , 7,00 ili 9,21.

3.11. Određivanje elektrovodljivosti

Mjerenje električne provodnosti predstavlja test kojim se određuje sadržaj elektrolita u vodi, odnosno čistoća vode ali ne nužno i onečišćenje/zagađenje. Svi prisutni ioni u otopini pridonose vodljivosti otopine, a u području od 10^{-5} do 10^{-1} mol/dm³ vodljivost otopine linearno raste s koncentracijom elektrolita. Pod utjecajem električnog polja ioni prisutni u otopini putuju prema

elektrodama. Pozitivni će ioni putovati prema negativnoj elektrodi a negativni ioni prema pozitivnoj te otopina provodi struju.

Električna vodljivost G/S (Simens) obrnuto je razmjerna električnom otporu R/Ω . Električna vodljivost na jedinicu duljine zove se elektrovodljivost/električna provodnost (konduktivnost- κ / Sm^{-1}). Za izravno mjerenje molarne provodnosti elektrolita i utvrđivanje ovisnosti molarne provodnosti o koncentraciji, služi konduktometrijska ćelija kao sastavni dio instrumenta konduktometra.

Električna provodnost kemijski čiste vode je oko $5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.

U prisutnosti otopljenih soli dolazi do naglog povećanja provodnosti vode, pa su konduktometrijski uređaji sastavni dio industrijskih i laboratorijskih uređaja za deionizaciju vode, koja se provodi pomoću ionskih izmjenjivača.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Poznato je da sintetičke tekstilije tijekom pranja i njege mogu otpuštati stanovitu količinu čestica mikroplastike, koja prema nekim procjenama sudjeluje sa čak 35 % u odnosu na pojavu mikroplastike iz drugih izvora. Takav udio čestica, otpuštenih s tekstilija znatno opterećuje okoliš te na različite načine može utjecati na žive organizma, pa tako i na čovjeka. Stoga je razumljiv pojačan i intenzivan znanstveni ali i javni interes na globalnoj razini po pitanju ove tematike. Kao temeljni problem spominje se nedostatak odgovarajuće metode za određivanje kvantitativnog sastava čestica mikroplastike u okolišu, s naglaskom u vodenim sustavima, a postojeće i novorazvijene metode su skupe i još nisu standardizirane iako se po tom pitanju ulažu veliki naponi, posebno u onima koje se odnose na otpuštanje fragmenata s tekstilnih materijala u pranju [42].

Tako je cilj ovoga rada bio provesti karakterizaciju efluenta od pranja poliesterskih tekstilija sa ciljem dobivanja podataka o tome otpuštaju li se čestice s poliesterskih tekstilija u standardnom postupku pranja značajnije pod utjecajem deterdženta. U tu svrhu provedeno je 5 ciklusa pranja standardne poliesterske tkanine u vodovodnoj vodi, bez dodatka deterdženta te 5 ciklusa pranja u vodovodnoj vodi ali dodatkom standardnog deterdženta.

U drugoj fazi istraživanja, standardna poliesterska tkanina obrađena je biopolimerom kitozanom (poglavlje 3.5.2.) kako bi se ispitao utjecaj modifikacije površine poliesterske tkanine kitozanom na mogućnost smanjenja otpuštanja čestica s istih. U tu je svrhu također proveden standardni postupak pranja poliesterske tkanine u 5 ciklusa a rezultati su uspoređeni s neobrađenom tkaninom.

Proces pranja proveden je na aparatu za mokro čišćenje i oplemenjivanje Linitest u kojemu se postižu uvjeti pranja tekstilija bliski onima u perilici rublja.

Sadržaj čestica u otpadnoj vodi nakon procesa pranja određen je mjerenjem fizikalno kemijskih karakteristika vode: ukupne suspendirane tvari (TSS), mutnoće, pH vrijednost te kemijske i biokemijske potrošnja kisika (KPK i BPK₅).

Za eventualnu kvantifikaciju čestica mikroplastike primjenila se gravimetrijska metoda koja se uobičajeno koristi za kvantificiranje suspendiranih čestica tvari (TSS) u uzorcima prirodnih i otpadnih voda. Sadržaj suspendirane tvari, koje uključuju čestice do veličine od oko 2 μm [32] se izražava u mg dm^{-3} . Pojava čestica mikroplastike nakon procesa pranja se očekuje u ovim granicama, znači do 2 μm ali i niže, pa je upotrebljeni filter imao veličina pora od 0,7 μm .

Upotrebljeni filter je bio od staklenih vlakana kako bi se izbjegle moguće interferencije s polimerima iz tekstilnih materijala.

Rezultati su prikazani u tablicama 4.1. – 4.3.

Tablica 4.1. Karakteristike efluenta od standardnog postupka pranja standardne poliesterske tkanine u vodi

PES + voda						
	TSS mg dm ⁻³	Mutnoća NTU	pH	Vodljivost μS/cm	KPK mg O ₂ dm ⁻³	BPK mg O ₂ dm ⁻³
1. Pranje	<2	2,25	7,64	740,33	35,67	292,00
1. Pranje- filtrat		0,10	8,19	701,00	33,00	338,00
2. Pranje	<2	4,06	7,71	695,33	171,33*	2436,00*
2. Pranje- filtrat		0,19	8,48	680,67	177,67*	226,00
3. Pranje	<2	2,98	7,81	683,33	46,33	576,00
3. Pranje-filtrat		0,15	8,48	663,33	43,33	142,00
4. Pranje	<2	5,32	7,78	692,33	42,67	548,00
4. Pranje-filtrat		0,19	8,24	679,33	47,00	310,00
5. Pranje	<2	5,84	7,70	715,67	67,00	868,00
5. Pranje-filtrat		0,14	8,25	672,33	68,67	242,00
6. Voda iz laboratorija	<2	0,09	7,18	720	18,5	*
6. Voda iz laboratorija-filtrat		0,05	7,99	679	*	*

*sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Iz tablice 4.1. uočava se da je sadržaj suspendirane tvari u svih 5 ciklusa pranja manji od donje granice određivanja (2 mg dm⁻³), isto kao i u samoj vodi. Iz toga se može zaključiti da pranjem ispitivane poliesterske tkanine u vodi ne dolazi do značajnijeg otpuštanja čestica. To dodatno potkrijepljuju i niske vrijednosti mutnoće. Također se primijećuje da je mutnoća u filtriranim uzorcima višestruko manja od nefiltriranih (osim kod uzorka vodovodne vode gdje su vrijednosti podjednake) što može ukazivati da pranjem standardne poliesterske tkanine u

vodovodnoj vodi dolazi do otpuštanja nekih tvari (preparacija) dodanih tijekom proizvodnje tkanine a koje ujedno i povećavaju pH vrijednost filtrata za oko 0,5 vrijednosti pH u odnosu na nefiltrirani uzorak. Vrijednosti KPK pokazuju lagani trend porasta vrijednosti povećanjem broja ciklusa pranja iako su te vrijednosti daleko ispod onih propisanih Pravilnikom [34], 125 mg dm^{-3} . Vrijednosti BPK su također u porastu, pogotovo za nefiltrirane uzorke. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku da dolazi do ispiranja topljivih preparacija sa standardne poliestrske tkanine porastom broja ciklusa pranja. Rezultati mjerenja elektrovodljivosti vode nakon 5 ciklusa pranja prije i nakon filtracije odgovaraju onima vodovodne vode.

Na osnovu prethodne analize rezultata može se zaključiti da vodovodna voda, bez dodatka deterdženta, nema utjecaj na otpuštanje suspendiranih čestica s ispitivane poliestrske standardne tkanine iako se na osnovu drugih parametara može pretpostaviti da tijekom pranja dolazi do ispiranja vodotopivih preparacija.

U daljnjem tijeku ispitivanja nastojalo se je utvrditi utječe li i na na koji način dodatak deterdženta u proces pranja na otpuštanje suspendiranih čestica ali i kako deterdžent utječe na karakteristike efluenta od pranja. Usporede li se vrijednosti za ukupnu suspendiranu tvar (TSS) u Tablici 4.1. i Tablici 4.2., odmah se uočava da se upotrebom deterdženta u procesu pranja otpušta veća količina suspendirane tvari što je i za očekivati jer deterdžent u svojem sastavu sadrži i topljive i netopljive komponente koje će se posljedično tome i nalaziti u vodi a filtracijom zaostati na filtarskom kolaču. To se može potvrditi i po znatno većoj mutnoći voda nakon procesa pranja gdje se uočava blagi ali kontinuirani porast mutnoće porastom broja ciklusa pranja (53 NTU – 70 NTU). Membranskom filtracijom uklonjena je prisutna suspendirana tvar što se uočava i po znatno nižim vrijednostima za parametar mutnoća filtrirane vode. Usporede li se vrijednosti mutnoće filtrirane vode od pranja poliestrske tkanine u vodi ali bez dodatka deterdženta s onima uz dodatak deterdženta, uočava se da upotrebom deterdženta u filtriranoj vodi zaostaju komponente mutnoće vode u većoj mjeri nego bez dodatka deterdženta ali u granicama dopuštenim Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017 tj.4 NTU [43]. Tijekom filtracije, filtrat se je snažno pjenio što može ukazivati na prisutnost površinski aktivnih tvari koje se nisu uspjele „utrošiti“ u pranju standardne poliestrske tkanine, koja u stvari niti nema značajnijih nečistoća. Neutrošene površinski aktivne tvari mogu također biti povezane i s blago povećanim mutnoćom profiltrirane vode.

Tablica 4.2. Karakteristike efluenta od standardnog postupka pranja standardne poliesterske tkanine dodatkom deterdženta

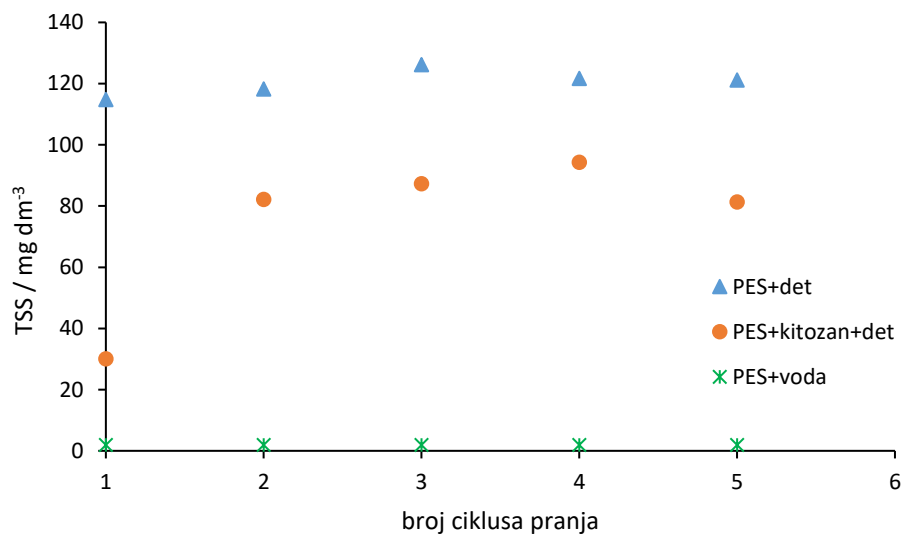
PES + deterdžent (1,25g D dm ⁻³)						
Ciklus pranja	TSS mg dm ⁻³	Mutnoća NTU	pH	Vodljivost μS/cm	KPK mg O ₂ dm ⁻³	BPK mg O ₂ dm ⁻³
1. Pranje	114,75	52,63	8,20	825,00	193,00	*
1. Pranje- filtrat		1,53	8,45	883,33	137,00	*
2. Pranje	118,17	62,70	8,06	797,67	166,50	*
2. Pranje- filtrat		1,40	8,55	796,00	117,00	*
3. Pranje	126,17	66,30	8,14	792,00	221,33	686,00
3. Pranje-filtrat		3,43	8,47	774,67	176,00	*
4. Pranje	121,67	64,47	8,08	754,67	170,50	552,00
4. Pranje-filtrat		3,08	8,44	714,00	128,67	374,00
5. Pranje	121,17	70,20	7,97	811,67	191,17	566,00
5. Pranje-filtrat		4,19	8,56	738,00	129,00	290,00
6. Suspenzija deterdženta	615	255,7	9,00	1094,3	*	*
6. Suspenzija deterdženta-filtrat		4,08	9,10	1109,3	*	*

*sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Zamjećuje se i porast pH vrijednosti i elektrovodljivosti što opet ukazuje na prisutnost deterdženta (Tablica 4.2.). Membranskom filtracijom se pH vrijednost poveća za oko 0,5 jedinice, kao što je bio slučaj i s obradom poliesterske tkanine u vodi (Tablica 4.1.). Također su znatno povećane vrijednosti za parametre KPK i BPK₅ uslijed prisustva topljivih komponenti deterdženta a koje ostaju povećane i izvan granica određenih Pravilnikom [34] i nakon membranske filtracije.

U slijedećoj fazi istraživanja, standardna poliesterska tkanina obrađena je biopolimerom kitozanom (poglavlje 3.5.2.) kako bi se ustanovilo hoće li doći do smanjenog otpuštanja čestica. U tu je svrhu također proveden standardni postupak pranja kitozanom obrađene poliesterske tkanine u 5 ciklusa a rezultati su uspoređeni s neobrađenom tkaninom.

Usporede li se vrijednosti za ukupnu suspendiranu tvar iz efluenta nakon pranja kitozanom obrađene i neobrađene poliesterske tkanine, može se uočiti da je količina suspendirane tvari u vodi za oko 30 % manja za obrađene poliesterske tkanine (Slika 4.1.) iako je to još uvijek više od propisanih 35 mg dm⁻³. To svakako ima pozitivan utjecaj i na sve ostale ispitivane fizikalno-kemijske parametre efluenta a koji su svi manji nego kod neobrađene poliesterske tkanine (Tablica 4.3.).



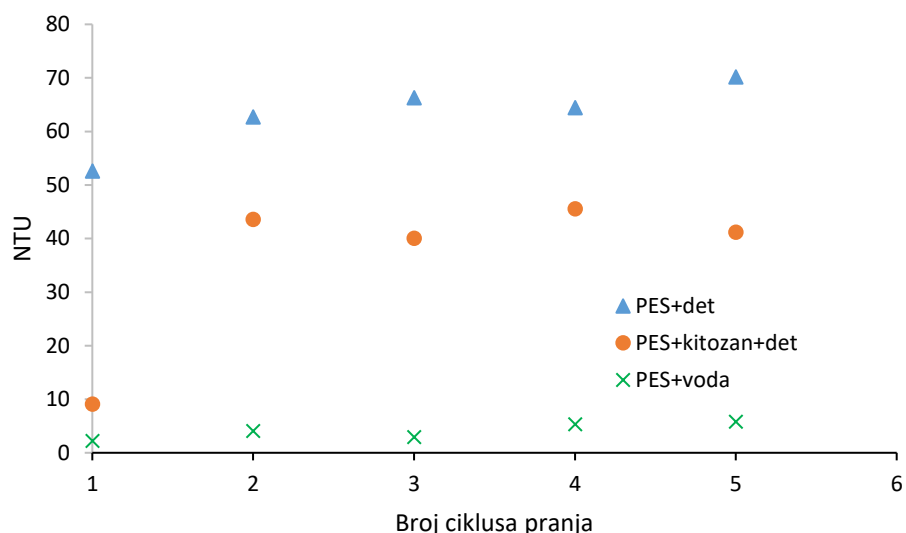
Slika 4.1. Usporedba vrijednosti za ukupnu suspendiranu tvar u efluentu nakon pranja u vodi, kitozanom obrađene i neobrađene poliesterske tkanine

Tablica 4.3. Karakteristike efluenta od standardnog postupka pranja kitozanom obrađene standardne poliesterske tkanine

PES + kitozan + deterdžent (1,25g D dm ⁻³)						
Ciklus pranja	TSS mg dm ⁻³	Mutnoća NTU	pH	Vodljivost μS/cm	KPK mg O ₂ dm ⁻³	BPK mg O ₂ dm ⁻³
1. Pranje	30,05	9,1	7,61	839,67	167,00	745,00
1. Pranje- filtrat		0,127	8,39	811,33	120,66	222,00
2. Pranje	82,125	43,63	7,87	845,67	189,33	798,00
2. Pranje- filtrat		1,90	8,51	792,33	159,00	746,00
3. Pranje	87,25	40,09	7,87	833,00	180,33	758,00
3. Pranje-filtrat		1,69	8,38	792,33	131,00	230,00
4. Pranje	94,25	45,57	7,83	816,00	189,33	882,00
4. Pranje-filtrat		3,12	8,37	776,67	151,00	410,00
5. Pranje	81,25	41,20	7,77	790,00	178,33	646,00
5. Pranje-filtrat		2,76	8,37	743,00	127,00	374,00
6. Suspenzija deterdženta	615	255,7	9,00	1094,3	*	*
6. Suspenzija deterdženta-filtrat		4,08	9,10	1109,3	*	*

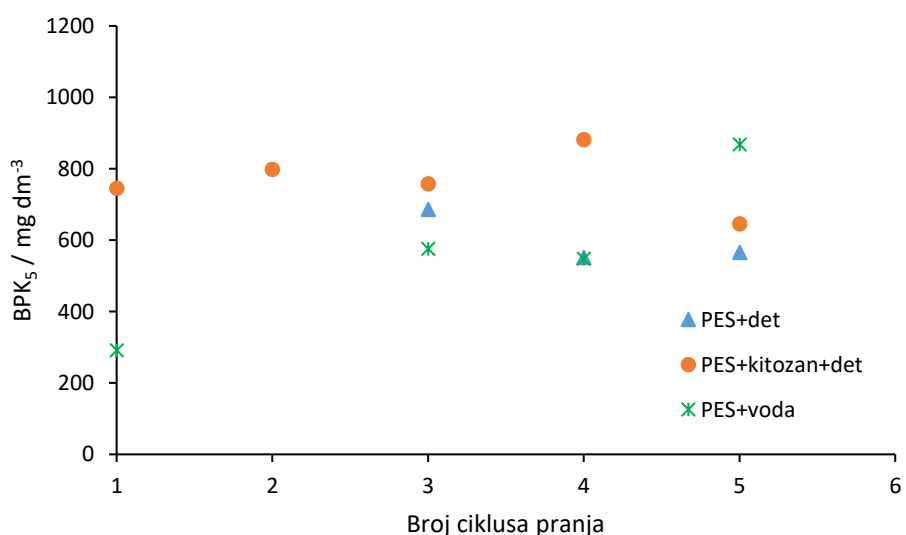
*sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu mogle odrediti iz eksperimentalnih razloga

Tako je i mutnoća smanjena (Slika 4.2.) ali i pH vrijednost dok je elektrovodljivost blago povećana. Vrijednosti KPK su također nešto niže, posebno one za filtrirane uzorke.



Slika 4.2. Usporedba vrijednosti za mutnoću u efluentu nakon pranja u vodi, kitozanom obrađene i neobrađene poliesterske tkanine

Usporede li se prikazi sa slike 4.1 i slike 4.2 uočava se blagi ali kontinuirani porast TSS-a i mutnoće porastom broja ciklusa pranja što može ukazivati na otpuštanje nekih tvari (kitozan, čestice deterdženta, čestice mikroplastike) s poliesterske tkanine povećanjem broja pranja. To se dodatno potvrđuje porastom vrijednosti BPK₅ (Slika 4.3.) što može ukazivati da se kitozan, kao biorazgradivi polimer, otpušta s obrađene tkanine, uzrokujući povećane BPK₅ vrijednosti.



Slika 4.3. Usporedba vrijednosti za BPK₅ u efluentu nakon pranja u vodi, kitozanom obrađene i neobrađene poliesterske tkanine

Na to može ukazati i pokus kvalitativnog dokazivanja kitozana bojadisanjem s bojilom Telon® Blue M-GLW. Iz tablice 3.2., poglavlje 5.3.5., uočava se da obojadisani uzorci povećanjem broja ciklusa pranja pomalo blijede što ukazuje da se manji dio kitozana otpustio s poliesterske tkanine, uzrokujući pritom i povećane BPK₅ vrijednosti u efluentu od pranja. Kako je kitozan biorazgradljivi polimer, njegove povećanje vrijednosti u efluentima neće imati tako štetan učinak kao neke tvari koje su teško ili nikako biorazgradljive. Također, obrada poliesterske tkanine kitozonom ima pozitivne učinke na smanjenje količine suspendiranih čestica u efluentima, smanjenu mutnoću što za posljedicu može imati i potencijalno korisni učinak u smanjenju otpuštanja čestica mikroplastike s poliesterske tkanine.

Dobiveni rezultati bi se trebali potvrditi i u realnom sustavu, tj. pranjem poliesterske tkanine/pletiva u perilici rublja te pravilnim uzorkovanjem vode odrediti količinu (gravimetrijski) i vrstu otpuštenih čestica mikroplastike (FTIR, Pyro GC-MS).

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga rada provedena je karakterizaciju čestica iz efluenta od pranja poliesterskih tekstilija. Sa ciljem dobivanja podataka o tome otpuštaju li se čestice s poliesterskih tekstilija u standardnom postupku pranja značajnije pod utjecajem deterdženta, provedeno je 5 ciklusa pranja standardne poliesterske tkanine u vodovodnoj vodi, bez dodatka deterdženta te 5 ciklusa pranja u vodovodnoj vodi ali dodatkom standardnog deterdženta. U drugoj fazi istraživanja, standardna poliesterska tkanina obrađena je biopolimerom kitozanom kako bi se ispitao utjecaj modifikacije površine poliesterske tkanine kitozanom na mogućnost smanjenja otpuštanja čestica s istih. U tu je svrhu također proveden standardni postupak pranja poliesterske tkanine u 5 ciklusa a rezultati su uspoređeni s neobrađenom tkaninom. Na temelju opisanih istraživanja dobiveni su slijedeći zaključci:

1. Obrada standarne poliesterske tkanine vodom:

- sadržaj suspendirane tvari u svih 5 ciklusa pranja u vodi manji od donje granice određivanja (2 mg dm^{-3}), isto kao i u samoj vodi. Iz toga se može zaključiti da pranjem ispitivane poliesterske tkanine u vodi ne dolazi do značajnijeg otpuštanja čestica što dodatno potkrijepljuju i niske vrijednosti mutnoće.
- Vrijednosti KPK pokazuju lagani trend porasta vrijednosti povećanjem broja ciklusa obrade u vodi. Vrijednosti BPK su također u porastu, pogotovo za nefiltrirane uzorke. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku da dolazi do ispiranja topljivih preparacija sa standardne poliestrske tkanine porastom broja cikusa pranja.
- Rezultati mjerenja elektrovodljivosti vode nakon 5 ciklusa pranja prije i nakon filtracije odgovaraju onima vodovodne vode.
- Obrada standarne poliesterske tkanine vodom, bez dodatka deterdženta, nema utjecaj na otpuštanje suspendiranih čestica s ispitivane poliesterske standardne tkanine iako se na osnovu drugih parametara može pretpostaviti da tijekom pranja dolazi do ispiranja vodotopivih preparacija.

2. Pranje standarne poliesterske tkanine standardnim deterdžentom:

- upotrebom deterdženta u procesu pranja otpušta se veća količina suspendirane zbog deterdženta koji u svojem sastavu sadrži i topljive i netopljive komponente koje će se posljedično tome i nalaziti u vodi a filtracijom zaostati na filtarskom kolaču.

- Veće vrijednosti mutnoće nakon procesa pranja ukazuje na blagi ali kontinuirani porast mutnoće porastom broja ciklusa pranja (53 NTU – 70 NTU).
- upotrebom deterdženta u filtriranoj vodi zaostaju komponente mutnoće vode u većoj mjeri nego bez dodatka deterdženta ali u zakonski dopuštenim granicama tj. 4 NTU
- potencijalno neutrošene površinski aktivne tvari mogu biti povezane i s blago povećanim mutnoćom profiltrirane vode.
- povećane vrijednosti za parametre KPK i BPK₅ uslijed prisustva topljivih komponenti deterdženta ostaju povećane i nalaze se izvan maksimalno dopuštenih granica i nakon membranske filtracije

3. Pranje kitozanom obrađene standardne poliesterske tkanine standardnim deterdžentom:

- količina suspendirane tvari nakon pranja je za oko 30 % manja za kitozanom obrađenu poliestersku tkaninu
- svi ostali ispitivani fizikalno-kemijski parametri efluenata su svi manji nego kod neobrađene poliesterske tkanine, osim BPK₅ koji pokazuje tendenciju blagog porasta
- uočen se blagi ali kontinuirani porast TSS-a i mutnoće porastom broja ciklusa pranja što može ukazivati na otpuštanje nekih tvari (kitozan, čestice deterdženta, čestice mikroplastike) s poliesterske tkanine povećanjem broja pranja
- obrada poliesterske tkanine kitozanom ima pozitivne učinke na smanjenje količine suspendiranih čestica u efluentima, smanjenu mutnoću što za posljedicu može imati i potencijalno koristan učinak u smanjenju otpuštanja čestica mikroplastike s poliesterske tkanine.

Dobiveni rezultati bi se trebali potvrditi i u realnom sustavu, tj. pranjem poliesterske tkanine/pletiva u perilici rublja te pravilnim uzorkovanjem vode odrediti količinu (gravimetrijski, mikroskopiranjem, SEM) i vrstu otpuštenih čestica mikroplastike (FTIR, Pyro GC-MS).

6. LITERATURA

- [1] Beverley, H.; Kirsi, L.; Ingun, G. K.: Microfibres from apparel and home textiles. Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment, *Science of the Total Environment*, **652** (2019) 483–494
- [2] Ibanez, J.G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., Singh, M.M.: *Environmental Chemistry*, Springer Science, Springer-Verlag New York, 2007
- [3] <http://ovjesnik-rovinj.hr/vijesti/rezultati-ispitivanja-otpadnih-voda-grada-zagreba-na-prisutnost-rna-virusa-sars-cov-2/> (6.8.2021.)
- [4] M. Glancer-Šoljan, T. L. Dragičević, V. Šoljan, S. Ban, *Biotehnologija u zaštiti okoliša – Interna skripta*, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (n/d)
- [5] F. Briški, *Zaštita okoliša*, FKIT i Element d.o.o., Zagreb, 2016
- [6] <https://www.odvodnja.hr/odvodupovc.html> (1.9.2021.)
- [7] N.G. W. Jern, *Industrial Wastewater Treatment*, Imperial College Press, London, 2006.
- [8] <https://www.huber-technology.com/products/screens-and-fine-screens/perforated-plate-and-bar-screens/huber-multi-rake-bar-screen-rakemaxr.html> (6.8.2012.)
- [9] B. Vojnović, *Industrijske i otpadne vode – interna skripta*, Tekstilno – tehnološki fakultet u Zagrebu, 2019.
- [10] M. Dobrić *Određivanje BPK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodomu industrijskim otpadnim vodama*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2016.
- [11] <https://repositorij.vuka.hr/islandora/object/vuka%3A254/datastream/PDF/view> (12.8.2021.)

- [12] A. L. Andrady, Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, **62** (2011), 1596–1605
- [13] R.Thompson, i sur: Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks, *Environ. Sci. Technol*, **45**, 21 (2011) 9175–9179
- [14] GESAMP : Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment, IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep., Stud, GESAMP No. 90, 96 p, ISSN: 1020-4873, 2015.
- [15] MERMAIDS EU Life+, Mitigation of microplastics impact caused by textile washing processes, Report on localization and estimation of laundry microplastics sources and on micro and nano plastics present in washing wastewater effluents, Mermaids, LIFE13 ENV/IT/001069, 2016.
- [16] I. E. Napper, R.C.Thompson, Release of synthetic microplasticplastic fibres from domestic washingmachines: Effects of fabric type and washing conditions, *Marine PollutionBulletin*, **112** (2016) 39-45
- [17] R. Čunko, M. Andrassy, *Vlakna*, Zrinski, Zagreb, 2005.
- [18] Y. Li, i sur. Microplastics in fresh water system: A review on occurance, environmental effect, and methods for microplastics detection, *Water Research*, **137** (2018) 326-374
- [19] <https://windenergy0123.weebly.com/chemistry.html> (17.7.2021.)
- [20] <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/whale-dies-88-pounds-plastic-philippines> (17.7.2021.)
- [21] M. A. Munoz Pineiro, MICROPLASTICS: Focus on Foodand Health, URL : <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/brochures-leaflets/microplastics-focus-food-and-health> (13.7.2021.)

- [22] H. Beverley, L. Kirsi, G. K. Ingun, Microfibres from apparel and home textiles. Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment, *Science of the Total Environment*, **652** (2019) 483–494
- [23] C. E. Talsness i sur.: Components of plastic: experimental studies in animals and relevance for human health, *Philos. Trans. R. Soc., B Biol. Sci*, London, 364
- [24] <https://www.americanocéans.org/blog/microplastics-in-ocean/> (3.9.2021.)
- [25] C. D. Rummel i sur., Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment, *Eviron. Sci. Technol. Lett.*, **4** (2017) 258-276
- [26] K. Krnjić, *Doprinos razvoju metoda za određivanje čestica mikroplastike otpuštenih u procesu pranja tekstilnih materijala*, Diplomski rad, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2020.
- [27] D.W. Laist, Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of Species with Entanglement and Ingestion Records, In: Coe J.M., Rogers D.B. (eds) *Marine Debris*, Springer Series on Environmental Management, ISBN:978-1-4613-8486-1, Springer, New York, 1997.
- [28] M. Carbery i sur.: Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health, *Environment International*, **115** (2018), 400-409
- [29] J. Talvitie i sur.: How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant, *Water Research*, **109** (2017) 164-172
- [30] M.A Browne, T. Galloway, R. Thompson: Microplastic – an emerging contaminant of potential concern?, *Integrated Environmental Assessment and Management*, **3**(4) (2007) 559-561
- [31] <https://molletta.ru/kto-pridumal-krug-sinnera/> (17.7.2021.)

- [32] Baird, R., and Bridgewater L. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017
- [33] <https://www.indiamart.com/agua-instruments-mumbai/laboratory-photometer.html> (3.9.2021.)
- [34] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/2020
- [35] <https://www.xylemanalytics.com/en/general-product/id-1569/oxitop®-ids-set-6-bod-self-check-and-aerobic-degradation---wtw>
- [36] http://inspectapedia.com/septic/BOD_Curve_025_USGS.jpg (17.7.2021.)
- [37] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/108804> (17.7.2021.)
- [38] HRN EN ISO 6330:2012 Tekstil - Postupci pranja i sušenja u kućanstvu za ispitivanje tekstila (ISO 6330:2012; EN ISO 6330:2012)
- [39] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chitosan_chemical_structural_formula.svg (10.9.2021.)
- [40] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7e3bb301-1f26-4078-998d-bb35396bf1ec/karboksilne-kiseline.html> (10.9.2021.)
- [41] B.Vojnović, *Standardni operativni postupak za metodu određivanja mutnoće*, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Laboratorij za analitičku kemiju, 2021.
- [42] AATCC TM212-2021, Test Method for Fiber Fragment Release During Home Laundering
- [43] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017