

Istraživanje utjecaja pH kupelji na učinkovitost amanolipaza za hidrolizu poliesterske tkanine

Kuduzović, Valentina

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:201:873131>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

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



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO**

DIPLOMSKI RAD

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA pH KUPELJI NA
UČINKOVITOST AMANOLIPAZA ZA HIDROLIZU
POLIESTERSKE TKANINE**

Valentina Kuduzović

Zagreb, rujan 2021.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO**

DIPLOMSKI RAD

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA pH KUPELJI NA
UČINKOVITOST AMANOLIPAZA ZA HIDROLIZU
POLIESTERSKE TKANINE**

Mentorica:

izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk

Izradila:

Valentina Kuduzović

11357/TKME

Zagreb, rujan 2021.

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Prilaz baruna Filipovića 28a

10 000 Zagreb

Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju

Broj stranica: 50

Broj slika: 26

Broj tablica: 12

Broj formula: 3

Broj literaturnih izvora: 31

Datum predaje i obrane rada: 15. rujna 2021.

Članovi povjerenstva:

Doc. dr. sc. Tihana Dekanić, predsjednica

Izv. prof. dr. sc. Anita Tarbuk, mentor, članica

Dr. sc. Snježana Brnada, znanstveni suradnik, članica

Doc. dr. sc. Lea Botteri, zamjenica članice

Rad je pohranjen u knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta,

Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb.



Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 *Bolničke zaštitne tekstilije*.

Istraživanje je u okviru znanstveno-istraživačkog projekta *Bio-inovirani poliesteri* u sklopu zajedničke hrvatsko-srpske suradnje u trajanju od 1. svibnja 2019. do 31. prosinca 2021. godine.

Zahvala

Ovim putem zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Aniti Tarbuk na ukazanom povjerenju i prilici da budem dio ovog istraživanja. Zahvaljujući njezinoj pomoći, dobronamjernim savjetima, motivaciji i podršci tijekom izrade rada stekla sam vrlo važno znanstveno i životno iskustvo.

Također, zahvaljujem se i asistentici Ivani Čorak, mag. ing. techn. text. na iznimnoj pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

Za kraj, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci i razumijevanju tijekom cjelokupnog procesa izrade ovog rada.

SAŽETAK

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je najkorištenije sintetsko vlakno koje se odlikuje izvrsnim mehaničkim svojstvima, no ima i nedostatke. Niska hidrofilnost PET tkanine (repriza od 0,5%) uzrokuje poteškoće u doradi, pranju i bojadisanju, dolazi do nakupljanja statičkog elektriciteta i stvaranja pilinga. Radi poboljšanja ovih svojstava tradicionalno se površina modificirala hidrolizom i aminolizom. Dodatno, upotreba jakih lužina te visoke temperature dovode do nepovratnih oštećenja na materijalu, ali i opterećenja za okoliš. Kao alternativa kemijskoj obradi lužinama i aminima zadnjih godina značajno se istražuju ekološki prihvatljiviji enzimi. Iz tog razloga, u ovom radu istražena je mogućnost hidrolize poli(etilen-tereftalnog) vlakna u tkanini na ekološki prihvatljiv način – amanolipazama, te je utvrđena održivost procesa – ekonomski i energetski učinkovitiji proces. Amanolipaze su primijenjene na komercijalnu poliestersku tkaninu u tri koncentracije, na temperaturi 60 i 100°C, pri pH 3,5 i 9 u vremenu 30, 60 i 120 minuta. Istražen je učinak amanolipaza obzirom na pH kupelji kroz gubitak mase, čvrstoće i adsorpciju primjenom normiranih metoda. Na odabranim tkaninama provedena je analiza pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Pokazalo se da se pravilnim odabirom parametara procesa može na ekološki, energetski i ekonomski prihvatljiv način provesti hidroliza površine PET tkanine.

Ključne riječi: *PET (poli(etilen-tereftalat)) tkanina, enzimatska hidroliza, amanolipaze, adsorptivnost, prekidna sila, održivost procesa*

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1. POLIESTERSKA VLAKNA (PES) | 2 |
| 2.1.1. Svojstva poliesterskih vlakna | 4 |
| 2.1.2. Poli(etilen-tereftalat) (PET)..... | 7 |
| 2.1.3. Enzimi u tekstilnoj primjeni | 13 |
| 2.1.4. Enzimatska hidroliza PET-a..... | 17 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 20 |
| 3.1. ZADATAK | 20 |
| 3.2. MATERIJAL | 21 |
| 3.3. POSTUPCI OBRADE..... | 21 |
| 3.3.1. Enzimatska hidroliza PET-a | 21 |
| 3.3.2. Optičko bijeljenje | 22 |
| 3.4. MJERNE METODE..... | 23 |
| 3.4.1. Određivanje gubitka površinske mase uzorka | 23 |
| 3.4.2. Određivanje mehaničkih karakteristika | 23 |
| 3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 24 |
| 3.4.4. Određivanje spektralne remisije i stupnja bjeline | 25 |
| 4. REZULTATI | 27 |
| 5. RASPRAVA..... | 39 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 46 |
| 7. LITERATURA | 48 |

1. UVOD

Namjenu materijala u tekstilne svrhe često određuje njihov estetski izgled, opip i udobnost. Razlika između prirodnih i sintetskih vlakana očituje se upravo u tim svojstvima. Sintetskim vlaknima, koja su već opravdala svoje visoko mjesto u proizvodnji i primjeni, u posljednje vrijeme nastoji se poboljšati navedena svojstva. Kako bi se postigla svojstva što sličnija prirodnim vlaknima koje služe kao uzor primjenjuju se razne fizikalne i kemijske modifikacije. Postoji više generacija umjetnih vlakana, no generacije vlakana o kojim ćemo govoriti u ovom radu su druga i treća generacija umjetnih vlakana. Drugoj generaciji umjetnih vlakana pripadaju umjetna vlakna od sintetskih polimera, kraće se ona nazivaju sintetska vlakna. To su vlakna od polimera lančanih makromolekula sintetiziranih polimerizacijom monomernih spojeva. Od sintetskih polimernih materijala danas se proizvode mnoge vrste vlakana. U tekstilnoj industriji jedna od najvažnijih vrsta vlakana su poliesterska. Proizvodnja sintetskih vlakana započela je sredinom 20. stoljeća, u idućim desetljećima ostvarila je veliki rast da bi potom u cijelosti promijenila tržište tekstilnim sirovinama i tekstilnu industriju općenito. Intenzivan razvoj znanosti i tehnologije otvorio je velike mogućnosti kreiranja umjetnih vlakana koja su okarakterizirana svojstvima kakva nisu mogla pružiti prirodna vlakna. Treća generacija umjetnih vlakana razvija se 1970ih. To su vlakna modificiranih i novih svojstava, a karakterizira ih: povećana udobnost (hidrofilna i hidrofobna), povećana sposobnost bojenja, smanjena sklonost pilingu, bioaktivna svojstava, iznimno velika čvrstoća i visoki modul elastičnosti, otpornost na rezanje, otpornost na kemikalije i zračenja, smanjena zapaljivost ili negorivost, elektrovodljivost, pametna vlakna i dr.

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je vrsta poliesterskog vlakna te je najkorištenije sintetsko vlakno koje se odlikuje izvrsnim mehaničkim svojstvima, no ima i nedostatke. Niska hidrofilnost PET tkanine (repriza od 0,5%) uzrokuje poteškoće u doradi, pranju i bojadisanju, dolazi do nakupljanja statičkog elektriciteta i stvaranja pilinga. Radi poboljšanja ovih svojstava tradicionalno se površina modificirala hidrolizom i aminolizom. Dodatno, upotreba jakih lužina te visoke temperature dovode do nepovratnih oštećenja na materijalu, ali i opterećenja za okoliš. Kao alternativa kemijskoj obradi alkalijama i aminima zadnjih godina značajno se istražuju ekološki prihvatljiviji enzimi. U ovom radu istražena je mogućnost hidrolize poli(etilen-tereftalnog) vlakna u tkanini na ekološki prihvatljiv način – amanolipazama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIESTERSKA VLAKNA (PES)

Poliesterska vlakna definiraju se kao vlakna izgrađena od linearnih makromolekula u kojima je maseni udio estera tereftalne kiseline i nekog dialkohola najmanje 85%. Za makromolekule koje izgrađuju poliestersko vlakno karakteristično je prisustvo esterskih (-CO-O-) veza. Esterske veze zadužene su za povezivanje konstitucijskih jedinica te su razlog zbog kojeg ova skupina vlakana nosi ime poliesterska vlakna. Prema BISFA- International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres, međunarodna kratica ovih vlakana je PES [1, 2].

Sintetska vlakna dominiraju tržištem još od sredine 1990ih kada su po proizvodnji i uporabi nadmašila pamuk. S otprilike 70 milijuna tona, sintetska skupina vlakana činila je 63% ukupne svjetske proizvodnje vlakana u 2019. godini. Poliesterska vlakna najzastupljenija su sintetska vlakna na tržištu. Godine 2000. svjetska proizvodnja poliesterskih vlakana iznosila je 18 912 milijuna tona, što je iznosilo više od 57% ukupne proizvodnje sintetskih vlakana. Godine 2019. ukupna proizvodnja vlakana iznosila je oko 111 milijuna tona. S godišnjom proizvodnjom od 57.7 milijuna tona poliesterska vlakna ostvarila su 52,2% proizvodnje vlakana u 2019. godini. Iz navedenih podataka vidljivo je da potreba za poliesterskim vlaknima raste te da ona u ukupnoj proizvodnji vlakana drže vodeću poziciju već dugi niz godina [1, 3].

Poliesterski polimeri za proizvodnju vlakana dobivaju se stupnjevitom (kondenzacijskom) polimerizacijom tj. poliestifikacijom. Koriste se bifunkcionalni monomeri s karboksilnim (-COOH) i alkoholnim (-C-OH) skupinama tj. poliestifikacija se provodi iz dikarboksilne kiseline ili njenog estera i dialkohola (diola). Za ovaj postupak najčešće se koriste:

- Tereftalna kiselina (TPA)
- Dimetiltereftalat (DMT)
- 1,2-etandiol (trivijalni naziv ovog spoja je etilen-glikol), te
- 1,4-butandiol i 1,4-cikloheksandimetilol, ali u manjoj mjeri.

Moguće je dobiti različite poliesterske polimere koji se međusobno razlikuju po kemijskoj građi makromolekula. To ovisi o korištenim monomerima tijekom procesa dobivanja polimera. Sve vrste poliesterskih polimera za vlakna su termoplastični i taljivi polimeri. Iz tog razloga vlakna se ispredaju postupkom iz taline u temperaturnom području između 290 i 315°C. Nakon ekstruzije, kojom se dobivaju oblikovana pojedinačna vlakna slijedi zračno hlađenje. Zračnim se hlađenjem dobivena vlakna gotovo trenutačno skrute te se nakon nanošenja preparacija i vlaženja udružuju u filamentnu pređu uz istodobno lagano uvijanje. Svježe ispredena vlakna većinom nemaju zadovoljavajuća svojstva pa se podvrgavaju nizu naknadnih obrada poput istezanja, termofiksiranja, kovrčanja, aviviranja i dr. Odabir naknadnih obrada koje se provode na svježe ispredenom vlaknu, kao i odabir tehnoloških procesnih parametara, ovisi o brzini ispredanja vlakana i predviđenoj namjeni vlakna. Brzina ispredanja vlakna varira od 1000 do 7000 m/min. Konvencionalnim postupkom ispredanja postiže se brzina ispredanja vlakana između 1000 i 2000 m/min. Postoje i brži postupci ispredanja vlakna kojima je brzina ispredanja vlakana od 2500 do 7000 m/min. Ovisno o brzini ispredanja, vlakna tj. njihove filamentne pređe mogu biti potpuno istegnute, odnosno potpuno orijentirane strukture (eng. Fully Oriented Yarn – FOY ili Fully Drawn Yarn – FDY), djelomično orijentirane strukture (eng. Partially Oriented Yarn – POY) te slabo orijentirane strukture (eng. Low Oriented Yarn – LOY). Potpuno orijentirana struktura pređe dobiva se brzinom ispredanja vlakna od 5000 do 7000 m/min. Djelomično orijentirana struktura pređe dobiva se brzinom ispredanja vlakna od 2500 do 4500 m/min, a slabo orijentirana struktura pređe pri brzinama između 1000 i 2000 m/min [1, 4].

Zahvaljujući vrlo ekonomičnim postupcima različitih brzina ispredanja koji se međusobno razlikuju i u brojnim procesnim parametrima, danas se proizvode poliesterska vlakna veoma raznovrsnih svojstava za brojna područja primjene. Osim ispredanja, svojstva PES vlakana uvelike ovise i o procesnim parametrima sinteze i o kemijskom sastavu polimera. Prikladnim odabirom tih parametara svojstva vlakana se mogu prilagoditi određenoj, predviđenoj namjeni. Uz standardne tipove vlasastih i filamentnih vlakana, proizvodi se i teksturirana pređa te brojne varijante vlakana 3. generacije, npr.: vlakna slična pamuku, svili i vuni, mikrovlakna, vlakna smanjene sklonosti pilingu, vlakna smanjene sklonosti nabijanju statičkim električnim nabojem, teško goriva vlakna, vrlo kovrčava vlakna, vlakna posebnih estetskih karakteristika, sjajna do zagasita vlakna, vlakna velike čvrstoće za izradu tehničkog tekstila i dr. [1].

2.1.1. Svojstva poliesterskih vlakna

Svojstva poliesterskih vlakana samo se dijelom mogu razmatrati za skupinu kao cjelinu. Razlike među pojedinim tipovima poliesterskih vlakana često su vrlo velike, a razlog tomu je proizvodnja brojnih tipova ovih vlakna. No, unatoč njihovoj raznolikosti, mogu se istaknuti neka njihova zajednička svojstva. To su: finoća, duljina i sjaj, mehanička svojstva, gustoća, sposobnost upijanja vlage i vode, kemijska otpornost, otpornost na toplinu, UV zračenje i mikroorganizme te električna vodljivost.

Duljina, finoća, sjaj i poprečni presjek

Karakteristike duljine, finoće i sjaja PES vlakna usklađuju se prema namjeni vlakana. Kada se standardna PES vlakna proizvode kao vlasasta vlakna kao zamjena za prirodna ili za mješavinu s prirodnima, onda se njihova duljina i finoća prilagođava duljini i finoći prirodnih vlakana. Ova vlakna često se proizvode i kao mono- i multi- filamentna vlakna neograničene dužine. Za potrebe pamučne industrije proizvode se nešto grublja vlakna finoće 1,3 – 6,7 dtex, a režu se na duljinu 32 – 40 mm, dok se za potrebe vunarske industrije proizvode vlakna finoće 3,6 – 6,7 dtex i duljine 60 – 100 mm. PES filamentni uobičajeni čvrstoće za tekstilne svrhe najčešće se proizvode kao teksturirana vlakna finoće 22 – 80 dtex, dok se za tehnički tekstil proizvode grublja filamentna vlakna finoće iznad 80 dtex. Sjaj poliesterskih vlakana umanjuje se matiranjem vlakna. Postupak matiranja provodi se dodatkom titanijevog dioksida (TiO_2) u polimernu talinu prije oblikovanja vlakna. Intenzitet sjaja ovisi o količini aditiva pa tako postoje sjajna, polumatirana i vlakna bez sjaja. Kako se radi o umjetno dobivenim vlaknima poprečni presjek može biti različitih oblika. Ovisno o obliku poprečnog presjeka vlakno može imati ugodniji sjaj, mekaniji opip, manju sklonost pilingu te bolje upijanje i transport vlage [1, 5].

Mehanička svojstva

Mehanička svojstva PES vlakana su izvrsna, premda variraju u širokom području, prilagođeno namjeni vlakna. To se prvenstveno donosi na vlačnu čvrstoću i prekidno istezanje. Klasificiraju se kao čvrsta vlakna, a njihova čvrstoća se gotovo ne smanjuje ni u mokrom stanju. Granice čvrstoće variraju ovisno o tipu vlakna pa su one za standardni tip vlakna između 30 i 70 cN/tex, a za tip vlakna velike čvrstoće između 60 i 90 cN/tex. Prekidno istezanje za standardni tip vlakna iznosi 20 – 30%, dok je vrijednost prekidnog istezanja za tip velike čvrstoće manja te iznosi 8 – 20%. Općenito, vlasasta vlakna imaju manju čvrstoću i veće prekidno istezanje s obzirom na filamentna vlakna kod kojih je suprotno. Čvrstoća i prekidno

istežanje vlasastih vlakana usklađuju se s odgovarajućim karakteristikama prirodnih vlakana radi zajedničke preradivosti u mješavinama i sličnog ponašanja u primjeni proizvoda. Filamentna vlakna proizvode se i kao vlakna velike čvrstoće za primjenu u području tehničkog tekstila (tzv. tehnički filament). U usporedbi s drugim umjetnim vlaknima npr. poliamidnim vlaknima, imaju veći početni modul elastičnosti što ih čini prikladnim za proizvode s velikim zahtjevima glede postojanosti oblika tijekom primjene.

Također, u odnosu na druga umjetna vlakna, poliesterska vlakna su kruta i otporna na savijanje. Takva svojstva odlika su dimenzijske stabilnosti i slabe sklonosti gužvanju. Još jedna odlika ovih vlakana je trajnost uporabe jer su, u usporedbi s drugim umjetnim vlaknima, ova vlakna otpornija na habanje. Mana ovih izuzetnih mehaničkih svojstava je izrazita sklonost pilingu, posebice odjevnih predmeta i proizvoda koji su načinjeni od mješavina poliestera s pamukom ili vunom [1, 5].

Gustoća

Karakteristika poliesterskih vlakana je relativno velik stupanj kristalnosti čija osnovna kristalna rešetka pripada triklnskom sustavu. Relativno velik stupanj kristalnosti posebice se odnosi na poliesterska vlakna izrađena od poli(etilen-tereftalata) čija je kratica PET. Samim time vlakna su kompaktne građe čija je gustoća u rasponu od 1,38 do 1,44 g/cm³. Gustoća ovih vlakana razlikuje se ovisno o amorfnim, tj. kristalnim područjima strukture, pa se za potpuno kristalna područja navodi podatak gustoće 1,1,455 – 1,515 g/cm³, a za amorfnu područja 1,335 g/cm³. Vrijednost gustoće PET vlakana nalazi se u granicama između 1,36 i 1,41 g/cm³ [1, 5].

Sposobnost upijanja vlage i vode

Poliesterska vlakna vrlo slabo upijaju vodu i vlagu iz zraka te njihova repriza iznosi samo 0,5%. Slaba hidrofilnost ovih vlakana posljedica je velikog udjela kristalnosti te kemijske građe vlakna koja ne sadrži slobodne aktivne skupine (npr. hidroksilne) na koje bi mogla vezati molekule vode. Iz istog se razloga ova vlakna teško boje, pa su kao rješenje problema razvijeni specijalni postupci uz primjenu nosača ili termosoliranja. Pretežito se upotrebljavaju disperzna bojila, no ugradnjom spojeva s prikladnim aktivnim skupinama omogućava se afinitet i za druge vrste bojila. Zbog male reprize mehanička svojstva vlakana se gotovo ne mijenjaju u mokrom stanju, a imaju i dobru dimenzijsku stabilnost pri pranju. S jedne strane, ovakve karakteristike vlakna smatraju se nedostatkom za termofiziološku udobnost pri nošenju odjeće, dok je s druge strane prednost jer se prilikom održavanja odjeća lako pere i suši [1, 5].

Kemijska otpornost

Kemijska otpornost poliesterskih vlakna, općenito, je vrlo dobra. Izraženu otpornost imaju prema razrijeđenim kiselinama, a na sobnoj temperaturi i prema koncentriranim kiselinama. Smanjenu otpornost imaju na alkalije, osobito koncentriranim pri povišenoj temperaturi. Takvi uvjeti rezultiraju površinskim otapanjem vlakna (ljuštenjem) pa površina vlakna postaje hrapavija. Smanjuje se poprečni presjek vlakna te dolazi do gubitka mase. Takvo djelovanje primjenjuje se za modifikaciju vlakana jer vlakna opipom i izgledom postaju slični svilenim vlaknima. Pritom se mogu koristiti razne lužine uporabom kojih se dobivaju donekle različiti efekti. Ova vlakna dobro podnose uobičajena sredstva za bijeljenje. To je naročito bitno kada se bijele mješavine pamuk/PES ili lan/PES, budući da se materijali od čistog poliesteru, u pravilu, kemijski ne bijele. Imaju odličnu otpornost na uobičajena sredstva za kemijsko čišćenje, uz izuzetak tetrakloretana i tetraklormetana. Identifikacija poliesterskih vlakana provodi se otapanjem uz specifične reagense: orto-diklorbenzen, kipući fenol i tetrakloretan [1, 5].

Električna vodljivost

Električni otpor poliesterskih vlakna je između 10^{11} i 10^{14} Ω . Velik električni otpor vlakana bitno se ne smanjuje ni pri višim relativnim vlagama zraka zbog male sposobnosti upijanja vlage. Iz tog razloga ova vlakna pokazuju veliku sklonost nabijanju statičkim elektricitetom koja rezultira mnogim neugodnostima, kako u primjeni tako i u preradbi. Dielektrična konstanta (relativna permitivnost, ϵ_r) ovih vlakana iznosi 2,3 te na nju ne utječe povećanje relativne vlažnosti zraka. Međutim, u praksi se pokazalo da je preradivost vlakana u pređu bolja s povećanjem relativne vlažnosti zraka u prostoru na 70 – 75% [1].

Otpornost na toplinu

Poliesterska vlakna imaju vrlo dobru termičku otpornost što je većinom razlog visoke temperature mekšanja. Vlakna omekšavaju na temperaturi iznad 230°C , a tale se u temperaturnom području između 250 i 260°C . Toplinske konstante vlakana od različitih poliesteru ponešto se razlikuju, što uglavnom ovisi o kemizmu polimera. Temperatura staklišta (T_g) PET vlakna dodatno ovisi o tipu vlakna ($80 - 100^{\circ}\text{C}$), dok je temperatura tališta (T_m) od $250 - 260^{\circ}\text{C}$. Vlakna i odjevni predmeti od PES vlakana moguće je termofiksirati na temperaturi $220 - 230^{\circ}\text{C}$. Na taj način trajno se osigurava stabilizacija željenog oblika. Temperatura glačanja je 150°C . Čak ni pri trajnijem djelovanju suhe topline njihova svojstva bitno se ne mijenjaju (npr. prilikom izlaganja temperaturi od 150°C u vremenskom razdoblju od 240 sati

gubitak čvrstoće iznosio je otprilike 35%). No, znatno su osjetljivija na hidrotermičku obradu čija posljedica može biti hidrolitička degradacija polimera. Tijekom proizvodnje vlakna se mogu bojiti na temperaturama koje su više od 100°C, dok se tijekom održavanja tekstilni predmeti u alkalnom mediju mogu prati na temperaturi od 60°C. U plamenu vlakna brzo gore te nastavljaju gorjeti i nakon vađenja iz plamena. Ostatak nakon gorenja je karakterističan ostatak za većinu termoplastičnih sintetskih vlakana – tvrda kuglica [1, 5].

Otpornost na UV zračenje

Općenito, poliesterska vlakna su relativno otporna na UV zračenje. Iako, tijekom duljeg izlaganja Suncu unutar vlakna može doći do degradacijskih procesa uz kemijske promjene i cijepanje makromolekulnih lanaca te umrežavanja strukture [1].

Otpornost na mikroorganizme

Poliesterska vlakna imaju izrazitu otpornost na djelovanje mikroorganizama, posebice bakterija. Na poliesterskoj podlozi ne razvijaju se gljivice ni plijesan, a ne napadaju ih ni kukci [1].

2.1.2. Poli(etilen-tereftalat) (PET)

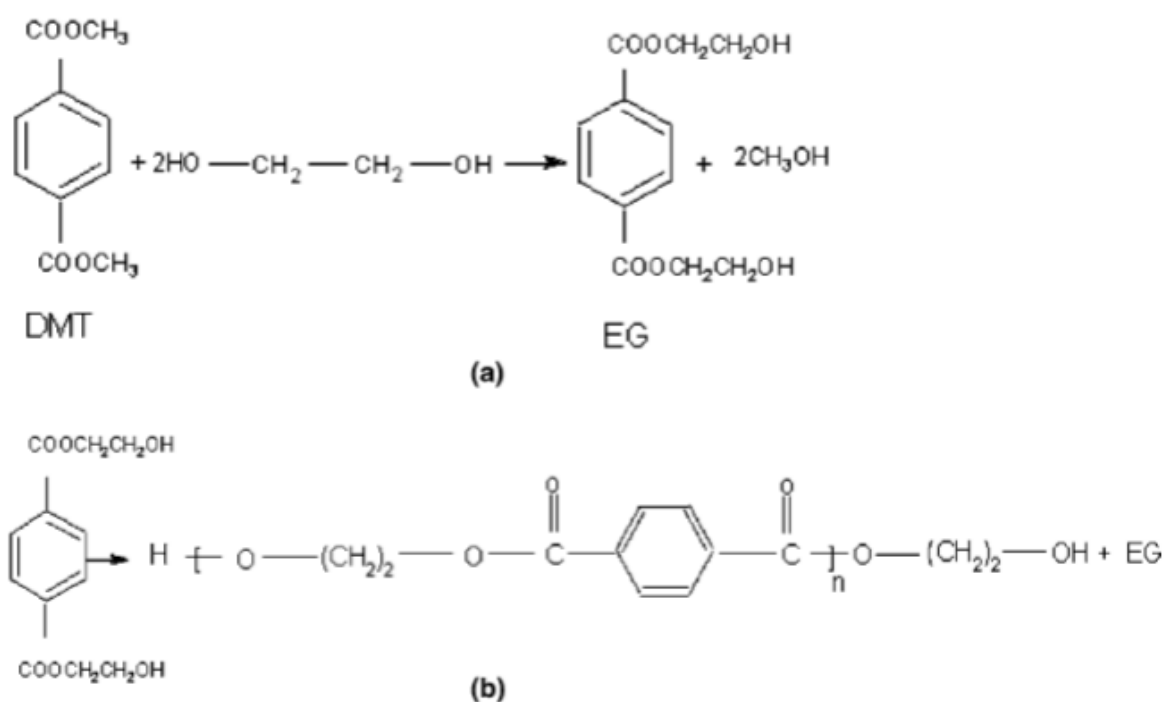
Poli(etilen-tereftalat) je najvažniji tip poliesterskih vlakana. To potvrđuje najveća ukupna godišnja proizvodnja ovog vlakna kao i to što je najzastupljeniji tip poliesterskog vlakna na tržištu. Također, ima najveći godišnji porast proizvodnje (>15%). Proziran je, tvrd, kristalast, ima sjajnu površinu, ima visoko talište koje je od 255 do 265°C, nepropustan je za plinove i pare te je postojan prema atmosferilijama. Obzirom na odličnu vlačnu i udarnu čvrstoću, kemijsku otpornost, obradivost i umjerenu toplinsku stabilnost PET ima široku primjenu. Upotrebljava se kao sintetsko vlakno, za izradu folija i filmova, u elektrotehnici i elektronici kao konstrukcijski materijal, za ambalažu (boce za pića, vrećice), kao rasvjeta, automobilski proizvodi, sportska oprema i dr. [1, 6, 7].

Monomeri za dobivanje poli(etilen-tereftalnog) vlakna su tereftalna kiselina, 1,4-dimetiltereftalat i etilen-glikol u kombinaciji koja ovisi o primijenjenom postupku. Neovisno o primijenjenom postupku, sinteza PET vlakna odvija se u dvije faze. U prvoj se uvijek najprije stvara bis(2-hidroksietil-tereftalat) koji se u drugoj fazi polimerizira stupnjevito polimerizacijom (polikondenzacijom) do potrebnog stupnja polimerizacije tj. do potrebne veličine makromolekula.

Postoje dva postupka sinteze PET polimera, ovisno o korištenim monomernim spojevima (dikiselina ili ester dikiseline). Tako razlikujem:

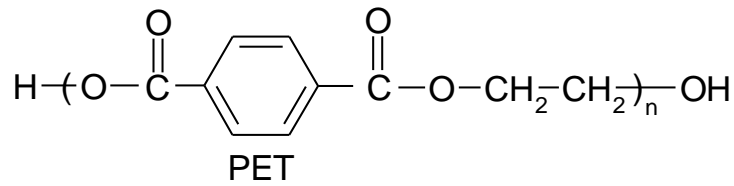
- TPA postupak izravne esterifikacije tereftalne kiseline i etilen-glikola
- DMT postupak ili postupak preesterifikacije u kojem se koriste monomerni spojevi dimetiltereftalat i etilen-glikol.

TPA postupak odvija se pri temperaturi između 249 i 260°C i tlaku između 300 i 500 kPa. DMT postupak odvija se pri temperaturi između 140 i 220°C i tlaku od 100 kPa. Ovaj postupak je preferirani zbog lakšeg pročišćavanja, stoga je njegov mehanizam prikazan na sl.1. TPA i DMT postupak rezultiraju polimernom molekulom koja je građena od iste osnovne konstitucijske jedinice [1, 7].



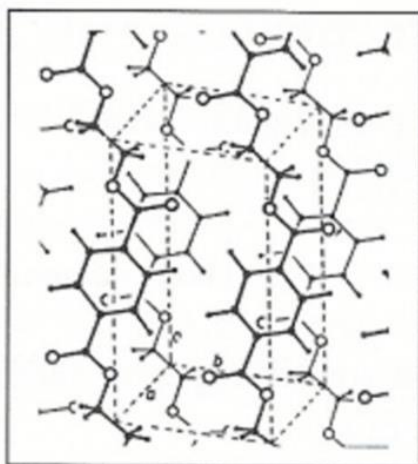
Slika 1. Reakcije sinteze PET-a DMT postupkom: (a) transesterifikacijska reakcija i (b) reakcija polikondenzacije [7]

PET vlakna izgrađena su od linearnih makromolekula u kojima se pravilno izmjenjuju dijelovi tereftalne kiseline i etilen-glikola (sl.2). Tereftalna kiselina odgovorna je za krutost polimera, dok je etilen-glikol donekle osigurava savitljivost polimera.



Slika 2. Ponavljajuća konstitucijska jedinica poli(etilen-tereftalata)

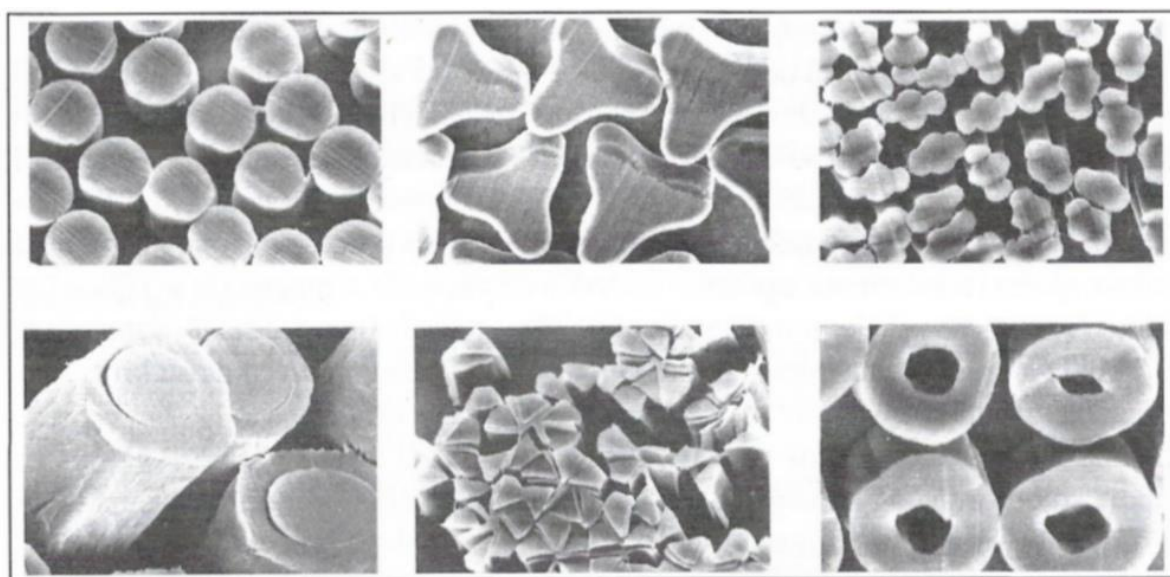
Dijelovi tereftalne kiseline i etilen-glikola međusobno su povezani esterskim ($-\text{CO}-\text{O}-$) vezama. Prosječni stupanj polimerizacije (DP) ovih vlakana iznosi 75-100, a relativna molekularna masa 20 000 – 30 000. Kod tipova tehničkih vlakana iznimno velike čvrstoće relativna molekularna masa može iznositi do 54 000. Općenito, ova vlakna imaju relativno krute polimerne lance koji se u određenim tehnološkim uvjetima oblikovanja vlakana mogu pravilno slagati u prostoru pri čemu tvore veoma zbijenu strukturu (sl.3). Mala fleksibilnost lanca PET-a rezultat je prirode etilenske grupe i prisutnosti para-fenilen grupe. Makromolekule se orijentiraju prema osi vlakna kako bi došlo do poprečnog povezivanja susjednih lanaca vodikovim vezama koje nastaju između karbonilnih $-\text{CO}-$ i vodika u metilenskim $-\text{CH}_2-$ skupinama, te van der Waals-ovim vezama. Kada se postigne dobra orijentacija strukture, ova vlakna odlikuju se velikim udjelom kristalnih područja koja dosežu od 65 do 85%. Kristalna građa vlakana pripada triklinskom sustavu, a dimenzije kristalne rešetke vidljive su na sl. 3. Veliki udio kristalnih područja rezultira malim brojem slobodnih aktivnih skupina. Iz tog razloga, tkanine izrađene od PET-a imaju malu sorpciju bojila i tekstilnih pomoćnih sredstva. Kako bi se sorpcija vlakana poboljšala potrebno je provesti modifikaciju površine [1, 7, 8].



$$\begin{aligned} a &= 0,456 \text{ nm} & \alpha &= 98,5^\circ \\ b &= 0,594 \text{ nm} & \beta &= 118,0^\circ \\ c &= 1,075 \text{ nm} & \gamma &= 112,0^\circ. \end{aligned}$$

Slika 3. Oblik i parametri osnovne kristalne jedinice PES vlakna [1]

Što se tiče morfoloških karakteristika, standardni tipovi poliesterskih vlakana imaju glatku površinu i kružan poprečni presjek. Ovisno o zahtjevima za sjaj vlakna, ona mogu biti veoma sjajna, zagasito sjajna i bez sjaja. U posljednje vrijeme do izražaja je došla i proizvodnja profiliranih i bikomponentnih vlakana različitih oblika poprečnog presjeka. Poprečni presjek može biti različitih oblika: kružni (standardni tip vlakna), triobalni (vlakna smanjene sklonosti pilingu), cvjetasto izbrazdani (vlakna povećane apsorptivnosti), kružno-konjugirani (bikomponentna vlakna), zvjezdasto-konjugirani (mikrovlakna), kružni s uzdužnom šupljinom (šuplja vlakna) i dr. Primjeri poprečnih presjeka prikazani su na sl. 4 [1].

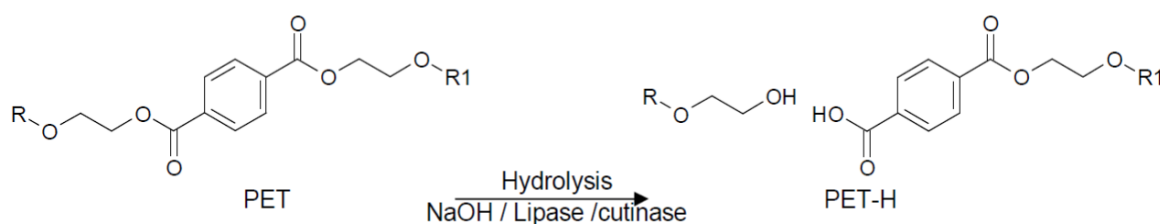


Slika 4. Izgled poliesterskih vlakana različite morfologije – standardni tip i profilirana vlakna [1]

Raznolika ponuda proizvodnih tipova poliesterskih vlakana specifičnih svojstava nastaju kao rezultat dodatka raznih aditiva u talinu polimera za ispredanje vlakana, varijacijom mnogih parametara tehnološkog postupka kemijskog ispredanja te varijacijom završnih obrada u procesu proizvodnje vlakana. Glavni nedostaci standardnih tipova PES vlakana su: sklonost prljanju i nabijanju statičkim električitetom, slaba apsorptivnost vlage iz zraka što uzrokuje neudobnost odjeće (posebice tijekom vrućih ljetnih dana), stvaranje pilinga što narušava estetski izgled tekstilnog predmeta te mala sposobnost primanja bojila. Svi navedeni nedostaci mogu se smanjiti ili čak ukloniti ciljanim modifikacijama. Tipovi vlakna poboljšanih svojstava ubrajaju se u 3. generaciju vlakana. Ona su estetski lijepa, trajna, udobna za nošenje, boljih bojadisarskih svojstava te izuzetno čvrsta. Međutim, znatno su skuplja od standardnih tipova vlakana.

Razvoj tehnologije te opća saznanja u području materijala rezultirala su pojavom vlakana sasvim novih svojstava koja su istaknuta dodatnim oznakama koje obavještavaju prerađivača i potrošača o tome da se radi o modificiranom tipu vlakna. Često oznaka daje uvid i o kakvoj modifikaciji svojstava se radi (npr. "HT" za vlakna velike čvrstoće). Vrlo je bitno napomenuti da ovakve modifikacije imaju širu ulogu jer značajno pridonose razvoju tehnologije te dovode do realizacije mnogih inovativnih rješenja za proizvodnju novih vlakana. Neki od tipova modificiranih poliesterskih vlakana su: vlakna velike čvrstoće, smanjene sklonosti pilingu, povećane otpornosti na gorenje, poboljšanih bojadisarskih svojstava, antistatička vlakna, vlakna velike kovrčavosti, kopoliesterska vlakna i mikrovlakna [1, 9].

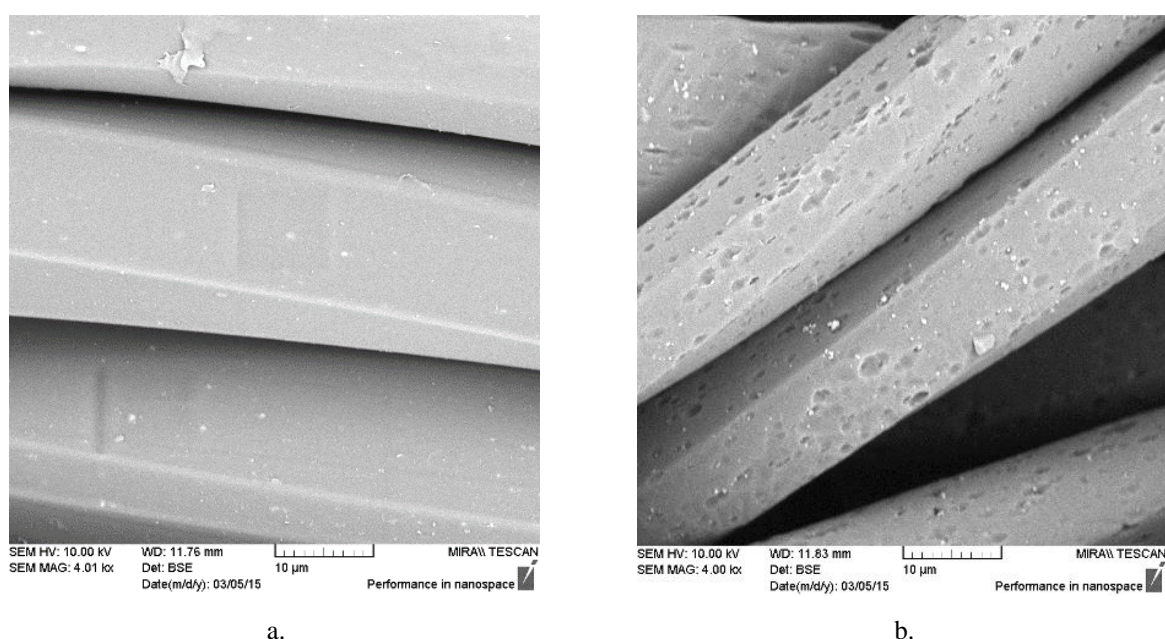
U posljednje vrijeme sve se češće primjenjuje hidrolitička modifikacija površine poliesterskih materijala u svrhu bolje adsorptivnosti a time i udobnosti, smanjenja nabijanja statičkim elektricitetom, te postizanja opipa i izgleda nalik svili. Postoje alkalna i enzimatska hidroliza kojima se postiže modifikacija površine poliesterskog materijala. Mehanizam reakcije prikazan je na sl. 5. U ovom radu posebice će se istaknuti enzimatska hidroliza materijala od poli(etilen-tereftalnog) vlakna [9].



Slika 5. Hidroliza poli(etilen-tereftalata) [8]

Umjetna vlakna okarakterizirana su nizom pozitivnih svojstava poput visoke čvrstoće, lagane njege, duge trajnosti i široke primjene. Međutim, imaju i neka negativna svojstva poput hidrofobnosti, određenog 'sintetičkog' izgleda i opipa, sklonosti pilingu i akumulaciji statičkog elektriciteta. Tijekom proizvodnje vlakna neki nedostaci, poput sklonosti pilingu i hidrofobnost vlakna, mogu se umanjiti ili potpuno ukloniti modifikacijama. Alkalna hidroliza poliesterskog vlakna provodi se kao kemijska modifikacija površine vlakna s ciljem dobivanja izgleda i opipa vrlo sličnim prirodnoj svili. Može se provoditi s natrijevom (NaOH) ili kalijevom (KOH) lužinom koncentracije 4-20% % pri temperaturi od 100°C u vremenu 60 min ili uz dodatak određenih kationskih spojeva koji služe kao akceleratori oko 15 min. U praksi se alkalna

hidroliza poli(etilen-tereftalata) provodi u području navedenih koncentracija lužina pri temperaturi od 80 do 100°C uz dodatak određenih kationskih spojeva koji služe kao akceleratori. Istraživanja su pokazala da PET naročito dobra svojstva pokazuje obradom s NaOH. Pritom dolazi do hidrolize iona na karbonilnoj skupini u poliesterskom lancu. Obrada utječe samo na površinu vlakna jer je otopina natrijevog hidroksida visoko ionizirana komponenta koja, zbog izrazito nepolarnih karakteristika PET-a, ne može difundirati u masu. Reakcijom na površini vlakna smanjuje se promjer vlakna što rezultira gubitkom mase. Rezultat na površini vlakna je izbrazdanost djelovanjem alkalije, stoga glatka površina vlakna postaje hrapava (sl.6). Postupak stoga nosi ime *ljuštenje poliestera* [8-13].



Slika 6. SEM slike pri povećanju od 4000x: a. neobrađene i b. alkalno hidrolizirane PET tkanine [13]

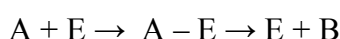
Obradom se postiže i veća hidrofилnost, bolja apsorpcijska i bojadisarska svojstva te se smanjuje nabijanje statičkim elektricitetom i stvaranje pilinga. Tkanina ima bolji estetski izgled i pad, ugodan opip, udobna je te ju je po tome vrlo teško razlikovati od prirodne svile. Sredinom prošlog stoljeća postupkom je gubitak mase iznosio od 2 do 5%. Danas se, novim postupcima, taj gubitak povećao te iznosi između 20 i 30%. Vidljivi rezultati vezani uz opip i pad materijala primjećuju se već pri gubitku mase između 5 i 10%. Oštrijim uvjetima obrade dolazi do pukotina, a često i rupica što znači da je lužina na tim mjestima reagirala s vlaknom u poprečnom smjeru. Takav rezultat je nepoželjan jer dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava što znatno umanjuje vrijednost tekstilnog materijala.

Alkalna hidroliza PET vlakna reakcija je topokemijske saponifikacije pri čemu nastaje N-tereftalat i etilen-glikol. Reakcija je ireverzibilna što znači da u slučaju većeg gubitka mase nego što je to željeno, nije moguć popravak materijala. Zbog ireverzibilnosti reakcije, potrebno ju je kontrolirano voditi na strojevima koji omogućavaju dobru reproducibilnost obrade [8-13]. Nedostaci alkalne hidrolize su upotreba jakih alkalija koje mogu uzrokovati nepovratna oštećenja na materijalu te visoke temperature za vrijeme postupka što zajedno čini visok stupanj opterećenja za okoliš. Uz navedeno, gubitak čvrstoće PET vlakna dodatan je razlog zbog kojeg sve više dolazi do primjene enzima u modifikaciji površine. Enzimatska modifikacija rezultira povećanjem hidrofilitnosti materijala, a da pritom nema smanjenja čvrstoće PET-a [11].

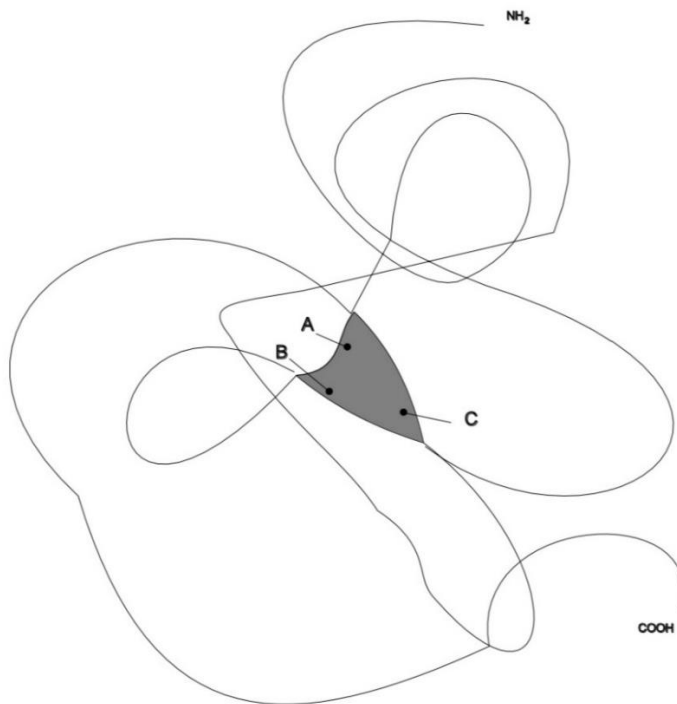
2.1.3. Enzimi u tekstilnoj primjeni

U današnje vrijeme, sve većom ekološkom osviještenošću i propisima za brigu o okolišu, enzimi su postali sastavni dio tekstilne industrije. Razlog sve veće upotrebe enzima je njihova biorazgradivost, rad u blagim uvjetima i očuvanje dragocjene energije. Oni su biokatalizatori koji su, u sveukupnom razmatranju, čudnovati proizvođači. To su velike proteinske molekule izgrađene od dugolančanih aminokiselina proizvedenih od živućih ćelija biljaka, životinja i mikroorganizama poput bakterija i gljivica. Njihova katalitička moć postiže izvanredne rezultate. Primjerice, jedna molekula katalaze (enzim koji se koristi u tekstilnoj industriji) ima sposobnost u 1 minuti pretvoriti 5×10^6 molekula vodikovog peroksida u vodu i kisik [14].

Enzimi su biološki katalizatori koji ubrzavaju kemijske reakcije. Za reakciju je potrebna niža energija aktivacije koja se postiže formiranjem intermedijera enzim-supstrat. Enzimi se za supstrat vežu vodikovim, ionskim i van der Waalsovima vezama, te rjeđe kovalentnim vezama. Vežanjem za supstrat enzimi cijepaju karakterističnu vezu supstrata. U samoj reakciji enzimi mijenjaju kemijske veze drugih komponenata te ne postaju dijelom konačnog proizvoda reakcije. Tijekom reakcije se ne iskorištavaju (troše) stoga po završetku jedne ponovno mogu sudjelovati u idućoj biokemijskoj reakciji. Sudjelovanje u kemijskoj reakciji traje dok se njegovo djelovanje ne zaustavi. Jednostavna katalitička reakcija u kojoj sudjeluju supstrat (A) i enzim (E) s produktom (B) prikazana je na način:

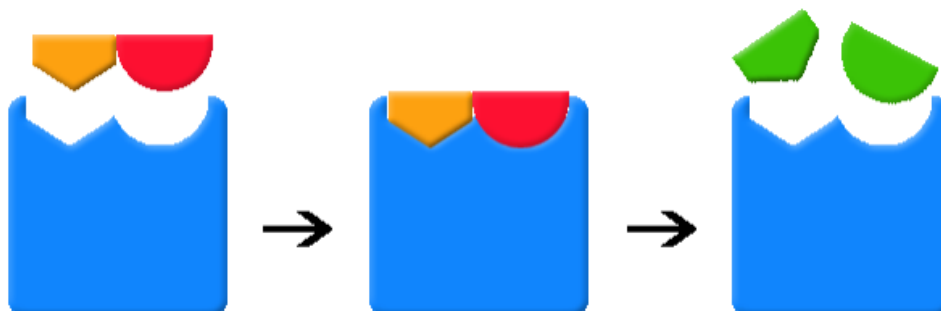


Enzim može raditi na dva načina: vezati i nadograditi ili rastaviti supstrat na manje molekule. Istaknuti su u skladu s formom molekule te raspodjelom naboja aktivne strane. Kataliza se odvija na aktivnoj strani koja čini mali dio samog enzima. Aktivna strana osigurava okolinu u kojoj se enzim može vezati bez da se druge molekule miješaju s katalizom (sl.7).



Slika 7. Aktivni centar (osjenčani dio) predstavlja samo mali dio cijelog enzima [15]

Specifičnost enzimatskog djelovanja poznato je kao 'ključ i brava' model kojeg je 1890. objasnio E. Fisher. Ilustracijom je dočarao oblik aktivne strane enzima komplementarno supstratu. Brava tj. aktivna strana enzima koja ima točno definiranu krutu strukturu može odgovarati jedino ključu tj. supstratu koji je njoj prilagođen (sl. 8.) [11, 15, 16].



Slika 8. Shematski prikaz 'ključ-brava' mehanizma [17]

Prednosti enzima u odnosu na kemijsku katalizu definira se kroz sljedeće:

- ✓ enzimatski katalizirane reakcije nekoliko puta su brže u odnosu na one koje su kemijski katalizirane; u odnosu na nekatalizirane reakcije stopa je viša za 10^8 do 10^{10} puta
- ✓ mnogo bolja reakcijska specifičnost nego što je to slučaj kod kemijski katalizirane reakcije te se rijetko formiraju bioproducti
- ✓ enzimatski katalizirana reakcija odvija se pod umjerenim reakcijskim uvjetima: temperatura ispod 100°C , atmosferski tlak, pH oko 7 [16].

Svi enzimi su, u skladu s njihovom kemijskom strukturom, klasificirani kao proteini određene tercijarne ili kvarterne strukture. Proteini se sastoje od jednog ili više polipeptida kojeg čini lanac aminokiselina povezan peptidnom vezom. Unutar polipeptida može se pronaći 20 različitih aminokiselina. Sastoje se od centralnog ugljikovog atoma (α) na kojeg je priključena primarna amino skupina ($-\text{NH}_2$), karboksilna skupina ($\text{O} = \text{CR} - \text{OH}$ ili $-\text{COOH}$), vodikov atom (H) i bočna polarna ili nepolarna skupina. Polarne skupine poput $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ i $-\text{CONH}_2$ su ionske, hidrofilne i vodotopive te se u pravilu nalaze na površini enzima. Njihovu stabilizaciju moguće je postići vodikovim vezama u vodenom mediju. Nepolarne skupine (arilni i acilni lanci) nalaze se u unutrašnjosti enzima te su relativno netopivi u vodi. Njihova topljivost postiže se organskim otapalima [15, 16].

Aminokiseline povezane peptidnom vezom tvore polipeptide, a ta je veza formirana uklanjanjem vode. Peptidna veza krute je i planarne strukture, dok se ostale polipeptidne veze mogu slobodno rotirati. Polipeptidni lanac sadrži jednu slobodnu karboksilnu skupinu, kao i jednu slobodnu amino skupinu. Uz disulfidni most ($-\text{S} - \text{S} -$) jedina kovalentna veza je glavna poliamidna veza. Stabilizacija strukture postignuta je velikim brojem relativno slabih van der Waalsovih veza alifatskog lanca, $\pi - \pi$ kompleksa aromatskih jedinica ili veza između nabijenih dijelova molekule [16].

Površina enzima presvučena je čvrsto vezanim slojem vode. Preostala voda, koja čini svega 5 – 10 % u usporedbi s cijelom težinom suhog enzima, naziva se strukturalna voda. Strukturalna voda potrebna je za održavanje trodimenzionalne strukture enzima te se znatno razlikuje u svojoj fizičkoj formi od mase vode u otopini koja je presvučena. Rotacija vode vrlo je ograničena zbog čega se ne može slobodno reorganizirati za vrijeme smrzavanja. Radikalnim sušenjem enzima (u kemijskom smislu) postiže se negativan učinak jer se molekulu forsira da promijeni svoju konfiguraciju pri čemu gubi svoju aktivnost [16].

Mikrobni enzimi imaju veliku raznolikost dostupnih katalitičkih aktivnosti, moguće visoki prinos, lako ih se genetski manipulira te mikroorganizmi brzo rastu u jeftinom mediju. Zbog toga su često korisniji nego enzimi izvedeni iz biljaka i životinja. Imaju bolju stabilnost od njihovih odgovarajućih biljnih i životinjskih enzima te je njihova proizvodnja pogodna i sigurna [18].

Međunarodna unija kemičara (IUPAC) osnovala je 1957. godine povjerenstvo za nomenklaturu i podjelu enzima. Prema toj terminologiji imena enzima sastoje se od dva dijela: prvi dio označava ime supstrata dok drugi dio naziva završava s 'aza' te može označavati i reakcije enzima nad supstratom, primjerice cistin-reduktaza. Također, svi tada poznati enzimi podijelili su se u 6 osnovnih skupina:

1. Oksidoreduktaze (EC 1) – kataliziraju reakcije oksidacije i redukcije
2. Transferaze (EC 2) – kataliziraju reakcije prenošenja funkcionalnih grupa
3. Hidrolaze (EC 3) – kataliziraju hidrolitičke reakcije
4. Liaze (EC 4) – kataliziraju reakcije cijepanja molekule
5. Izomeraze (EC 5) – kataliziraju reakcije izomerizacije
6. Ligaze ili sintetaze (EC 6) – kataliziraju reakcije stvaranja novih veza [11,15].

Svaka od ovih skupina dijeli se na podskupine, ovisno o prirodi supstrata tj. donora, primjerice provodi li se oksidacija CH – OH, C = O ili CH – NH₂ – grupe. Te podskupine još jednom se dijele na pod-podskupine koje pobliže označavaju tip reakcije tj. akceptor. Danas se zbog toga u znanstvenoj literaturi svaki enzim nalazi pod svojom "šifrom" tj. klasifikacijskim brojem (EC) koji se sastoji od 4 znamenke [15].

Prvi enzimi u tekstilstvu pojavili su se sredinom XX. stoljeća u sastavu deterdženata, prvenstveno amilaze za razgradnju škroba, a kasnije lipaze za razgradnju lipida i masti, celulaze za uklanjanje pilinga celuloznih materijala, i drugo. Enzimi korišteni u tekstilnoj industriji mogu zamijeniti grube kemikalije i ubrzati reakciju. Također, djeluju samo na specifični supstrat, u umjerenim uvjetima, sigurni su, lako ih se kontrolira te su biorazgradivi. Stoga je krajem XX. stoljeća započela primjena amilaza u procesu škrobljenja, pektinaza u maceraciji i iskuhavanju, celulaza u doradi. Enzimi kao glukooksidaze, katalaze, lakaze i dr. u fazi su istraživanja za primjenu u tekstilnoj industriji. Provedena su mnoga istraživanja na temu primjene enzima na prirodnim vlaknima što uključuje modifikaciju površine pamuka s ciljem poboljšanja opipa i izgleda, uklanjanje nepoželjnih bioprodukata na neopranom pamuku, promjena dimenzija koja se postiže enzimatskom hidrolizom, poboljšanje sposobnosti

bojadisanja i dr. Najviše se koriste enzimi koji pripadaju skupini hidrolaza. Tako se primjerice α -amilaze koriste u procesu odškrobljavanja, a pektinaze u iskuhavanju. Međutim, enzimi su svoju primjenu našli i na sintetskim materijalima. Kad je u pitanju enzimatska površinska modifikacija PET materijala, može se koristiti više vrsta enzima poput: hidrolaza, esteraza, hidrolaza karboksilnih estera, triacilglicerol lipaza, kutinaza, PETaza (PET hidrolaze), MHETaze (mono(etilen-tereftalat) hidrolaze). Za enzimatsku hidrolizu PET-a koriste se enzimi iz skupine hidrolaza, posebice esteraze, lipaze i kutinaze [11, 14, 19].

Neke od enzimatskih modifikacija poli(etilen-tereftalata) prikazane su u tab. 1.

Tablica 1. Enzimatske modifikacije poli(etilen-tereftalata) [20]

| Enzim | Organizmi | Metoda analize |
|-----------------------|---|--|
| Kutinaze | <i>Thermobifida fusca</i> | Otpuštanje tereftalne kiseline, hidrofilnost |
| | <i>Penicillium citrinum</i> | Otpuštanje oligomera, hidrofilnost |
| | <i>Fusarium oxysporum</i> | Otpuštanje tereftalne kiseline, hidrofilnost |
| | <i>Fusarium solani</i> | XPS, otpuštanje oligomera |
| Lipaze | <i>Candida antarctica</i> | Test pilinga, otpuštanje produkata hidrolize, hidrofilnost |
| | <i>Humicola sp., Candida sp., Pseudomonas sp.</i> | Test pilinga, otpuštanje produkata hidrolize, hidrofilnost |
| | <i>Thermomyces lanuginosus</i> | Otpuštanje oligomera, hidrofilnost |
| Serin esteraze | <i>Pseudomonas spp.</i> | Otpuštanje tereftalne kiseline, test vezivanja bojila, hidrofilnost, test pilinga |
| Nitro-benzil-esteraze | <i>Bacillus sp</i> | Hidroliza bis-(p-metilbenzojeve kiseline)-etilenglikol ester, dimetiltereftalat i dietiltereftalat, uklanjanje pilinga |

2.1.4. Enzimatska hidroliza PET-a

Za enzimatsku hidrolizu poli(etilen-tereftalata) koriste se enzimi iz skupine hidrolaza. Iz te skupine posebice se koriste esteraze, kutinaze i lipaze.

Hidrolaze su skupina enzima (hidrolitički enzimi) koji kataliziraju hidrolizu kemijskih veza C–O, C–N, C–C i nekih drugih. Iz te skupine posebice se koriste esteraze, kutinaze i lipaze.

Esteraze su enzimi koji kataliziraju hidrolizu esterske veze, npr. lipida (lipaze, fosfolipaze), nukleinskih kiselina (nukleaze) i drugih međuprodukata metabolizma. Wu i suradnici proveli su modifikaciju površine poliesterske tkanine esterazom i utvrdili kako to može biti ekološki prihvatljiv i učinkovit način modifikacije poliestera [21].

Kutinaze su hidrolitički enzimi koji razgrađuju kutin – poliesterski polimer izgrađen od hidroksi i epoksi masnih kiselina; prevladavaju esterske veze, iako su prisutni i peroksidni mostovi i eterske veze. Kutinaze se koriste za modifikaciju površine poliesterskih vlakana pri čemu nastaje povećan broj karboksilnih i hidroksilnih skupina zbog hidrolize esterskih veza. Obrada kutinazama rezultira hidrofilnijim poliesterskim tkaninama s poboljšanom udobnošću, uklanjanjem mrlja i boljim mehaničkim svojstvima, ali bez značajnih oštećenja tkanina [13, 22-24].

Posljednjih desetak godina intenzivno se provode istraživanja lipaza za biorazgradnju, odnosno hidrolizu poliestera. Lipaze skupina enzima koji kataliziraju hidrolizu lipida. Dokazano je da obrada poliesterske tkanine lipazama dovodi do poboljšanja sorpcijskih i bojadisarskih svojstava, a moguće je bojadisanje reaktivnim i baznim bojilima [18, 24-26]. Amanolipaze su vrsta lipaza dobivenih iz različitih bakterija i gljivica. Amanolipaza dobivena iz gljivice *Aspergillus niger* nosi trgovački naziv *Lipase A Amano 6*. Osim iz gljivica, amanolipaze se mogu dobiti i iz bakterija. Primjer je amanolipaza dobivena iz bakterije *Pseudomonas fluorescens*, trgovačkog naziva *Lipase AK Amano* [27].

Zbog karakteristične veličine enzimi djeluju samo na površini čime se povećava broj hidroksilnih i karboksilnih skupina dok glavne karakteristike vlakna ostaju nepromijenjene. Prilikom ispredanja vlakana struktura je kompaktnija, odnosno veće uređenosti čime je enzimu teže prodrijeti u unutrašnjost vlakna. Smanjenjem promjera vlakna dolazi do povećanja specifične površine, a time i povećanog gubitka na masi tijekom hidrolize. Čvrstoća vlakna se smanjuje između 3,5 i 10 %, a prekidno istezanje između 7 i 25 %, dok se adsorptivnost vlage hidrolizom povećava [11].

Zanimljiva je činjenica da unutar jednog razreda enzima (npr. kutinaze) svaki od predstavnika pokazuje značajno drugačije aktivnosti na PET vlaknu. Primjerice, komercijalno dostupni enzimi *Evo Hydrolase* (Evocatal GmbH) i *NS 29061* (Novozymes) daju bolje rezultate hidrofilnosti PET vlakna nego što to daju enzimi *TfCut2* (*Thermobifida fusca* kutinaza) i *Texazym PES* (Inotex). Posljednja dva navedena enzima daju rezultate hidrofilnosti slične konvencionalnoj metodi obrade s NaOH. Kao što je već navedeno, obrada s NaOH vrlo je agresivna, stoga se koriste enzimi kojima se dobivena hidrofilnost može postići u znatno blažim uvjetima i kraćem vremenu bez potrebe korištenja kemikalija. Iako sva četiri enzima pripadaju skupini hidrolaza, njihov izvor, način djelovanja i reaktivnost supstrata se razlikuju [11].

Prilikom enzimatske razgradnje PET-a mora obratiti pozornost na sljedeće:

1. temperaturu reakcije koja bi po mogućnosti trebala biti oko T_g ,
2. apsorptivnost vode koja je visoko povezana s temperaturom, kristaliničnosti i orijentacijom polimernih lanaca,
3. kristaliničnost,
4. orijentaciju polimernih lanaca,
5. površinsku topologiju, ovisno o kristaliničnosti i orijentaciji polimernih lanaca,
6. mernih lanaca.

Enzim koji se koristi za enzimatsku razgradnju poli(etilen-tereftalata) mora biti enzimatski aktivan i termički stabilan iznad 67°C jer je temperatura staklišta (T_g) PET-a između 80 i 110°C . takva svojstva PET-u osiguravaju dovoljnu pokretljivost molekula – veće amplitude vibracija, translacije i unutarnje rotacije [11].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada je istražiti učinkovitost dva enzima – amanolipaze različita podrijetla za hidrolizu vlakana iz poli(etilen-tereftalata) – PET vlakana pri različitom pH kupelji s ciljem postizanja održivog procesa - ekološkog, ekonomskog i energetski prihvatljivog.

Hidroliza ekološki povoljnim enzimima amanolipazama i njihovom mješavinom pri sniženoj temperaturi i u nižoj koncentraciji provedena u kiselom i lužnatom mediju u vremenu od 60 i 120 min. Također, istražena je učinkovitost enzima pri višoj koncentraciji (0,5 g/l) u kiselom (za enzim ALAK) i lužnatom (za enzim ALA) mediju u vremenu od 30, 60, 90 i 120 min pri temperaturi od 100°C.

Plan rada:

- Obrada PET tkanine amanolipazama i njihovom mješavinom koncentracija 0,1 i 0,2 g/l pri pH 3,5 i 9, temperaturi 60 i 100°C u vremenu od 60 i 120 min.
- Na temelju odvaga uzoraka prije i nakon obrade izračunati gubitak površinske mase.
- Ispitati čvrstoću i prekidno istezanje uzoraka prije i nakon obrade te izračunati pad čvrstoće.
- Odabrane uzorke obraditi optičkim bjelilom pri temperaturi od 120°C u vremenu od 60 min kako bi se indirektno utvrdila adsorptivnost.
- Na odabranim uzorcima pomoću SEM mikroskopije pretražiti površinu vlakana u tkanini.
- Za potvrdu utjecaja koncentracije enzima i vremena na učinke obrade, odabrane uzorke obraditi i s koncentracijom od 0,5 g/l amanolipaza u vremenu od 30, 60, 90 i 120 min.
- Na osnovu rezultata istraživanja predložiti uvjete održivog procesa hidrolize PET tkanine amanolipazom.

3.2.MATERIJAL

Komercijalna poliesterska tkanina tvrtke Belira, Banja Luka, BiH. Tkanina je proizvedena od 100% poli(etilen-tereftalnog) vlakna (PET), površinske mase 60 g/m² stabilizirana vrućim zrakom. Izrađena je od multifilamentne pređe i u osnovi i u potki. Finoća pređe iznosi $T_t = 50$ dtex, a broj vlakana u pređi je 16f.

Enzimi:

- Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA), SIGMA-ALDRICH Co.
- Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK), SIGMA-ALDRICH Co.

3.3. POSTUPCI OBRADU

3.3.1. Enzimatska hidroliza PET-a

- PET tkanina, $m = 2,000$ g
- Koncentracija enzima: 0,1, 0,2 i 0,5 g/l
- 0,1 mol/L NaOH za postizanje lužnatog medija (pH 9)
- 0,1 mol/L KCl za postizanje kiselog medija (pH 3,5)
- Omjer kupelji, OK 1:50
- Temperatura, $T = 60$ i 100°C
- Vrijeme obrade, $t = 60$ i 120 min + 30 i 90 min za konc. 0,5 g/l pri 100°C
- ispiranje u vrućoj, mlakoj i hladnoj destiliranoj vodi
- Sušenje u sušioniku i eksikatoru do apsolutno suhog

Enzimatska hidroliza PET-a provedena je obradom u kupelji u aparatu za obradu Linitest (Original Hanau) (sl. 9). Linitest je univerzalan aparat za pranje, bojadisanje, valjkanje, piling, ispitivanje postojanosti na kemijsko čišćenje i dr. Unutar aparata je glikolna kupelj za zagrijavanje u kojoj se nalazi nosač za 8 kružno poredanih kiveta koje su hermetički zatvorene te izrađene od nehrđajućeg čelika. Nosač se pokreće elektromotorom s 40 o/min dok se temperatura podešava pomoću tri grijača snage 1, 2 i 3 kW.



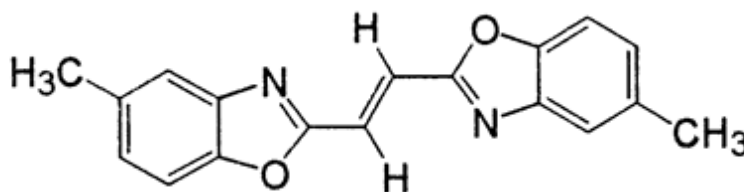
Slika 9. Linitest, Original Hanau

3.3.2. Optičko bijeljenje

Optičko bijeljenje je provedeno postupkom iscrpljenja Uvitex ERN-P (Ciba) (sl.10) u koncentraciji 1,2% na masu materijala u aparatu Linitest pri sljedećim uvjetima:

- Omjer kupelji, OK 1:50
- Temperatura, $T = 120^{\circ}\text{C}$
- Vrijeme obrade, $t = 60 \text{ min}$

Nakon obrade slijedi zračno sušenje uzoraka.



Slika 10. Strukturna formula Uvitex ERN-P (Ciba)

C.I.Fluorescent Brightener 135, C.I.45152, derivat benzoksazola [28]

3.4. MJERNE METODE

3.4.1. Određivanje gubitka površinske mase uzorka

Gubitak površinske mase (m) [g/m^2] uzorka određen je vaganjem na digitalnoj vagi KERN, model ALJ 220-5DNM s točnošću mjerenja 0,0001 g prema HRN ISO 3801:2003 *Tekstil - Tkanine - Određivanje mase po jedinici duljine i mase po jedinici površine* te je izračunat gubitak mase (Δm) prema formuli:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{prije}} - m_{\text{poslije}}}{m_{\text{prije}}} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

gdje je:

m_{prije} - površinska masa uzorka prije obrade [g],

m_{poslije} – površinska masa poslije obrade [g].

3.4.2. Određivanje mehaničkih karakteristika

Prekidna sila (F) i prekidno istezanje (ϵ) izmjereni su prema HRN EN ISO 13934-1:2008 *Tekstilije – Vlačna svojstva plošnih tekstilija - 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istezanja pri maksimalnoj sili metodom trake* na dinamometru Tensolab, MESDAN-LAB (sl. 11). Mjerenje je provedeno po osnovi, razmak među klemama 100 mm. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost dva mjerenja.

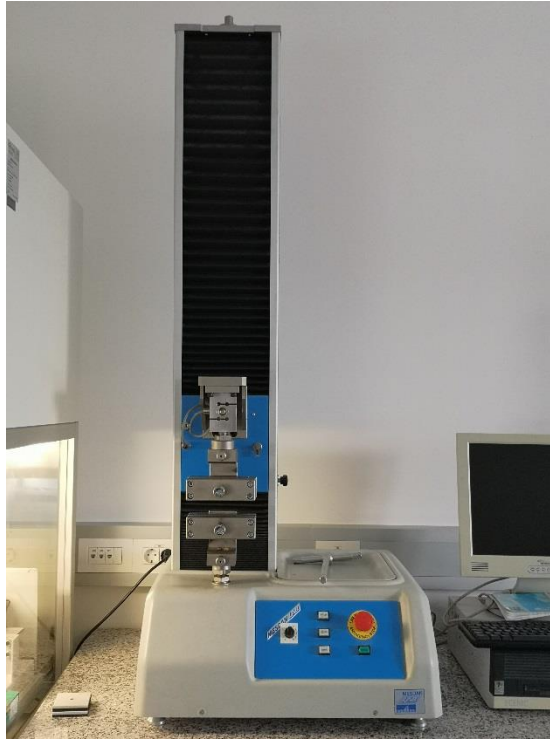
Iz vrijednosti prekidne sile izračunat je pad prekidne sile (ΔF) koji ukazuje na smanjenje čvrstoće prema formuli:

$$\Delta F = \frac{F_{\text{prije}} - F_{\text{poslije}}}{F_{\text{prije}}} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

gdje je:

F_{prije} – prekidna sila prije obrade [N],

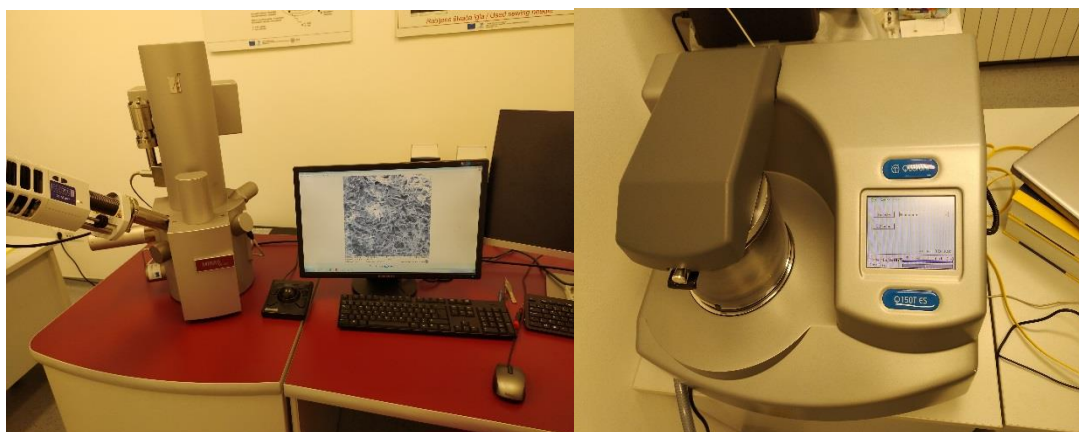
F_{poslije} – prekidna sila poslije obrade [N].



Slika 11. Dinamometar Tensolab, MESDAN-LAB

3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od pretraživanja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona koji pobuđuje elektrone u sastavu atoma uzorka i stvara sliku. Odabrani uzorci PET tkanina su naslojeni tankim slojem kroma u trajanju od 120 sekundi. Temeljna metoda rada SEM-a je emisijski način kojim se ispituje površinski izgled uzorka. Može se koristiti za ispitivanje dimenzionalnog oblika vlakana iz različitih kuteva, morfološke strukture vlakana, površinski detalji vlakana i tkanina, modifikacije oblika vlakana i površinskih detalja, oštećenja i dr. Povećanje može biti i do 1 000 000 puta što omogućuje istraživanje mikrostrukture nevidljivih ljudskom oku pomoću čega se omogućava morfološka karakteristika uzorka. Slike uzoraka u ovom istraživanju su snimljene pri povećanju od 1000x na elektronskom mikroskopu FE-SEM, Mira II, LMU, Tescan.



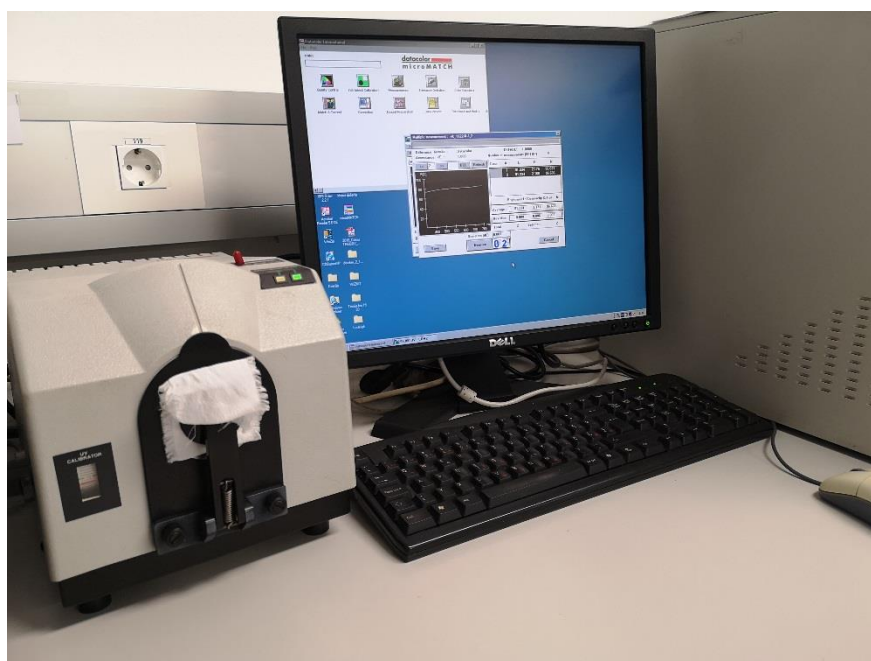
a)

b)

Slika 12. Elektronski mikroskop FE-SEM, Mira II, LMU, Tescan

3.4.4. Određivanje spektralne remisije i stupnja bjeline

Spektralna remisija poliesterske tkanine nakon obrada i optičkog bijeljenja izmjerena je na remisijskom spektrofotometru Spectraflash SF 300 tvrtke Datacolor (sl. 13).



Slika 13. Remisijski spektrofotometar Spectraflash SF 300 PLUS-CT

Stupanj bjeline, W (eng. Whiteness), je automatski izračunat prema formuli izračunavanja indeksa bjeline po CIE:

$$W = Y + 800 (x_n - x) - 1700 (y_n - y) \quad (3)$$

gdje x , y i Y predstavljaju koordinate boje za izvor svjetla D65 standardnog promatrača, a x_n i y_n predstavljaju koordinate kromatičnosti za izvor svjetla, u skladu s HRN EN ISO 105-J02:2003 *Tekstil – Ispitivanje postojanosti obojenja – Dio J02: Instrumentalno određivanje relativne bjeline*.

Odstupanje tona boje (TD), automatski je dobiven prilikom mjerenja, te su koloristička značenja svakog prikazana u tablici 2.

Tablica 2. Međuovisnost između broja odstupanja tona boje, odstupanje tona boje i kolorističkog značenja [29]

| Broj odstupanja tona boje FAZ | Odstupanje tona boje FA | Kolorističko značenje | |
|-------------------------------|-------------------------|---|---------------------|
| <-5,5 | RR | Obojeno u smjeru crveno-ljubičasto | |
| -5,5 do -4,51 | R5 | vrlo jako | |
| -4,5 do -3,51 | R4 | Jako | crveno-ljubičasti |
| -3,5 do -2,51 | R3 | Jasno | slojevi kao bijeli |
| -2,5 do -1,51 | R2 | Jako | Standard |
| -1,5 do -0,51 | R1 | Tragovima | |
| 0,5 do -0,49 | N | Nikakva znatna odstupanja tona boje od neutralno bijele bijelog standarda | |
| 0,5 do -1,49 | G1 | nešto u tragovima | |
| 1,5 do -2,49 | G2 | Tragovima | plavo-zeleno slojni |
| 2,5 do -3,49 | G3 | Jasno | Kao bijeli |
| 3,5 do -4,49 | G4 | Jako | Standard |
| 4,5 do -5,49 | G5 | vrlo jako | |
| >-5,5 | GG | obojeno u smjeru plavo-zelene | |

4. REZULTATI

U radu je provedena modifikacija površine PET tkanine enzimatskom hidrolizom, primjenom dviju amanolipaza: Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) i Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) te njihovom mješavinom. Prikazani su rezultati obrada amanolipazama u kiselom (pH 3,5) i lužnatom (pH 9) mediju primjenom 0,1 i 0,2 g/l enzima na 60 i 100°C u vremenu obrade od 60 i 120 min. Rezultati obrada mješavinom enzima prikazani su u kiselom (pH 3,5) mediju primjenom 0,1 i 0,2 g/l enzima na 60 i 100°C u vremenu od 60 i 120 min, dok su rezultati obrada u lužnatom mediju (pH 9) prikazani pri istim koncentracijama i vremenu te pri temperaturi od 100°C. PET tkanine su obrađene pri pH 9 s 0,5 g/l ALA u vremenu od 30, 60, 90 i 120 min te pri pH 3,5 s 0,5 g/l ALAK u vremenu od 30, 60, 90 i 120 min kako bi se dodatno istražio utjecaj koncentracije enzima na učinke obrade.

Rezultati gubitka mase izračunati su prema (1) i prikazani u tab. 3., 4. i 5. Rezultati prekidne sile, produljenje te pad prekidne sile prema (2) prikazani su u tab. 6., 7. i 8.

Kako bi se utvrdila promjena tona u enzimatskim obradama provedeno je mjerenje spektralne remisije i izračunat je stupanj bjeline prema CIE. Odabrani rezultati prikazani su stupnjem bjeline i odstupanjem od idealno bijelog tona u tab. 9. i 10.

Kako bi se utvrdilo je li došlo do povećanja adsorptivnosti provedeno je optičko bijeljenje s 1,2 % na m.m. optičkog bjelila C.I. Fluorescent Brightener 135 (Uvitex ERN-P). Adsorptivnost je razmatrana kroz promjene bjeline i pomake spektra remisije. Odabrani rezultati prikazani su krivuljama remisije na sl. 14-21, te stupnjem bjeline i odstupanjem od idealno bijelog tona u tab. 11. i 12.

Na odabranim uzorcima pomoću SEM mikroskopije pretražena je površina vlakana u PET tkanini (sl. 22. i 23.), te su rezultati uspoređeni s početnom neobrađenom tkaninom uz osvrt na alkalno hidroliziranu (sl.13).

Tablica 3. Mase prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA), te gubitak mase u odnosu na neobrađeni uzorak

| Oznaka obrade | m_{prije} [g] | $m_{poslije}$ [g] | Δm [%] |
|--------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 2,0594 | 2,0314 | 1,360 |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 2,0737 | 2,0480 | 1,239 |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 2,0617 | 2,0345 | 1,321 |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 2,0464 | 2,0156 | 1,505 |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-30 | 2,0323 | 2,008 | 1,196 |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 2,0301 | 2,0056 | 1,207 |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 2,0153 | 1,9893 | 1,290 |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-30 | 2,0321 | 2,0061 | 1,279 |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 2,0263 | 2,0016 | 1,219 |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 2,0387 | 2,0107 | 1,373 |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-60 | 2,0868 | 1,9914 | 4,572 |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-120 | 2,0708 | 2,0127 | 2,806 |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-60 | 2,0629 | 1,9967 | 3,209 |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-120 | 2,083 | 1,9987 | 4,047 |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-60 | 2,0684 | 1,9602 | 5,231 |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-120 | 2,0695 | 1,9553 | 5,518 |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-60 | 2,0554 | 1,9419 | 5,522 |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-120 | 2,0528 | 1,9365 | 5,665 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-30 | 1,9987 | 1,963 | 1,786 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-60 | 2,0121 | 1,9697 | 2,107 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-90 | 2,0189 | 1,9784 | 2,006 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-120 | 2,0648 | 2,0286 | 1,753 |

Tablica 4. Masa prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK), te gubitak mase u odnosu na neobrađeni uzorak

| Oznaka obrade | m_{prije} [g] | $m_{poslije}$ [g] | Δm [%] |
|---------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 2,0755 | 2,0435 | 1,543 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 2,0504 | 2,0173 | 1,614 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 2,0519 | 2,0251 | 1,310 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 2,0533 | 2,0125 | 1,987 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 2,0584 | 2,0204 | 1,846 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 2,0115 | 1,9791 | 1,609 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 2,0781 | 2,0109 | 3,234 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 2,0641 | 1,9940 | 3,399 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-30 | 2,0185 | 1,9718 | 2,314 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-60 | 2,0299 | 1,9951 | 1,714 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-90 | 2,0362 | 1,9992 | 1,817 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-120 | 2,1057 | 2,0157 | 4,274 |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-60 | 2,0796 | 1,9973 | 3,957 |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-120 | 2,0976 | 2,0003 | 4,639 |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-60 | 2,0885 | 1,9928 | 4,582 |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-120 | 2,1051 | 2,0037 | 4,817 |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 | 2,0520 | 1,9632 | 4,327 |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-120 | 2,0566 | 1,9572 | 4,833 |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-60 | 2,0451 | 1,9548 | 4,415 |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-120 | 2,0402 | 1,9424 | 4,794 |

Tablica 5. Masa prije i nakon obrade s mješavinom enzima Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) i Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK), te gubitak mase u odnosu na neobrađeni uzorak

| Oznaka obrade | m_{prije} [g] | $m_{poslije}$ [g] | Δm [%] |
|-------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 2,0374 | 2,0082 | 1,431 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 2,0514 | 2,0152 | 1,765 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 2,0503 | 2,0186 | 1,546 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 2,0701 | 2,0187 | 2,483 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 2,0447 | 2,0144 | 1,482 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 2,0637 | 2,0263 | 1,812 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 2,0341 | 2,0006 | 1,647 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 2,0395 | 2,0033 | 1,775 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 | 2,067 | 1,9507 | 5,627 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,1-100°C-120 | 2,043 | 1,9795 | 3,108 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,2-100°C-60 | 2,0613 | 1,9495 | 5,424 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,2-100°C-120 | 2,0318 | 1,9527 | 3,893 |

Tablica 6. Prekidna sila i produljenje prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA), te pad prekidne sile

| Oznaka obrade | F [N] | ΔF [%] | ϵ [%] |
|--------------------------|-------|----------------|----------------|
| N | 683,0 | - | 24,2 |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 652,5 | 4,466 | 30,0 |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 632,5 | 7,394 | 29,4 |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 635,5 | 6,955 | 30,9 |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 632,5 | 7,394 | 29,7 |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-30 | 672,0 | 1,610 | 42,4 |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 661,5 | 3,148 | 40,6 |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 666,0 | 2,489 | 43,2 |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-30 | 667,5 | 2,269 | 41,6 |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 664,0 | 2,782 | 42,4 |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 656,5 | 3,880 | 42,1 |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-60 | 649,0 | 4,978 | 47,2 |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-120 | 648,5 | 5,051 | 44,9 |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-60 | 641,5 | 6,076 | 45,1 |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-120 | 636,5 | 6,808 | 51,3 |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-60 | 657,0 | 3,807 | 47,2 |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-120 | 666,5 | 2,416 | 44,9 |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-60 | 664,0 | 2,782 | 45,1 |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-120 | 675,0 | 1,171 | 51,3 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-30 | 671,5 | 1,684 | 42,5 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-60 | 678,5 | 0,659 | 43,3 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-90 | 667,0 | 2,343 | 40,5 |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-120 | 675,0 | 1,171 | 42,0 |

Tablica 7. Prekidna sila i produljenje prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK), te pad prekidne sile

| Oznaka obrade | F [N] | ΔF [%] | ϵ [%] |
|---------------------------|-------|----------------|----------------|
| N | 683,0 | - | 24,2 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 623,0 | 8,785 | 30,1 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 649,0 | 4,978 | 31,9 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 643,5 | 5,783 | 31,9 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 646,0 | 5,417 | 31,2 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 652,5 | 4,466 | 41,4 |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 679,0 | 0,586 | 45,4 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 643,0 | 5,857 | 39,3 |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 691,5 | -1,245 | 41,7 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-30 | 668,0 | 2,196 | 40,4 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-60 | 675,0 | 1,171 | 44,6 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-90 | 686,5 | -0,512 | 43,3 |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-120 | 661,5 | 3,148 | 44,7 |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-60 | 664,5 | 2,709 | 45,4 |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-120 | 653,0 | 4,392 | 45,2 |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-60 | 652,5 | 4,466 | 45,8 |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-120 | 645,0 | 5,564 | 46,8 |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 | 665,0 | 2,635 | 45,4 |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-120 | 660,5 | 3,294 | 45,1 |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-60 | 666,5 | 2,416 | 45,8 |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-120 | 672,0 | 1,611 | 46,8 |

Tablica 8. Prekidna sila i produljenje prije i nakon obrade s mješavinom enzima Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) i Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK), te pad prekidne sile

| Oznaka obrade | F [N] | ΔF [%] | ϵ [%] |
|-------------------------------|-------|----------------|----------------|
| N | 683,0 | - | 24,2 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 648,0 | 5,124 | 31,1 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 628,5 | 7,980 | 29,1 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 634,5 | 7,101 | 30,3 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 643,5 | 5,783 | 30,3 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 648,0 | 5,124 | 39,0 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 639,5 | 6,369 | 38,4 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 653,5 | 4,319 | 41,9 |
| ALA-ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 640,5 | 6,223 | 40,1 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 | 651,0 | 4,685 | 43,1 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,1-100°C-120 | 651,0 | 4,685 | 46,5 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,2-100°C-60 | 653,5 | 4,319 | 45,0 |
| ALA-ALAK-pH 9-0,2-100°C-120 | 665,0 | 2,635 | 45,3 |

Tablica 9. Stupanj bjeline prema CIE te odstupanje tona od idealno bijele prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA)

| Oznaka obrade | W _{CIE} | TD | Odstupanje tona – opis |
|--------------------------|------------------|----|--|
| N | 70,4 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 71,4 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 71,7 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 72,6 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 71,3 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 71,4 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 72,8 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 71,3 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 71,6 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-60 | 70,8 | / | / |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-120 | 70,2 | / | / |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-60 | 71,7 | / | / |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-120 | 68,5 | / | / |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-60 | 72,0 | / | / |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-120 | 70,2 | / | / |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-60 | 71,2 | / | / |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-120 | 71,5 | / | / |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-60 | 71,7 | / | / |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-120 | 72,6 | / | / |

Tablica 10. Stupanj bjeline prema CIE te odstupanje tona od idealno bijele prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK)

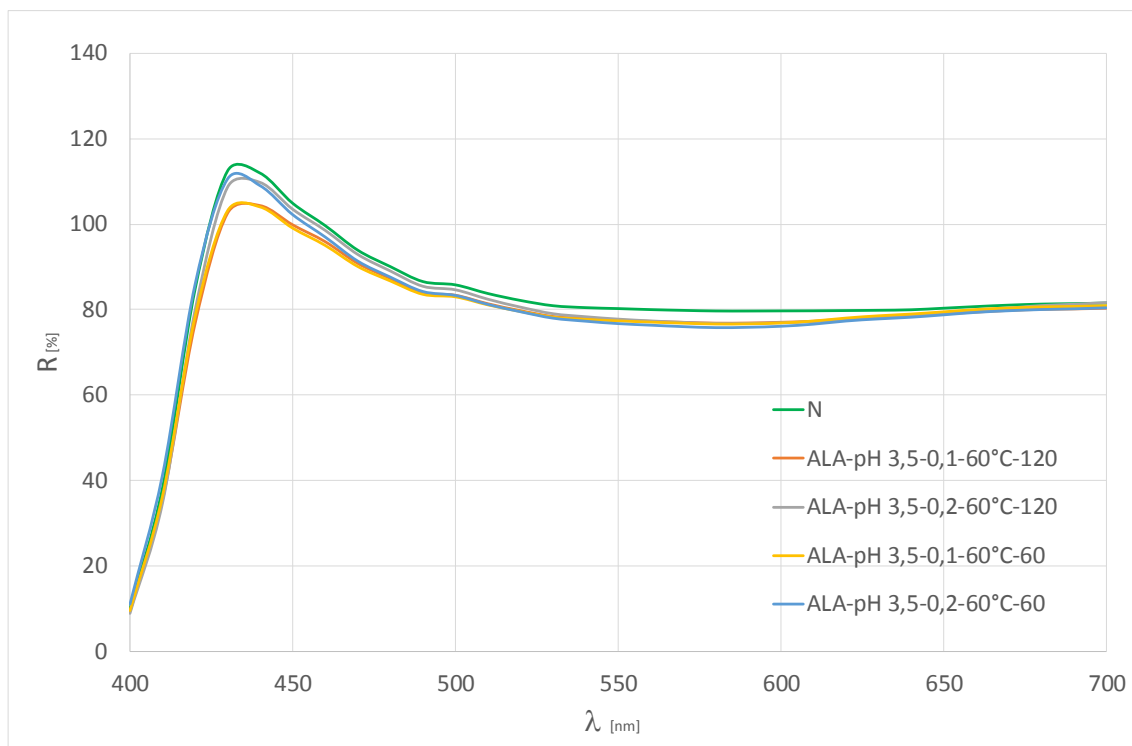
| Oznaka obrade | W _{CIE} | TD | Odstupanje tona – opis |
|---------------------------|------------------|----|--|
| N | 70,4 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 64,8 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 68,9 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 63,8 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 63,7 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 68,9 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 74,4 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 70,2 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 72,0 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-60 | 65,4 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-120 | 64,6 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-60 | 70,0 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-120 | 67,8 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-60 | 67,7 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-120 | 67,3 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 | 69,4 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-120 | 72,7 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-60 | 69,1 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-120 | 68,3 | / | / |

Tablica 11. Stupanj bjeline prema CIE te odstupanje tona od idealno bijele prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P

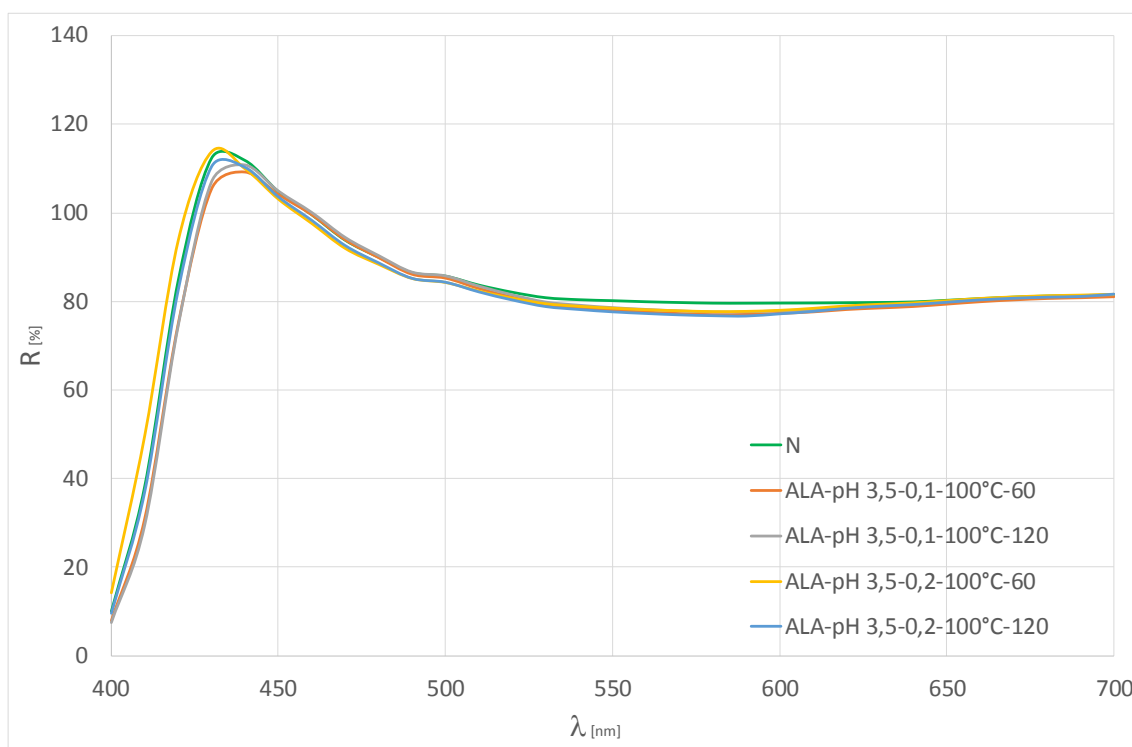
| Oznaka obrade | W _{CIE} | TD | Odstupanje tona - opis |
|--------------------------|------------------|----|---|
| N-OB | 135,0 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 125,1 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 125,5 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 136,9 | / | / |
| ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 134,8 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 132,6 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 133,2 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 138,1 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 136,0 | / | / |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-60 | 136,5 | / | / |
| ALA-pH 9-0,1-60°C-120 | 135,7 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-60 | 133,1 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALA-pH 9-0,2-60°C-120 | 133,6 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-60 | 136,3 | / | / |
| ALA-pH 9-0,1-100°C-120 | 137,8 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-60 | 138,3 | / | / |
| ALA-pH 9-0,2-100°C-120 | 136,1 | / | / |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-60 | 136,7 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALA-pH 9-0,5-100°C-120 | 126,0 | / | / |

Tablica 12. Stupanj bjeline prema CIE te odstupanje tona od idealno bijele prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P

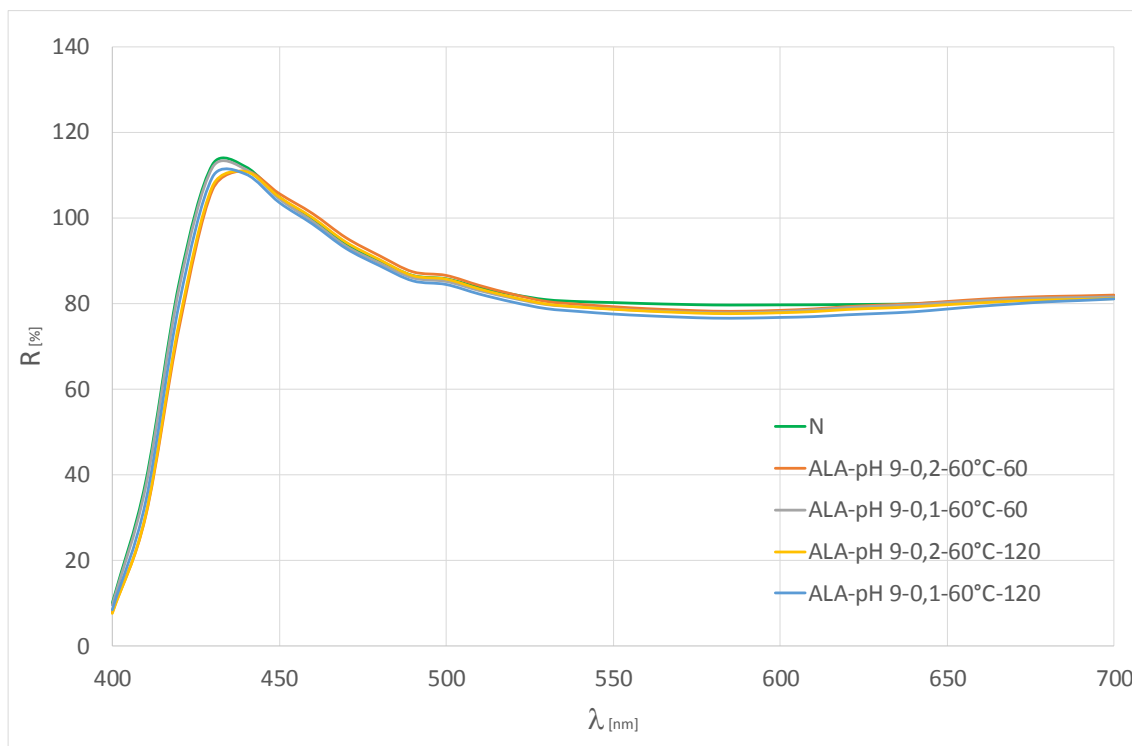
| Oznaka obrade | W _{CIE} | TD | Odstupanje tona - opis |
|---------------------------|------------------|----|---|
| N-OB | 135,0 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 | 130,4 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-120 | 130,1 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-60 | 134,3 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,2-60°C-120 | 131,2 | R1 | obojeno u smjeru crveno-ljubičasto - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-60 | 135,9 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,1-100°C-120 | 135,3 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 | 125,8 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - u tragovima |
| ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 | 120,9 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-60 | 126,2 | / | / |
| ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-120 | 129,5 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-60 | 135,7 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALAK-pH 9-0,1-60°C-120 | 135,6 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-60 | 133,5 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALAK-pH 9-0,2-60°C-120 | 134,5 | G1 | obojeno u smjeru plavo-zelene - nešto u tragovima |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 | 135,0 | / | / |
| ALAK-pH 9-0,1-100°C-120 | 127,5 | G2 | obojeno u smjeru plavo-zelene - u tragovima |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-60 | 120,6 | G2 | obojeno u smjeru plavo-zelene - u tragovima |
| ALAK-pH 9-0,2-100°C-120 | 138,6 | / | / |



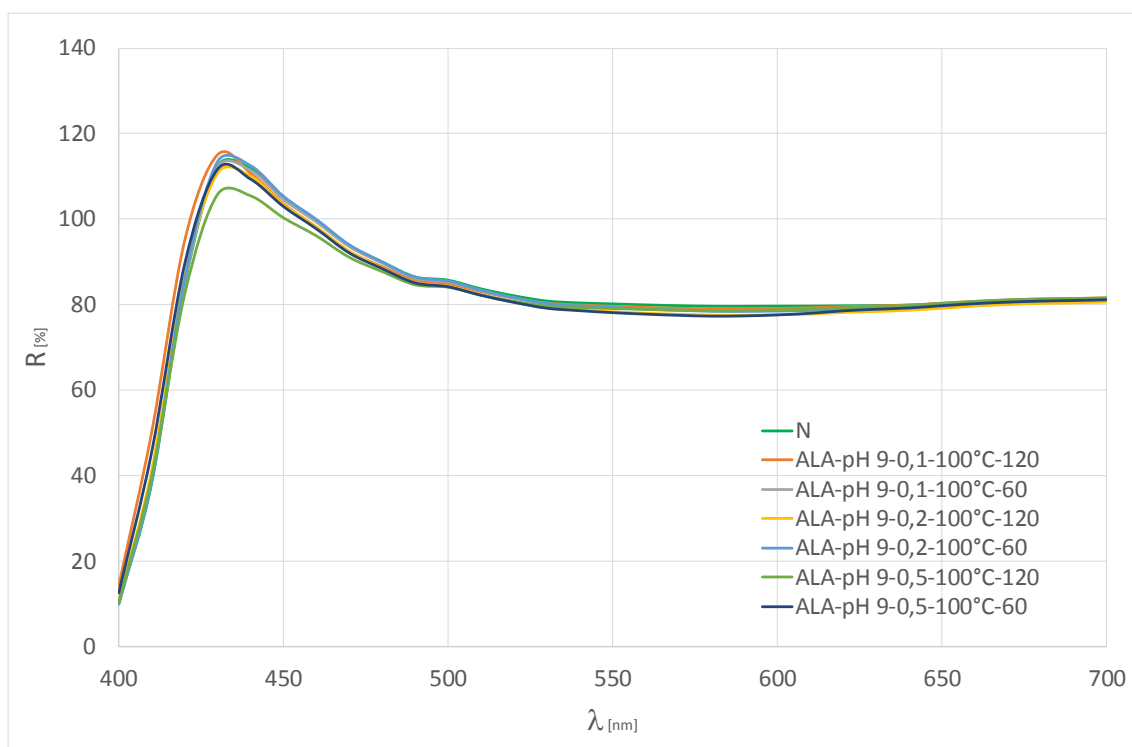
Slika 14. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) pri pH 3,5 na 60 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



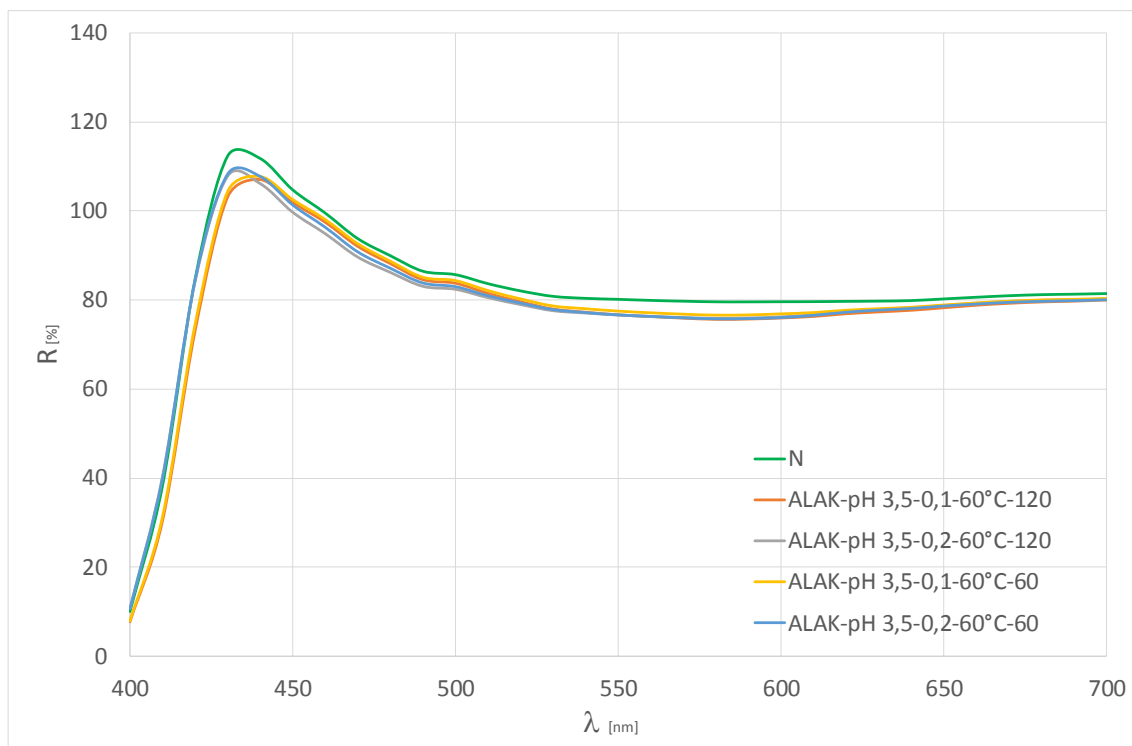
Slika 15. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) pri pH 3,5 na 100 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



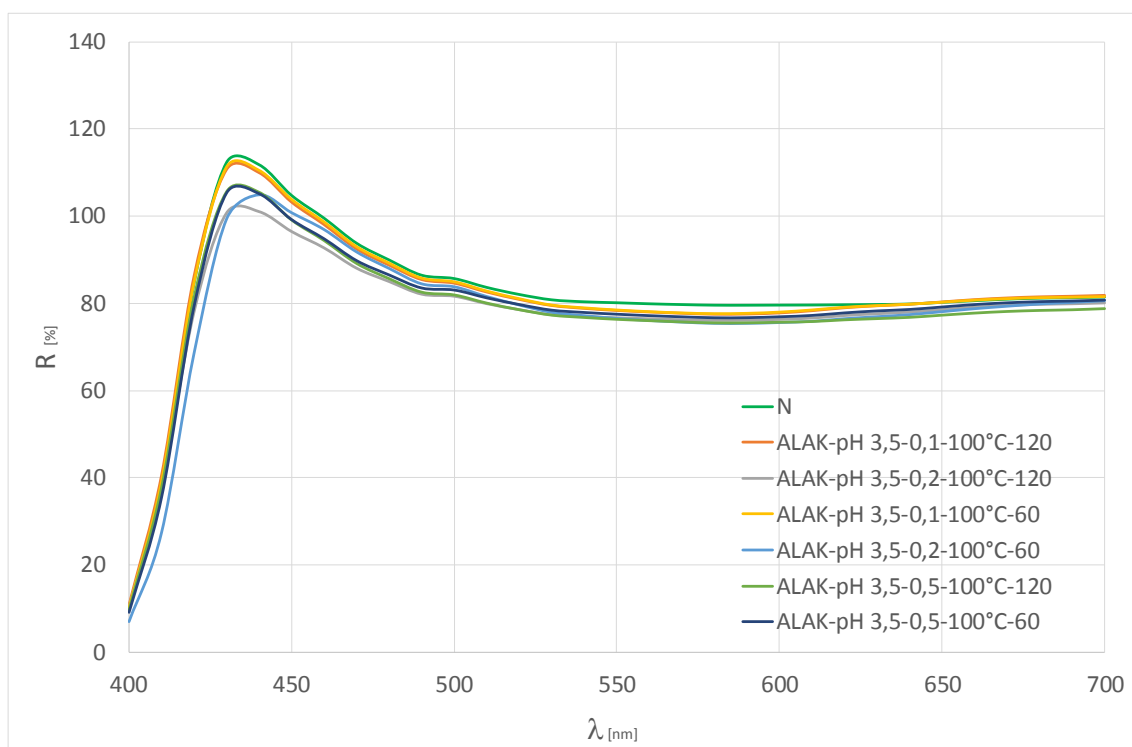
Slika 16. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) pri pH 9 na 60 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



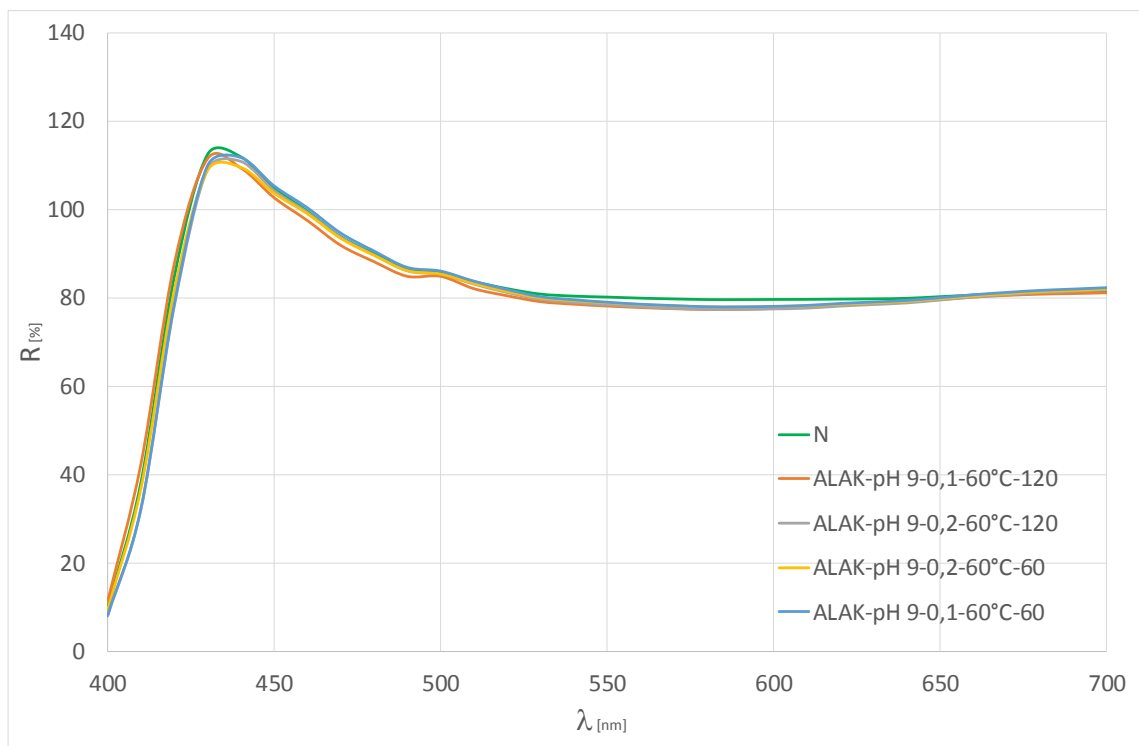
Slika 17. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) pri pH 9 na 100 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



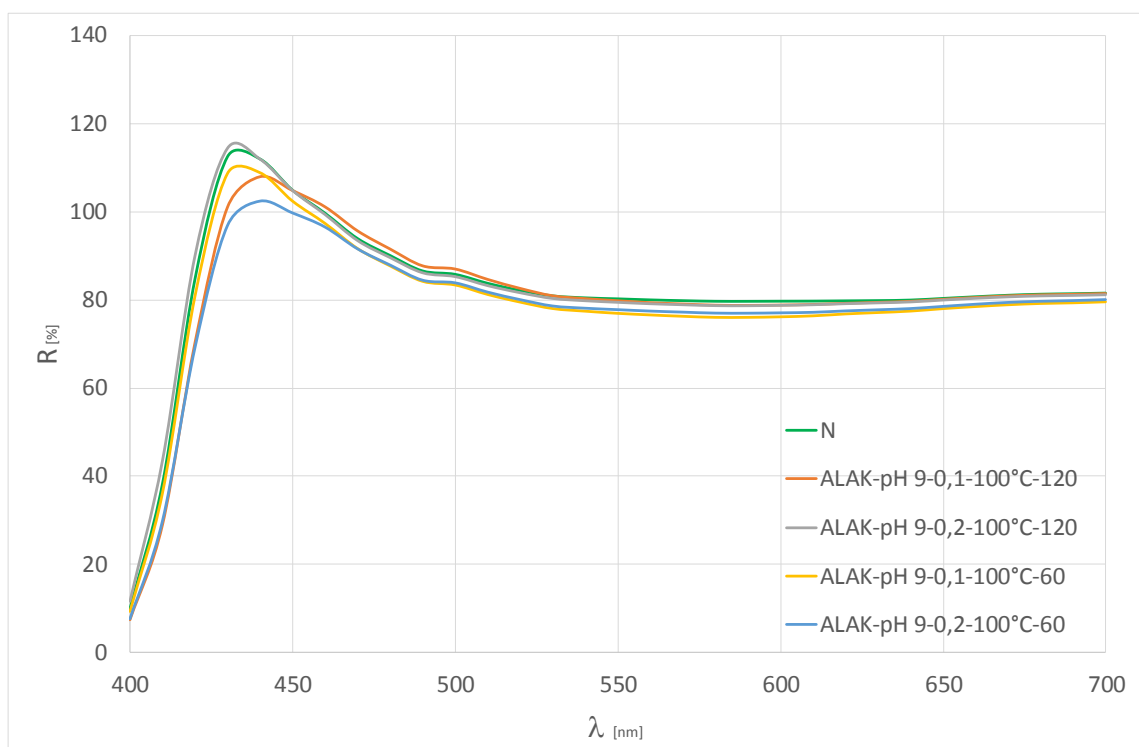
Slika 18. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) pri pH 3,5 na 60 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



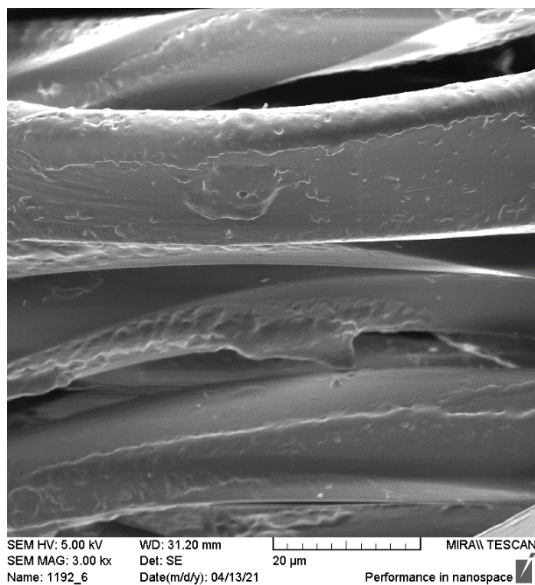
Slika 19. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) pri pH 3,5 na 100 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



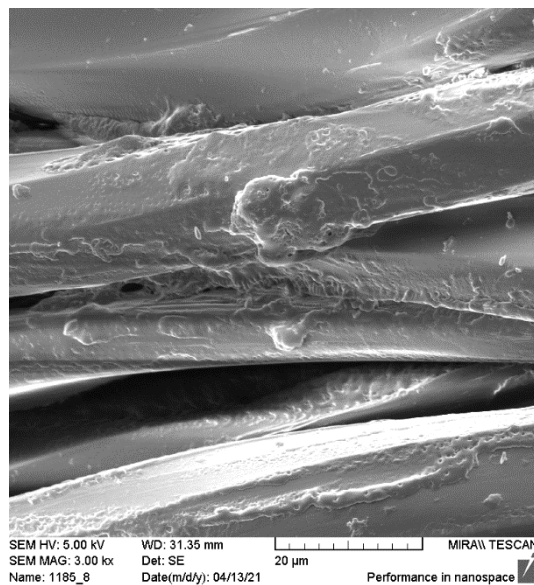
Slika 20. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) pri pH 9 na 60 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



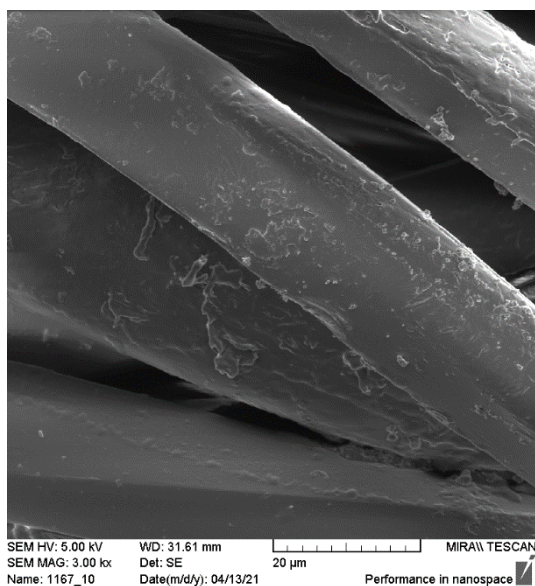
Slika 21. Remisijske krivulje PET tkanina prije i nakon obrade s Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) pri pH 9 na 100 °C te optičkog bijeljenja s Uvitex ERN-P



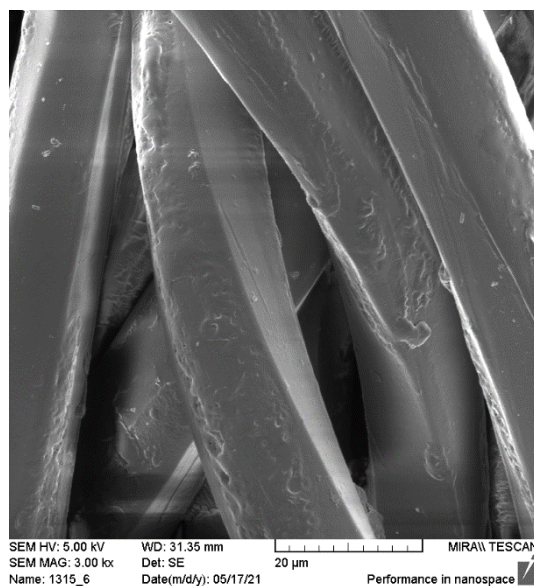
a.



b.

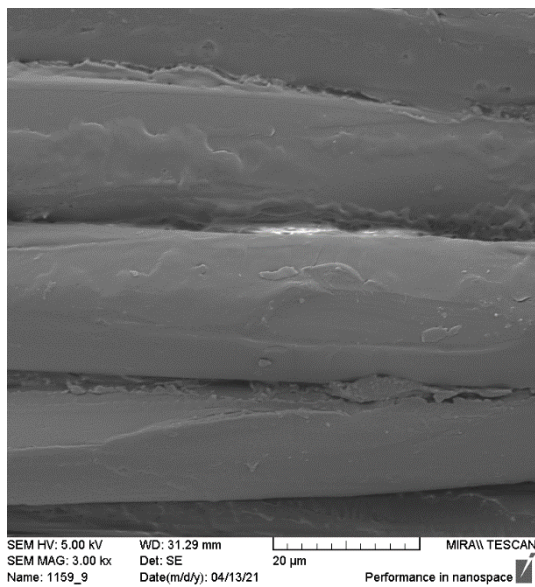


c.

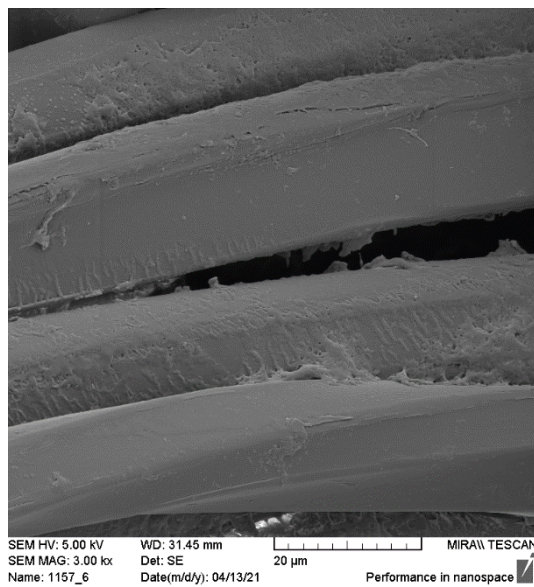


d.

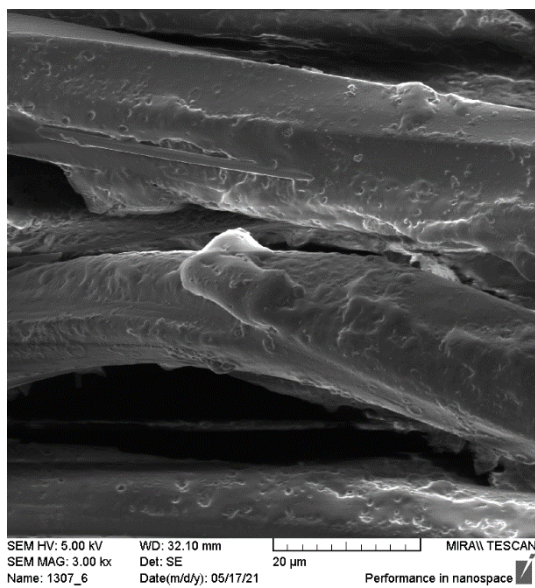
Slika 22. SEM slike PET tkanina obrađenih amanolipazama pri povećanju od 3000x: a. ALA-pH 9-0,1-100°C-60, b. ALA-pH 9-0,2-100°C-60, c. ALAK-pH 9-0,1-100°C-60, d. ALA-pH 9-0,5-100°C-60



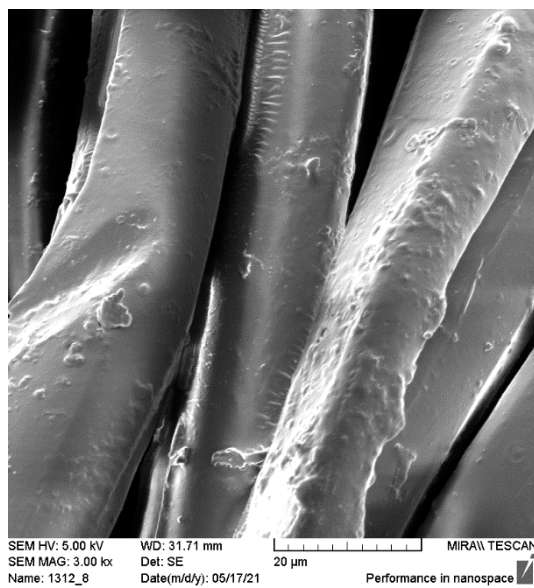
a.



b.



c.



d.

Slika 23. SEM slike PET tkanina obrađenih amanlipazama pri povećanju od 3000x: a. ALAK-pH 9-0,1-60°C-60, b. ALAK-pH 9-0,2-60°C-60, c. ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60, d. ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-60

5. RASPRAVA

Uzorci obrađeni enzimom *Amano Lipase A from Aspergillus Niger (ALA)*, SIGMA-ALDRICH Co. u kiselom mediju (pH 3,5) pri temperaturama 60 i 100°C te koncentracijama 0,1 i 0,2 g/L pokazuju gubitak mase nakon obrade u području 1,207 i 1,505% (tab. 3.). Obzirom da je postotak gubitka mase nizak za pretpostaviti je kako ovi uvjeti nisu podesni za hidrolizu. Iako se radi o malim i vrlo sličnim rezultatima gubitka mase, pad prekidne sile obrađenih uzoraka enzimom ALA (u pH 3,5 mediju) variraju od 2,489 do 7,394% (tab. 6.). Zanimljivo je da je najveći pad čvrstoće (7,349%) zabilježen kod dvaju uzoraka koji su obrađeni pri istoj temperaturi i vremenu obrade, ali pri različitim koncentracijama (ALA-pH 3,5-0,1-60°C-120 i ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120) te njihova prekidna istezanja iznose 29,4 i 29,7 %. Temeljna bjelina nakon obrade nije se značajno promijenila, primjerice sa 70,4 N na 71,3 ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120 (tab. 9). Iako imaju jednaki pad prekidne sile, te sličnu temeljnu bjelinu, vrijednosti stupnja bjeline nakon obrade optičkim bjelilom se razlikuju (tab. 11, sl. 14). Tako uzorak obrađen manjom koncentracijom enzima postiže manju vrijednost bjeline – 125,5 (nižu i od nemodificiranog uzorka obrađenog optičkim bjelilom), što ukazuje da nije došlo do povećanja adsorptivnosti na 60°C. Nasuprot tome, uzorak obrađen većom koncentracijom enzima ima vrijednost bjeline 134,8 i pokazuje odstupanje u tonu boje u smjeru plavo-zelene, a iz krivulja remisije prikazanih na sl. 14 vidi se batokromni pomak prema višim valnim duljinama. Može se pretpostaviti da je došlo do pojave koncentracijskog gašenja fluorescencije [30, 31] što znači da uzorak ALA-pH 3,5-0,2-60°C-120 ima bolju adsorptivnost a za postizanje izvrsnog stupnja bjeline bila bi dovoljna i niža koncentracija optičkog bjelila od primijenjene.

Uzorci obrađeni enzimom *Amano Lipase A from Aspergillus Niger (ALA)* u lužnatom mediju (pH 9) pri temperaturama 60 i 100°C te koncentracijama 0,1 i 0,2 g/l daju bolje rezultate. Gubitak mase nakon obrade u lužnatom mediju iznosi više od 5% (tab.3). Uzorci obrađeni ovim uvjetima obrade pokazuju povećanje temeljne bjeline u odnosu na nemodificirani uzorak (tab. 9). Posebno se ističu rezultati gubitka mase nakon obrade pri temperaturi od 100°C pri koncentracijama 0,1 i 0,2 g/l u vremenskom razdoblju od 60 i 120 min čije su vrijednosti od 5,213 do 5,665%. Valja istaknuti kako je gubitak mase pri 100°C u vremenu 60 min za obje koncentracije gotovo isti kao i pri obradi od 120 min. To ukazuje kako je enzim dovoljno učinkovit i u kraćem vremenu, što doprinosi energetskej učinkovitosti procesa. Usporedivši

rezultate gubitka mase obzirom na koncentraciju enzima od 0,1 i 0,2 g/l (pri 100°C i 60 min) vidljiva je vrlo mala razlika, što ukazuje na ekonomičnost ovog procesa. Može se pretpostaviti kako je obrada enzimom ALA u lužnatom mediju pri temperaturi od 100°C, koncentraciji 0,1 g/l i vremenu od 60 min optimalna. To dokazuje i porast bjeline nakon obrade na 136,3 (tab.11). Međutim, usporedbom pada prekidne sile tih dvaju obrađenih uzoraka primjećujemo da uzorak obrađen manjom koncentracijom ima veći pad prekidne sile (3,807%) od uzorka obrađenog većom koncentracijom (2,782%). Prekidno istezanje uzorka obrađenog ALA-pH 9-0,1-100°C-60 iznosi 47,25%, a uzorka obrađenog ALA-pH 9-0,2-100°C-60 45,15% (tab.6). Za usporedbu s alkalnom hidrolizom pri kojoj je pad prekidne sile 20-40%, obje obrade daju i više nego zadovoljavajuće rezultate. Za istaknuti su dobri učinci procesa pri sniženoj temperaturi. PET tkanina obrađena na 60°C (ALA-pH 9-0,1-60°C-60) ima gubitak mase od 4,572%, i pad prekidne sile od 4,978% što je najmanji pad prekidne sile u skupini uzoraka obrađenih enzimom ALA u lužnatom mediju pri temperaturi od 60°C (tab. 3 i 6). Vrijednost prekidnog istezanja ovog uzorka iznosi 47,25%, a bjelina nakon obrade optičkim bjelilom 136,5 (tab.11.).

Provedena je i obrada uzoraka enzimom ALA koncentracije 0,5 g/l u lužnatom mediju pri temperaturi od 100°C u vremenu od 30, 60, 90 i 120 min. Najbolji postignuti rezultat gubitka mase je nakon obrade od 60 min te iznosi 2,107%, dok je pri dvostruko kraćoj obradi od 30 min postignut rezultat od 1,786%. Pri obradi od 120 min gubitak mase iznosio je 1,753% (tab.3), a optičkim bijeljenjem se ne postiže veći stupanj bjeline. Može se zaključiti kako povećanje koncentracije enzima ne doprinosi poboljšanju procesa, a nije ni ekonomično. Rezultati pretraživanja površine to potvrđuju. Sa SEM slika prikazanih na sl.22 vidljivo je ljuštenje površine uz nastanak brazdi kod uzoraka obrađenih na 100°C u vremenu 60 min koncentracijom enzima ALA od 0,1 g/l (sl.22a) i 0,2 g/l (sl.22b) dok je slabiji učinak jasno vidljiv na sl.22d za konc. 0,5 g/l.

Gubitci mase nakon obrade enzimom Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) u kiselom mediju (pH 3,5) pri 60°C vrlo su niski (između 1,310 i 1,987%). Uzorak obrađen obradom ALAK-pH 3,5-0,1-60°C-60 ima gubitak mase nakon obrade samo 1,846% (tab. 4), ali i pad prekidne sile od 8,785% (tab.7) što je najveći pad između uzoraka obrađenih enzimom ALAK u kiselom mediju. Uzorci obrađeni pri temperaturi od 100°C pokazuju zadovoljavajuće rezultate gubitka mase pri obradama konc. 0,2 i 0,5 g/l. Uzorak obrađen obradom ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 ima gubitak mase 3,234% dok uzorak obrađen obradom ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-120 ima gubitak mase 3,399% (tab. 4).

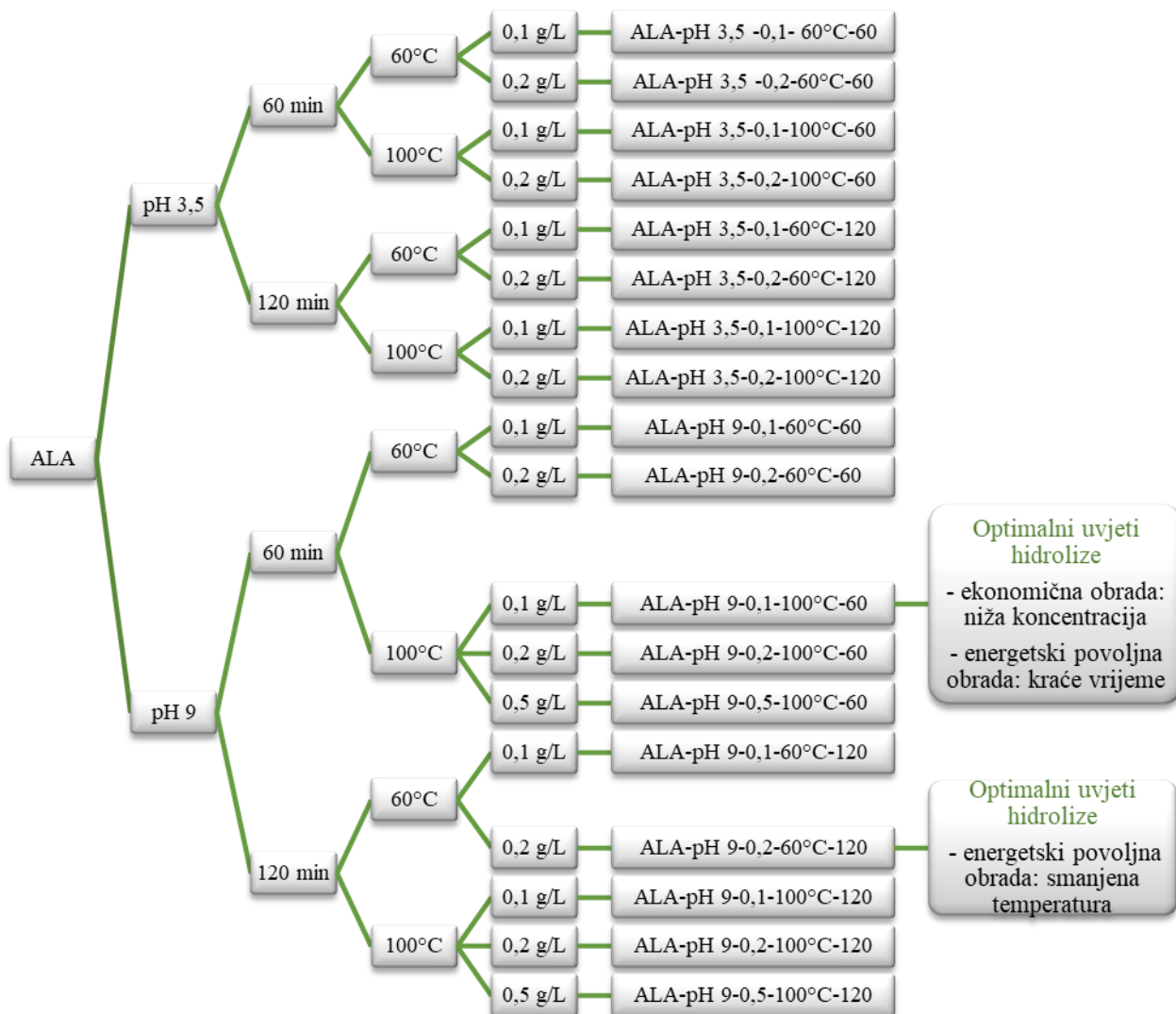
Iz rezultata je vidljivo da su razlike gubitaka mase ovih dviju obrada vrlo male iz čega se može zaključiti da je obrada koncentracijom 0,2 g/L pri 100°C u vremenu od 60 min energetski povoljnija. Također, ta obrada ima zadovoljavajući pad prekidne sile od 5,857% (tab. 7) što ju čini optimalnom obradom za PET tkaninu ovim enzimom u navedenom pH području. Rezultati temeljne bjeline (tab. 10) pokazuju smanjenje stupnja bjeline nakon obrada. Međutim, nakon obrade optičkim bjelilom niske vrijednosti bjeline nisu rezultat male adsorpcije, već suprotno, povećane koja dovodi do gašenja fluorescencije. Rezultati prikazani na sl. 19 za uzorak ALAK-pH 3,5-0,2-100°C-60 i odstupanje u tonu boje prema plavo-zelenom obojenju (tab.10) to potvrđuju iz čega se može zaključiti da se maksimalno iscrpljenje moglo postići i pri nižoj koncentraciji. SEM slike prikazane na sl. 23c i 23d ukazuju na najveće ljuštenje površine koja je razlogom povećanja adsorptivnosti. Uzorak obrađen obradom ALAK-pH 3,5-0,5-100°C-120 pokazuje najbolji rezultat gubitka mase od 4,274%. Međutim, ova obrada je energetski i ekonomski nepovoljna zbog visoke temperature, dugog vremena obrade i velike koncentracije koji su bili potrebni za postizanje rezultata.

Uzorci obrađeni Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) u lužnatom (pH 9) mediju pokazuju bolje rezultate nego što je to slučaj kod uzoraka obrađenih istim enzimom u kiselom (pH 3,5) mediju. Gotovo svi rezultati gubitka mase (tab. 4) nakon obrade postižu vrijednosti veće od 4%, uključujući i obrade provedene pri temperaturi od 60°C. Uspoređujući uzorke na 60°C pri manjoj koncentraciji valja istaknuti uzorak ALAK-pH 9-0,1-60°C-120 s gubitkom mase nakon obrade od 4,639%, ali takav rezultat zahtjeva dužu vremensku obradu. Uzevši u obzir kraće vrijeme obrade, ali s višom koncentracijom istaknula bi se obrada ALAK-pH 9-0,2-60°C-60 s gubitkom mase nakon obrade od 4,582%. Pad prekidne sile nakon ovih obrada vrlo je sličan te iznosi 4,392% i 4,466% (tab. 7). Prekidno istežanje prati sličnost rezultata pada čvrstoće te iznosi 45,179% za uzorak obrađen obradom ALAK-pH 9-0,1-60°C-120 i 45,861% za uzorak obrađen obradom ALAK-pH 9-0,2-60°C-60. Sa SEM slika prikazanih na sl.23a i 23b vidljivo je zadovoljavajuće ljuštenje površine. Ipak najbolje rezultate pada prekidne sile (5,564%) pokazao je uzorak obrađen ALAK-pH 9-0,2-60°C-120 s vrijednošću prekidnog istežanja od 46,8% i gubitkom mase od 4,817%. Iako su postignuti dobri rezultati pri obradama enzimom ALAK u lužnatom mediju i temperaturi od 100°C zaključujemo da su rezultati dobiveni pri temperaturi od 60°C energetski povoljniji pri čemu bi izdvojili uzorak obrađen koncentracijom enzima 0,1 g/l u trajanju od 120 min čiji je stupanj bjeline veći od nemodificiranog uzorka.

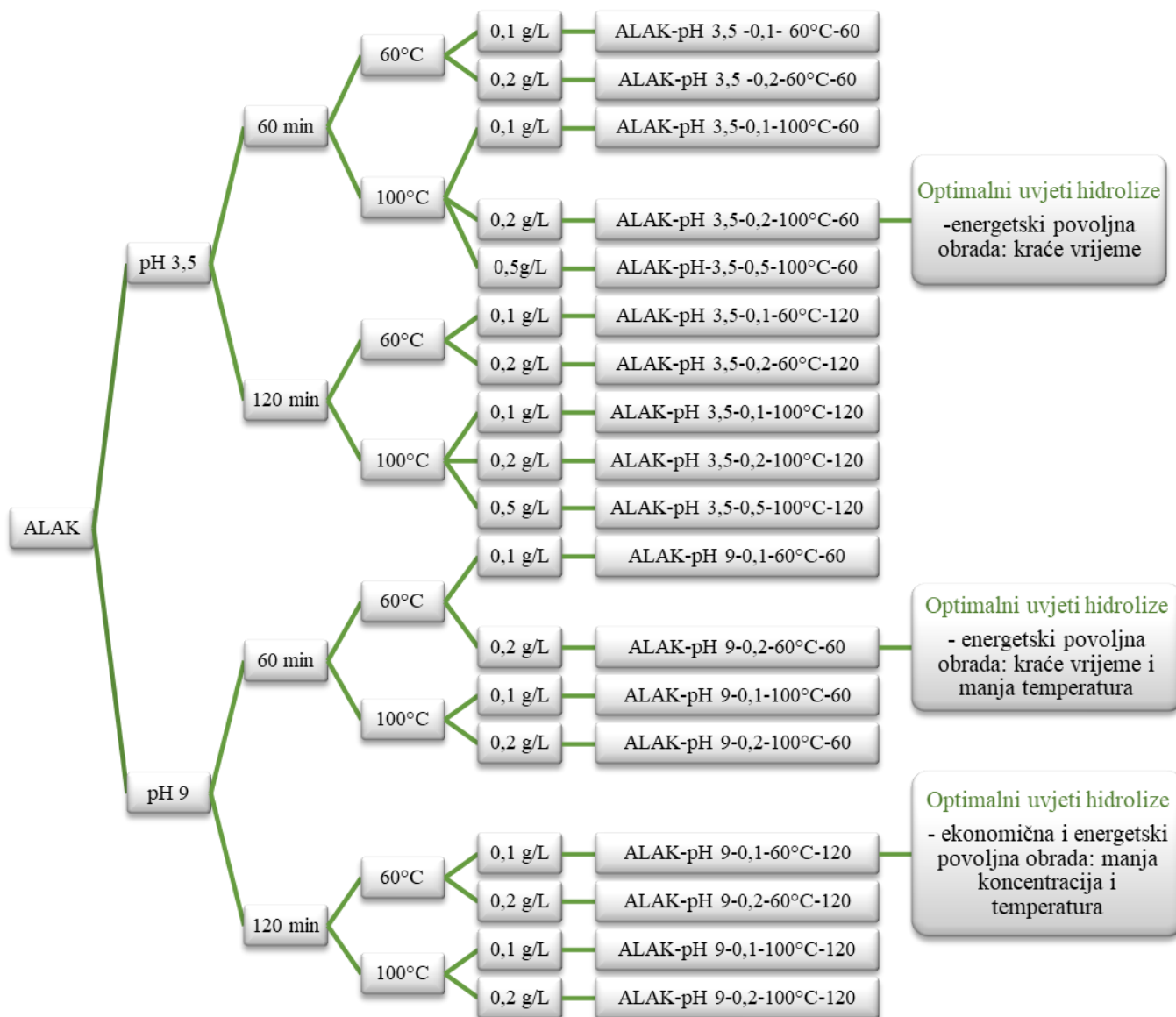
Uzorci obrađeni mješavinom enzima Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) i Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) u omjeru 1:1 bolje rezultate pokazuju u lužnatom (pH 9) mediju. Najbolji rezultat pokazala je obrada koncentracijom enzima 0,1 g/l pri temperaturi 100°C i vremenu obrade 60 min. Gubitak mase obrađenog uzorka ALA-ALAK-pH 9-0,1-100°C-60 iznosi 5,627%, pad prekidne sile 4,685% i pad prekidnog istežanja 46,5% (tab. 5. i 8.). Iako su postignuti rezultati dobri, uspoređujući ih sa rezultatima obrade enzimom ALA (pri istim uvjetima obrade) čiji gubitak mase iznosi 5,231% (tab.3.) i rezultatima obrade enzimom ALAK čiji gubitak mase iznosi 4,327% (tab.4.) zaključujemo da nema potrebe za miješanjem enzima jer međusobno značajno ne pojačavaju učinak obrade.

Enzim ALA pokazao je najbolje rezultate obrada i to u lužnatom mediju pri temperaturi od 100°C i koncentracijama 0,1 i 0,2 g/l, dok pri pH 3,5 ovaj enzim nije dovoljno učinkovit. Enzim ALAK pokazao se učinkovit i u kiselom i u lužnatom mediju. Prednost treba dati lužnatom mediju jer se postižu učinkovite obrade i pri nižim temperaturama (60°C). Općenito su postignuti nešto bolji rezultati postignuti pri višim temperaturama (100°C), no energetski je prihvatljivija niža temperatura pri vremenu obrade od 60 min.

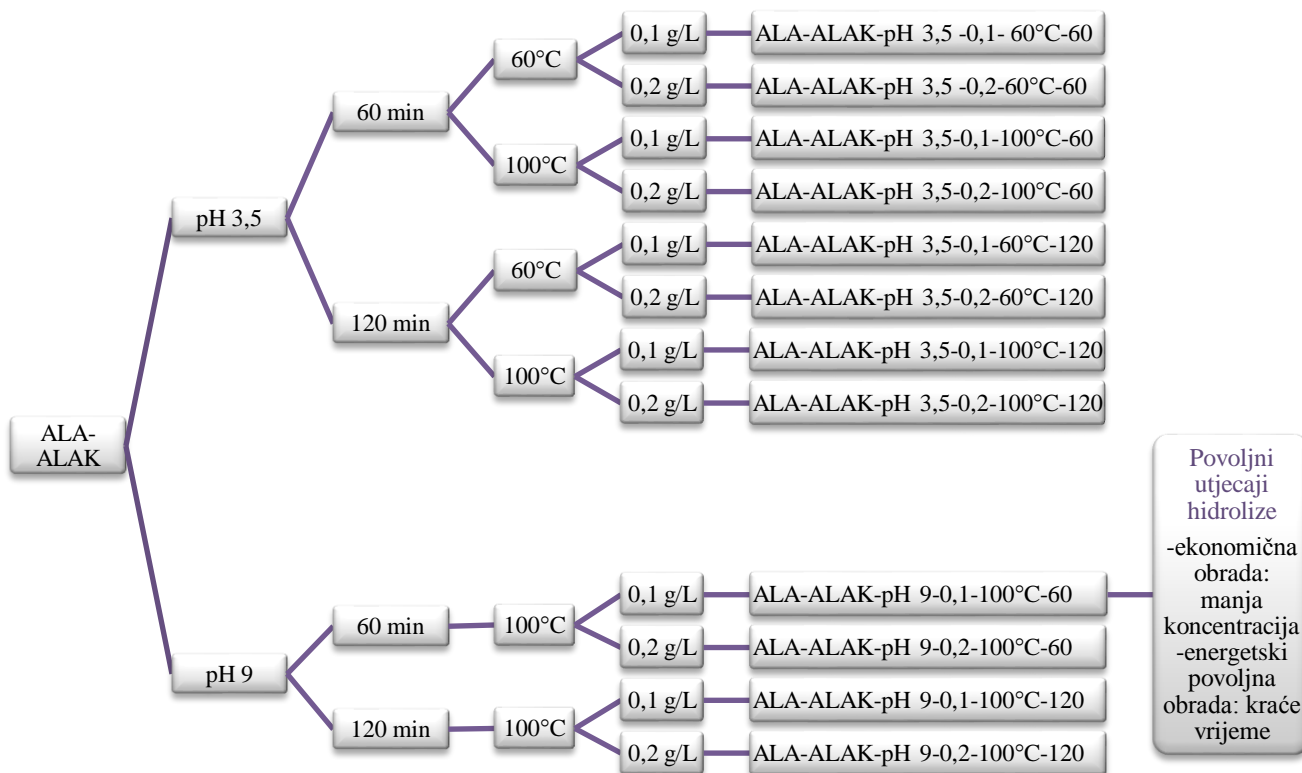
Analiza održivosti procesa hidrolize, odnosno odabir povoljnih uvjeta obrade na osnovu rezultata i gornje rasprave shematski je prikazana na sl. 24 -26.



Slika 24. Analiza održivosti procesa hidrolize za obradu enzimom Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA)



Slika 25. Analiza održivosti procesa hidrolize za obradu enzimom Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK)



Slika 26: Analiza održivosti procesa hidrolize za obradu mješavinom enzima Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) i Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK)

6. ZAKLJUČAK

U radu je provedena modifikacija površine PET tkanine enzimatskom hidrolizom, primjenom dviju amanolipaza: Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) i Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK). Obrade amanolipazama su provedene u kiselom (pH 3,5) i lužnatom (pH 9) mediju primjenom 0,1 i 0,2 g/l enzima na 60 i 100°C u vremenu obrade od 60 i 120 min. PET tkanine su obrađene pri pH 9 s 0,5 g/l ALA te pri pH 3,5 s 0,5 g/l ALAK u vremenu od 30, 60, 90 i 120 min kako bi se dodatno istražio utjecaj koncentracije enzima i vremena na učinke obrade. Pokazalo se da je moguće provesti hidrolizu amanolipazama, pri čemu je moguće postići i energetske i ekonomske uštede.

Za enzim Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) potvrđeno je da je učinkovit u lužnatom mediju. Pokazalo se da je najniža koncentracija enzima od 0,1 g/l dovoljna, a obradu je moguće provesti i pri sniženoj temperaturi od 60 °C iako je obrada na 100 °C učinkovitija.

Enzim Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK) je učinkovit i u kiselom i u lužnatom mediju. U kiselom mediju najbolje rezultate daje pri srednjoj koncentraciji od 0,2 g/l na temperaturi od 100 °C. U lužnatom je moguće postići zadovoljavajuće rezultate pri najnižoj koncentraciji od 0,1 g/l pri sniženoj temperaturi i u kraćem vremenu obrade. Može se zaključiti kako se pravilnim odabirom parametara procesa može na ekološki, energetski i ekonomski prihvatljiv način provesti hidroliza površine PET tkanine.

Također su provedene obrade mješavinom enzima ALA i ALAK kako bi se istražilo međudjelovanje enzima na učinak obrade. Međutim, rezultati postignuti mješavinom enzima su manje učinkoviti od pojedinačnih djelovanja.

Analizom rezultata obzirom na održivost procesa hidrolize utvrđeno je da su za obradu enzimom Amano Lipase A from *Aspergillus Niger* (ALA) optimalni procesni parametri: pH 9, koncentracija enzima 0,1 g/l, 60°C, 60 min.; a za enzim Amano Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (ALAK): pH 9, koncentracija enzima 0,2 g/l, 60°C, 60 min.

Dodatno, valja istaknuti kako za implementaciju ovog održivog procesa nije potrebna nikakva izmjena industrijskog postrojenja već samo kemije, što bi tvrtkama omogućilo jednostavan transfer znanja iz istraživanja u pogon. Na taj način, tvrtke bi bile konkurentne, a direktno bi se pozitivno utjecalo na zaštitu okoliša.

7. LITERATURA

- [1] Čunko R., Andrassy M.: Vlakna, Zrinski d.d., Zagreb, 2005.
- [2] BISFA Terminology of man-made fibers, 2017. dostupno na:
<https://www.bisfa.org/wp-content/uploads/2018/06/2017-BISFA-Terminology-final.pdf>, pristupljeno 2021.
- [3] Textile Exchange, Preferred Fiber and Materials, Market Report 2020. dostupno na:
https://textileexchange.org/wp-content/uploads/2020/06/Textile-Exchange_Preferred-Fiber-Material-Market-Report_2020.pdf, pristupljeno 2021.
- [4] Bathie Leslie A: POY and FOY in Continuous Filament Polyester Sewing Thread, Service Thread, 2015.
- [5] "Vlakna", dostupno na: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/vlakna.pdf>, pristupljeno 2021.
- [6] Poli(etilen-tereftalat), dostupno na:
<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49147> , pristupljeno 2021.
- [7] Awaja, F., Pavel, D., Recycling of PET, Eur. Polym. J., 41 (2005) 1453 – 1477.
- [8] Tarbuk A., Đorđević D., Flinčec Grgac S. i sur.: The influence of lipase surface modification to polyester crystallinity and absorbility, Book of Proceedings of the 13th International Scientific-professional Symposium Textile Science and Economy, 2020., Zagreb, Croatia
- [9] Grancarić A. M. i sur.: Utjecaj obrade na efekte alkalne hidrolize poliestera, Tekstil 37 (1988.) 12, 689-694
- [10] Grancarić A. M. Et al.: Modifikacija poliesterskog vlakna, Polimeri 12 (1991) 9-12, 141-146
- [11] Čorak I., Pušić T., Tarbuk A.: Enzimi za hidrolizu poliestera, Tekstil 68 (7-9) 142-151 (2019.)
- [12] Tarbuk, A.; Grancarić, A. M.; Jančijev, I.; Sharma S.: Zaštita od ultraljubičastog zračenja površinski modificiranom poliesterskom tkaninom; Tekstil 55 (2006) 8, str. 383-394
- [13] Tarbuk, A., Grancarić, A.M., Čorak, I.: Cutinase Hydrolysis of Poly(ethylene-terephthalate) Fabric, u knjizi: Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles; Dekanić,

T.; Tarbuk, A. (ur.). 97-102, ISBN 978-953- 7105-63-1, Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, (2015.), str. 97-102

- [14] Doshi R., V. Shelke: Enzymes in textile industry- An environment-friendly approach, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 26 (2001) March-June, pp. 202-205
- [15] Bešlo D.: Praktikum iz biokemije (skripta), Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, veljača 2014.
- [16] Preša P., Forte Tavčer P.: Pektinaze kot sredstvo za bioizkuhavanje, *Tekstilec* 50 (2007) 1-3, 16-34
- [17] Enzyme kinetics, dostupno na: <http://2012.igem.org/Team:Leicester/Modeling> , pristupljeno 2021.
- [18] Hasan F. Et al.: Industrial applications of microbial lipases, *Enzyme and Microbial Technology* 39 (2006) 235-251
- [19] Parvinzadeh M., R. Assefipour, A. Kiumarsi: Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1197-1205
- [20] Guebitz G. M., A. Cavaco-Paulo: Enzymes go big: surface hydrolysis and functionalisation of synthetic polymers, *Trends in Biotechnology* 26 (2008) 1, 32-38
- [21] Wu, J., Cai, G., Liu, J., Ge, H., Wang, J.: Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment. *Applied Surface Science*, 295 (2014) 150–157
- [22] Dutta, K., Sen, S., Veeranki, V.D.: Production, characterization and applications of microbial cutinases, *Process Biochemistry* 44 (2009), pp. 127-134
- [23] Kanelli, M.; Vasilakos, S.; Nikolaivits, E.; Ladas, S.; Christakopoulos, P.; Topakas, E.: Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers by a cutinase from *Fusarium oxysporum*, *Process Biochemistry* 50 (2015) 11, pp. 1885-1892
- [24] Tarbuk, A., Grancarić, A.M., Đorđević, D., Demirović, O., Majcen Le Marechal, A.: Eco Surface Modifications of PET Fabric, *Book of Proceedings of the 7th International Textile, Clothing & Design Conference*, Dragčević, Z., Hursa Šajatović, A., Vujasinović, E. (ur.). Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, 2014, 250-255, ISSN 1847-7275
- [25] El-Shemy, N.S., El-Hawary, N.S., El-Sayed, H.: Basic and Reactive-Dyeable Polyester Fabrics Using Lipase Enzymes. *J Chem Eng Process Technol* 7 (2016) 1, 1000271, p.5. Doi:10.4172/2157-7048.1000271
- [26] Đorđević D., Petronijević Ž., Dimitrijević S., Đorđević S.: Primjena komercijalnog i laboratorijskog enzimskog preparata lipaze u obradi poliesterske tkanine radi poboljšanja sorpcijskih i bojadiarskih svojstava, *Tekstil* 55 (2006) 8, str. 410-418

-
- [27] Ferreira, I. M., Yoshioka, S. A., Comasseto, J. V., Porto, A. L. M.: Immobilization of Amano lipase from *Pseudomonas fluorescens* on silk fibroin spheres: an alternative protocol for the enantioselective synthesis of halohydrins, RSC Advances (2017), 7, 12650–12658
- [28] Fluorescent Brightener 135, C.I. 45152, Uvitex ERN-P (Ciba), dostupno na: <http://www.dyestuffintermediates.com/fluorescent-brightener/fluorescent-brightener-135.html>
- [29] R. Griesser, Metode i mogućnosti upotrebe metričke ocjene boje bjeline tekstila Ciba-Geigy-brošura br. 9334 D, 1980
- [30] Soljačić, I.: O optičkim bjelilima, Tekstil 21 (1972) 5, str. 377-398
- [31] Grancarić, A. M., Tarbuk, A: Quenching of Fluorescence in World of Whiteness; Book of Papers of 11th AIC 2009, Sydney, Australia, The Colour Society of Australia, 2009. pp. 395-401