

MODIFIKACIJE POLIESTERSKE TKANINE RADI POBOLJŠANOGA VEZANJA BIOPOLIMERA KITOZANA I SMANJENJA SADRŽAJA ČESTIČNE TVARI U OTPADNOJ VODI OD PROCESA PRANJA

Kaurin, Tea

Doctoral thesis / Disertacija

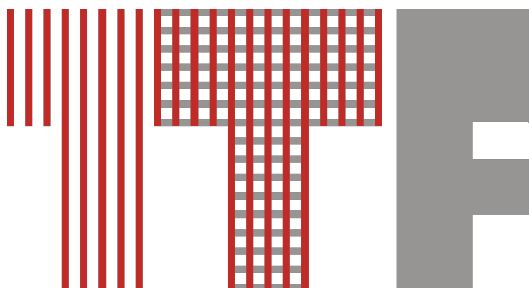
2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:179852>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno-tehnološki fakultet

Tea Kaurin

**MODIFIKACIJE POLIESTERSKE
TKANINE RADI POBOLJŠANOGA
VEZANJA BIOPOLIMERA KITOZANA I
SMANJENJA SADRŽAJA ČESTIČNE
TVARI U OTPADNOJ VODI OD
PROCESA PRANJA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno-tehnološki fakultet

Tea Kaurin

**MODIFIKACIJE POLIESTERSKE
TKANINE RADI POBOLJŠANOGA
VEZANJA BIOPOLIMERA KITOZANA I
SMANJENJA SADRŽAJA ČESTIČNE
TVARI U OTPADNOJ VODI OD
PROCESA PRANJA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić

prof. dr. sc. Mirjana Čurlin

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

Faculty of Textile Technology

Tea Kaurin

**MODIFICATION OF POLYESTER
FABRIC TO IMPROVE THE BINDING OF
THE BIOPOLYMER CHITOSAN AND
REDUCE THE PARTICLE CONTENT IN
WASTEWATER FROM THE WASHING
PROCESS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof. Sanja Ercegović Ražić, Ph. D.

Prof. Mirjana Čurlin, Ph. D.

Zagreb, 2023.

<u>Znanstveno područje:</u>	2. Tehničke znanosti
<u>Znanstveno polje:</u>	2.13. Tekstilna tehnologija
<u>Znanstvena grana:</u>	2.13.02. Tekstilna kemija
<u>Institucija:</u>	Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić
<u>Mentori:</u>	Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet prof. dr. sc. Mirjana Čurlin Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet
<u>Broj stranica:</u>	189
<u>Broj slika:</u>	136
<u>Broj tablica:</u>	40
<u>Broj jednadžbi:</u>	11
<u>Broj literaturnih referenci:</u>	209
<u>Broj priloga:</u>	5
<u>Jezik sažetka:</u>	hrvatski i engleski
<u>Jezik teksta:</u>	hrvatski
<u>Datum obrane:</u>	13. prosinca 2023.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu doktorskog rada u sastavu:

1. Prof. dr. sc. **Tanja Pušić**, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, predsjednik
2. Prof. dr. sc. **Sanja Ercegović Ražić**, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, prvi mentor
3. Prof. dr. sc. **Mirjana Čurlin**, Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, drugi mentor
4. Prof. dr. sc. **Branka Vojnović**, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, član
5. Izv. prof. dr. sc. **Julija Volmajer Valh**, Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo, član

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, *Ulica Hrvatske bratske zajednice 4*, Zagreb
Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta, *Prilaz baruna Filipovića 28a*, Zagreb



Ovaj rad sufinancirala je Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2020-02-7575:
Procjena otpuštanja čestica mikroplastike iz poliesterskih tekstilija u procesu pranja
(2021. - 2025.).

Tema doktorskog rada „**Modifikacije poliesterske tkanine radi poboljšanoga vezanja biopolimera kitozana i smanjenja sadržaja čestične tvari u otpadnoj vodi od procesa pranja**“ prihvaćena je na 5. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta održanoj 20. veljače 2023. godine u akademskoj godini 2022./2023. te odobrena od Senata Sveučilišta u Zagrebu na 8. redovitoj sjednici održanoj 16. svibnja 2023. u 354. akademskoj godini 2022./2023.

ZAHVALA

Od srca hvala mojim mentoricama profesoricama Sanji Ercegović Ražić i profesoricama Mirjani Čurlin na uloženom vremenu i nesebičnom prenošenju znanja. Hvala vam na pomoći, podršci, na strpljenju, savjetima te poticaju i trudu koji ste uložili tijekom izrade ovog rada. Hvala vam na svim lijepim riječima i potpori u istraživačkom i znanstvenom napredovanju.

Posebno hvala mojoj profesoricama Tanja Pušić koja je vjerovala u mene, poticala me i ohrabivala tijekom cijelog studija. Rad s vama je neprocjenjiv i hvala Vam što ste uvijek bili tu, za tješnje u najtežim trenucima i veselje u najljepšim. Neizmjereno sam Vam zahvalna za svu potporu, za sve lijepe riječi i zagrljaje. Bez Vas ovo ništa ne bi imalo smisla i zato, jedno veliko hvala.

Zahvaljujem se profesoricama Branki Vojnović na savjetima i pomoći pri provođenju eksperimentalnog dijela rada, na lijepim riječima podrške i svim dobivenim savjetima tijekom cijelog studija.

Hvala profesoricama Juliji Volmajer Valh koja me srdačno primila te ugostila u svoju zajednicu na *Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo*. Hvala Vam za svaku pomoć i sva nova znanja koja ste mi prenijeli. Asistentu Alenu i „profesorici“ Tanji s *Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo* zahvaljujem na pomoći i savjetima kod izrade eksperimentalnog dijela kao i svim zajedničkim, lijepim trenucima tijekom boravka u Mariboru.

Hvala profesoru Tomislavu Ivankoviću sa *Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta* na prenesenom znanju i uvođenju u svijet mikrobiologije.

Hvala svim djelatnicama *Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta* koji su svojim djelima i lijepim riječima pridonijeli i učinili ovo poglavlje lakšim.

Hvala mojim curama s jutarnje kave jer s njima su kave imale druge vrijednosti.

Hvala svim prijateljima koji su bili i ostali uz mene do samoga kraja. Mirna, ako netko razumije to si ti i zato ti hvala.

Od srca hvala svima koji nisu navedeni, a pomogli su i na različite načine doprinijeli izradi i pisanju ovog doktorskog rada.

Rad posvećuje mojoj obitelji koja je cijelo vrijeme bila uz mene.

Tata, mama, Gogo, Zoka ovo je za vas. Nitko nije vjerovao da ću ovo uspjeti kao vi. Hvala vam za svu bezuvjetnu ljubav, podršku, ponos.

Stipe kraj je. Nitko ga više nije iščekivao kao ti. Hvala ti za sve.

Evo moje tajne. Sasvim je jednostavna: Čovjek samo srcem dobro vidi. Bitno je očima nevidljivo.

Za Jelenu ♥

SAŽETAK

Globalni problem opterećenja okoliša čestičnim tvarima iz različitih izvora nametnuo je potrebu istraživanja njihova podrijetla, karakterizacije te prevencije generiranja. U skladu s navedenim u ovom istraživanju, koje je provedeno u četiri faze, praćen je utjecaj konvencionalnih i naprednih procesa predobrade poliesterske tkanine s ciljem poboljšanoga vezanja biopolimera kitozana i smanjenja sadržaja čestične tvari u efluentima od procesa pranja. Konvencionalni postupci alkalne hidrolize provedeni su uz dodatak promotora, a napredni procesi predobrade primjenom tehnologije niskotlačne hladne plazme i ozoniranja.

Utjecaj konvencionalnih i naprednih procesa predobrade poliesterske tkanine na postizanje poboljšanoga vezanja biopolimera kitozana i smanjenja sadržaja čestične tvari u otpadnoj vodi nadziran je u prve tri faze istraživanja u kojima su promatrani fenomeni praćeni analizom: i) svojstava i stabilnosti dobivenih polimernih struktura poliestar/kitozan; ii) svojstava i stabilnosti dobivenih polimernih struktura poliestar/kitozan nakon procesa pranja; iii) efluenata od procesa pranja s naglaskom na sadržaj čestične tvari; iv) filtarskog kolača dobivenog membranskom filtracijom efluenata od procesa pranja.

U četvrtoj fazi istraživanja svi dobiveni rezultati obuhvaćeni su u provedbi hijerarhijske klaster analize kako bi se definirale sveobuhvatne sličnosti i razlike među promatranim uzorcima prije i nakon predobrada, modifikacije kitozonom i procesa pranja.

Primjenom normiranih i instrumentalnih metoda analize svojstava tekstilnog materijala istražen je utjecaj procesa pranja na postignuta funkcionalna svojstva. Karakterizacija neobrađene i predobrađene poliesterske tkanine te formirane strukture poliestar/kitozan provedena je određivanjem debljine i vlačnih svojstava. Nadalje su korištene metode određivanja vrijednosti pH vodenog ekstrakta, apsorbirane vode, potencijal strujanja, identifikacije kitozana, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). Određivane su i morfološka obilježja tkanine i dobivene strukture, sadržaj karboksilnih skupina te antimikrobna aktivnost. Nakon izlaganja polimerne strukture čimbenicima u procesu pranja sa standardnim deterdžentom istražen je njihov utjecaj na postignuta funkcionalna svojstva te na potencijal otpuštanja čestica koji je praćen karakterizacijom efluenata fizikalno-kemijskim metodama s naglaskom na određivanje čestične tvari.

Za karakterizaciju efluenata od procesa pranja predobrađene poliesterske tkanine te formirane strukture poliestar/kitozan upotrijebljene su metode određivanja ukupne suspendirane, ukupne otopljene i ukupne čvrste tvari, vrijednosti pH i elektrovodljivosti, mutnoće, određivanja kemijske potrošnje kisika te biokemijske potrošnje kisika, analiza veličina i raspodjele čestica

te zeta potencijal i elektroforetska mobilnost čestica. Karakterizacija filtarskog kolača provedena je mikroskopijom uparenom s FTIR spektroskopijom.

Rezultatima istraživanja potvrđeno je da predobrađena i aktivirana površina poliesterske tkanine pokazuje veći afinitet za modifikacije svojstava biopolimerom kitozanom čime je dobivena struktura poliester/kitozan. Dobivene strukture poliester/kitozan zadržale su stabilnost nakon provedenih ciklusa pranja. Povoljno zaštitno djelovanje kitozana u dobivenim strukturama potvrđeno je u svim ciklusima pranja, a posebice u početnim ciklusima koji se smatraju ključnima za znatan potencijal otpuštanja čestične tvari.

Provedena hijerarhijska klaster analiza, na svim dobivenim rezultatima, pokazala se svrsishodnom metodom za definiranje sličnosti i razlika među dobivenim poliester/kitozan strukturama prije i nakon procesa pranja.

Ključne riječi: poliester; alkalna hidroliza; tehnologija hladne plazme; ozoniranje; kitozan; proces pranja; čestična tvar; raspodjela veličina čestica

EXTENDED ABSTRACT

The global problem of environmental pollution by particulate matter from various sources has led to the need to investigate the origin, characterisation and prevention of the formation of particulate matter. In accordance with the statements of this study, which was carried out in four phases, the effects of conventional and advanced pretreatment processes of polyester fabrics were monitored with the aim of improving the binding of the biopolymer chitosan and reducing the particles in the effluents from the washing process. Conventional alkaline hydrolysis processes with the addition of promoters and advanced pretreatment processes using low pressure cold plasma and ozonation technology were carried out.

The effects of the conventional and advanced pretreatment processes of polyester fabrics on achieving improved binding of the biopolymer chitosan and reducing particles in the wastewater were monitored in the first three research phases, in which the observed phenomena were analysed by: (i) properties and stability of the polyester/chitosan polymer structures; (ii) properties and stability of the obtained polyester/chitosan polymer structures after washing; (iii) effluents from washing, focusing on the content of particulate matter; (iv) filter cake obtained by membrane filtration of the washing effluents.

In the fourth phase of the study, all the results obtained were included in the implementation of a hierarchical cluster analysis in order to define similarities and differences between the samples observed before and after pretreatment, modification with chitosan and washing.

The influence of the washing process on the obtained functional properties was investigated by applying standardised and instrumental methods to analyse the properties of textile material. The characterisation of the untreated and pretreated polyester fabric and the polyester/chitosan structure formed was carried out by determining the thickness and tensile properties. In addition, the methods for determining the pH value of the aqueous extract, the absorbed water, the streaming potential, chitosan identification and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used. The morphological properties of the fabric and the structures obtained, the content of carboxyl groups and the antimicrobial activity were also determined.

The resulting polymer structure was subjected to a washing process with a standard detergent at 60°C for 10 cycles to investigate the influence of the washing process on the obtained functional properties. The effluents were collected after each washing cycle and combined into a composite sample, from the first to the fifth cycle, from the sixth to the tenth cycle and in total from the first to the tenth cycle. The wastewater from the washing process was analysed by

determining the particle content with the task of identifying released fibre fragments and the influence of the processing procedures on the release potential.

Methods for determining total suspended solids, total dissolved solids, total solids, pH and electrical conductivity, turbidity, determination of chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand, analysis of particle size and distribution, zeta potential and electrophoretic mobility of the particles were used for characterization of effluents from the washing of the pretreated polyester fabric and the polyester/chitosan structure formed.

In addition to the analysis of the wastewater, an analysis of the filter cake obtained by membrane filtration of the wastewater was carried out to detect the released fibrils. The characterisation of the filter cake was carried out by microscopy in conjunction with FTIR spectroscopy.

The results of the investigation confirmed that the pretreated and activated surface of the polyester fabric has a greater affinity for the modification of properties by the biopolymer chitosan, resulting in a polyester/chitosan structure. The polyester/chitosan structures obtained retained their stability even after washing cycles. The favourable protective effect of chitosan in the obtained structures was confirmed in all washing cycles, especially in the first cycles, which are considered crucial for the significant potential of particle release. The advanced pretreatment of polyester fabrics with low-pressure cold plasma technology and ozonation can be used as a technologically acceptable and more environmentally friendly substitute for conventional processes. Pretreatment processes and the number of washing cycles influence the content of particulate matter originally belonging to the biopolymer or polymer component of the polyester/chitosan structure. The characterisation of wash effluents by adjusting the TSS/TDS ratio and determining the characteristic particle diameters from the size distribution function enables the detection of the size categorisation of potentially released particles in the washing process. Particle size distribution is a useful method for the characterisation of effluents from the washing of polyester/chitosan structures as it enables the establishment of relationships with other parameters used for the characterisation of effluents. The distribution of size particles in effluents from the washing of polyester/chitosan structures depends on the structure of the polymer, the interaction of chitosan with the structure, the stability of the modification through successive washing cycles, the content and size of suspended particles and the effect of factors in the washing process. Colloids and particles, which are responsible for the degree of turbidity, usually have a negative surface charge, which is expressed by the zeta potential of the particles in the solution. Together with the electrophoretic mobility of the particles, they represent a valuable parameter in the characterisation of effluent particles. The application of micro-FTIR spectroscopy in analysing the filter cake obtained by membrane

filtration of the effluent proved to be an effective method for detecting released particles and/or microfibrils. Hierarchical cluster analysis as an advanced statistical technique has proven its usefulness in analysing similarities and differences between polyester/chitosan structures prepared by different pretreatments and washing cycles.

Keywords: polyester; alkaline hydrolysis; cold plasma technology; ozonization; chitosan; washing process; particulate matter; particle size distribution

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1 Poliester i poliesterska vlakna	4
2.1.1 Tehnološke i ekološke značajke poliestera	5
2.1.2 Prevenција otpuštanja čestične tvari	8
2.2 Polimerna struktura poliester/kitozan	13
2.2.1 Predobrada poliesterske tkanine konvencionalnim postupcima	14
2.2.2 Predobrade poliesterske tkanine naprednim postupcima	16
2.2.2.1 Tehnologija predobrade plazmom	16
2.2.2.2 Tehnologija predobrade ozonom	19
2.3 Proces pranja	20
2.3.1 Svojstva poliester/kitozan strukture	23
2.3.2 Čestične tvari i fibrili u efluentima	24
2.4 Multivarijantna analiza	28
2.4.1 Klaster analiza	28
3. PLAN I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	31
3.1 Materijal	32
3.2 Postupci istraživanja	32
3.2.1 Alkalna hidroliza	33
3.2.2 Niskotlačna plazma	34
3.2.3 Ozoniranje	35
3.2.4 Modifikacija poliesterske tkanine kitozonom	35
3.2.5 Proces pranja poliesterske tkanine	37
3.2.6 Filtracija efluenta nakon procesa pranja	38
3.3 Metode analize	39
3.3.1 Određivanje debljine poliesterske tkanine	41
3.3.2 Određivanje vlačnih svojstava poliesterske tkanine	42
3.3.3 Gravimetrijska metoda	42
3.3.4 Određivanje vrijednosti pH vodenog ekstrakta	43
3.3.5 Određivanje apsorbirane vode	43
3.3.6 Remisijska spektrofotometrija	44
3.3.7 Potencijal strujanja	44
3.3.8 Identifikacija kitozana na poliesterskoj tkanini	45

3.3.9	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	46
3.3.10	Morfološka obilježja poliesterske tkanine.....	47
3.3.11	Određivanje sklonosti pojave pilinga poliesterske tkanine	48
3.3.12	Određivanje sadržaja karboksilnih skupina.....	48
3.3.13	Antimikrobna aktivnost kitozanom modificirane poliesterske tkanine.....	50
3.3.14	Određivanje ukupne suspendirane tvari	51
3.3.15	Određivanje ukupne čvrste tvar u efluentu.....	52
3.3.16	Određivanje ukupne otopljene tvari	52
3.3.17	Vrijednost pH i elektrovodljivosti efluenta i filtrata	52
3.3.18	Određivanje mutnoće efluenta	53
3.3.19	Određivanje kemijske potrošnje kisika	53
3.3.20	Određivanje biokemijske potrošnje kisika	54
3.3.21	Analiza veličina čestica	56
3.3.22	Određivanja zeta potencijala čestica u efluentu	57
3.3.23	Hijerarhijska klaster analiza	57
3.4	Kemikalije	58
4.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA	60
4.1	Predobrade i modifikacije poliesterske tkanine.....	60
4.1.1	Optimiranje uvjeta predobrade i modifikacije poliesterske tkanine.....	61
4.1.1.1	Konvencionalni postupci predobrade poliesterske tkanine.....	61
4.1.1.2	Napredni postupci predobrade poliesterske tkanine	64
4.1.1.3	Modifikacija poliesterske tkanine kitozanom	68
4.1.2	Karakterizacija konvencionalno predobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine.....	69
4.1.3	Karakterizacija naprednim tehnikama predobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine.....	82
4.1.4	HCA – polimerne strukture poliester/kitozan prije pranja	88
4.2	Proces pranja	91
4.2.1	Karakterizacija poliester/kitozan strukture nakon pranja.....	91
4.2.2	HCA – polimerne strukture poliester/kitozan nakon pranja.....	102
4.2.3	Karakterizacija efluenta od pranja poliester/kitozan struktura.....	105
4.2.4	HCA – efluenti od pranja poliester/kitozan struktura	127
4.2.5	Karakterizacija filtarskog kolača.....	130
5.	ZAKLJUČCI.....	137
6.	LITERATURNI IZVORI.....	140

7.	DODATAK.....	157
7.1	Popis slika	157
7.2	Popis tablica	164
7.3	Popis simbola	167
7.4	Popis pokrata	168
7.5	Dodatak rezultatima	169
7.5.1	Raspodjele veličina čestica u efluentima nakon 10 ciklusa pranja	169
7.5.2	Distribucija zeta potencijala čestica u efluentima od pranja	173
7.6	Životopis.....	186
7.7	Popis radova	187

1. UVOD

Globalna proizvodnja od oko 1000 tona/dan tekstilnih vlakana, tkanina i odjevnih predmeta [1, 2] čini tekstilnu industriju četvrtom najvećom industrijom u svijetu. Proizvodnja i potrošnja tekstila kontinuirano raste zbog porasta broja stanovništva i kraće trajnosti odjevnih predmeta, što neminovno dovodi do globalnog povećanja tekstilnog otpada.

Udio sintetičkih vlakana, primjerice poliestera (PES), poliamida (PA), poliakrilonitrila (PAN), polietilena (PE) i polipropilena (PP), kao čistih polimera ili njihovih mješavina s prirodnim vlaknima, u odjevnim predmetima i kućnom tekstilu u stalnom je porastu zbog njihove lake dostupnosti te povoljnih mehaničkih svojstava [3-5].

Sintetička odjeća tijekom nošenja, a posebice tijekom procesa pranja otpušta vlakna različite duljine i finoće. Na otpuštanje vlaknaca utječu brojni čimbenici od kojih su najvažniji vrsta i geometrija tkanine, vrsta pređe te obrada tkanine. Pri tome je važno istaknuti završne funkcionalne obrade koje se provode nakon procesa proizvodnje, a imaju zadaću poboljšanja uporabnih svojstava tkanine kao i zaštitu od onečišćenja vodenih ekosustava potencijalno otpuštenim česticama [6-9].

Onečišćenje vodenih ekosustava mikroplastikom tema je brojnih znanstvenih istraživanja posljednjih 20 godina koja su iznjedrila brojne spoznaje o njezinim izvorima, identifikaciji i karakterizaciji. Nakon mnogobrojnih definicija Frias i Nash (2019.) predložili su novu definiciju mikroplastike: *Mikroplastika je bilo koja sintetička čvrsta čestica ili polimerna matrica, s pravilnim ili nepravilnim oblikom veličine od 1 μm do 5 mm, bilo primarnog ili sekundarnog podrijetla, koja je netopljiva u vodi* [10-13].

Tekstil je identificiran kao jedan od vodećih izvora mikroplastike zbog tendencije otpuštanja čestica koja ovisi o specifičnostima tekstilija te fazama tehnološkog (predenje, tkanje, obrada) i uporabnog (nošenje, pranje, sušenje) ciklusa i odlaganja [14, 15]. Stoga je važno utjecati na smanjenje količine otpuštenih čestica i ukloniti ih prije njihova ulaska u sustav za obradu otpadnih voda ili prirodni recipijent.

Istraživanja u području otpuštanja čestica/fragmenata s tekstilnih materijala i njihov utjecaj na vodeni ekosustav usmjerena su na završne funkcionalne obrade tkanina ekološki povoljnijim postupcima te na doprinos identifikaciji i karakterizaciji otpuštenih čestica nakon procesa pranja.

U skladu s tim suvremene površinske obrade biopolimerima, plazmom, ozonom i dr. koje se u današnje vrijeme istražuju i provode sa svrhom modifikacije svojstava tekstilnih materijala,

osim što su ekološki prihvatljive, energetski su isplativije u usporedbi s konvencionalnim metodama obrada.

Kitozan kao prirodni, linearni polisaharid, iznimnih bioloških i fizikalno-kemijskih svojstava, primjenjuje se u raznim područjima kao što su: medicina, biomedicina [16], farmacija [17] u kozmetičkoj [18], tekstilnoj [19-21] te industriji papira i poljoprivredi [22-25]. Zbog netoksičnosti, biorazgradljivosti i biokompatibilnosti rabi se kao ekološki povoljna završna modifikacija svojstava tekstilnih materijala. Pri tome utječe na promjenu mehaničkih svojstava, poboljšanje sorpcijskih svojstava, antimikrobnih svojstava, smanjenja sklonosti nabijanju statičkim elektricitetom te smanjenja sadržaja otpuštenih čestica u otpadnim vodama od procesa pranja [26-29].

Kao ekološki povoljna obrada za površinsku funkcionalizaciju tekstilnih materijala u novije vrijeme primjenjuje se energetski i ekološki učinkovita tehnologija hladne plazme [30, 31].

Obrada plazmom primjenjuje se za postizanje ciljanih svojstava, koja se ne mogu lako postići konvencionalnim obradama, i može se primijeniti na pojedinačne niti i tkanine, a rezultira površinskom modifikacijom na mikro i nano razini [32-34].

Ozon kao ekološki povoljno sredstvo, u različitim industrijskim sektorima, poznat je od početka 20. stoljeća, a u posljednja dva desetljeća najčešće se primjenjuje za pročišćivanje otpadnih voda [35-41], pranje, bojadisanje [42-44], izbjeljivanje [42, 45, 46] kao i modifikaciju vlakana [47]. Brojna znanstvena istraživanja usmjerena su na primjenu ozona za različite obrade tekstilnih vlakana, pamuka [43, 48], poliestera [49], vune i dlaka [50], poliamida [51], svile [50, 52].

U ovom su radu, uz konvencionalne postupke predobrade poliesterske tkanine, primijenjeni napredni, ekološki prihvatljiviji postupci s primarnim ciljem poboljšanog vezanja biopolimera kitozana pri oblikovanju stabilne polimerne strukture i smanjenju otpuštanja čestica vlaknastog oblika u procesu pranja. Pretraživanjem literature potvrđeno je da metodologija analize otpuštenih čestica s poliesterskih tekstilija, koja pojašn

java međusobne utjecaje/odnose materijala i efluenta od pranja, nije dovoljno istražena.

Glavni je cilj ovog doktorata istražiti utjecaj postupaka predobrade na funkcionalna svojstva poliesterske tkanine modificirane kitozanom, koja je u radu navedena kao struktura poliestera/kitozana te na prisutnost čestične tvari u otpadnim vodama od procesa pranja odabranih struktura.

Postavljene hipoteze su:

H1 – predobrada poliesterske tkanine niskotlačnom plazmom uz ekološke prednosti ima i funkcionalnu prednost u obradi materijala s biopolimerom kitozanom.

H2 – predobrada poliesterske tkanine ozonom uz ekološke prednosti ima i funkcionalnu prednost u obradi materijala s biopolimerom kitozanom.

H3 – polimerna struktura poliester/kitozan otpušta manji sadržaj čestične tvari u efluent nakon procesa pranja u odnosu na nemodificiranu poliestersku tkaninu.

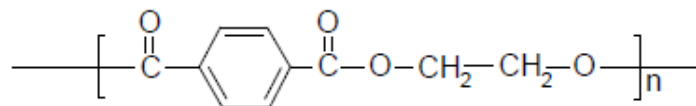
Znanstveni doprinos istraživanja očituje se u procjeni utjecaja odabranih i optimiranih postupaka predobrade poliesterske tkanine na dizajniranje ekološki prihvatljive funkcionalne polimerne strukture poliester/kitozan u cilju smanjenja opterećenja efluenta sadržajem čestične tvari nakon procesa pranja. Uz ekološke i funkcionalne značajke razvijene polimerne strukture unaprijeđena je metodologija analize otpuštenih čestica u procesu pranja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Poliester i poliesterska vlakna

Sintetički polimeri na bazi poliestera za proizvodnju vlakana dobivaju se stupnjevitom polimerizacijom, odnosno poliestifikacijom iz dikarboksilne kiseline ili njezina etera i dialkohola (diola). Najčešće se rabi: tereftalna kiselina, dimetiltereftalat, etilen glikol, 1,4-butandiol te 1,4-cikloheksandimetilol [53].

Vlakno je generički pojam za osnovne elemente tekstila, gdje je omjer uzdužne prema poprečnoj dimenziji najmanje 100 : 1 [53]. Fragment vlakna kratki je djelić tekstilnog vlakna odlomljenog (ili odvojenog) od tekstilne konstrukcije, koji se zbog svoje male duljine u literaturi naziva i mikrovlaknom (MF). Mikrovlakno je vlakno finoće manje od 1 dtex [54, 55]. Poliesterska vlakna (PES) su vlakna izgrađena od linearnih makromolekula koje sadrže najmanje 85 % (po masi) estera tereftalne kiseline i nekog diola [53, 56]. Konstitucijske jedinice povezuju esterske skupine (-COO-), slika 1. Najpoznatija poliesterska vlakna su: poli(etilen-tereftalat) (PET), poli(butilen-tereftalat) (PBT), poli(1,4-dimetilencikloheksil-tereftalat) (PCDT).

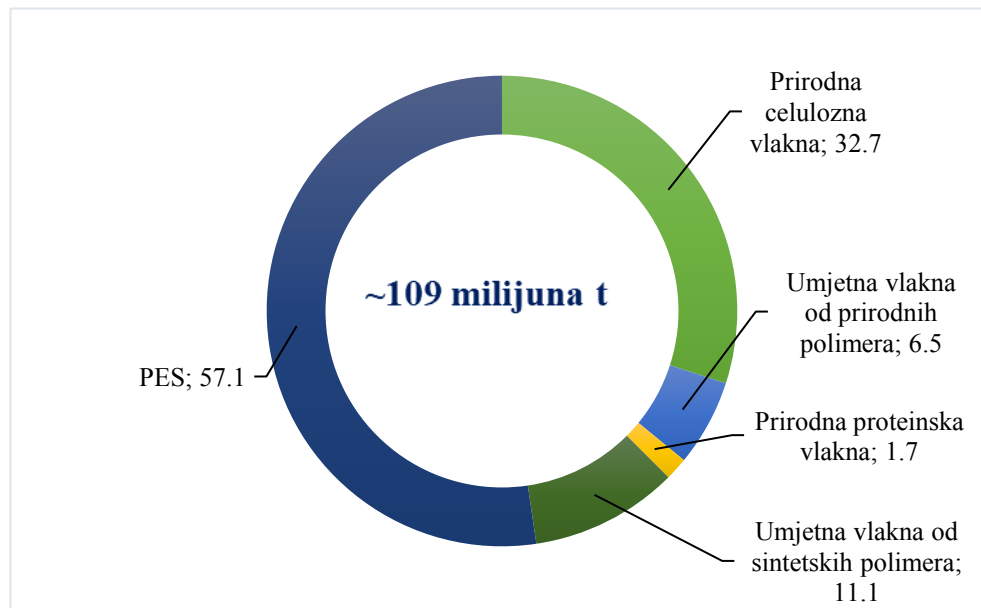


Slika 1. Kemijska struktura PET-a [53]

Vlakna se ispredaju postupkom iz taline. Ispredena vlakna, odnosno filamentne pređe mogu biti potpuno istegnute, odnosno potpuno ili djelomično orijentirane strukture, a filamenti se mogu rezati na željenu duljinu, odnosno vlasasta vlakna [53, 57] ovisno o njihovoj krajnjoj upotrebi [1, 58]. Željena svojstva postižu se varijacijom proizvodnih parametara ispredanja od kojih su najvažnije brzina, temperatura te naknadne obrade u koje spadaju termofiksiranje, kovrčanje i dr. [53, 57, 59]. Pri povišenim temperaturama i velikim brzinama dolazi do nastajanja oligomera na površini vlakna koji su nepoželjni jer izazivaju poteškoće u procesima oplemenjivanja i bojadisanja, kao i u procesima mehaničke prerade vlakana [57, 60].

Ukupna svjetska proizvodnja PES-a u 2020. godini iznosila je oko 57,1 milijuna tona što predstavlja 52 % ukupne količine proizvedenih vlakana [1, 61], slika 2. Uz tako veliku proizvodnju PES-a, neminovno je da dio polimera završava kao otpad u okolišu.

Stoga se u današnje vrijeme sve veći naglasak stavlja na primjenu načela kružnog gospodarstva, pa je u skladu s tim i globalna proizvodnja recikliranih PES vlakana povećana u 2020. godini [61].

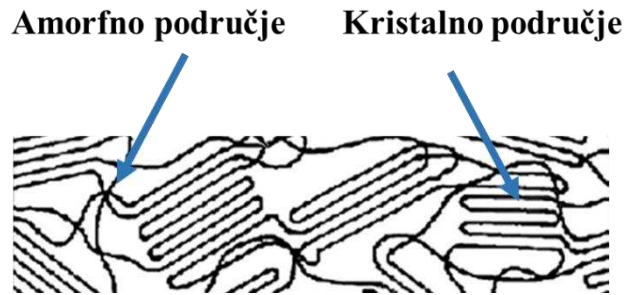


Slika 2. Globalna proizvodnja vlakana u 2020. godini u milijunima tona, izradila T. Kaurin prema [61]

Reciklirani se poliester uglavnom proizvodi od PET boca koje kao sirovina obuhvaćaju oko 99 % svih recikliranih poliestera [61].

2.1.1 Tehnološke i ekološke značajke poliestera

Poliesterska vlakna sastavljena su od djelomično orijentirane i kristalne strukture, slika 3 [53, 58], imaju relativno visok stupanj kristalnosti, a u skladu s tim i nisku apsorpciju vode i vlage iz zraka [62]. Zbog toga poliester ne bubri u vodi, a osim visoke kristalnosti odlikuje ih kemijska građa s malim brojem slobodnih aktivnih skupina [10, 53].



Slika 3. Stupanj kristaličnosti poliestera [58]

Poliesterska vlakna, imaju reprizu od 0,4 % i pokazuju sklonost nabijanju statičkim elektricitetom [53, 57, 58]. Zbog niske apsorpcije, loše propusnosti pare i niske toplinske vodljivosti poliesterska vlakna su i „neugodna“ za nošenje uz kožu, osobito pri ljetnim uvjetima [58]. Obično se u tekstu i odjeći rabe zasebno ili u mješavini s celuloznim vlaknima radi boljeg osjećaja udobnosti te propusnosti vlage [63].

Vlakna su kompaktne građe s gustoćom u rasponu od 1,38 do 1,44 g/mL. Odlikuje ih jaka izdržljivost, visoka vlačna čvrstoća od 0,4 do 0,5 N/tex sa 15 do 25 % vlačnog istezanja, sposobnost zadržavanja nabora, otpornost na većinu kemikalija, otpornost na mikroorganizme, dobra otpornost na habanje [53, 58]. Tijekom proizvodnje vlakana (različiti poprečni presjeci vlakana: trilobalni, nazubljeni, ovalni, šuplja vlakna) ili postupkom naknadne obrade (za postizanje fibrilacije, hrapavosti, zaglađenosti) poboljšavaju se njegova svojstva [58]. Ovisno o konstrukcijskim parametrima i procesu modifikacije [64] poliesterskih tekstilija mijenja se njihov naboj površine.

Sve navedene pozitivne tehnološke značajke u ovom istraživanju bit će obrađene u kontekstu modifikacije biopolimerom kitozanom te smanjenju otpuštanja čestica tijekom procesa pranja. S tim u vezi važno je istaknuti negativan utjecaj poliester na okoliš, koji se povezuje s njegovim uporabnim životnim ciklusom. Niska otpornost na UV zračenje i niska temperaturna postojanost te mehanički stres i bazični medij tijekom procesa pranja uzrokuju brojne ekološke probleme koji su tema mnogih istraživanja [8, 65].

Uz klimatske promjene i prekomjerno iskorištavanje prirodnih resursa, onečišćenje polimernim materijalima, u koje spada i poliester zbog slabe ili gotovo nikakve biološke razgradljivosti, jedno je od problematičnih antropogenih utjecaja na okoliš [66].

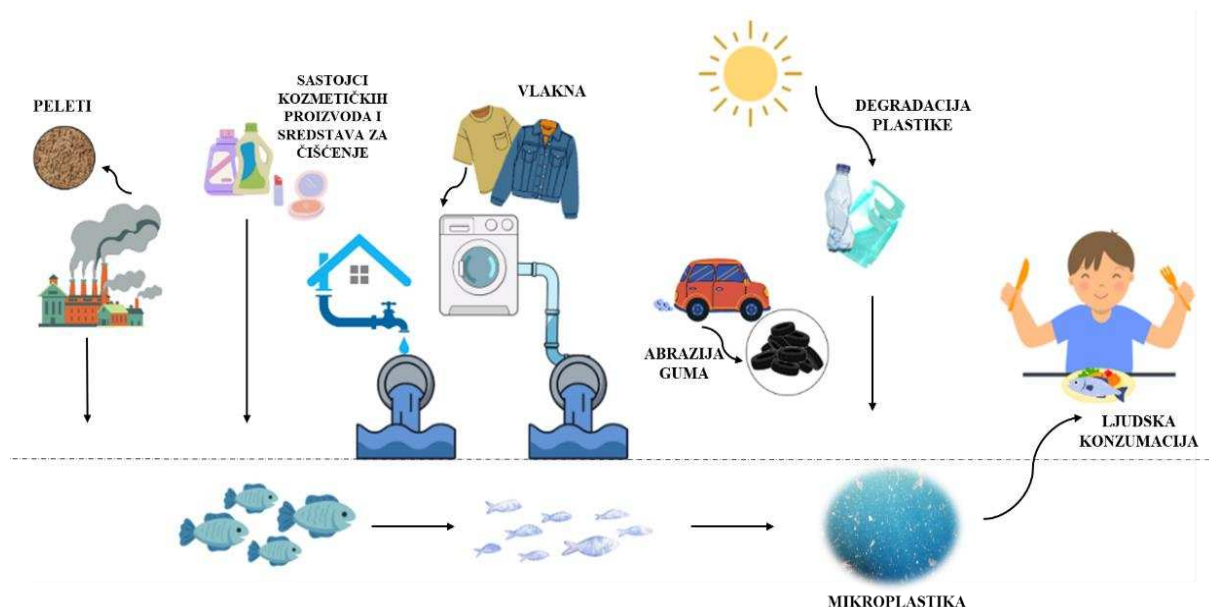
U posljednjem desetljeću, globalni problemi onečišćenja okoliša vežu se za prisutnost mikroplastike koja se javlja u različitim oblicima (filamenti, fragmenti, kuglice te pahuljasti oblici) a prema podrijetlu može se podijeliti na primarnu i sekundarnu [54, 67]. Čestice mikroplastike u obliku filamenata i mikrofragmenata zaostalih iz tekstilija u literaturi se često

definiraju kao mikrovlakna (MF). U tekstu se već više od tri desetljeća koristi izrazom „mikrovlakna“ iako su mikrovlakna vlakna visoke finoće [54, 68]. Američka udruga tekstilnih kemičara i kolorista (AATCC - *The American Association of Textile Chemists and Colorists*), 2021. godine objavila je prvu metodu za procjenu otpuštanja vlaknatih fragmenata tijekom kućanskog pranja (AATCC TM212-2021, *Test Method for Fiber Fragment Release During Home Laundering*). Unutar predmetne metode definirani su pojmovi „vlakno“, „fragment vlakna“ i „mikrovlakno“ jer se ti pojmovi rabe u literaturi i govoru kao sinonimi, iako imaju različita značenja [54].

Tekstil je identificiran kao glavni izvor mikroplastike jer tendencija otpuštanja čestica ovisi o specifičnostima tekstilija, fazama tehnološkog i uporabnog ciklusa te odlaganja [14, 15].

Otpuštanje fragmenata vlakana iz sintetskih tekstilija tema je koja privlači pažnju istraživača iz različitih znanstvenih područja s obzirom na to da mikroplastika predstavlja ekološke rizike, posebice u vodenom ekosustavu.

Brojne znanstvene studije pokazuju dominantnost plastike u otpadu vodenih ekosustava [69-74], a segment morskog otpada, iako je najopasniji zbog lakog ulaska u hranidbeni lanac, najslabije je istražen. Odjeća od sintetičkih vlakana odgovorna je za 35 % oslobođenih vlakana, posebice tijekom kućanskog pranja [72], koja mogu ući u morski okoliš iz raznih izvora, kako je prikazano na slici 4 [67].



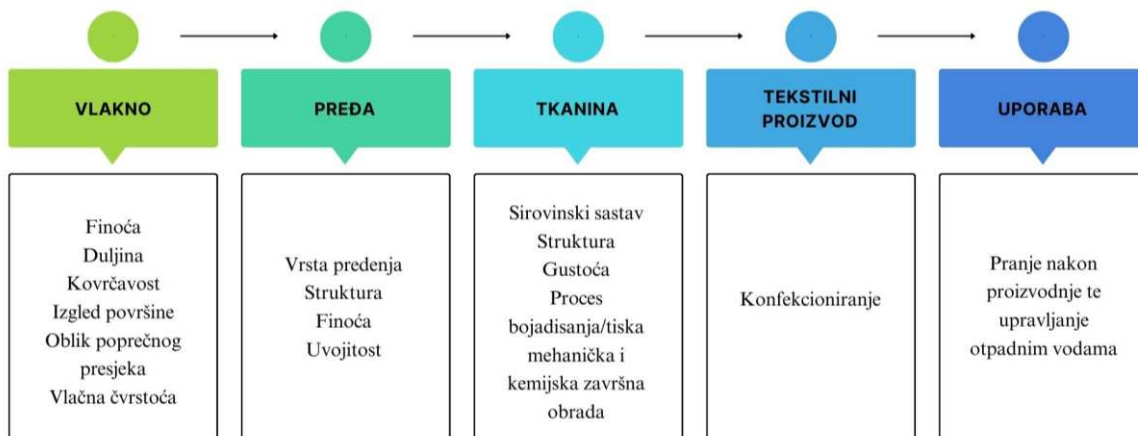
Slika 4. Grafički prikaz problematike otpuštanja mikroplastike u okoliš, izradila T. Kaurin

Plastika iz morske vode može se fragmentirati na manje krhotine dimenzija: makroplastika (> 25 mm), mezoplastika (5 – 25 mm), mikroplastika (MP) (< 5 mm) i nanoplastika (NP)

(< 100 nm) [72, 75, 76]. Pojam mikroplastika prvi se put rabi 2004. godine te se odnosi na veličinu čestica [69]. Nakon mnogobrojnih definicija Frias i Nash (2019.) predložili su novu definiciju mikroplastike: *Mikroplastika je bilo koja sintetička čvrsta čestica ili polimerna matrica, s pravilnim ili nepravilnim oblikom veličine od 1 μm do 5 mm, bilo primarnog ili sekundarnog podrijetla, koja je netopljiva u vodi* [10-13].

2.1.2 Prevencija otpuštanja čestične tvari

Sveobuhvatan opis značajki tekstila prema fazama proizvodnje, od vlakna do odjevnog predmeta i njihov utjecaj na smanjenje fibrila prikazan je na slici 5 kao i parametri koji utječu na oslobađanje fragmenata vlakana iz odjeće tijekom uporabnog procesa [1].



Slika 5. Čimbenici koji utječu na procjenu sklonosti otpuštanja fragmenata vlakana [1, 10, 69]

Na slici 5 navedene su strukturalne jedinice tekstilnih proizvoda i neka bitna svojstva za temu otpuštanja fragmenata vlakana.

Mogućnost otpuštanja fragmenta vlakna iz tekstila ovisi o brojnim čimbenicima [6-9]:

- *sirovinskom sastavu* (prirodna/sintetička, jednokomponentna/mješavina)

Odnos pojedinih komponenti upotrijebljenih u proizvodnji pređe ili tkanine, primjerice mješavina vlakana pređe i tekstila ima učinak na formiranje i otpuštanje fibrila tijekom procesa pranja. Sintetička vlakna nemaju prirodnu uvijenost ili naboranost te će zbog slabe interakcije vlakno/vlakno zbog mehaničkog djelovanja tijekom procesa pranja ili sušenja doći do odvajanja fibrila.

- *strukтури* (tkana, pletena, netkana)

Tkana i pletena struktura ima važan utjecaj na formiranje fibrila, primjerice flis čija je površina sastavljena od petlji ili stršećih vlakana u različitim smjerovima [10, 77], otpustit će znatno veći

broj vlakana u odnosu na ravne plošne proizvode [78, 79]. Također se procjenjuje da na otpuštanje fibrila znatno utječu različiti omjeri mješavina vlakana [80]. Istraživanja ukazuju da tkana struktura od 100 % poliesterskih vlakana ima manju količinu oslobođenih fibrila od pletene strukture, također od poliesterskih vlakana. Između pletene strukture od 100 % poliesterskih vlakana i 50/50 % PES/pamuk pletene strukture, koje su izrađene od rezane pređe [80], nije bilo primjetne razlike u otpuštanju fibrila. Tkanine izrađene od filamenata, s druge strane, emitiraju manje vlakana nego vlasasta vlakna [81]. Utvrđeno je da pletene strukture izrađene od 50 % PES-a i 50 % pamuka otpuštaju ili generiraju najviše vlakana, u mokrom okruženju oko 80 %, a u suhom oko 97 % [81, 82]. Broj otpuštenih veličina čestica $> 25 \mu\text{m}$ u suhom stanju znatno je manji od broja otpuštenih čestica veličine od 0,3 do $5 \mu\text{m}$. U svim kategorijama veličina i količina čestica oslobođenih u suhom stanju puno je veća iz oprane pamučne tkanine nego iz oprane 50 % PES i 50 % pamučne tkanine [83].

- *teksturi* (labava, kompaktna)

Pri mehaničkom djelovanju lomovi tkanina znatno su veći zbog strukturalnih značajki za razliku od pletiva koje karakterizira fleksibilnost. Svaki površinski lom strukture može potencijalno povećati otpuštanje fibrila.

- *vrsti pređe* (broj niti, teksturirana, dlakava)

Pređa koja se upotrebljava za proizvodnju pletiva u pravilu je manje dlakava od pređe za izradu tkanina te stoga rjeđe dolazi do otkidanja fibrila.

- *vrsti vlakana* (vlasasta ili filamentna)

Pređa od vlasastih vlakana koja se rabi za plošne proizvode otpušta više mikrofibrila od filamentne pređe te s obzirom na to da ima manje kratkih vlakana, smanjena je mogućnost oslobađanja. Kao rezultat toga, oslobođeno je više fibrila [79].

- *vrsti završne obrade* koja se nanosi na tekstil (postojana, nepostojana i polupostojana)

Površinske obrade tekstila mogu se provoditi **mehanički** u fazi proizvodnje ili neposredno nakon, a uključuju smuđenje ili spaljivanje grubih dlačica, kalandriranje, četkanje, sanforizaciju. Djelovanje ovih postupaka na tkaninu očituje se u skupljanju, čišćenju i zaglađivanju površine tkanine. Ovi postupci mogu doprinijeti smanjenju otpuštanju fibrila. S obzirom na to da pripadaju skupini polupostojanih obrada, djelotvornost im se smanjuje nakon nekoliko ciklusa pranja.

Istraživanja pokazuju da je povećano otpuštanje vlakana u prvih nekoliko ciklusa pranja obično posljedica oslobađanja „zarobljenih“ vlakana u postupku mehaničke obrade [82, 84].

Provedba **kemijskih obrada**, od kojih je važno istaknuti **enzimske obrade** kod celuloznih materijala, provodi se enzimom celulazom. Postupak se naziva biopoliranje i imobilizirani

enzimi imaju znatan utjecaj na stršeća vlakna. Osim primarne uloge uklanjanja vlakana s površine i postizanja čišće i mekše površine [85, 86], mogu doprinijeti smanjenju stvaranja pilinga i smanjenju otpuštanja fibrila. Sa zadaćom razvoja ekološki prihvatljivih postupaka obrade provedena su istraživanja primjene lipaza u obradi površine poliesterskih tkanina koja su pokazala smanjenje otpuštanja fibrila [87, 88]. Postupci obrada kemijskim premazima na bazi polimera koji uključuju silikon, poliuretan i akrilne polimere uglavnom se provode za zaštitu vlakana od abrazije i mehaničkog naprezanja, ali mogu doprinijeti i smanjenju otpuštanja fibrila. Zbog snažnog prijanjanja na površini se stvara sloj vlakno/tkanina koji onemogućuje otpuštanje fibrila s tekstilnog materijala.

Važno je istaknuti da ovi polimerni premazi, s ekološkog aspekta, nisu povoljni s obzirom na to da zbog abrazije i ljuštenja površine posjeduju znatan potencijal otpuštanja mikročestica, mikroplastike [89-91]. Ovisno o vrsti premaza i vrsti tkanine ili pletiva potencijal otpuštanja se mijenja. Primjerice, obrada PES tkanine akrilnom smolom, koja ima veliku otpornost na ljuštenje, rezultirat će manjom količinom otpuštenih čestica. PES tkanina tretirana silikonskom emulzijom posjeduje traženu mekoću i udobnost, ali veću mogućnost pojave pilinga te potencijalno većeg otpuštanja fibrila. S obzirom na mekoću tkanine smanjeno je trenje u uporabnom ciklusu, a posebice pranje te će posljedično biti i smanjeno otpuštanje čestične tvari. Malo je literaturnih podataka koji klasificiraju ovu obradu prema trajnosti te je teško govoriti o stvarnom potencijalu ove zaštite od otpuštanja vlakana i čestične tvari [9].

Obrade na bazi pektina (PEC) primjenjuju se za PA tkanine te pokazuju znatno smanjenje otpuštanja fibrila [92, 93]. S ekološkog aspekta važno je istaknuti postupak obrade sintetičke tkanine pektinom, odnosno izvor pektina. Kemijska reakcija sinteze glicidil metakrilata (GMA) i njegova nanošenja na tkaninu nije ekološki povoljna zbog toksičnosti GMA [94] te je važno poticati obradu pektinom dobivenim iz prirodnih izvora ili kružnim gospodarenjem iz otpada prehrambene industrije.

Obrada biorazgradljivim polimerima na bazi nanosa s polilaktidnom kiselinom (PLA) i poli(butilen sukcinat-ko-butirat adipatom) (PBSA) daje veliki doprinos smanjenju otpuštanja fibrila s PA tkanine [95]. Primijenjena metoda elektrofluidnog nanošenja premaza osigurava ujednačenost i postojanost koji ne utječu na promjenu strukturalnih svojstava tkanine i mogu se primijeniti premazi u nano dimenzijama. Ovako dobiveni nanosi mogu zaštititi tkaninu od utjecaja svih parametara Sinnerova kruga u procesu pranja te posljedično doprinijeti smanjenju otpuštanja fibrila. S ekološkog aspekta eventualno habanje ili odvajanje biopolimernih nanosa tijekom uporabnog ciklusa nije prijetnja okolišu zbog biorazgradljivih komponenti. Nadalje,

obrada biopolimerom kitozanom, prema dostupnim literaturnim podacima, također smanjuje otpuštanje fibrila s PES tkanine ovisno o primijenjenoj koncentraciji kitozana [82, 96].

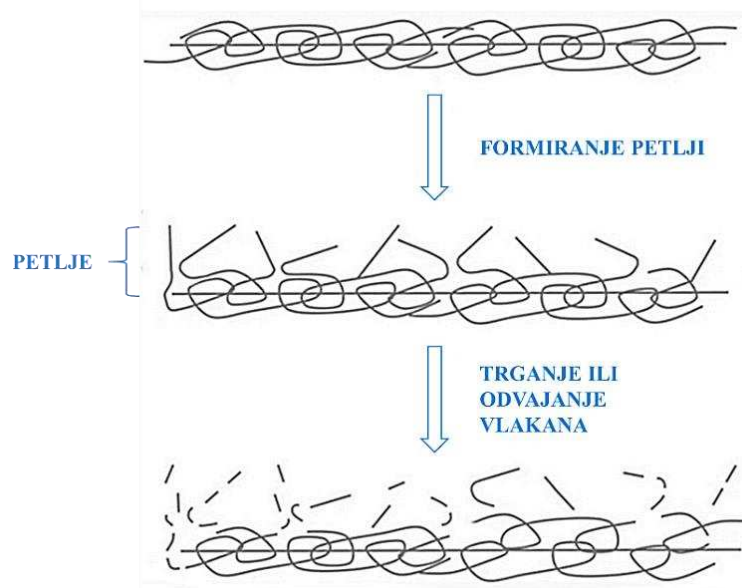
S obzirom na nekompatibilnost PES-a, kao sintetičkog polimera i biopolimera kitozana, otvara se problem njihova vezanja i stabilnosti dobivene strukture poliester/kitozan u uporabnom ciklusu pranja koji je do sada bio nedovoljno istražen. Istraživanja pokazuju da je u odnosu na PLA ovakva obrada nestabilnija [92, 95]. Veoma je bitna stabilnost strukture jer zbog njezina slabljenja može doći do otpuštanja čestica koje mogu biti biopolimerne ili fibrilarne prirode i kao takve imaju znatan utjecaj na okoliš, osobito na vodeni u koji dospijevaju putem efluenta od procesa pranja.

Svojstva vlakna, kao sirovine za tekstil, određuju značajke tekstilnih proizvoda te njihovo ponašanje s aspekta otpuštanja fibrila. Stoga se u svrhu smanjenja broja oslobođenih fibrila preporučuje odabir filamentnih vlakana veće vlačne čvrstoće. Pređa od filamentnih vlakana ima veću vlačnu čvrstoću, veće istezanje i manje kratkih stršećih vlakana u odnosu na grublju pređu što može utjecati na smanjenu mogućnost otpuštanja vlakana. Češljane pređe u odnosu na grebenane pređe imaju ujednačeniju duljinu vlakana s manje stršećih vlakana što smanjuje mogućnost otpuštanja vlakana. Ako se radi o flotirajućoj strukturi koju imaju atlas ili keper, postoji mogućnost da se kratka vlakna u strukturi tkanine ili pređe migriraju te dovedu do oslobađanja i otpuštanja vlakana [97]. Kompaktna struktura doprinosit će smanjenju otpuštanja fibrila.

Sve navedeno upućuje na činjenicu da je otpuštanje kontrolirano parametrima koji uključuju upredenost pređe u tkanju, prekidnu silu, istezanje, krutost savijanja, trenje i mekoću pređe [10, 81, 97, 98] te će optimizacija ovih parametara doprinijeti smanjenju broja oslobođenih fibrila. Uporabni ciklus, starenje odjeće i izloženost UV svjetlosti također utječe na otpuštanje fibrila [99, 100]. Količina otpuštenih fibrila je oko 25 % veća kod rabljene odjeće u odnosu na novu. Rezultat je to slabljenja strukture tijekom vremena čemu pridonose trošenje, čišćenje, pranje i izloženost UV zrakama [101]. Tkanina izložena cijelom spektru elektromagnetskog zračenja zagrijava se, stvara se dodatna toplina i ubrzavaju procesi oksidacije koji dovode do oštećenja vlakana i potencijalnog otpuštanja fibrila.

Otpuštanju vlakana dodatno doprinose i znojenje, habanje (trošenje), trenje tijekom nošenja, izloženost ugljikovim i dušikovim oksidima. Uporabne postojanosti u nošenju poliesterskih tekstilija vežu se uz habanje i pojavu pilinga, koji narušavaju površinu i skraćuju uporabni životni ciklus proizvoda. Pojava pilinga može se povezati s blagom migracijom vlakanaca koji se oblikuju u kuglicu, a sintetička su vlakna poznata po sklonosti pojavi pilinga pod utjecajem mehaničkih naprezanja, u suhom i mokrom, pri povišenim temperaturama [102-104]. Ove

površinske kuglice karakteristične su za sintetička vlakna ili njihove mješavine s prirodnim vlaknima [1, 104].



Slika 6. Piling na površini poliesterskih tekstilija [1]

Formiranje petlji, trganje i odvajanje vlakana ovisi o strukturnim značajkama tekstilija, posebice pređe i uvjeta tijekom uporabe i nošenja, slika 6.

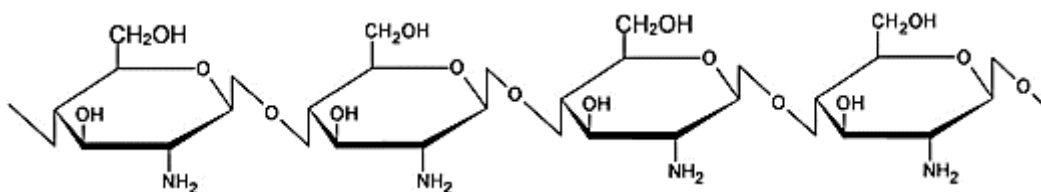
Osim ovih čimbenika uporabnog ciklusa važno je istaknuti i utjecaj procesa pranja i sušenja koji mogu povećati rizik od otpuštanja vlakana, posebice pri pranju poliesterskih tekstilija. Dosadašnja istraživanja ukazuju da su tijekom svakodnevnog nošenja odjeće količina fibrila oslobođenih trljanjem, četkanjem jednake onima koje nastaju tijekom pranja [15]. Tijekom procesa pranja i sušenja otpuštene čestice dospijevaju u mokri (voda) ili suhi (zrak) medij, a čestice otpuštene tijekom oblačenja, nošenja i svlačenja dospijevaju u zrak i na površine [15]. Mehanika u procesu pranja može oštetiti strukturalne jedinice plošnog proizvoda i uzrokovati njihovo otpuštanje [13]. Otpornost tkanine na habanje i optimiranje parametara Sinnerova kruga u procesu pranja doprinose smanjenoj količini otpuštenih čestica, odnosno mikrofibriila tijekom pranja [105].

Sve navedeno otvorilo je prostor za istraživanje koje će obuhvatiti postupke predobrade poliesterske tkanine s ciljem boljeg vezanja biopolimera kitozana, postizanje stabilnosti dobivene strukture te karakterizaciju efluenta od pranja s naglaskom na sadržaj čestične tvari.

2.2 Polimerna struktura poliester/kitozan

Kitozan kao prirodni, multifunkcionalni polisaharid, zbog netoksičnosti, biorazgradljivosti i biokompatibilnosti rabi se za ekološki prihvatljivu završnu obradu tekstilnih materijala. Zbog slabog kemijskog vezanje kitozana s tekstilnim supstratima te nekompatibilnosti sintetičkih i prirodnih polimera brojna istraživanja usmjerena su na primjenu konvencionalnih i naprednih fizikalno-kemijskih predobrada za formiranje stabilnije strukture. Pri tome se prednost daje primjeni ekološki prihvatljivih procesa kao što su: UV lasersko zračenje [106-108], koronsko pražnjenje [108, 109], niskotlačna i visokotlačna plazma tehnologija [110, 111] te γ -zračenje [108, 112].

Kitozan ima slobodne amino-skupine koje ga čine pozitivno nabijenim polielektrolitom pri vrijednosti pH 2 do 6. Kitozan je biopolimer koji se sastoji od poli [β -(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoze], dobiva se nakon alkalne deacetilacije hitina koji se nalazi u egzoskeletima rakova, člankonožaca i mekušaca, kao i staničnoj stijenci pojedinih gljiva [113], slika 7. Prirodna proizvodnja kitozana procjenjuje se na oko 109 do 1010 tona po godini [114].



Slika 7. Strukturna formula kitozana [19]

Postoje različiti oblici kitozana na temelju stupnja deacetilacije (u rasponu od 50 do 95 %) i molekulske mase (u rasponu od 300 do 1000 kDa) koji imaju različita fizikalna i kemijska svojstva: stupanj kristalnosti, topljivosti i brzine degradacije.

Nadalje, važno je istaknuti nisku topljivost kitozana u neutralnim ili alkalnim uvjetima te lošu postojanost na tekstilu zbog slabog vezanja [19, 24]. Slobodne amino-skupine protoniraju se pri niskoj vrijednosti pH, što dovodi do elektrostatskog odbijanja među polimernim lancima.

Čimbenici koji utječu na stabilnost kitozana mogu biti unutarnji (čistoća, molekulska težina, indeks polidisperznosti, stupanj i metoda deacetilacije te sadržaj vlage) i vanjski (temperatura, vlažnost i postupak otapanja u kiselini, sterilizacija, termičke obrade i fizikalne metode) [115].

Molekulska masa, polidisperznost, stupanj deacetilacije, čistoće polimera i sadržaj vlage imaju važnu ulogu u određivanju mehanizma i brzine razgradnje polimera [115]. Skraćivanjem

duljine polimernog lanca kitozana dolazi do degradacije i/ili uništenja funkcionalnih skupina (amino, karbonilne, amidne i hidroksilne skupine). Depolimerizacija kitozana može dovesti do stvaranja slobodnih radikala. Snažne međumolekulske interakcije među nastalim fragmentima kitozana (međulančano umrežavanje) mijenjaju strukturu polimera, što dovodi do nepovratnog gubitka njegovih fizikalno-kemijskih svojstva.

Sve navedeno utjecat će na formiranje i svojstva strukture s tekstilnim supstratima, posebice poliestrom kao sintetičkim polimerom. Rezultati istraživanja ukazuju na poboljšanje svojstava polimerne strukture u odnosu na polietersku tkaninu koji se manifestiraju preko promjene mehaničkih svojstava tekstilije, poboljšanih sorpcijskih svojstava, antimikrobne aktivnosti, smanjene sklonosti nabijanju statičkim elektricitetom te smanjenim sadržajem otpuštenih čestica (fibrila) u otpadnim vodama od procesa pranja [26-29, 116, 117].

Unatoč navedenim poboljšanim svojstvima, važno je istaknuti problem niske stabilnosti struktura razvijenih kitozonom koja je ograničavajući čimbenik za njihovu primjenu te se odražava na sadržaj otpuštene čestične tvari u procesu pranja. Osjetljivost kitozana na uvjete okoline i uvjete predobrade može promijeniti njegovu strukturu i uzrokovati degradaciju polimera koja će se odraziti na otpuštenu čestičnu tvar u procesu pranja.

Stoga je ovo istraživanje usmjereno na razvoj i primjenu postupaka predobrade polieterske tkanine alkalnom hidrolizom s natrij hidroksidom uz dodatak tenzida kao promotora u *konvencionalnom postupku predobrade* kao i predobradu niskotlačnom argonovom i kisikovom plazmom te ozonom koje su prikazane kao *napredni postupci predobrade*. Nakon predobrada uslijedila je modifikacija kitozonom kako bi se formirala stabilna struktura poliester/kitozan koja je podvrgnuta procesu pranja.

2.2.1 Predobrada polieterske tkanine konvencionalnim postupcima

Kompatibilnost kitozana s poliestrom može se poboljšati funkcionalizacijom polimera kemijskim ili fizikalnim metodama [1, 118].

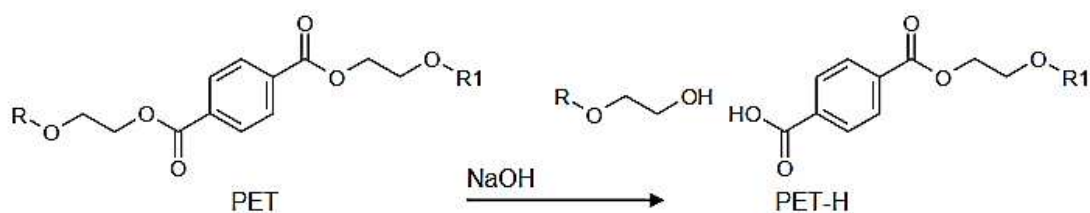
Za stvaranje poprečnih veza s kitozonom, koje će doprinijeti poboljšanom vezanju, poliester se obrađuje alkalno [119] što doprinosi poboljšanim svojstvima, primjerice udobnosti [120, 121]. Alkalna hidroliza dobro je poznati proces predobrade tekstilija koji povećava reaktivnost i hidrofilno obilježje poliester [52, 122]. Hidrolizirane tkanine imaju veću hidrofilnost, bolja apsorpcijska i bojadisarska svojstva, smanjenu sklonost nabijanju statičkim elektricitetom [57, 62, 120] te bolji izgled i sjaj poput svile [62].

Unatoč tomu što je alkalna hidroliza poliestera kao reakcija poznata nekoliko desetina godina, njezina kinetika i mehanizam nisu dovoljno proučeni. Smatra se da je reakcija alkalija s poliestrom tipična topokemijska reakcija koja se odvija tako što alkalije djeluju na površinske slojeve vlakna kada nastaje gubitak mase, promjena površinske topografije i stvaranje novih skupina koje sadrže kisik [57, 120, 123]. Alkalna hidroliza površinska je modifikacija koja se obično provodi s NaOH ili KOH koncentracije 4 – 20 %, slika 8 [57].

U alkalnoj hidrolizi, hidroksilni ioni iz alkalija usmjeravaju se na ugljik u karbonilnoj skupini, uzrokujući kidanje na esterskim vezama i nastajanje hidroksilnih i karboksilnih krajnjih skupina [57, 62, 124-126]. To rezultira fizičkim i kemijskim promjenama na površini vlakana uz stvaranje malih kratera i povećanje površina s dodatnim funkcionalnim skupinama.

Poznato je da se alkalna hidroliza provodi pri višim temperaturama ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) u dužem vremenskom periodu (1 – 2 h) što nije u potpunosti ekološki, ekonomski i energetske prihvatljivo.

Dodatkom kationskog tenzida proces alkalne hidrolize može se ubrzati [57, 62, 125], a ujedno može smanjiti koncentraciju natrijeva hidroksida i povećati gubitak mase obrađenog materijala [120]. Interakcije molekule tenzida sa supstratom mogu dovesti do smanjenja ili povećanja brzine reakcije ili do promjene u tijeku reakcije [1, 118, 124, 127-129]. Dokazano je da se kationski tenzidi privlače elektrostatskim interakcijama s negativno nabijenom površinom vlakana i da je njihova adsorpcija pojačana duljinom alkilnog lanca. Adsorbirana količina ovisi o prisutnosti hidrofobne interakcije između kationskih tenzida i poliesterskog vlakna [62].



Slika 8. Alkalna hidroliza PET-a [57]

Lužnato djelovanje ograničeno je na površine poliestera kako jako ionizirane komponente otopine, kao što je NaOH, ne mogu difundirati u masu zbog vrlo nepolarnih svojstava ovog polimera. Natrij hidroksid može hidrolizirati estere u polimeru koji u nekim fragmentima, ovisno o uvjetima obrade, povećavaju broj karboksilnih skupina [122, 130]. Hidroliza rezultira nagrizanjem s negativnim utjecajem na čvrstoću tkanine [62], uzrokuje ljuštenje, stvaranje kratera ili oštećenja površine, pri čemu se smanjuje promjer vlakna, gubi masa i čvrstoća materijala [62, 57, 124].

2.2.2 Predobrade poliesterske tkanine naprednim postupcima

Tekstilna industrija traži inovativne proizvodne tehnike za poboljšavanje kvalitete proizvoda, ali s naglaskom na razvoj novih tehnika koje će biti u skladu s održivim razvojem i zaštitom okoliša. Inovacija procesa tekstilnih materijala postaje sve važnija i zbog smanjenja upotrebe količine vode, time i smanjenja opterećenja otpadnih voda i upotrebe energije, kao i povećanja konkurentnosti tekstilne industrije.

Zbog sve strožih ekoloških zahtjeva u suvremenim procesima tekstilne tehnologije nametnula se potreba za zamjenom konvencionalnih predobrada te se sve veće značenje pridaje obradama koje su prihvatljive s ekološkog aspekta.

Kao ekološki prihvatljive alternative, koje smanjuju upotrebu kemikalija, vremena, energije i vode, sve se više istražuju i rabe napredne tehnologije poput plazme i ozona, tablica 1.

Tablica 1. Usporedba konvencionalnih i naprednih postupaka predobrade [131]

Parametar	Konvencionalni procesi	Napredni procesi (plazma, ozon)
Medij	Voda	Plinska faza
Energija	Toplinska	Električna
Tip reakcije	Jednostavna	Kompleksna
Dubina obrade	Veliki dio vlakna	Vrlo tanak sloj površine
Razvoj novih obrada	Katalizirane	Visoki potencijal
Oprema	-	U stalnom razvoju
Potrošnja vode i energije	Visoka	Niska
Zagađenje	Visoko	Vrlo nisko

U tom smislu naglasak suvremenih obrada usmjeren je na dobivanje povoljnih efekata (učinaka) modifikacijama površine vlakana (tekstilija), koje u konačnosti pridonose ukupnoj kvaliteti tekstilnog materijala. Površinske obrade plazmom, ozonom, biopolimerima i sl., koje se u današnje vrijeme istražuju i provode sa svrhom modifikacije svojstava tekstilnih materijala, osim što su ekološki prihvatljive, energetske su isplativije u usporedbi s konvencionalnim predobradama [131].

2.2.2.1 Tehnologija predobrade plazmom

Riječ plazma dolazi od grčkog *plasso* što u slobodnom prijevodu znači materijal koji se samooblikuje [132]. Plazma se definira kao ionizirani (ili djelomično ionizirani) plin, uglavnom sastavljen od slobodnih elektrona, radikala, iona, atoma, molekula i različitih pobuđenih čestica [133]. Plazma je neutralna i smatra se četvrtim agregatnim stanjem tvari [131].

Pri nastajanju plazme nastaju i fotoni, ioni, elektroni, slobodni radikali, pobuđene molekule plazme koji sudjeluju u reakcijama stvaranja plazme [134]. Da bi došlo do nastajanja plazme, potrebno je osigurati prijenos energije iz vanjskog izvora [134, 135].

Plazma stvara veliku gustoću slobodnih radikala na površini tekstilnih materijala, disocijacijom molekula putem sudara elektrona i fotokemijskih procesa, što dovodi do stvaranje novih kemijskih vrsta i znatne promjene u morfološkim svojstvima površine obrađene plazmom [136]. Plazma utječe kemijski i fizikalno na površinu supstrata, pri čemu reakcije između plazme i površine ovise o vrsti upotrijebljenog plina i njihovim kemijskim svojstvima. Plazme se mogu klasificirati prema više kriterija. Sve se plazme općenito dijele na toplinsku i netoplinsku plazmu, odnosno vruću (engl. *hot plasma*) i hladnu (engl. *cold plasma*) [137].

Vruće plazme prepoznaju se po toplinskoj ravnoteži između tri sastavna dijela plazme: iona, elektrona i neutralne čestice. Vruća plazma je u toplinskoj ravnoteži i temperature su izuzetno visoke, stoga vruća plazma nije prikladna za obrade polimera i tekstila, općenito termoosjetljivih materijala. Hladne plazme, koje rade na atmosferski ili niski tlak, općenito imaju temperature približne sobnoj temperaturi ili malo iznad te su pogodne jer su većina tekstilnih materijala polimeri osjetljivi na toplinu. U hladnoj plazmi ne postoji termodinamička ravnoteža između neutralnih atoma, neutralnih molekula, iona i elektrona na lokalnoj razini. Za tekstilnu primjenu prikladna je hladna niskotlačna (engl. *low pressure plasma*) i atmosferska plazma (engl. *atmospheric plasma*). Niskotlačne plazme dobivaju se u razrijeđenom plinu čiji je tlak znatno manji od atmosferskog, dok se atmosferska plazma proizvodi kod normalnog atmosferskog tlaka. Stoga za dobivanje atmosferske plazme nije potrebna vakuum komora ili vakuum pumpa, kao što je neophodna pri proizvodnji niskotlačne plazme [135, 138].

Plazmom se stvara velika gustoća slobodnih radikala tijekom disocijacije molekula pri sudaranju elektrona i fotokemijskim procesima. To uzrokuje razaranje kemijskih veza u polimernoj površini vlakna koje rezultiraju stvaranjem novih kemijskih vrsta. Djelovanje plazme na površinu vlakana i polimera rezultira stvaranjem novih funkcionalnih skupina kao što su: $-OH$, $-C=O$, $-COOH$, koje utječu na poboljšanje sposobnosti kvašenja tkanina (hidrofilni efekt), a mogu biti i aktivni centri za graft-polimerizaciju (nacjepljivanje) različitih molekula [135, 138].

Prema tome, plazma se prvenstveno rabi za površinsku obradu materijala jer se njezinim djelovanjem modificiraju samo površinska svojstva do debljine sloja od svega nekoliko desetaka nanometara, čime osnovna svojstva materijala ostaju gotovo nepromijenjena.

Plazma obrada tekstila učinkovita je i ekološka alternativa mokrim tehnologijama obrade. Posljednjih je godina plazma tehnologija aktualna u modifikaciji površine tekstilnog materijala

sa svrhom dobivanja višefunkcionalnih tekstilnih proizvoda [135]. Ova je tehnologija energetske učinkovita, suha metoda, isplativa i zahtijeva manju količinu kemikalija, ne stvara otpadnu vodu, opterećenje okoliša je manje jer se ne stvaraju štetni zagađivači [30, 31].

Obrada plazmom može služiti za postizanje širokog raspona različitih svojstava, različitih materijala i proizvoda, od kojih su neka nedostižna konvencionalnim metodama. Također se može primijeniti na pojedinačne niti, vlakna i plošne proizvode. Plazma obrada rezultira površinskom modifikacijom u nanometarskim dimenzijama [32-34].

Ovisno o uvjetima i zahtjevima obrade materijala (ploče, membrane, tkanine, polimeri) četiri su glavna učinka koja se mogu dobiti obradom plazmom [32, 135, 138-140]: učinak čišćenja površine (engl. *plasma cleaning*), povećana mikrohrapavost, odnosno nagrizanje površine (engl. *plasma ablation or etching*), aktivacija površine (engl. *activation, plasma modification*), plazma polimerizacija (engl. *deposition, plasma polymerisation*).

Tkanina obrađena plazmom pokazala je znatnu promjenu površine struktura i hidrofilnost [141]. Promjene na površini polimera uzrokovane plazmom uvelike ovise o vrsti plina i uvjetima stvaranja plazme, [142] stoga obrada plazmom ima važnu prednost u usporedbi s drugim metodama jer se proces može lako kontrolirati mnogim neovisnim parametrima kao što su tlak plina, vrijeme izlaganja i pražnjenja [143]. Ovaj proces aktivacije rezultira povećanjem površinske energije i jačanje afiniteta za druge tvari. Povećanje površinske energije termodinamički je nestabilno stanje i formirane skupine imaju tendenciju preorijentacije na prvobitno stanje. Posljedično, proces aktivacije plazme nije trajan pa to treba učiniti neposredno prije daljnjeg procesa obrade [131, 144]. Argonova se plazma obično rabi za čišćenje i jetkanje polimernih površina iskorištavanjem odsutnosti reaktivne neutralne vrste i relativno velike atomske mase argona, što rezultira učinkovitijim prijenosom energije od ionskih vrsta proizvedenih u ovoj vrsti plazme [145].

Obrada plazmom mijenja samo svojstva gornjeg sloja izloženog materijala, uzrokuje površinsku aktivaciju, kidanje lanca, nagrizanje površine, oksidaciju i dekrizaciju tekstila [146]. Parametri kao što su tlak i vrijeme također imaju utjecaj na promjene fizikalno-kemijskih svojstava površine tekstilnog supstrata tijekom obrade plazmom. Interakcije između plazme i površina polimera dovodi do površinskih pojava kao što su jetkanje, unakrsno povezivanje i aktivacija [147]. U području niskog tlaka pri < 1 mbar, gustoća plina je manja, međusobno sudaranje čestica je manje te se modifikacija površine tekstilnog materijala provodi učinkovitije, uz minimalne gubitke. S druge strane, jako niski tlak uzrokuje relativno slabu koncentraciju radikala po jedinici volumena. Stoga treba naglasiti važnost optimiranja tlaka tijekom obrade plazmom kako bi se postigli zadovoljavajući učinci. U područjima tlaka većeg

od 100 mbar (osobito pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi) zbog veće gustoće plina, veći je broj međusobnih sudara među česticama u plinovitom stanju što smanjuje učinkovitost radikala i samim tim njihovu sposobnost povezivanja s aktivnim mjestima unutar voluminoznih tkanina [135, 148]. Atmosferska obrada plazmom može dodati veliki broj funkcionalnih skupina na polimernu površinu ovisno o obradi plina u plazma reaktoru [149]. Vrijeme obrade tekstila može varirati od nekoliko sekundi do nekoliko minuta, ovisno o uvjetima plazme. S povećanjem vremena obrade aktivni radikali plazme prodiru sve dublje u strukturu materijala, povećavajući hidrofilni efekt.

Osim kidanja veze polimera, bombardiranje iona/elektrona u plazmi također može stvoriti reaktivne vrste na površini obrađenog uzorka. Obrada plazmom povećava hrapavost površine vlakana i broj –COOH skupina na poliesterskoj tkanini.

2.2.2.2 Tehnologija predobrade ozonom

Ozon je prvi prepoznao njemački kemičar Christian Friedrich Schönbein 1840. godine radeći pokuse elektrolize vode, pri čemu je osjetio oštar miris koji je karakterizirao novi plin. Pojam „ozon“ potječe od grčke riječi *ozein*, što znači *mirisati* [38, 40].

Ozon je iritabilan plin blijedoplave boje, karakteristična mirisa i teži je od zraka. Proizvodi se s pomoću generatora ozona u kojem se suhi zrak ili kisik propuštaju kroz vrlo jako električno polje koje cijepa dvoatomnu molekulu kisika (O_2) u dva nestabilna visokopobuđena atoma kisika koji reakcijom s drugim molekulama kisika stvaraju ozon [150, 151].

Primjena ozona kao oksidacijskog sredstva [51], odnosno procesi ozoniranja, rabe se u različitim industrijskim sektorima, a najčešća je primjena ozona za pročišćivanje otpadnih voda [35-41], bojadisanje [42-44], izbjeljivanje [42, 45, 46] kao i za modifikaciju vlakana [47] i pranje. Ozoniranje se često rabi u modificiranju površine polimera zbog jednostavnog postupka i niskih troškova obrade (smanjena potrošnja vode, kemikalija, vremena i energije) [152].

Mnogi znanstvenici istraživali su uporabu ozona za različite obrade tekstilnih vlakana, pamuka [43, 48], poliestera [49], vune i dlaka [50], poliamida [51], svile [52, 50].

Dobro razvijena primjena ozona napravila je znatnu razliku u ovim područjima, posebno u pogledu zaštite okoliša jer ozon ima visok oksidacijski potencijal bez emitiranja sekundarnog onečišćenja te se može brzo razgraditi na kisik nakon obrade [153].

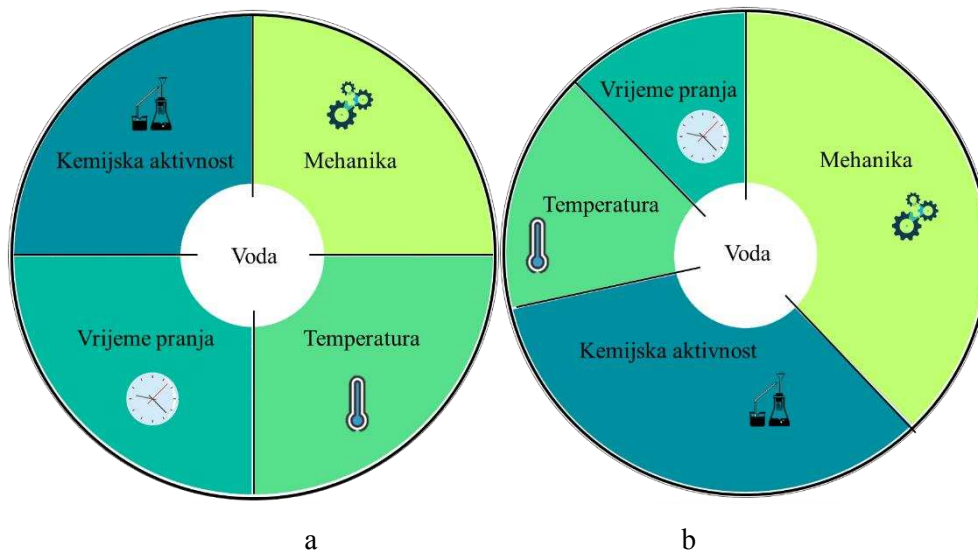
Oksidacijski potencijal ozona (2,07 V) u kiselom mediju veći je od oksidacijskog potencijala vodikova peroksida (1,77 V), što ozon čini izvrsnim oksidacijskim sredstvom [40, 42, 51, 52] koje može reagirati s površinom polimera [42]. Na celuloznim lancima pojavljuju se

karboksilne skupine [154] što poboljšava hidrofilnost materijala [40, 44, 51]. Osim na površini, ozon utječe na promjene unutar kristalnog i amornog područja poliestera [50, 51, 155]. Nekoliko je autora [40, 156] također otkrilo da obrada ozonom ima potencijal manje potrošnje energije tijekom prerade poliesterskih vlakana. Povećan broj karboksilnih skupina dovodi do povećanja negativne vrijednosti zeta potencijala [44]. Međutim, primijećeno je da nakon produljenog izlaganja tkanine ozonu dolazi do smanjenja adsorpcije, odnosno dolazi do degradacije [44, 157].

Procesi modifikacije mogu povećati reaktivna mjesta i adsorpciju bojila na vlakna čime se smanjuje količina onečišćujućih tvari u otpadnim vodama od procesa bojadisanja. U potrazi za novim tehnologijama za poboljšanje procesa bojadisanja, uporaba ozona (O_3) pojavila se kao održiva alternativa [158] jer obrade ozonom mogu poboljšati sposobnost kvašenja poliesterskih vlakana [157], čime se upotrebljava manje vode tijekom procesa bojadisanja [156, 159]. Upotreba ozona u obradi poliestera perspektivna je tehnologija jer ne samo da eliminira upotrebu vodikova peroksida i natrijeva hidroksida za oko 60 % ,već smanjuje potrošnju vode za čak 50 % [40].

2.3 Proces pranja

Proces pranja složen je višefazni i viševarijabilni proces koji se temelji na prijenosu mase, energije i količine gibanja unutar stroja gdje je tekstilija izložena fizikalno-kemijskim utjecajima [160]. Mehaničko i kemijsko djelovanje, vrijeme i temperatura četiri su čimbenika u procesu pranja koja su obuhvaćena u Sinnerovu krugu, slika 9, koji je uveo dr. Herbert Sinner s namjerom da objasni osnovne principe ovog procesa [69, 161, 162].



Slika 9. Proces pranja prikazan Sinnerovim krugom: a) Teorijski prikaz; b) Realni prikaz, izradila T. Kaurin

Udio je čimbenika u krugu teorijski jednak, ali u realnim sustavima nadoknađuje se proporcionalnim povećanjem ili smanjenjem pojedinih čimbenika [7]. Kemijska aktivnost odnosi se na djelovanje deterdženta, pri čemu se djelovanje povećava ili smanjuje koncentracijom i udjelom sastojaka deterdženta u otopini [69, 86]. Sinergija čimbenika u Sinnerovu krugu utječe na svojstva tekstila (skupljanje, deformacija, oštećenje, poroznost, hrapavost, boja itd.) [163] te je ključno optimizirati različite parametre procesa koji mogu smanjiti emisiju mikrofibrila. Tablica 2 prikazuje osnovne parametre s pripadajućim varijablama u procesu pranja, a međuovisnost parametara u ovom složenom sustavu otežava ocjenu učinaka [7], a posebice količinu i vrstu oslobođenih mikrofibrila.

Tablica 2. Parametri i varijable u procesu pranja [7]

	Parametri	Varijable
1.	VODA	Razina vode, tvrdoća, kontaminacija teškim metalima, vrijednost pH, vodljivost, temperatura, mikrobiološka svojstva, biofilm.
2.	TEKSTIL	Sastav (prirodni, sintetički, mješavine), strukturalne značajke, dimenzije, težina, završna obrada (otpornost na ulje i vodu, boja, protiv gužvanja, antibakterijska otpornost itd.), piling, trajnost, svojstva u suhom i mokrom (kidanje i otpornost na habanje).
3.	ZAPRLJANJA	Stupanj kontaminacije (nizak, srednji, visok), različite vrste mrlja (protein, škrob, šećer, pigmenti...), starenje, toplina.
4.	STROJ Vodoravna os Horizontalna os	Temperatura, vrijeme, mehaničko miješanje (brzina rotacije, pozicija kretanja i stajanja i promjer bubnja, omjer punjenja, količina tekućine, dimenzije, omjer kupelji).

5.	SREDSTVO ZA PRANJE (tekuće, praškasto, gel)	<i>Anorganski</i> sastojci (alkalije, fosfati, fosfonati, aluminosilikati, sredstva za izbjeljivanje, silikati) <i>Organski sastojci</i> (tenzidi, citrati, funkcionalni polimeri, optička bjelila, enzimi, mirisi, otapala, prekursori, koncentracija).
5a.	NAKNADNA SREDSTVA (omekšivači)	Kemijski sastav, koncentracija.

Proces pranja uglavnom se provodi na temperaturama između 30 i 90 °C koje ovise o vrsti odjevnih predmeta, razini onečišćenja, sirovinskom sastavu i vrsti deterdženata. Tekstilni materijali od poliesterskih vlakana osjetljivi su na pranje, posebno pri višim temperaturama, zbog termoplastičnih svojstava, hidrofobne prirode i osjetljivosti na alkalije. Prema A. P. Periysamyju otpuštanje fragmenta vlakna izravno je proporcionalno temperaturi [80]. Viša temperatura, iako daje bolje rezultate pranja, može povećati površinsku hidrolizu poliesteru uzrokovanu alkalnim deterdžentom. Stoga, za smanjenje oslobađanja fragmenata vlakana tijekom pranja temperaturu je poželjno održavati što je moguće nižom, pri čemu se postiže i znatna ušteda energije [69]. Viša temperatura produljuje vrijeme pranja te povećava izloženost tkanine kemijskom djelovanju deterdženta i potencijalnim oštećenjima uzrokovanih alkalnim deterdžentom i mehanikom pranja [106].

Tvrdoća vode važan je čimbenik koji treba uzeti u obzir jer je odgovoran za smanjenje učinkovitosti deterdženata. Za postizanje istog rezultata pranja [69] povećana tvrdoća vode može uzrokovati krutost, požućenje, posivljenje i neugodan miris tkanine tijekom pranja [102]. Iako anionski tenzidi učinkovito uklanjaju masnoću, uljne te ostale mrlje, osjetljivi su na viševalentne ione prisutne u tvrdoj vodi. Pozitivni ioni vežu se s anionskim tenzidima, stvarajući talog na površini tkanine [7]. Pri tome nastali talog „prekriva“ i mrlju što otežava njeno uklanjanje i smanjuje učinkovitost pranja. Za isti učinak u ovom slučaju potrebno je više deterdženata ili mehaničkog djelovanja koji će posljedično doprinijeti oslobađanju fibrila. Dodatak bildera, kojima je zadaća vezati pozitivne ione (Ca^{2+} , Mg^{2+}) iz tvrde vode tijekom procesa pranja, mogu također utjecati na smanjenje količine otpuštenih fibrila.

Neionski tenzidi, iako su manje učinkoviti u uklanjanju većine prljavština od anionskih tenzida, iako su topljivi u vodi i nisu osjetljivi na prisutnost Ca^{2+} , Mg^{2+} iona [7] te dobro djeluju u tvrdoj vodi. Hidrofobni dio u neionskim tenzidima stvara glatki sloj na tkanini koji može rezultirati smanjenjem otpuštanja fragmenata vlakana tijekom procesa pranja [164].

Osim poznatih prednosti dodatka omekšivača, dobrih antistatičkih svojstava, olakšavanja glačanja, skraćanja vremena sušenja i ugodnog mirisa rublja [84] također je važno istaknuti

smanjenje otpuštanja fragmenata vlakana do 35 % [54, 102] uglavnom zbog smanjenja trenja među vlaknima [162, 165-167].

Nadalje, vrijednost pH deterdženata, također može utjecati na oslobađanje fragmenata vlakana, ovisno o sirovinskom sastavu i ostalim značajkama prema slici 5 [69]. Kada se odjeća pere deterdžentom koji sadrži tenzide i koji stvaraju jaku pjenu, dolazi do prigušenja i smanjenja mehaničkog djelovanja tijekom procesa pranja [168].

Za dobar rezultat pranja potrebno je veliko mehaničko djelovanje, međutim, velika mehanika također dovodi do rizika oštećenja tkanine [69]. Mali omjer kupelji (OK) povećava mehaničko opterećenje tijekom procesa pranja [54]. Postoje dvije glavne vrste perilica rublja prema njihovoj mehaničkoj rotaciji: jedan tip je s gornjim punjenjem s poklopcem na vrhu i uspravnom košarom, a drugi tip je s prednjim punjenjem, vratima na prednjoj strani i horizontalno postavljenom košarom [69]. Pri usporedbi tipova perilica za rublje uočeno je da strojevi s gornjim punjenjem utječu na otpuštanje više vlakana od strojeva s prednjim punjenjem [169]. Procesi pranja, bilo u kućanskim ili industrijskim razmjerima, predstavljaju važan izvor fragmenta vlakna iz tekstila [71, 170]. Kako bi se ustanovile vrijednosti ispuštenih fragmenata vlakana u otpadnim vodama nakon procesa pranja, potrebno je razmotriti brojne čimbenike: proizvode za pranje, tržište strojeva, brzina perilice, kapacitet stroja, rotaciju i brzinu centrifuge, količinu upotrijebljene vode, njezinu vrijednost pH, temperaturu, tvrdoću i vrijeme [61, 171, 172].

2.3.1 Svojstva poliester/kitozan strukture

Površinske modifikacije poliesterskih tekstilnih materijala provode se kako bi se poboljšala funkcionalna i uporabna svojstva poput mekoće, sposobnosti upijanja, lakšeg bojadisanja te kvašenja. Novija istraživanja usmjerena su na modifikacije s ciljem smanjenja otpuštanja mikrofibrila. Modifikacija površine tekstila s kitozanom povećava prekidnu čvrstoću i otpornost na deformacije, povećava mogućnost vlaženja materijala i hidrofilnost [122], poboljšava svojstva bojenja [127, 173], antimikrobna svojstva [174, 175], smanjuje antistatička svojstva i može smanjiti količinu čestice koje se oslobađaju iz poliesterskog materijala tijekom pranja [28, 128, 176]. Kompatibilnost kitozana s poliesterom može se poboljšati funkcionalizacijom jednog ili oba polimera kemijskim ili fizikalnim metodama [1, 29, 118].

Kitozan je pozitivno nabijen u neutralnim uvjetima i može se rabiti za adsorpciju anionskih tvari zbog elektrostatskih interakcija. Utvrđeno je da poliester/kitozan struktura ima pozitivan

površinski naboj [29], također parametri za karakterizaciju mehaničkih svojstava potvrdili su da struktura poliestera/kitozana pokazuje dobra vlačna svojstva [29].

Jedan od glavnih nedostataka kitozana njegova je niska topljivost u vodi [177]. Topljiv je u razrijeđenim anorganskim tvarima i organskim kiselinama s nižim pH ($pK_a \approx 6,3$) te tvori ne-Newtonovu tekućinu [178]. Slobodne amino-skupine protoniraju se pri niskoj vrijednosti pH, što dovodi do elektrostatskog odbijanja među polimernim lancima i posljedično, do raspada.

Osjetljivost kitozana na uvjete okoline i uvjete obrade (npr. zagrijavanje ili smrzavanje) može opteretiti njegovu strukturu i uzrokovati degradaciju ovog polimera. Čimbenici koji utječu na stabilnost kitozana mogu biti: čistoća, molekularna težina, indeks polidisperznosti, stupanj i metoda deacetilacije, sadržaj vlage te okolišni čimbenici od kojih se mogu istaknuti temperatura i vlažnost te postupci pripreme, kao što je otapanje u kiselini i toplinski tretmani [115, 179].

Njegova stabilnost u formulacijama može se postići kontrolom okolišnih čimbenika i uvjeta procesa (npr. temperatura), uvođenjem stabilizatora, kombiniranje s drugim polimerima i modificiranje kitozana kemijskim ili ionskim spojevima. Osjetljivost kitozana na uvjete okoline i uvjete obrade može opteretiti njegovu strukturu i uzrokovati degradaciju ovog polimera [179]. Molekulska masa, polidisperznost, stupanj deacetilacije, čistoće i sadržaja vlage imaju važnu ulogu u određivanju mehanizma i brzine razgradnje polimera [115, 179].

Istodobno s kidanjem lanca kitozana, dolazi do degradacije i/ili uništenja funkcionalnih skupina (amino, karbonil, amido i hidroksilne skupine), a osim toga, depolimerizacija kitozana može dovesti do stvaranja slobodnih radikala. Snažne međumolekularne interakcije među nastalim fragmentima kitozana (međulančano umrežavanje) mijenjaju strukturu polimera, što dovodi do nepovratnog gubitka njegovih fizikalno-kemijskih svojstva [179].

Stoga problem niske stabilnosti sustava razvijenih s kitozanom može biti ograničavajući faktor za njihovu primjenu. U ovom istraživanju istražena je stabilnost kitozana u različito dizajniranoj strukturi poliesterske tkanine s kitozanom uz višestruko pranje sa standardnim deterdžentom analizom svojstava prije i nakon 10 ciklusa pranja [179, 180].

2.3.2 Čestične tvari i fibrili u efluentima

Brojna istraživanja [181, 161] pokazala su da poliesterske tkanine modificirane kitozanom imaju poboljšana funkcionalna svojstva, ali tijekom procesa pranja zbog djelovanja različitih čimbenika može doći do oštećenja strukture poliestera/kitozana te će otpuštene funkcionalne čestice imati utjecaj i na sastav efluenta od pranja. Važnost ovog pristupa potvrđuje razina

opterećenja otpadne vode od pranja tekstila koja sadrži organske, anorganske i biološke komponente koje mogu biti prisutne u otopini u obliku topljivih i suspendiranih čestica [78]. Različite vrste onečišćujućih tvari u obliku čestica prisutne su i u otpadnim vodama (efluentima), posebice u otpadnim vodama tekstilne industrije, a mogu nastati i tijekom procesa pročišćivanja otpadnih voda [7]. Čestice se mogu kategorizirati na temelju njihove veličine na: otopljene ($< 0,001 \mu\text{m}$), koloidne ($0,001-1 \mu\text{m}$), disperzne ($1-102 \mu\text{m}$) i taložive ($> 102 \mu\text{m}$) [7, 182].

Najčešći parametri koji opisuju čestičnu tvar u vodama izražavaju se preko ukupne suspendirane (engl. *Total Suspended Solids* – TSS) i ukupne otopljene tvari (engl. *Total Dissolved Solids* – TDS) koje zajedno čine ukupnu čvrstu tvar (engl. *Total Solids* – TS).

Čvrste tvari u efluentima od pranja poliesterskih tekstilija ili njihovih struktura s drugim polimerima mogu obuhvaćati čestice deterdženta, otpuštenih fibrilnih komponenata s poliesterske komponente u strukturi ili čestica otpuštenih s biopolimerne komponente u strukturi poliestera/kitozana. Zbog različitih fizičkih oblika čvrste tvari u efluentima od pranja tekstilija metode određivanja količine čestične tvari brojne su i različite te pružaju različite vrste informacija.

Jedan je od okvirnih parametara kvalitete efluenta mutnoća. Mutnoća je optički parametar za određivanje bistrine vode i izravno je povezan s količinom čestica raspršenih (suspendiranih) u vodi. Što je veća količina suspendirane tvari u vodi, veća je i mutnoća. Mutnoća se najčešće izražava u NTU jedinicama (engl. *Nephelometric Turbidity Units*) i označuje način mjerenja tako da instrument mjeri raspršeno svjetlo iz uzorka pod kutom od 90 stupnjeva u odnosu na upadno svjetlo. Mutnoća je mjera za prisutnost suspendiranih čestica (TSS).

Osim u NTU jedinicama, mutnoća se ponekad izražava i u FNU jedinicama (engl. *Formazin Nephelometric Units*) i također označuje da instrument mjeri raspršeno svjetlo iz uzorka pod kutom od 90 stupnjeva u odnosu na upadno svjetlo. FNU se najčešće rabi kada se govori o ISO 7027 (europskoj) metodi mjerenja mutnoće.

Ostale mjerne jedinice za određivanje mutnoće su i FTU (engl. *Formazin Turbidity Units*), FAU (engl. *Formazin Attenuation Units*) i JTU (engl. *Jackson Turbidity Units*) ili Jacksonova jedinica. Ove jedinice ne određuju kako instrument mjeri uzorak.

Mutnoća i ukupna suspendirana tvar povezane su te se zamućenost može rabiti za označavanje promjena u koncentraciji TSS vode. Ukupna otopljena tvar (TDS) predstavlja udio otopljenih čestica i iona koji mogu proći kroz filtar s veličinom pora od $0,45 \mu\text{m}$ i predstavlja ukupnu koncentraciju otopljene čvrste tvari u određenom volumenu. Parametri TDS i TSS u ovome radu prikazani su i kao ukupna čvrsta tvar (TS) u određenom volumenu.

Eksperimentalni podatci o raspodjeli veličina čestica (engl. *Particle Size Distribution* – PSD) u različitim efluentima mogu biti važan parametar za karakterizaciju, prevenciju onečišćenja i odabir tretmana otpadnih voda [180, 183, 184]. Budući da je raspodjela veličina čestica korisna metoda za karakterizaciju otpadnih voda od pranja, moguće je uspostaviti odnos između parametara u ovoj krivulji i drugih parametara koji se rabe za karakterizaciju otpadnih voda, kao što su kemijska potrošnja kisika (KPK), suspendirana tvar (TSS), boja i mutnoća [185]. Stoga su istraživački napori usmjereni na dobivanje što više podataka o veličini čestica [186]. PSD, kao laserska difrakcijska tehnika, predstavlja rezultate raspodjele veličina čestica u uzorku vode ili suspenzije. Laserska difrakcija daje procjenu postotka čestica koje pripadaju određenoj veličinskoj raspodjeli, a rasponi veličina predstavljaju skupine čestica sličnih veličina. To je relativna metoda koja rabi optičko ponašanje čestica za određivanje njihove veličine. Za nesferične čestice to dovodi do odstupanja od njihove stvarne veličine. Međutim, budući da pogreška uzrokovana oblikom ostaje dosljedna, to čini lasersku difrakciju pouzdanim alatom za kontrolu kvalitete. Kod laserske difrakcije postotci veličina čestica u uzorku obično se daju kao distribucija temeljena na volumenu. Karakteristični promjeri distribucije, točnije D_{10} , D_{50} i D_{90} , dobiveni iz PSD krivulja mogu se usporediti s drugim standardnim parametrima (vodljivost, mutnoća, TS, TSS, TDS i KPK) za karakterizaciju otpadne vode. Moguća je konverzija iz brojčane u volumnu distribuciju ili obrnuto, ali pretvorba rezultata volumena iz laserske difrakcije na numeričku osnovu može dovesti do nedefiniranih grešaka. Rezultati ove konverzije pokazuju velike razlike u srednjoj vrijednosti veličina čestica prisutnih u sustavu, posebno za čestice u efluentima od pranja koji mogu sadržavati fragmente vlakana i čestice. Veličina čestica, kao rezultat volumne distribucije u ovom istraživanju, dobivena je kao superpozicija pet uzastopnih mjerenja [183, 186]. Zadaća je istraživanja usporediti efluente od višestrukih ciklusa pranja neobrađene i predobrađene poliesterske tkanine te dobivenih poliestera/kitozana struktura s naglaskom na raspodjelu čestica po pojedinim ciklusima pranja kako bi se utvrdio doprinos pojedine komponente strukture na potencijal otpuštanja.

Čestice i fibrili prisutni u efluentima od pranja dopijevaju u sustave pročišćavanja otpadnih voda u kojima je postotak uklanjanja vlakana visok. Zrnca i fragmenti vlakna mikro dimenzija zaostaju u pročišćenom efluentu i prolaze kroz gruba i fina sita s porama od 1,5 do 6 mm koja se rabe u primarnoj obradi otpadnih voda [7, 187] te ako su sintetičkog podrijetla doprinose sa $< 0,1$ % mikroplastike koja onečišćuje okoliš ovisno o uspješnosti uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Iako uklanjanje mikroplastike iz pročišćene otpadne vode u uređajima za pročišćavanje doseže 69 – 99 %, važno je naglasiti da to uklanjanje predstavlja fazni prijenos mikroplastike iz tekućine u otpadni mulj [188]. Mehanizam odvajanja fibrila s tekstila,

stabilnost formiranih polimernih struktura i biorazgradljivost pojedine polimerne komponente ključna je za razumijevanje smanjenja prisutnosti vlakana u vodenom okolišu [10].

Povećan interes javnosti zbog oslobađanja fibrila tijekom pranja doveo je do razvoja uređaja koji se umeću u perilicu kako bi „uhvatili“ i zadržali vlakna oslobođena tijekom pranja [15, 189]. Međutim, takvi dodatci nikako ne mogu biti zadovoljavajuće rješenje. Moderne perilice rublja moraju biti tvornički opremljene odgovarajućim filtrima za zadržavanje fragmenata vlakana [15, 190]. Istraživanja ukazuju da uzastopni ciklusi utječu na broj fragmenata vlakna koji se oslobađaju tijekom pranja i da se općenito smanjuje broj fragmenata vlakna s povećanjem ciklusa pranja do uspostavljanja stabilnosti [8, 10, 172, 187, 191]. Budući da filtri mogu smanjiti otpuštanje fragmenata vlakana i tijekom 2., 3. i 4. ciklusa pranja, uporaba filtara u strojevima za pranje i dalje je način da se spriječi oslobađanje mikroplastike u budućim ciklusima pranja [8, 191]. Potrebno je ponajviše potaknuti potrošače na kupnju tkanina koje otpuštaju manje vlakana te da ih rjeđe peru. Rabljene tkanine općenito oslobađaju više fibrila od novih tkanina [171]. Provjetravanje odjeće nakon upotrebe može smanjiti broj pranja za određene vrste odjevnih predmeta [8]. Sušilice rublja također doprinose smanjenju mikroplastike [191], oslabljena vlakna hvataju se u filter sušilice te se tako smanjuje odbacivanje mikroplastike u okoliš [191]. S aspekta potrošnje energije sušilica je nepovoljna te je sušenje na zraku glavna, energetska najučinkovitija opcija [191].

Preporuka je potrošačima [191] da se pranje provodi s punim opterećenjem uređaja za pranje, da se rabe kratki programi pranja, da se pranje provodi pri nižoj temperaturi kada je to moguće (ako nema potrebe za dezinfekcijom) te da se instaliraju filtri za perilicu rublja. Potrebno je izbjegavati dodatno ispiranje kako bi se smanjila potrošnja vode i ulazak fragmenata vlakana u otpadnu vodu [191]. Potreban je niz promjena kojima se zamjenjuju neprikladne kemikalije s ekološki povoljnijim rješenjima kako bi se smanjio utjecaj tekstila na vodene recipijente [1]. Ukupna će potrošnja resursa u konačnici ovisiti o navikama korisnika (npr. učestalost, temperatura i način pranja, sušenja) koji varira ovisno o regiji, klimi, dobi i stilu života. O ovoj temi već je objavljeno nekoliko radova, ali kako se služilo različitim metodologijama, jasne usporedbe su otežane. Većina literaturnih navoda obuhvaća eksperimente koji su se izvodili u strojevima za pranje, ali u nekoliko studija eksperimenti su provedeni kao laboratorijske simulacije procesa pranja, filtrirajući otpadnu vodu za kvantificiranje količine oslobođenih fragmenata vlakana. Usvojeni su različiti pristupi za provođenje testova pranja [81]. Objava AATCC TM212-2021, metode donekle rješava nedosljednosti u protokolu provedbe pranja i načina analize otpuštenih čestica, ali upitna je njena primjenjivost pri vrednovanju razmjera zagađenja efluenta od procesa pranja [54, 55]. Različitim direktivama u svijetu pokušava se

smanjiti utjecaj mikroplastike na okoliš [69]. Kako bi se smanjio udio ispuštenih čestica, potrebno je raditi na prevencija, a posebno je važno odabrati postupak modificiranja poliesterske tkanine. Funkcionalne tvari, npr. omekšivač, pektin, kitozan itd. stvaraju film koji prekriva površinu i sprečava oslobađanje čestica [181, 192]. Također, sprečavanje i smanjenje otpuštanja čestica i fragmenata vlakana može se riješiti površinskim modifikacijama tekstila. Završna obrada tekstila i premazivanje nizom kemikalija, uključujući silikon, poliuretan, akrilne polimere, mogu smanjiti otpuštanje fragmenata vlakana. Ovi polimeri stvaraju film na površini vlakana i štite ih od mehaničkih oštećenja [54]. Jedan od mogućih rješenja za smanjenje otpuštanja je optimizacija procesa pranja prema principima Sinnerova kruga [161, 193] te obrada funkcionalnim sredstvima [28, 29]. Nove ekološki prihvatljive metode također uključuju primjenu enzima, superkritični ugljikov dioksid, sol-gel tehnike, plazma tehnologije i mnoge druge. Kvantifikacija oslobođenih fragmenata vlakana opsežno se proučava, ali velik broj i raznolikost metoda otežava zaključke o utjecaju procesnih parametara na otpuštanje čestica [194].

2.4 Multivarijantna analiza

Velik broj fizikalno-kemijskih postupaka karakterizacije materijala, prije i nakon obrada te materijala obrađenih konvencionalnim i naprednim tehnikama zahtijeva primjenu naprednih statičkih metoda analize [195]. U ovom istraživanju primijenjena je hijerarhijska klaster analiza (HCA) kao dio multivarijantne analize (MVA) s ciljem utvrđivanja homogenih skupina ili klastera čije su varijable povezane određenom sličnošću. Za provedbu analize služilo se računalnim programima *Statistica 7.1* (StatSoft, Inc., SAD) i *Minitab*, a grafovi u obliku dendrograma pokazali su sličnosti i razlike među promatranim uzorcima [196].

2.4.1 Klaster analiza

Prvi oblici klaster analize javljaju se šezdesetih godina prošlog stoljeća, ali brzi razvoj računala te temeljni značaj klasifikacije kao znanstvene procedure uvjetovali su razvoj i popularnost ove metode. U okviru klaster analize postoji veliki broj različitih algoritama koji u načelu odgovaraju na iste probleme. Klaster analiza predstavlja statističku tehniku za utvrđivanje relativno homogenih skupina objekata. Rabi se u različitim granama znanosti za kategorizaciju, odnosno klasifikaciju pojedinih jedinica analize (objekata ili ispitanika) s obzirom na njihovu sličnost, odnosno različitost prema nekim njihovim mjerenim obilježjima.

Grupna pripadnost objekata skupini kao ni njihov konačni broj nisu poznati. Cilj klaster analize jest utvrđivanje homogenih skupina ili klastera. Termin klaster dolazi od engl. riječi *cluster* (skupina „istovrsnih stvari“, grozd, skupiti u hrpu), a jedinice koje čine klastere mogu biti neki objekti (varijable) ili ispitanici.

Pri uporabi klaster analize važno je napomenuti i istaknuti činjenice:

- ✓ Većina metoda klaster analize obuhvaća jednostavne statističke postupke, koji nemaju potporu u standardnom statističkom rezoniranju, primjerice u određivanju značajnosti.
- ✓ Pojedine metode razvijaju se i služe za pojedine znanstvene discipline, a pri tome nisu od velikog značenja u drugim disciplinama.
- ✓ Rezultat analize uvijek je klasifikacija po skupinama, ali primjena različitih metoda u klasteriranju često dovodi do različitih konačnih rješenja, svako dobiveno rješenje ne mora nužno imati pravovaljanu, realnu fizičku sliku promatranog sustava.

S obzirom na navedene činjenice i to da se grupiranje vrši na osnovi nekih varijabli, atributa, značajki ili obilježja, a da je rezultat što bliži realnijoj slici, analitičar treba obratiti pozornost na:

- izbor uzoraka na kojima će klaster analiza biti provedena
- skup relevantnih varijabli koje će reprezentirati obilježja objekata (entiteta)
- transformacija *sitove*/originalne baze podataka
- izbor metode za određivanje udaljenosti/sličnosti među objektima (entiteta)
- izbor metode za povezivanje objekata u klastere
- validaciju dobivenih rezultata s naglaskom na realnu fizičku sliku promatranog sustava.

Uz sve navedeno ključan je i odabir prikladnog statističkog algoritma koji će se upotrijebiti.

Koncept udaljenosti (engl. *distance*) odnosno sličnosti rabi se u brojnim statističkim analizama. Mjere *distance* odnose se na različitost (udaljenost) dvaju objekta prema nekoj mjerenoj osobini.

Mjere sličnosti pokazuju bliskost između dva objekta. Za bliske, srodne objekte mjere udaljenosti su male, dok su mjere sličnosti velike. U klaster analizi ovi koncepti osobito su važni jer se na njima zasniva formiranje klastera. Izbor mjere udaljenosti treba biti zasnovan na osobinama varijabli te algoritmu za formiranje klastera.

U ovom radu provedena je klaster analiza (engl. *Cluster Analysis – CA*) kako bi se utvrdile sličnosti odnosno razlike među promatranim uzorcima poliesterskih tkanina prije i nakon predobrada i poliestera/kitozan strukture prije i nakon procesa pranja na temelju njihove fizikalno-kemijske karakterizacije različitim metodama analize. U ovom istraživanju

upotrijebljena je hijerarhijska klaster analiza (HCA) te metoda najbližeg susjeda (engl. *Single linkage*), a rezultati su prikazani kao dendogrami s euklidskim udaljenostima ($D_{\text{link}}/D_{\text{max}}$) [195, 196].

3. PLAN I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Karakterizacija poliesterskih tkanina (PES) u svrhu procjene stupnja modifikacije i jednoličnosti primijenjenih obrada s ciljem poboljšano vezanja biopolimera kitozana i smanjenja sadržaja čestične tvari u otpadnoj vodi od procesa pranja provedena je u četiri faze, slika 10. Primjenom normiranih i fizikalno-kemijskih metoda karakterizacije tekstilnog materijala istražen je utjecaj procesa pranja na postignuta funkcionalna svojstva. Analiza otpadnih voda od procesa pranja s naglaskom na određivanje sadržaja čestične tvari provedena je s ciljem detekcije potencijalno otpuštenih fragmenata vlakana te utjecaja postupka modifikacije na potencijal otpuštanja. Dobiveni rezultati svojstava poliesterske tkanine prije i nakon pranja te efluenta upotrijebljeni su za utvrđivanje homogenih skupina te sličnosti i razlika među uzorcima prije i nakon modifikacije, primjenom hijerarhijske klaster analize kao napredne statističke metode.



Slika 10. Slijed istraživanja

3.1 Materijal

Cjelokupno istraživanje provedeno je na standardnoj tkanini od poliesterskih vlakana, nizozemskog dobavljača *Center for Testmaterials BV Employees, CFT*, čije su značajke prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Svojstva standardne poliesterske tkanine

Dobavljač (CFT)	Oznaka (PN-01)	
Ton boje	bijeli	
Površinska masa (g/m ²)	156,0	
Gustoća (niti/cm)	osnova	27,7
	potka	20,0
Debljina (mm)	0,35	
Finoća pređe (tex)	osnova	30,4
	potka	31,9
Vez	platno	

Uzimajući u obzir istraživanje otpuštanja čestične tvari s poliesterske tkanine u procesu pranja, priprema uzoraka poliesterske tkanine dimenzija 30 x 50 cm provedena je ručnim ultrazvučnim rezačem, *Ultrasonic cutter TTS-400, Sonowave*, slika 11.



Slika 11. Ultrazvučni rezač

Rubovi su termički obrađeni te je tako smanjen potencijalni utjecaj „labavih“ vlakana na rubovima poliesterske tkanine tijekom procesa modifikacije i pranja.

3.2 Postupci istraživanja

U prvoj fazi istraživanja primijenjene su različite konvencionalne i napredne fizikalne i kemijske predobrade te ekološki prihvatljivi procesi zbog slabog vezanja kitozana s poliesterskom tkaninom.

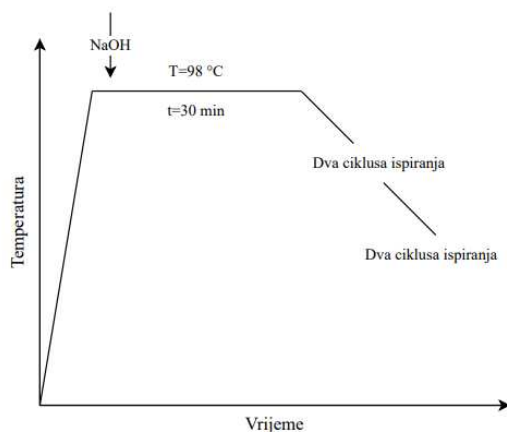
Legenda uzoraka za predobrade standardne poliesterske tkanine prikazana je u tablici 4.

Tablica 4. Oznake i opis uzoraka

Oznake	Opis tekstilnih uzoraka
N	Standardna poliesterska tkanina
AH	Standardna poliesterska tkanina predobrađena alkalnom hidrolizom
AH_A	Standardna poliesterska tkanina predobrađena alkalnom hidrolizom uz dodatak anionskog tenzida
AH_K	Standardna poliesterska tkanina predobrađena alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida
P_Ar	Standardna poliesterska tkanina predobrađena niskotlačnom plazmom s argonom u vremenu 10 minuta
P_O ₂	Standardna poliesterska tkanina predobrađena niskotlačnom plazmom s kisikom u vremenu 5 minuta
O ₃ _30	Standardna poliesterska tkanina predobrađena ozonom u vremenu 30 minuta
O ₃ _60	Standardna poliesterska tkanina predobrađena ozonom u vremenu 60 minuta

3.2.1 Alkalna hidroliza

Alkalna hidroliza standardne poliesterske tkanine (AH) provedena je 2 % NaOH uz OK 1 : 5 pri temperaturi 98 °C u vremenu 30 minuta prema shemi, slika 12.



Slika 12. Shematski prikaz provedene alkalne hidrolize

Nakon termičke i kemijske obrade, radi uklanjanja oligomera s površine, provedeno je stupnjevito ispiranje vodom tijekom dva ciklusa vrućom i dva ciklusa hladnom vodom. Uzorci

su sušeni na zraku. Izbor koncentracije NaOH prilagođen je prema jednadžbi 1, tako da željeni gubitak mase iznosi 5 %.

$$\text{NaOH (\%)} = \frac{\text{željeni gubitak mase}}{2,4} \times 100 \quad (1)$$

Alkalna hidroliza uz dodatak promotora

Alkalna hidroliza standardne poliesterske tkanine provedena je u otopini 2 % NaOH uz dodatak 3 g/L anionskog sredstva Lavotan SE, *Bezema*, (AH_A) te dodatkom 3 g/L kationskog tenzida Barquat BC50, alkildimetilbenzalkonium klorid, *Quat-Chem Ltd*, (AH_K) pri istim uvjetima.

3.2.2 Niskotlačna plazma

Za provođenje predobrade plazmom upotrijebljen je je niskotlačni plazma sustav tip *Nano LF-40 kHz*, *Diener Elektronik*, slika 13, sastavljen od vakuum pumpe tipa *D&B, Leybold*, usisne snage 25 m³/h te plinova kisika i argona.



Slika 13. Niskotlačni plazma sustav

Sastavni su dio sustava boce s procesnim plinovima koji su komprimirani pod tlakom od 200 bara, a koji se primjenom redukcijskog ventila (1,5 do 2 bar) dovode do plazma uređaja pomoću poliamidnih cijevi. Uređaj ima niskofrekventni generator radne snage 1 kW, raspona tlaka od 0,1 mbar do 10 mbar i protoka plina do maksimalno 400 cm³/min. Sastavni dio uređaja čini vakuumska komora volumena 24 L koja je izrađena od nehrđajućeg čelika. Protok plina namješta se pomoću ventila, a kontroliraju ga igličasti ventili izrađeni od mesinga. Glavni je dio uređaja generator niske frekvencije 40 kHz i namjestive snage.

Uzorci prije obrade niskotlačnom plazmom sušeni su pri temperaturi 50 °C tijekom 24 h kako bi se uklonio višak vlage te ubrzao proces postizanja razine niskog tlaka u vakuum komori.

Argonova i kisikova plazma

U niskotlačnom plazma sustavu, provedena je predobrada primjenom argonove (Ar) i kisikove (O₂) plazme uz snagu 300 i 500 W, u vremenu: 1, 5, 10 i 15 minuta. Predobrada je provedena pri definiranim uvjetima uz plin čistoće 99,998 %, Messer pri inicijalnom tlaku 0,20 mbar, radnom tlaku 0,28 mbar te protoku 200 cm³/min na uzorcima dimenzije A4 formata.

3.2.3 Ozoniranje

Predobrada tkanina ozonom provedena je na ozonatoru *PSD Pro Series, Digital UV Ozone System, Novascan*, slika 14.



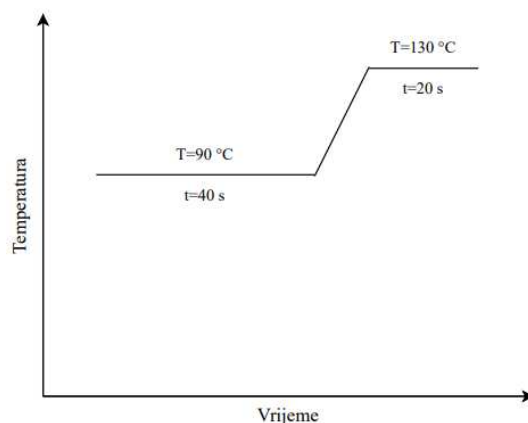
Slika 14. Ozonator

Uzorci poliesterske tkanine dimenzija 20 x 20 cm stavljani su u ozonator u kojem se ozon (O₃) proizvodi uz pomoć rešetkaste živine lampe i UV zračenja pri valnoj duljini od 185 nm. Predobrada ozonom provedena je u vremenu od 30 i 60 minuta.

3.2.4 Modifikacija poliesterske tkanine kitozonom

Druga faza istraživanja obuhvaća funkcionalno naslojavanje biopolimera kitozana na neobrađenu poliestersku tkaninu te na odabrane predobrađene uzorke poliesterske tkanine.

Otopina kitozana (CH) koncentracije 0,5 % priređena je otapanjem kitozana u destiliranoj vodi uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici (200 o/min) uz dodatak 0,1 mol/L klovodične kiseline (HCl_(aq)) za namještanje vrijednost pH na 3,6. Uzorci poliesterske tkanine za ispitivanje uronjeni su u pripremljenu otopinu kitozana te impregnirani, sušeni i termokondenzirani na rasteznom sušioniku s fularom *Ernst Benz, LFV/2 350R + TKF 15/M35* uz pritisak 12,5 kg/cm. Prema prikazanoj shemi, slika 15, sušenje je provedeno pri 90 °C u vremenu od 40 s, a termokondenzacija pri 130 °C u vremenu od 20 s.



Slika 15. Shematski prikaz sušenja i termokondenzacije

Impregnacija na uzorcima predobrađenim ozonom provodila se pri istim uvjetima na fularu *Werner Mathis AG. Ch-8155 Niederhasli/Zürich* uz pritisak 1 bar, dok se sušenje i termokondenzacija provela na uređaju *Werner Mathis AG* uz iste uvjete.

Oznake uzoraka kitozanom modificirane tkanine prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Oznake i opis uzoraka nakon provedene modifikacije biopolimerom kitozanom

Oznake	Opis tekstilnih uzoraka
CH	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina
CH-AH	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena alkalnom hidrolizom
CH-AH_A	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena alkalnom hidrolizom uz dodatak anionskog tenzida
CH-AH_K	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida
CH-P_Ar	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena niskotlačnom plazmom s argonom u vremenu 10 minuta
CH-P_O ₂	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena niskotlačnom plazmom s kisikom u vremenu 5 minuta
CH-O ₃ _30	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena ozonom u vremenu 30 minuta
CH-O ₃ _60	Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina predobrađena ozonom u vremenu 60 minuta

3.2.5 Proces pranja poliesterske tkanine

Standardna poliesterska tkanina i odabrani uzorci prije i nakon modifikacije podvrgnuti su procesu pranja standardnim deterdžentom ECE A bez fosfata i optičkog bjelila, tablica 6, prema normi HRN EN ISO 6330:2021.

Tablica 6. Sastav standardnog deterdženta ECE A

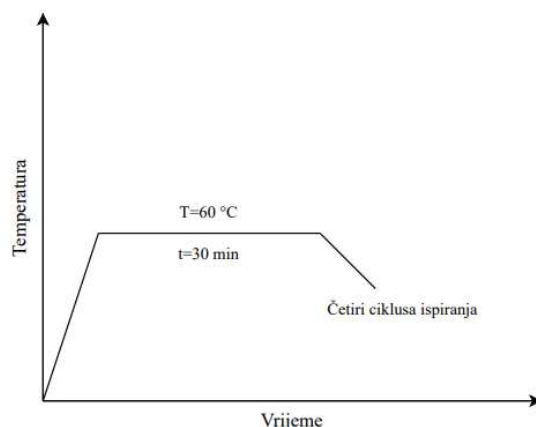
Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	9,7
Etoksilirani masni alkohol, C ₁₂₋₁₈ (7EO)	5,2
Natrijev sapun (C ₁₂₋₁₇ : 46 %, C ₁₈₋₂₀ : 54 %)	3,6
Antipjenič (DC2-4248S)	4,5
Natrijev alumosilikat (Zeolit 4A)	32,5
Natrijev karbonat	11,8
Natrijeva sol kopolimera akrilne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

Postupak pranja poliesterskih tkanina standardnim deterdžentom, koncentracije 1,25 g/L, u tvrdoj vodi, pri temperaturi 60 °C proveden je ulaganjem prethodno izvaganih uzoraka u zasebne kivete uređaja za pranje *Rotawash*, *SDL Atlas*, slika 16, uz OK 1 : 7 tijekom 10 ciklusa.



Slika 16. Uređaj za pranje

Procesni dijagram pranja prikazan je shematski na slici 17. Nakon procesa pranja provedeno je ispiranje uz OK 1 : 8, pri čemu je uzorak izvađen pincetom i ispran vodom tijekom 4 ciklusa.



Slika 17. Shematski prikaz procesa pranja

Uzorci nakon pranja osušeni su na zraku pri sobnoj temperaturi. U skladu s oznakama prikazanim u tablici 4 i 5 uzorci nakon provedenih 5 ciklusa pranja imaju oznaku _V, dok uzorci nakon 10 ciklusa pranja imaju oznaku _X.

Kompozitni uzorci efluenta od pranja i ispiranja prikupljeni su za analizu, pri čemu uzorci nakon 1 – 5 ciklusa pranja imaju oznaku _1, 6 – 10 ciklusa pranja oznaku _6, a ukupan efluent od 1 – 10 ciklusa pranja ima oznaku _10.

3.2.6 Filtracija efluenta nakon procesa pranja

Uzorkovanje efluenta nakon 5 i 10 uzastopnih ciklusa pranja provedeno je prema normi HRN ISO 5667-5:2011. Kako bi se izbjegla kontaminacija uzoraka, sve površine i pribor pažljivo su i detaljno očišćeni. Membranskom vakuum filtracijom uzorka efluenta (150 mL) pri čemu je upotrijebljen polietersulfonski membranski filter, *Sartorius*, veličine pora 0,2 μm , pomoću aparature na slici 18 dobiven je filtrat.



Slika 18. Aparatura za membransku filtraciju

Za potrebe analize fizikalno-kemijskih parametara filter se važe prije i nakon postupka filtracije, a prije vaganja sušen je na 105 °C do konstantne mase te kondicioniran u eksikatoru

sa silikagelom. Nakon provedene filtracije, filtri su sušeni do konstantne mase, izvagani i spremljeni u Petrijeve zdjelice kako bi se izbjegla njihova kontaminacija.

3.3 Metode analize

Karakterizacija svojstava poliesterskih tkanina u svrhu procjene stupnja modifikacije i jednoličnosti primijenjenih obrada provela se normiranim i fizikalno-kemijskim metodama analize. Također, nakon provedenih ciklusa pranja provedena je analiza efluenata od procesa pranja s ciljem detekcije potencijalno otpuštenih čestica te utjecaja postupaka modifikacije na potencijal njihova otpuštanja. U skladu s navedenim, u nastavku su prikazane i opisane metode prema fazama istraživanja.

U I. i II. fazi istraživanja provedena je karakterizacija neobrađene, konvencionalnim i naprednim postupcima predobrađene poliesterske tkanine te dobivenih poliesterske/kitozanske struktura metodama prikazanim u tablici 7.

Tablica 7. Metode za karakterizaciju tekstilnih materijala

Metoda		Parametar praćenja
Određivanje jednoličnosti nanosa	HRN EN ISO 5084:2003	Debljina
Određivanje vlačnih svojstava	HRN EN ISO 13934-1:2013	Prekidna sila i prekidno istežanje
Gravimetrija	HRN ISO 3801:2003	Gubitak/prirast mase
Potencijometrija	HRN EN ISO 3071:2020	Vrijednost pH vodenog ekstrakta
Gravimetrija		Apsorbirana voda
Potencijal strujanja		Zeta potencijal
Identifikacija kitozana remisijskom spektrofotometrijom	HRN EN ISO 105-J03:2008	Intenzitet boje
Infračvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)		Karakteristične skupine
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)		Morfologija površine
Sklonost površinskom stvaranju dlačica i pilingu	HRN EN ISO 12945-2:2020	Ocjena izgleda površine nakon cikličkog trljanja
UV-Vis spektrofotometrija		Količina –COOH skupina
Kvalitativna i kvantitativna antimikrobna aktivnost	ISO 20645:2004 ISO 20743:2013	Zona inhibicije Antibakterijska aktivnost

U III. fazi provedena je karakterizacija standardne poliesterske tkanine i odabranih modificiranih poliestar/kitozan struktura nakon procesa pranja prema tablici 7, a karakterizacija efluenta praćena metodama prikazanim u tablici 8. Nakon provedene membranske filtracije, dobiveni filtarski kolač praćen je FTIR spektroskopom uparenim s mikroskopom.

Tablica 8. Metode za karakterizaciju efluenta

	Metoda	Parametar praćenja
Potencimetrija	HRN EN ISO 10523:2012	Vrijednost pH
Konduktometrija	HRN EN 27888:2008	Vodljivost
Turbidimetrija	HRN EN ISO 7027-1:2016	Stupanj замуćenja
Gravimetrija	modificirana HRN EN 872:2008	Ukupna suspendirana tvar
		Ukupna čvrsta tvar
		Ukupna otopljena tvar
Fotometrija	HRN ISO 15705:2003	Kemijska potrošnja kisika (KPK)
Manometrijska		Biokemijska potrošnja kisika (BPK ₅)
Laserska difrakcija	HRN ISO 13320:2020	Veličina i raspodjela čestica, srednji promjer, faktor oblika, širina raspodjele
Elektroforetsko raspršenje svjetlosti (ELS)		Zeta potencijal čestica

U IV. fazi provedena je hijerarhijska klaster analiza kao dio multivarijantne analize podataka na osnovi svih rezultata dobivenih u prethodnim fazama istraživanja, slika 19.

Rezultati su iskazani kao prosječna vrijednost debljine (T) pet nasumce odabranih pojedinačnih mjesta na uzorku, ali bez oštećenja ili nabora.

3.3.2 Određivanje vlačnih svojstava poliesterske tkanine

Mjerenje prekidne sile (Fp) i prekidnog istezanja (ϵ) poliesterske tkanine prema normi HRN EN ISO 13934-1:2013 (metoda trake) provedeno je na kitalici *MesdanLab Strength Tester* u triplikatu u smjeru osnove s ciljem ispitivanja utjecaja obrada i procesa pranja na vlačna svojstva tkanine. Brzina istezanja iznosila je 0,3 mm, a predopterećenje 5 N (u skladu s plošnom masom).

Iznimno su vlačna svojstva uzoraka, nakon procesa ozoniranja prilagođenih dimenzija 100 x 50 mm, izmjerena na kitalici *Statigraph M, Textechna* prema DIN 53857 u triplikatu.

3.3.3 Gravimetrijska metoda

Promjene plošne mase uzoraka određene su gravimetrijskom metodom, u skladu s uvjetima norme HRN ISO 3801:2003, pri čemu su uzorci kondicionirani u uvjetima standardne atmosfere prema HRN EN ISO 139:2008 ($T = 20 \pm 2$ °C, $RH = 65 \pm 4$ %). Uzorci su vagani na laboratorijskoj analitičkoj vazi *KERN ALJ 220-5DNM, KERN & Sohn GmbH, Ziegelei 1*, s preciznošću 0,0001 g, slika 21, u triplikatu.



Slika 21. Analitička vaga

Proračun gubitka ili prirasta u masi (Δm) proveden je prema jednadžbi 2:

$$\Delta m (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

gdje je:

m_1 – masa neobrađenog uzorka (g)

m_2 – masa obrađenog/opranog uzorka (g)

3.3.4 Određivanje vrijednosti pH vodenog ekstrakta

Postupak određivanja vrijednosti pH vodenog ekstrakta uzoraka poliesterske tkanine proveden je prema normi HRN EN ISO 3071:2020. Uzorak mase $2 \pm 0,05$ g uložen u 100 mL otopine KCl (0,1 mol/L) tijekom 2 h uz 30 o/min obrađuje se na tresilici *Unimax 1010, Heidolph*, pri sobnoj temperaturi, slika 22a.



Slika 22. a) Termostatirana tresilica; b) Multimetar

Nakon proteklog vremena izuzetom vodenom ekstraktu određena je vrijednost pH pomoću multimetra *SevenCompact™ Duo S213, Mettler Toledo* s elektrodom *InLab Expert Pro-ISM®*, slika 22b.

3.3.5 Određivanje apsorbirane vode

Količina vlage koju vlakno ima u sebi u odnosu na masu apsolutno suhog uzorka definira se kao repriza (R) i izražava se u postotku (%). Za potrebe određivanja reprize uzorci su sušeni u sušioniku *Instrumentaria, ST-01/02* pri 105 ± 5 °C, 24 h te kondicionirani u stabilitetnoj klima komori, *Binder GmbH, KBF-S 240*, pri temperaturi od 20 ± 2 °C i vlažnosti RH 65 ± 4 %, 24 h. Repriza (R) se računa prema jednadžbi 3:

$$R (\%) = \frac{m_{vlu} - m_{asu}}{m_{asu}} \times 100 \quad (3)$$

gdje je:

m_{vlu} – masa maksimalno vlažnog uzorka (g)

m_{asu} – masa apsolutno suhog uzorka (g)

3.3.6 Remisijska spektrofotometrija

Metodom remisijske spektrofotometrije izmjerene su spektralne vrijednosti obojenih i neobojenih površina poliesterskih tkanina prije i nakon provedenih modifikacija, primjenom spektrofotometra *Datacolor 850*, *Datacolor Švicarska*, slika 23, uz računalnu podršku programa *Datacolor Tools Plus*.



Slika 23. Remisijski spektrofotometar

Razlika između jakosti boje, K/S vrijednost, nemodificiranih i modificiranih uzoraka utvrđena je u skladu s normom za ispitivanje postojanosti obojenja HRN EN ISO 105-J01:2003, a izračunavanje ukupne razlike u boji u skladu s normom HRN EN ISO 105-J03:2008. Vrijednosti intenziteta boje (K/S) izračunate su iz faktora refleksije pomoću računalne podrške prema Kubelka-Munk jednadžbi 4:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{R} \quad (4)$$

gdje je:

K – koeficijent apsorpcije obojene tkanine

S – koeficijent raspršenja

R – refleksija obojene tkanine na najvećoj valnoj duljini apsorpcije

3.3.7 Potencijal strujanja

Površina uzoraka poliesterske tkanine karakterizirana je metodom mjerenja potencijal strujanja, pri čemu su svojstva uzorka praćena zeta potencijalom (ζ) u ovisnosti o pH otopini elektrolita (0,001 mol/L KCl) kroz titracijski postupak. Mjerenja su provedena elektrokinetičkim analizatorom *SurPASS*, *Anton Paar GmbH*, slika 24a, i *SurPASS 3*, *Anton Paar*, slika 24b uz računalnu podršku softvera *VisioLab* koji sustavno prikuplja sve mjerne parametre na osnovi kojih se računa zeta potencijal.



Slika 24. Elektrokinetički analizator: a) SurPASS, *Anton Paar GmbH*; b) SurPASS 3, *Anton Paar*

Potencijal koji se javlja na čvrstoj površini može se izračunati prema *Helmholtz-Smoluchowsky* jednadžbi 5 [197-201]:

$$U_p = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot Q \cdot R \cdot \Delta p}{\eta \cdot L} \leftrightarrow \zeta = \frac{U_p \cdot \eta \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot Q \cdot R \cdot \Delta p} \quad (5)$$

gdje je:

U_p – potencijal strujanja (mV)

ζ – zeta potencijal (mV)

ε_0 – permitivnost vakuuma (F/m)

ε – dielektrična konstanta

η – dinamička viskoznost otopine (Pas)

R – električni otpor (Ω)

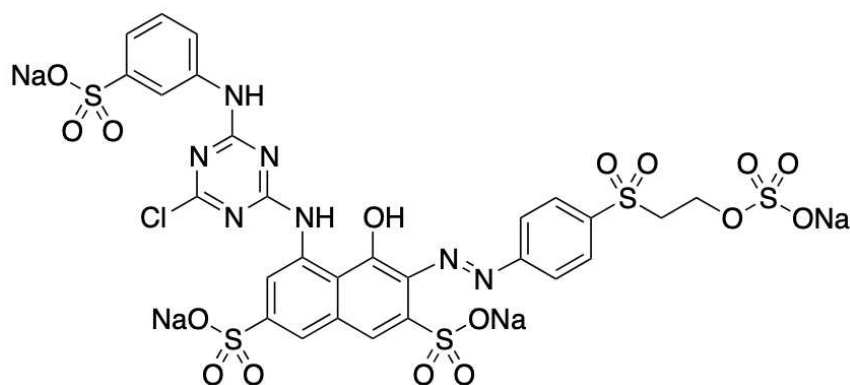
Q – površina presjeka kapilare (m^2)

L – duljina kapilare (m)

Δp – razlika tlakova na krajevima kapilare (Pa)

3.3.8 Identifikacija kitozana na poliesterskoj tkanini

Identifikacija prisutnosti kitozana na poliesterskoj tkanini provedena je bojiлом antrakinonske strukture, *Remazol® Red RB 133 % (C.I. Reactive Red 2)* [179, 202-204], slika 25.



Slika 25. Kemijska struktura *Remazol® Red RB 133 %* [203, 204]

Uzorci su bojadísani sa 1 % bojila na masu materijala pri temperaturi 60 °C u vremenu od 30 minuta uz brzinu okretaja 100 o/min s OK 1 : 50, u laboratorijskom uređaju *Polymat P 4502 (M)*, *Mathis*. Zbog male koncentracije bojila priređena je njegova matična otopina. Ispiranje je provedeno tijekom četiri ciklusa u hladnoj vodi nakon čega je uslijedilo sapunanje sredstvom *Kempon 30*, *Kemo* sa 2 g/L, pri 90 °C tijekom 10 minuta. Sastav ovog sredstva za pranje mješavina je anionskih i neionskih tenzida pogodnih za uklanjanje nefiksiranog bojila s poliesterske tkanine. Obojenost uzorka u crveni ton upućuje na prisutnost kitozana na tkanini. Nakon provedenog postupka uzorci su osušeni na zraku, a potom mikroskopski i spektrofotometrijski analizirani. Digitalni mikroskop *DinoLite, Premier IDCP B.V.*, slika 27b, upotrijebljen je za analizu površine obojenih uzoraka pri povećanju od 50x. Kvantitativna ocjena jakosti boje tekstilne strukture poliester/kitozan prije, nakon 5 i 10 ciklusa pranja provedena je spektrofotometrijski određivanjem K/S vrijednosti prema Kubelka–Munkovoj jednadžbi 4.

3.3.9 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) analizirane su promjene na funkcionalnim skupinama i kemijskim vezama, primjenom *FTIR Microscope Spotlight 200i*, *Perkin Elmer*, slika 26, uz softver *PerkinElmer Spectrum IR*. Uređaj je opremljen jedнотоčkastim detektorom koji osigurava visoku osjetljivost te LED osvjetljenja bijelog svjetla koji pruža vrhunske slike.



Slika 26. Mikroskop uparen s FTIR spektroskopom

Za analizu uzoraka poliesterske tkanine snimanje uzorka provedeno je u području infracrvenog dijela elektromagnetskog spektra pri valnim brojevima od 7800 do 600 cm^{-1} . Rezultati analize prikazani su kao spektri transmisije pri različitim valnim brojevima.

Za analizu filtarskog kolača s rezidualnim tvarima fibrilne i nefibrilne morfologije dobivenog membranskom filtracijom efluenta, rezultati mjerenja prikazani su kao slike filtra sa sadržajem čestica i fibrila. Pomoću kamere, *softvera PerkinElmer Spectrum IR* i upravljačke palice *PerkinElmer Stage Controller* filtar je podijeljen na mrežu segmenata te je odabran odgovarajući segment slike koji sadrži fibrile. Na tom je segmentu provedena analiza u području infracrvenog dijela elektromagnetskog spektra, valnog broja od 4000 do 700 cm^{-1} .

3.3.10 Morfološka obilježja poliesterske tkanine

Morfološka obilježja poliesterskih tkanina, prije i nakon postupaka predobrade i modifikacije biopolimerom kitozanom, analizirana su primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), FE-SEM, Mira II LMU, Tescan, slika 27a. Uzorci su prethodno napareni kromom u vremenu od 120 s zbog sprečavanja pojave „izboja“.



Slika 27. a) Skenirajući elektronski mikroskop; b) Digitalni mikroskop

Dio uzoraka analiziran je mikroskopom *PrismaTM E, Thermo Fisher ScientificTM* koji je radio u *Low-vacuum* (LVD) području na 10 Pa.

Snimanje na mikroskopima provedeno je pri 5 kV uz različita povećanja pri čemu se slika, kao rezultat mjerenja, stvara pomoću snopa elektrona, formiranih u zraku i usmjerenih na ispitivani uzorak u vakuumu.

Nadalje, morfološka su obilježja tkanine promatrana i DinoLite USB mikroskopom, *Premier IDCP B.V., Almere*, slika 27b, pri povećanju od 50x.

3.3.11 Određivanje sklonosti pojave pilinga poliesterske tkanine

Ispitivanje sklonosti pojave pilinga metodom plošnog habanja materijala u skladu s normom HRN EN ISO 12945-2:2020 provedena je pri definiranom broju ciklusa (125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000) primjenom habalice po *Martindaleu 2561E, MesdanLab*, slika 28, u uvjetima standardne atmosfere za ispitivanje. Postupak se provodi habanjem tkanine o tkaninu uz malu silu (od 100 do 1200 cN), pri čemu je tkanina za ispitivanje rezana pomoću kružnog rezača na dimenziju 1 dm².



Slika 28. Habalice po Martindaleu

Površina uzorka ocijenjena je prema standardnim etalonima, pri čemu se ocjena 1 odnosi na vrlo jaki piling, a ocjena 5 – nema pilinga.

3.3.12 Određivanje sadržaja karboksilnih skupina

Na temelju sorpcije bojila, metilenskog plavila *Riedel-de HaënTM* koje se veže na kisele karboksilne skupine vlakana pri vrijednosti pH 8 te spektrofotometrijskog mjerenja apsorbancije kupelji za bojadisanje prije i nakon procesa sorpcije bojila, određen je sadržaj karboksilnih skupina u svim uzorcima.

Uzorak mase 0,5 g stavljen je u otopinu koja se sastoji od 25 mL bojila (0,03 g bojila na 100 mL H₂O) te 25 mL pufera pripravljenog od otopine 1 (4,8 g Na₂B₄O₇ na 250 mL H₂O) i otopine 2 (3,3 g H₃BO₃ + 0,7 g NaCl na 250 mL H₂O). Uzorak se obrađuje u termostatiranoj treselici pri sobnoj temperaturi u vremenu od 1 h uz 30 o/min. Nakon filtracije kroz polietersulfonski membranski filter 5 mL filtrata odvaja se u tikvicu volumena 100 mL, dodaje se 10 mL 0,1 mol/L HCl i destilirana voda do oznake na tikvici. Pripremljena otopina analizira se na uređaju UV-ViS spektrofotometar, *Agilent Technologies*, slika 29a, a kao rezultat mjerenja uzima se apsorbancija (*A*) na osnovi koje se određuje količina nevezanog metilenskog bojila.



Slika 29. a) UV-ViS spektrofotometar; b) Analizator vlažnosti

Za određivanje sadržaja karboksilnih skupina potrebno je odrediti masu apsolutno suhog uzorka (*E*) koja je određena pomoću halogenog analizatora vlage *Moisture Analyzer HB43-S*, *Mettler Toledo*, slika 29b. Halogena žarulja uz pozlaćeni reflektor uzorak mase 0,5 g suši pri 105 °C te automatski daje vrijednost apsolutno suhog uzorka.

Količina karboksilnih skupina (n_{COOH}) po masi apsolutno suhog uzorka računa se prema jednadžbi 6:

$$n_{\text{COOH}} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(7,5-A) \cdot 0,00313}{E} \quad (6)$$

gdje je:

A – apsorbancija

E – masa apsolutno suhog uzorka (g)

uz vrijednost parametara određenih iz baždarnog pravca metodom linearne regresije.

3.3.13 Antimikrobna aktivnost kitozanom modificirane poliesterske tkanine

Antimikrobna aktivnost ispitana je kvalitativnim i kvantitativnim testom na dvije vrste bakterija, gram-pozitivne *Staphylococcus aureus* (ATCC 25 923) i gram-negativne *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 11 296). Pozitivna kontrola agara provedena je antibioticima kako bi se utvrdila zona inhibicije. Osim antibiotika: *Antibiotic disc Chloramphenicol C 10 µg*, *Antibiotic disc Penicilin G P 2 IU* i *Antibiotic disc Amoxicillin AML 2 µg* kontrola agara provedena je i alkoholom i *Plivasept blue*, alkoholni antiseptik za ruke koji se stavljaju na disk filter papir.

Kvalitativan test

Kvalitativan test proveden je prema normi ISO 20645:2004. U sterilnoj atmosferi rada čista bakterijska kultura pomoću sterilizirane eze (bakteriološka ušica) suspendira se u sterilnoj fiziološkoj otopini (0,9 % NaCl). Dobivena suspenzija u koncentraciji 10^9 CFU mL, miješa se pomoću *Vibromixa 10, Tehnica*, slika 30.



Slika 30. Tresilica

Nakon razrjeđenja na 10^6 CFU mL suspenzija se nanosi ravnomjerno na krute podloge Luria-Bertani (LB) hranjivog medija (*10 g tripton, 5 g yeast extract, 5 g NaCl*) pomoću sterilnog pamučnog štapića. Uzorci kružnog oblika promjera 15 mm stavljaju se na površinu agara pomoću sterilne pincete na inkubaciju 24 h na 37 °C u inkubator *Memmert IPP 400, GmbH + Co, KG*. Antibakterijski učinak poliesterske tkanine ispituje se vizualno, detektiranjem zone inhibicije. Ako obrađeni uzorak inhibira rast bakterija ili ih uništi, vidljivo područje oko diska, gdje bakterije nisu narasle, obilježava zonu inhibicije.

Kvantitativan test

Kvantitativni test provodi se s ciljem izdvajanja bakterija iz tkanina „shake“ metodom prema normi ISO 20743:2013. Matična otopina (MO) pripremljena je sa 9 mL fiziološke otopine (0,9 % NaCl) uz 0,5 mL tekućeg Luria-Bertani (LB) hranjivog medija i 1 mL bakterije 10^6 CFU/mL. U plastičnoj epruveti (tip Falcon, 50 mL) koja sadrži 0,2 mL matične otopine razrijeđene sa 20 mL fiziološke otopine uranja se uzorak dimenzija 25 mm x 25 mm. Na

tresilici u pet ciklusa po 5 s provodi se priprema suspenzije. Protresanje odvaja bakterije s materijala koje ostaju slobodno plutati u suspenziji MO. Provodi se razrjeđenje do 10^{-2} , dok je 0,1 mL inokulirano na agar ploče.



Slika 31. Brojač kolonija bakterija

Brojanje kolonija provodi se na brojaču kolonija bakterija (engl. *Colony counter*), *Stuart, koncept media*, slika 31, na početku i nakon 24 h inkubacije uzoraka na $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ u triplikatu te se iskazuje kao CFU/mL. Antibakterijska aktivnost (A) izračunata je prema jednadžbi 7:

$$A = (\log C_t - \log C_o) - (\log T_t - \log T_o) \quad (7)$$

gdje je:

C_t – srednje vrijednosti bakterija na kontrolnom uzorku nakon inkubacije od 24 h

C_o – srednje vrijednosti bakterija na kontrolnom uzorku za „nulto“ kontaktno vrijeme na početku inkubacije

T_t – srednje vrijednosti bakterija na ispitnom uzorku nakon inkubacije od 24 h

T_o – srednje vrijednosti bakterija na ispitnom uzorku za „nulto“ kontaktno vrijeme na početku inkubacije

3.3.14 Određivanje ukupne suspendirane tvari

Ukupna suspendirana tvar (TSS) određena je gravimetrijskom metodom prema normi HRN EN 872:2008 tako da se 150 mL efuenta profiltrira kroz polietersulfonski membranski filter pomoću aparature za membransku filtraciju, slika 18. Polietersulfonski membranski filter, prethodno je osušen do konstantne mase i izvagan, suši se i nakon filtracije efluenta pri $105 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase. Masa suhe tvari smatra se konstantnom ako je nakon sljedećih pola sata sušenja razlika u masi manja od 0,5 % ili manja od 2 mg u odnosu na prethodno izvaganu vrijednost. U protivnom se postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja do postizanja konstantne mase.

Razlika u odvazi filtra, prije i nakon filtracije, u odnosu na volumen uzorka predstavlja količinu suspendirane tvari u uzorku. Mjerenja su provedena u triplikatu, a koncentracija TSS izražena je u mg/L.

3.3.15 Određivanje ukupne čvrste tvar u efluentu

Ukupna čvrsta tvar (TS) određena je gravimetrijskom metodom uz polagano isparavanje efluenta (100 mL) na vodenoj kupelji, a zatim se osuši do konstantne mase u sušioniku na 105 ± 3 °C. Za određivanje upotrijebljena je vodena kupelj, *INKO Laboratorijska oprema*, slika 32, pri 105 ± 3 °C .



Slika 32. Vodena kupelj za uparavanje

Izžarena i suha porculanska zdjelica važe se do konstantne mase prije stavljanja efluenta te nakon provedenog postupka isparavanja. Mjerenje se provodi u triplikatu, a ukupna čvrsta tvar izražava se u mg/L suhe tvari.

3.3.16 Određivanje ukupne otopljene tvari

Ukupna otopljena tvar (TDS) određuje se gravimetrijski isparavanjem filtrata (100 mL) na vodenoj kupelji. Nakon isparavanja uzorke je potrebno osušiti u sušioniku na temperaturi od 105 ± 3 °C do konstantne mase. Mjerenje je provedeno u triplikatu, a TDS se izražava u mg/L.

3.3.17 Vrijednost pH i elektrovodljivosti efluenta i filtrata

Vrijednost pH i elektrovodljivost efluenta i filtrata izmjereni su pomoću multimetra *SevenCompact™ Duo S213*, slika 22b. Mjerenje vrijednosti pH provedeno je elektrodom InLab Expert Pro-ISM®, u skladu s normom HRN EN ISO 10523:2012, dok je elektrovodljivost elektrodom InLab® 731-ISM, prema normi HRN EN 27888:2008. Multimetar je kalibriran s puferima pH 4,01, pH 7,00 i pH 9,21, *InLab® Solutions, Mettler Toledo* te sa standardom

1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ *BDH Prolabo*. Vrijednosti pH i vodljivosti efluenta i filtrata određene su u triplikatu.

3.3.18 Određivanje mutnoće efluenta

Mjerenje mutnoće (M) efluenta provedeno je na turbidimetru *TL2350, HACH*, slika 33. Sva mjerenja provedena su u triplikatu.



Slika 33. Turbidimetar sa setom za kalibraciju

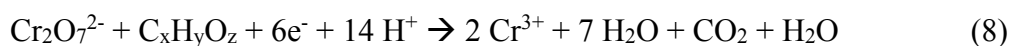
Za potrebe mjerenja uređaj se interno kontrolira uporabom standarda *Gelex* ili *StablCal[®] Calibration Set 0-7500 NTU* prema normi HRN EN ISO 7027-1:2016.

3.3.19 Određivanje kemijske potrošnje kisika

Kemijska potrošnja kisika indirektna je mjera za sadržaj organskih tvari (zagađivala) u vodama. Kemijska potrošnja kisika potreba je za kisikom ekvivalentna množini kalijeva dikromata za kemijsku oksidaciju organskih tvari prisutnih u otpadnoj vodi, bez obzira na to jesu li razradljive biološkim putem, uključujući i mineralne soli (sulfide, soli metala niže valencije), osim amonijaka, klorida i ugljikovodika netopljivih u vodi. Određuje se pomoću $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u sumporno kiselom mediju, a izražava se u mg/L , koji prikazuje masu kisika utrošenog za 1 L otopine.

Organska zagađivala oksidiraju se u prisutnosti kalijeva dikromata kao jakog oksidacijskog sredstva na temperaturi pri 145 ± 5 °C u sumporno kiseloj otopini uz prisutnost Ag_2SO_4 kao katalizatora za oksidaciju alifatskih spojeva i HgSO_4 za kompleksiranje Cl^- iona.

Cr^{6+} oksidira organsku tvar prema sljedećoj reakciji:



Digestija smjese oksidansa, katalizatora i uzorka vode provodi se 2 h. Određivanje KPK provedeno je pomoću fotokemijskog ispitnog reagensa WTW COD (KPK); C4/25 prema normi HRN ISO 15705:2003. Efluent (3 mL) je dodan u kivetu s reagensom, nakon laganog miješanja kiveta je stavljena u termoreaktor CR2200, WTW, slika 34a.



Slika 34. a) Termoreaktor; b) Fotometar

Zagrijavanjem na 148 °C tijekom 2 h provodi se reakcija oksidacije prisutne organske tvari uz kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$) u sumporno kiselom mediju (H_2SO_4) uz živin sulfat ($HgSO_4$) kao katalizator. Nakon toga sadržaj u kivetama hladi se na sobnu temperaturu i uz pomoć instrumenta PhotoLab® S6, WTW, slika 34b, mjeri se promjena u apsorbanciji nastala redukcijom dikromata u Cr^{3+} koji apsorbira na valnoj duljini od 620 nm.

3.3.20 Određivanje biokemijske potrošnje kisika

Biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) definira se kao kapacitet potrošnje kisika koji je potreban za razgradnju bioloških i organskih tvari u otpadnim vodama uz djelovanje prisutnih bakterija. Temeljni i točno definirani čimbenici za određivanje BPK₅ vremenski su period od 5 dana i temperatura od 20 °C. BPK₅ vrijednost označuje razliku u količini kisika na početku te nakon pet dana inkubacije. Za mjerenje je upotrijebljen OxiTop mjerni sustav, slika 35a, koji se sastoji od 6 tamnih staklenih boca s manometrima (6 OxiTop mjernih glava), OxiTop – IDS, WTW i prijenosnog multimetra Multi 3620 set WL, IDS.



Slika 35. a) OxiTop mjerni sustav; b) Inkubator

Nakon pripreme uzoraka koja obuhvaća odabir volumena prema očekivanom BPK_5 , namještanje vrijednosti pH i homogenizaciju, uzorci se stavljaju u inkubator, *BPK ST 2 BD SMART, Pol-Eko*, slika 35b, pri konstantnoj temperaturi od 20 °C uz miješanje.

Sustav se sastoji od staklenih boca s OxiTop mjernim glavama koje u sebi sadrže mikroprocesor. Unutar boce događa se proces u kojem mikroorganizmi iz vode troše kisik. Taj se kisik nadomješta kisikom iz boce, a pri procesu potrošnje kisika oslobađa se ugljikov dioksid.

Granule natrijeva hidroksida (NaOH), koji se nalazi iznad površine uzorka u boci u gumenom tobolcu, apsorbira nastali CO_2 stvarajući natrijev karbonat (Na_2CO_3):



Mikroprocesor, koji se nalazi unutar OxiTop mjerne glave, mjeri pad tlaka u boci te ga izražava u $mg O_2/L$. Mjerenje se odvija uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici. Također je jako bitno da se mjerenje odvija pri konstantnoj temperaturi jer zbog promjene temperature može doći do greške u rezultatu. Zbog toga su mjerenja provedena u inkubatoru na stalnoj temperaturi od 20 °C svih pet dana. Razlika između koncentracije kisika na početku te nakon pet dana inkubacije naziva se BPK_5 vrijednost. U samom procesu inkubacije razgrađuje se organska tvar, a ostatak kisika troši se na razgradnju amonijaka i njegovih iona u otpadnim vodama. Taj se proces naziva nitrifikacija i nije nikako povoljan za određivanje BPK_5 vrijednosti. Može se spriječiti dodatkom alitiouree (ATU) u ispitivani uzorak.

Paralelno s mjerenjem provedeno je i mjerenje na slijepoj probi (SP) te je izračunata BPK_5 prema jednadžbama 10 i 11:

$$BPK_{5 SP} \left(\frac{mg O_2}{dm} \right)^3 = M_{SP} \cdot F \quad (10)$$

gdje je:

M_{SP} – izmjerena vrijednost pomoću OxiTopa slijepe probe nakon 5 dana

F – koeficijent pretvorbe za očekivani BPK_5 (potreban volumen vode za razrjeđivanje u uzorku za ispitivanje BPK_5)

$$BPK_5 \text{ uzorak} \left(\frac{mg O_2}{dm} \right)^3 = \frac{M_{uzorka} \cdot F \cdot (V_{uzorka} + V_{vode \text{ za razrjeđivanje}})}{V_{vode \text{ za razrjeđivanje}}} - BPK_5 \text{ SP} \quad (11)$$

gdje je:

M_{uzorka} – izmjerena vrijednost pomoću OxiTopa nakon 5 dana

V_{uzorka} – volumen ispitivanog uzorka (dm^3)

$V_{vode \text{ za razrjeđivanje}}$ – volumen vode za razrjeđivanje (dm^3)

3.3.21 Analiza veličina čestica

Raspodjela veličina čestica (PSA) određena je prema standardu HRN ISO 13320:2020 primjenom analizatora veličina čestica *PSA 1090 LD*, Anton Paar, slika 36.



Slika 36. Analizator veličina čestica

Mjerenje je provedeno metodom laserske difrakcije prema Fraunhoferovoj teoriji. Računalna podrška instrumenta je program *Kalliope™* uz pomoć kojeg su dobiveni rezultati mjerenja iskazani kao funkcija distribucije te brojčane vrijednosti karakterističnih parametara čestica otpadne vode od pranja: karakteristični promjeri D_{10} , D_{50} , D_{90} , srednji promjer, faktor oblika (k) i širina raspodjele (*Span*) određena iz PSD krivulje. Sva su mjerenja provedena u serijama od pet mjerenja u vodi kao otapalu, uz srednje vrijednosti brzine miješalice i brzine pumpe.

3.3.22 Određivanja zeta potencijala čestica u efluentu

Efluenti kao disperzni sustavi analizirani su primjenom dinamičkog raspršenja svjetlosti pod tri različita mjerna kuta analizatorom veličine i zeta potencijala čestica *Litesizer 500*, *Anton Paar*, slika 37, uz računalnu podršku programa *Kaliopé™*.



Slika 37. Analizator veličine i zeta potencijala čestica

Svi uzorci analizirani su u seriji od tri mjerenja pri temperaturi od: 25 °C, 35 °C, 45 °C i 60 °C. Prikazi rezultata mjerenja obuhvaćaju krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) po temperaturi pri čemu su izračunate karakteristične vrijednosti za dobivene oblike krivulja.

3.3.23 Hijerarhijska klaster analiza

U ovom istraživanju primijenjena je klaster analiza (CA, od engl. *Cluster Analysis*) kako bi se utvrdile sličnosti, odnosno razlike među ispitivanim uzorcima na temelju fizikalno-mehaničke i fizikalno-kemijske karakterizacije neobrađene poliesterske tkanine, poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim i naprednim tehnikama te dobivene poliesterske/kitozane strukture i efluenata od pranja odabranih struktura. Prvi korak u provođenju ove analize izbor je mjerila sličnosti odnosno udaljenosti. Osnovna mjerila udaljenosti među pojedinim objektima koja se najčešće rabe su euklidne udaljenosti (engl. *Euclidean distances*), odnosno kvadrat euklidne udaljenosti (engl. *squared Euclidean distance*). Nadalje slijedi izbor metode klaster analize između hijerarhijske i nehijerarhijske. U ovom istraživanju primijenjena je hijerarhijska klaster analiza (HCA) koja je u osnovi iterativan proces spajanja objekata u skupine, a karakterizira je nepoznat broj klastera koji se utvrđuje na temelju dendrograma. Klasteri se formiraju po hijerarhiji tako da je u svakoj sljedećoj razini broj klastera manji za jedan, pri čemu ne postoji mogućnost prelaska jedne skupine u drugu. Pri formiranju klastera rabi se nekoliko metoda hijerarhijske klaster analize i to: metoda centroida, pojedinačna vezanost ili metoda najbližeg susjeda (engl. *Single Linkage or the Nearest Neighbor Method*), koja je korištena u ovom

istraživanju, zatim potpuna vezanost ili metoda najdaljeg susjeda (engl. *Complete Linkage or Farthest Neighbor Method*), prosječna vezanost (engl. *Average Linkage*) i Wardova metoda. Potrebno je istaknuti da se Wardovom metodom ne računa udaljenost među klasterima, nego se maksimizira homogenost unutar klastera. Mjerilo te homogenosti je zbroj kvadrata pogreške unutar klastera (ESS, od engl. *error sum of squares*).

Rezultati analize prikazuje se dendogramima, odnosno grafičkim prikazom postupnog kombiniranja objekata u klastere na kojem se uočavaju udaljenosti među pojedinim razinama [195, 196].

3.4 Kemikalije

Kemikalije i sredstva upotrijebljeni za predobrade i obradu:

- NaOH, zrnca 1 – 2,5 mm p.a., *T.T.T. d.o.o.*
- Lavotan SE, *Bezema*
- Barquat BC50, Alkildimetilbenzalkonijev klorid, *Quat-Chem Ltd*
- Kitozan - Chitosan low molecular weight, Deacetylated chitin, Poly(D-glucosamine), *Sigma-Aldrich*
- Klorovodična kiselina, 37 %, *VWR Chemicals*
- 1, 2, 3, 4-Butantetrakarboksilna kiselina, 99 %, *Sigma-aldrich*
- 2-Hidroksietil metakrilat, 97 %, stab. sa 4-Metoksi fenolom, *Alfa Aesar*
- ECE standardni deterdžent (A), *SDC Enterprises Limited.*

Kemikalije upotrijebljene tijekom ispitivanja i analize:

- KCl, p.a., *Kemika*
- Volumetrijska otopina natrijeva hidroksida, 0,1 mol/ dm³, *GRAM-MOL*
- Volumetrijska otopina klorovodične kiseline, 0,1 mol/dm³, *GRAM-MOL*
- Etanol, 96 %, p.a., *GRAM-MOL*
- Tehnički pufer, pH 4,01, *InLab® Solutions, Mettler Toledo*
- Tehnički pufer, pH 7,00, *InLab® Solutions, Mettler Toledo*
- Tehnički pufer, pH 9.21, *InLab® Solution,s Mettler Toledo*
- Standard vodljivosti 84 µS/cm, *BDH Prolabo*
- Remazol® Red RB 133 %, *DyStar Colours Distribution GmbH*

- Kemopon 30, *Kemo, Zagreb*
- Antibiotic disc Chloramphenicol C 10 µg, *Liofilchem®*
- Antibiotic disc Penicilin G P 2 IU, *Liofilchem®*
- Antibiotic disc Amoxicillin AML 2 µg, *Liofilchem®*
- PLIVA®sept blue, *PLIVA*
- Natrijev klorid, p.a., *GRAM-MOL*
- Sumporna kiselina, *GRAM-MOL*
- COD Call Test C4/25, *WTW*
- Alitiourea, *WTW Xylem Analytics Germany*
- NaOH peleti NHP 600, *WTW Xylem Analytics Germany*
- Borna kiselina, *Sigma*
- Natrijev tetraborat, *Sigma*
- Metilensko plavilo, *Riedel-de Haën™*.

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

Utjecaj konvencionalnih i naprednih procesa predobrade poliesterske tkanine s ciljem poboljšanoga vezanja biopolimera kitozana i smanjenja sadržaja čestične tvari u efluentima od procesa pranja praćen je tijekom četiri faze analizom: i) svojstava i stabilnosti dobivenih polimernih struktura poliestera/kitozana prije i nakon pranja, ii) efluenta od pranja s naglaskom na sadržaj čestične tvari, iii) filtarskog kolača dobivenog membranskom filtracijom efluenta od pranja.

Istraživanje je provedeno na standardnoj tkanini od poliesterskih vlakana (PES), značajki koje su navedene u tablici 3 (*poglavlje 3.1*).

Priprema uzoraka poliesterske tkanine provedena je ručnim ultrazvučnim rezačem, *Ultrasonic cutter TTS-400, Sonowave*, termičkom obradom kako bi se smanjio potencijalni utjecaj „labavih“ vlakana na rubovima poliesterske tkanine, tijekom svih procesa predobrade, modifikacija te pranja.

Pojedinim fazama istražen je utjecaj konvencionalnih i naprednih procesa predobrade poliesterske tkanine i modifikacije kitozonom s ciljem njegova poboljšanog vezanja i stvaranja stabilne polimerne strukture te smanjenog otpuštanja čestične tvari u procesu pranja. Odabir najpovoljnijih parametara nakon provedbe alkalne hidrolize s dodatkom i bez dodatka promotora kao konvencionalnog postupka te nakon predobrada tehnologijom hladne niskotlačne plazme i ozonom, koje su klasificirane kao napredni postupci, omogućio je definiranje postupaka predobrade. Poliesterska tkanina predobrađena je radi naknadne modifikacije kitozonom u svrhu dobivanja stabilne polimerne strukture poliestera/kitozana. Dobivena struktura karakterizirana je određivanjem fizikalno-mehaničkih svojstava, fizikalno-kemijskih svojstava, strukturalnih i uporabnih svojstava te antimikrobne aktivnosti, u svrhu vrednovanja njene stabilnosti i postojanosti. Nadalje, istražen je utjecaj procesa pranja na postignuta funkcionalna svojstva karakterizacijom navedenih svojstava poliestera/kitozana strukture te na potencijal otpuštanja čestica koji je praćen karakterizacijom efluenta nakon pranja s naglaskom na određivanje čestične tvari.

4.1 Predobrade i modifikacije poliesterske tkanine

Slabo kemijsko vezanje biopolimera kitozana s poliesterskom tkaninom uvjetovalo je provedbu postupaka predobrade i modifikacije uz varijaciju procesnih parametara za svaki od postupaka

s ciljem odabira najpovoljnijih uvjeta. U tu svrhu prva faza istraživanja bila je usmjerena na optimiranje provedbe konvencionalnih postupaka alkalne hidrolize i bez dodatka promotora te na primjenu naprednih, ekološki prihvatljivijih tehnologija hladne plazme i postupka predobrade ozonom.

4.1.1 Optimiranje uvjeta predobrade i modifikacije poliesterske tkanine

Optimiranje procesa provedeno je praćenjem fizikalno-mehaničkih svojstava poliesterske tkanine – prekidne sile i prekidnog istezanja, i fizikalno-kemijskih svojstava – zeta potencijala u ovisnosti o vrijednosti pH otopine elektrolita. Kod predobrade tkanine alkalnom hidrolizom optimiranju je slijedilo i praćenje gubitka mase.

Na osnovi dobivenih rezultata odabrani su parametri provedbe procesa predobrade tkanine i modifikacije kitozanom koji su upotrijebljeni za pripremu stabilne poliester/kitozan strukture, stabilnosti koja je analizirana procesom pranja u sljedećoj fazi istraživanja.

4.1.1.1 Konvencionalni postupci predobrade poliesterske tkanine

Proces alkalne hidrolize poliesterske tkanine odlikuje znatan gubitak mase i smanjenje vrijednosti prekidne sile, pa je reakciju potrebno provoditi u optimalnim uvjetima [57, 125]. Upotreba jake lužine, pri visokim temperaturama obrade, dovodi do nepovratnih promjena na poliesterskoj tkanini. Alkalna hidroliza povećava reaktivnost i hidrofilno obilježje poliestera [122]. Negativan efekt bilježi se i s ekološkog aspekta.

Odabir optimalne koncentracije NaOH provedeno je na osnovi gubitka mase prema jednadžbi 1, eksperimentalno su provedeni uz koncentracije NaOH 10, 20 i 30 g/L, a rezultati gubitka mase prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Gubitak mase poliesterske tkanine uz različite koncentracije NaOH

γ_{NaOH} (g/L)	Δm (%)
10	1,56
20	4,32
30	7,61

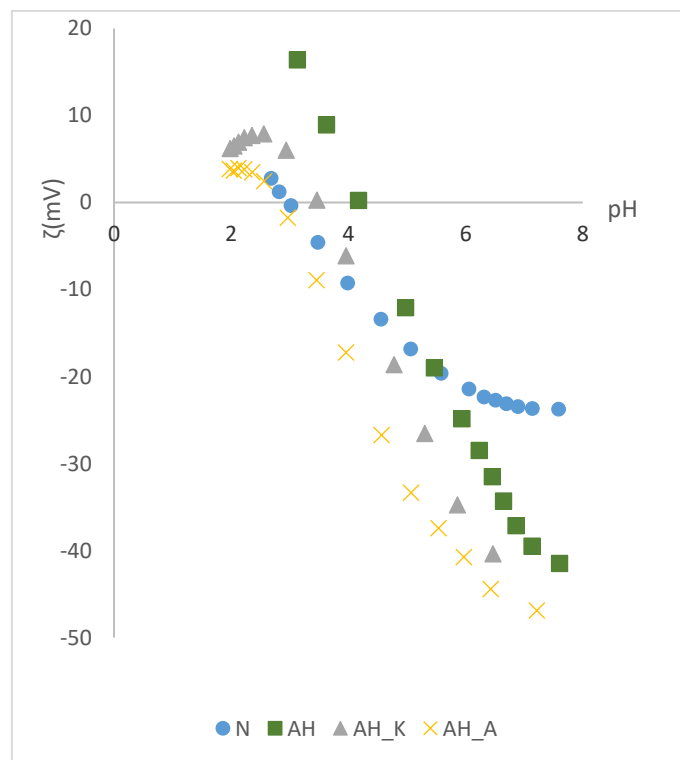
Optimalna koncentracija NaOH za provedbe predobrade poliesterske tkanine odabrana je koncentracija 20 g/L NaOH jer je pri toj koncentraciji postignut željeni gubitak mase od približno 5 %.

Osim postupaka predobrade alkalnom hidrolizom s NaOH provedene su i predobrade poliesterske tkanine s dodatkom promotora, kationskog i anionskog tenzida.

Dobiveni gubitak mase uz anionski tenzid (AH_A) iznosio je svega 2,50 %, a uz kationski (AH_K) 20,32 %.

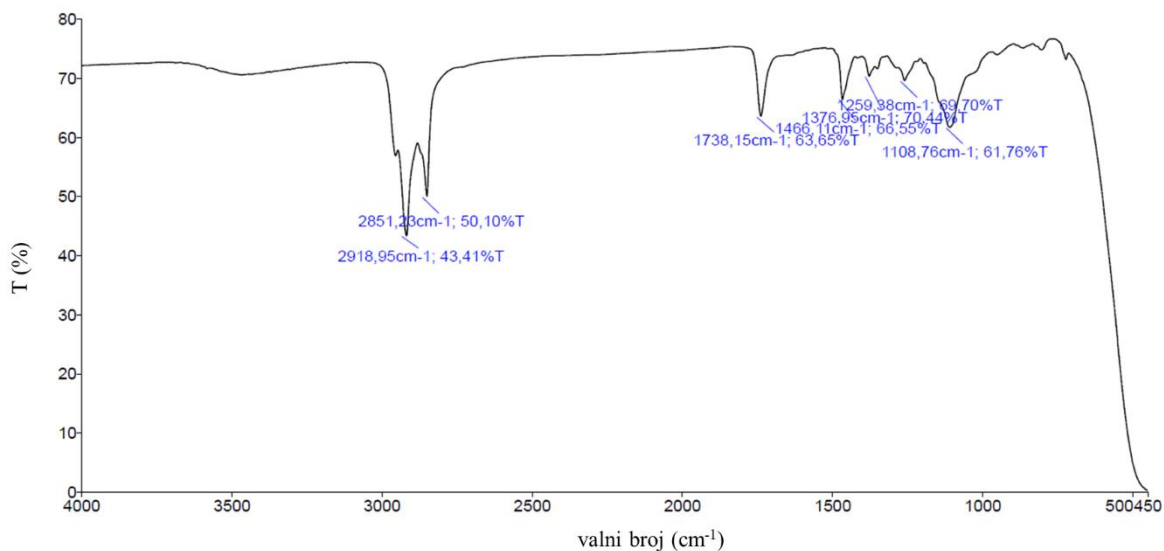
Fizikalno-mehanička svojstva standardne poliesterske tkanine (N) iskazana mjerenjem prekidne sile i prekidnog istežanja pokazuju vrijednost prekidne sile 1015 N u smjeru osnove i prekidno istežanje 18,66 %. Utvrđeno je da se nakon provedene predobrade prekidna sila dodatkom kationskog tenzida (AH_K) smanjuje za 50 % u odnosu na anionski tenzid (AH_A) čijim dodatkom prekidna sila iznosi 993 N uz prekidno istežanje 18,96 %. Pad prekidne sile alkalno hidroliziranih uzoraka, uz dodatak kationskog tenzida, usklađen je s prethodno provedenim istraživanjima [124, 125]. Međutim, pri usporedbi s rezultatima drugih istraživanja, važno je uzeti u obzir razlike u svojstvima poliesterske tkanine te procesnih parametara, npr. koncentraciju alkalije, vrstu promotora, temperaturu, vrijeme obrade i dr.

Fizikalno-kemijska svojstva poliesterske tkanine (N) prije i nakon provedene alkalne hidrolize (AH) s promotorom i bez promotora (AH_K, AH_A) praćena su metodom određivanja potencijala strujanja u elektrokinetičkom analizatoru *SurPASS, A. Paar* u ovisnosti o vrijednosti pH otopine KCl koncentracije 1 mmol/L, slika 38.



Slika 38. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine i alkalnom hidrolizom obrađene poliesterske tkanine s dodatkom i bez dodatka promotora u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Krivulja zeta potencijala standardne poliesterske tkanine (N) upućuje na niže negativne vrijednosti zeta potencijala od uobičajeno izmjerenih za poliestersku tkaninu. Vrijednosti zeta potencijala u alkalnom području kreću se oko -18,0 mV, dok standardna poliesterska tkanina drugih strukturalnih značajki u alkalnom području ima vrijednosti zeta potencijala približno -69,0 mV [197]. Manje negativne vrijednosti u cijelom rasponu vrijednosti pH nisu u skladu s elektrokinetičkim ponašanjem standardne poliesterske tkanine [205]. Dobiveni rezultat ukazuje na prisutnost preparacija koje prekrivaju površinu poliesterske tkanine i sprečavaju potpunu disocijaciju –COOH skupina. Stoga je u svrhu identifikacije preparacija provedena *Soxhlet ekstrakcija*, koja je pokazala da se na tkanini nalazi manje od 0,1 % topljive tvari. Ekstrahirane preparacije analizirane su FTIR spektroskopijom, slika 39.



Slika 39. FTIR spektar ekstrahiranih preparacija

FTIR analizom karakterističnih valnih brojeva potvrđena je prisutnost alifatskog supstrata pri 2851 cm^{-1} i 2918 cm^{-1} , karbonilne skupine pri 1738 cm^{-1} i etoksilata pri 1108 cm^{-1} . Na temelju dobivenih rezultata pretpostavlja se da sastav, specifičnih preparacija masenog udjela 0,1 %, čine etoksilati masnih kiselina, kao i mala količina silikona.

Krivulja zeta potencijala alkalno hidrolizirane poliesterske (AH) tkanine pokazuje negativnije vrijednosti zeta potencijala što ukazuje na uklanjanje prisutnih preparacija. Usporedbom krivulja zeta potencijala AH, AH_A i AH_K dobivene su razlike, pri čemu je kod primjene promotora vidljivo daljnje snižavanja zeta potencijala.

Unatoč znatnom gubitku mase, smanjenju vlačnih svojstava i promijenjenim elektrokinetičkim svojstvima, alkalna hidroliza i alkalna hidroliza uz kationski tenzid zbog istraživačkog izazova odabrane su za daljnju predobradu poliesterske tkanine.

4.1.1.2 Napredni postupci predobrade poliesterske tkanine

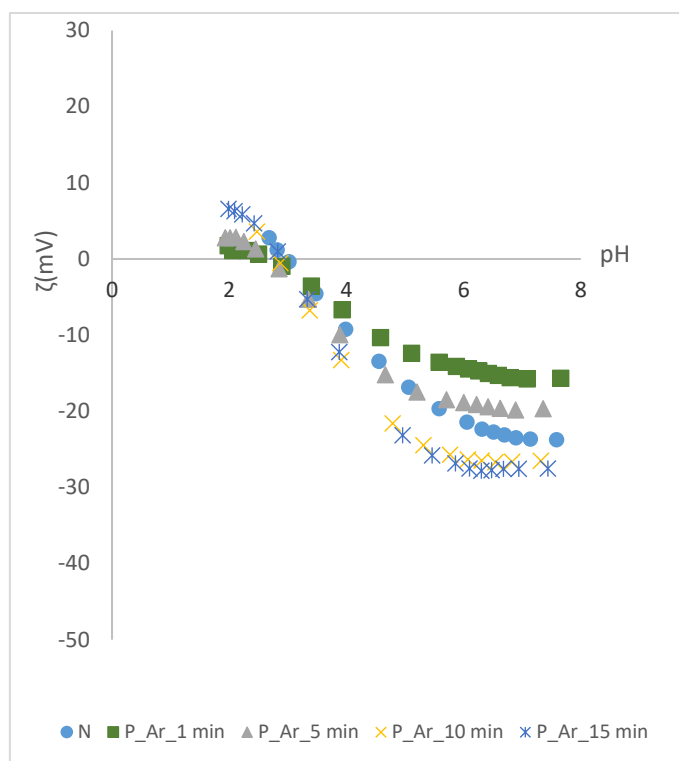
Zbog sve veće težnje za ekološkim i učinkovitijim procesima predobrade površine tekstilnih materijala primijenjeni su fizikalni i kemijski procesi djelovanjem hladne niskotlačne plazme uz plinove argon i kisik te kemijski procesi djelovanjem ozona na površinu tekstilnog materijala.

Primjena niskotlačne plazme

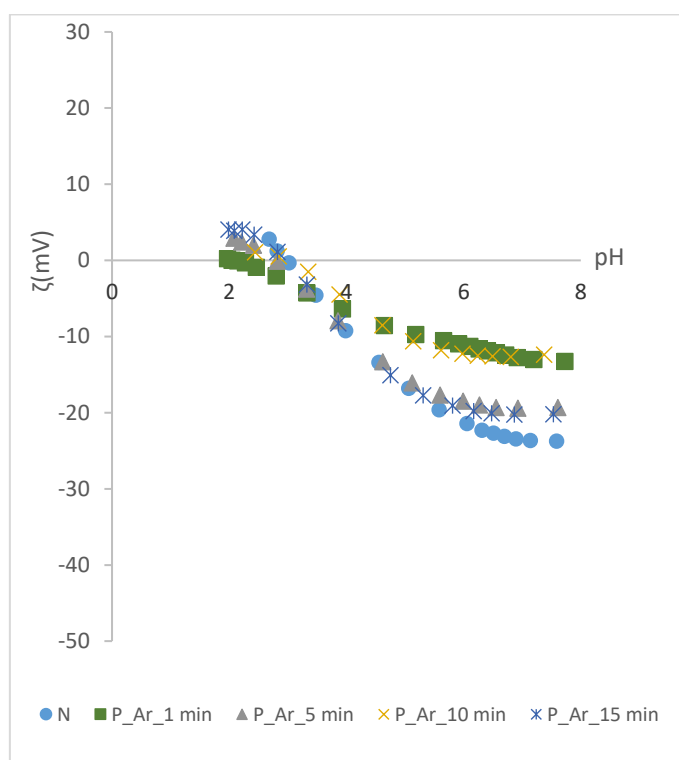
Tekstilni materijali izloženi djelovanju plazme prolaze transformacije vezane uz kemijske promjene u površinskom sloju, promjene strukture površine i promjene fizikalnih svojstava površine. Reakcije između plazme i površine ovise o parametrima provedbe reakcije koji se odnose na odabir radnog plina te snagu i vremena izlaganja.

U svrhu optimiranja procesa predobrade poliesterske tkanine niskotlačnom plazmom upotrijebljena je argonova (P_Ar) i kisikova (P_O₂) plazma. Predobrade su provedene pri različitim vremenima obrade i različitim snagama. Učinkovitost predobrade praćena je određivanjem zeta potencijala, prekidne sile te prekidnog istezanja.

Rezultati zeta potencijala dobiveni djelovanjem argonove plazme u vremenu predobrade od 1, 5, 10 i 15 minuta pri snazi od 300 W prikazani su na slici 40, a pri snazi od 500 W, na slici 41.



Slika 40. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene argonom pri različitom vremenu izlaganja i snazi 300 W u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl



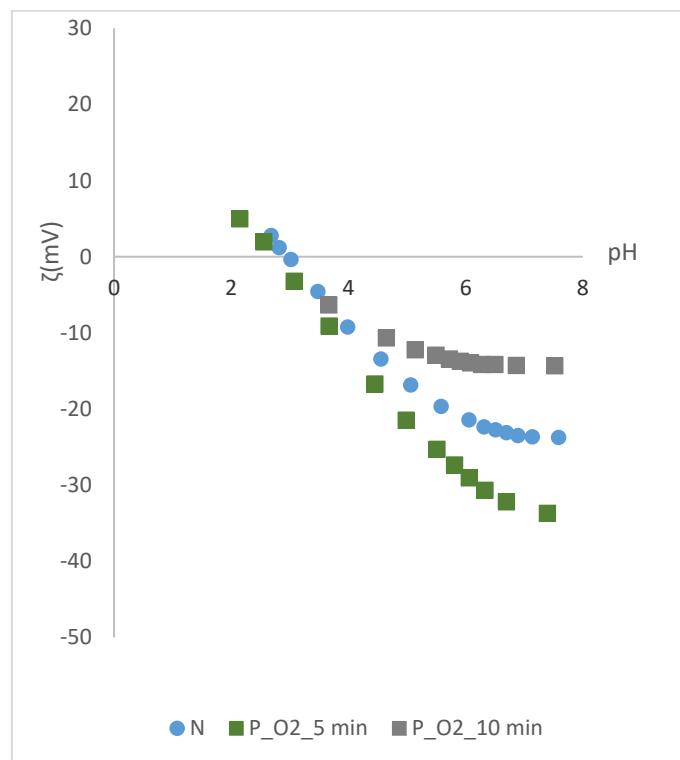
Slika 41. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene argonom pri različitom vremenu izlaganja i snazi 500 W u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Fizikalno-mehanička svojstva, predobrađenih poliesterskih tkanina argonom plazmom prikazana su u tablici 10.

Tablica 10. Prekidna sila i prekidno istežanje nakon predobrade s argonom plazmom pri različitim snagama

t (min)	300 W		500 W	
	Fp (N)	ϵ (%)	Fp (N)	ϵ (%)
1	983,00	20,55	965,50	20,63
5	946,00	19,65	946,50	20,40
10	945,00	20,18	948,50	20,18
15	967,00	21,00	948,00	20,40

Dobiveni rezultati pokazuju da snaga i vrijeme izlaganja uzoraka u plazmi znatno ne utječu na vlačna svojstva (promjena iznosi ispod 5 %) te su uzimajući u obzir ekološki, energetski i ekonomski (EEE) kriterij odabrani uvjeti snage 300 W i vremena obrade 5 i 10 minuta za predobrade argonom i kisikovom plazmom. Rezultati fizikalno-kemijskih svojstava ispitivane tkanine predobrađene kisikovom plazmom (P_{O₂}) pri odabranim uvjetima prikazani su na slici 42.



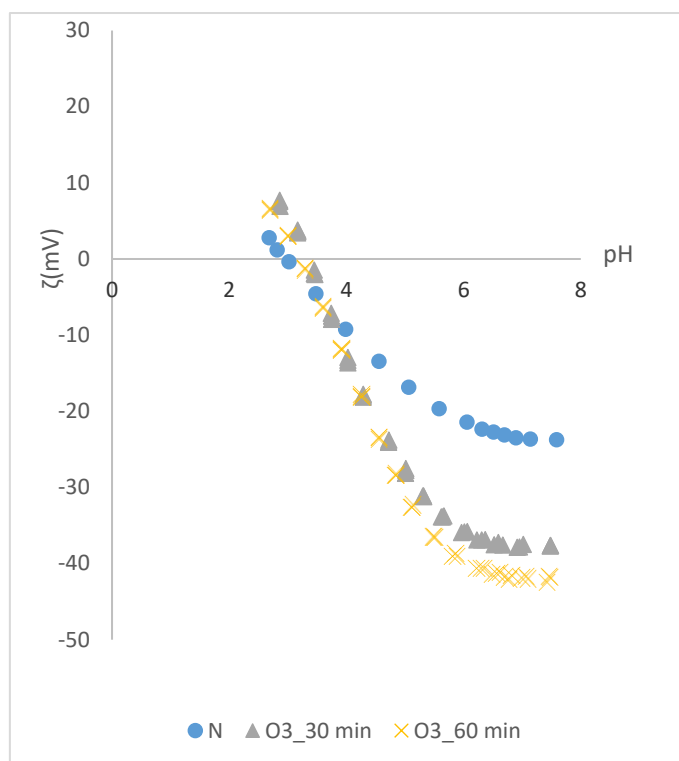
Slika 42. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene kisikovom plazmom pri odabranim uvjetima u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Usporedbom krivulja zeta potencijala, nakon predobrada argonom i kisikovom plazmom, uočavaju se slične ili približne vrijednosti zeta potencijala tkanine izložene djelovanju kisikove plazme u vremenu 5 minuta i tkanine izložene djelovanju argonom plazmom u vremenu 10 minuta. Zbog uočene značajnosti vremena izlaganja tijekom procesa obrade plazmom, za nastavak istraživanja primijenjeno je vrijeme izlaganja 5 i 10 minuta.

Primjena ozona

Obrada ozonom ubraja se u jednostavne zelene procese jer se pri provedbi znatno smanjuje vrijeme obrade, potrošnja kemikalije i energije te nastanak otpadnih voda. Djelovanje ozona na tkanine primjenjuje se kod izbjeljivanja traperu te se uspješno primjenjuje za oksidaciju organskih ili anorganskih nečistoća jer je ozon snažno oksidacijsko sredstvo s oksidacijskim potencijalom od 2,07 eV.

Primjena ozona u predobradi poliesterske tkanine nedovoljno je istraženo područje te otvara mogućnosti istraživanja i sve više pronalazi interes u istraživanjima koja se bave materijalima. Tijekom ovog istraživanja uočene su nestabilnosti predobrade ozonom pri vremenu izlaganja 30 (O₃_30) i 60 minuta (O₃_60). Iz prikazanih krivulja zeta potencijala, slika 43, uočavaju se niže vrijednosti zeta potencijala u odnosu na standardnu poliestersku tkaninu (N), pri čemu je uzorak O₃_60 negativniji u odnosu na uzorak O₃_30. Međutim, nije jasno uočena znatna razlika među odabranim vremenima djelovanja ozona.



Slika 43. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene ozonom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Uzimajući u obzir nedovoljnu istraženost utjecaja ozona na tekstilne materijale (PES tkaninu), visoku reaktivnost ozona te slabu postojanost predobrada, za provedbu istraživanja koristit će se uzorcima obrađenim u vremenu od 30 i 60 minuta.

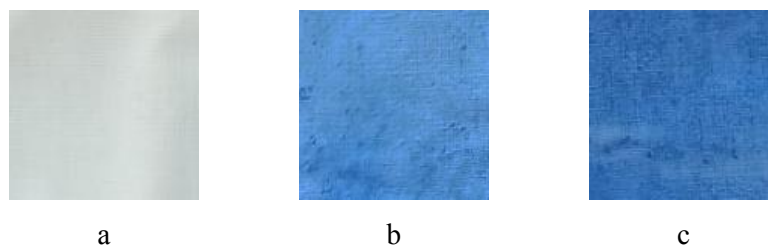
4.1.1.3 Modifikacija poliesterske tkanine kitozanom

Slabo vezanje biopolimera kitozana na tkanine od poliesterskih vlakana, ali i drugih tekstilnih materijala od sintetičkih polimera, izazov je koji se rješava ovisno o svojstvima osnovnog polimera. Ekološki prihvatljiva sredstva, kao što je limunska kiselina i druga niskotoksična oksidirajuća sredstva, primjenjuju se za održavanje interakcije, odnosno procesa umrežavanja kitozana s tekstilnim materijalima (vunom, pamukom i njihovim mješavinama) [175]. U skladu s navedenim, a u svrhu optimiranja parametara, modifikacija poliesterske tkanine provedena je otopinom kitozana koncentracije 0,5 % priređene s mineralnom (HCl - *klorovodična kiselina*) i organskom (C₆H₈O₇ - *limunska kiselina*) kiselinom.

Otopine kitozana priređene s obje kiseline jednolične su viskoznosti i stabilnosti, ali pri obradi tkanine u postupku impregnacije otopina priređena s klorovodičnom kiselinom pokazala je bolje rezultate u odnosu na limunsku kiselinu. Thevarajah i suradnici [206] navode da se bolje „otapanje“ kitozana (čak 15 % više kitozana) postiže upotrebom HCl, pri čemu navode da

isključivo nastaje suspenzija. Zahvaljujući spoznaji da nije moguće dobiti otopinu kitozana, u svrhu ovog istraživanja upotrijebljene su suspenzije dobivene primjenom 1 mol/L otopine HCl te 1 mol/L otopine limunske kiseline. Obrada limunskom kiselinom izazvala je požućenje poliesterske tkanine u procesu termokondenzacije te zbog gubitka temeljne bjeline nije podvrgnuta procesu bojadisanja. Pored modifikacija navedenim kiselinama provedena je i modifikacija kitozanom pripremljenim s različitim umreživačima: butantetrakarboksilnom (BTCA) kiselinom i uz 2-hidroksietil metakrilatom (HEMA).

Učinkovitost provedene modifikacije praćena je identifikacijom kiselim bojilom (*Telon Blue M-GLW*, *DyStar*), slika 44, pri čemu je vidljivo da je modifikacija tkanine kitozanom uz HCl dala najbolji i jednakomjeran učinak.



Slika 44. Obojadisana standardna poliesterska tkanina: a) predobrađena sa 2 % NaOH; b) obrađena s CH; c) obrađena s CH uz dodatak BTCA

Iz prikazanih rezultata odabran je postupak pripreme otopine kitozana s HCl-om za daljnja istraživanja.

4.1.2 Karakterizacija konvencionalno predobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine

Nakon optimiranja parametara provedena je predobrada poliesterske tkanine konvencionalnim postupcima te modifikacija kitozanom. Karakterizacija dobivenih svojstava provedena je analizom fizikalno-mehaničkih svojstava, fizikalno-kemijskih svojstava, morfoloških svojstava te antimikrobne aktivnosti prema metodama navedenim u tablici 11.

Tablica 11. Karakterizacija tkanine

	Oznake	Rezultat mjerenja	Metoda
Fizikalno-mehanička svojstva	T	Debljina (mm)	HRN EN ISO 5084:2003
	Fp	Prekidna sila (N)	HRN EN ISO 13934-1:2013
	ε	Prekidno istezanje (%)	
Fizikalno-kemijska svojstva	Δm	Promjena mase (%)	HRN ISO 3801:2003
	pH	vrijednost pH vodenog ekstrakta	HRN EN ISO 3071:2020
	R	Repriza (%)	
	ζ	Zeta potencijal (mV)	Potencijal strujanja
	K/S	Ton boje	Remisijska spektrofotometrija + vizualno
Strukturalna i uporabna svojstva	FTIR	FTIR spektar	Spektrofotometrija
	SEM	SEM snimke uz različita povećanja	Pretražna elektronska mikroskopija
	Piling	Ocjena izgleda površine nakon habanja	HRN EN ISO 12945-2:2020
	n_{COOH}	mmol COOH/g uzorka	Kolorimetrijsko praćenje apsorbancije kupelji
Antimikrobna aktivnost	AMA	Zona inhibicije (mm)	ISO 20645:2004
		Antibakterijska aktivnost, A	ISO 20743:2013

Svi rezultati karakterizacije prikazani su tablično i grafički. Svojstva koja karakteriziraju poliestersku tkaninu predobrađenu konvencionalnim postupcima i modificiranu kitozanom prikazana su u tablici 12. Rezultati karakterizacije odnose se na svojstva i strukturalne značajke te ih je važno pratiti radi procjene stupnja predobrade i učinkovitosti modifikacije. U skladu s tim, ispitana su fizikalno-mehanička svojstva mjerenjem debljine (T), prekidne sile (Fp) i prekidnog istezanja (ε) konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine i modificirane kitozanom. Nadalje praćena je promjena mase (Δm) koja je izračunata u odnosu na neobrađenu tkaninu (N), vrijednost pH vodenog ekstrakta te repriza (R) kao fizikalno-kemijske značajke.

Tablica 12. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima i modificirane kitozanom

Uzorak	T (mm)	Fp (N)	ϵ (%)	Δm (%)	pH	R (%)
N	0,35 ± 0,01	1015,00 ± 37,00	18,66 ± 0,46	/	7,0	0,24
CH	0,37 ± 0,01	1031,00 ± 31,00	19,32 ± 0,65	0,90 ± 0,09	6,0	0,32
AH	0,37 ± 0,01	955,00 ± 50,27	18,24 ± 18,24	-3,07 ± 0,37	9,1	0,33
CH-AH	0,47 ± 0,04	987,00 ± 17,85	19,53 ± 2,15	-1,97 ± 0,49	6,2	0,38
AH_K	0,34 ± 0,01	459,00 ± 44,00	11,37 ± 0,71	-20,91 ± 0,55	8,4	0,25
CH-AH_K	0,37 ± 0,01	407,00 ± 48,00	11,88 ± 1,39	-19,29 ± 0,15	6,3	0,42

Debljina uzoraka nalazi se u rasponu od 0,35 mm do 0,47 mm pri čemu se može istaknuti da svi uzorci imaju podjednaku debljinu kao i neobrađeni uzorak (N) 0,35 mm, osim predobrađenog uzorka alkalnom hidrolizom i modificiranog kitozanom (CH-AH) koja iznosi 0,47 mm. Znatno povećanje debljine uzorka posljedica je učinaka predobrade čime modifikacijom kitozanom i površinskim naslojavanjem nastaje deblja polimerna struktura poliestera/kitozan.

Prekidna sila neobrađene poliesterske tkanine (N) iznosi 1015 N, što upućuje na dobru integritet polimerne strukture. Alkalnom hidrolizom (AH) poliesterske tkanine smanjuje se prekidna sila, a stopa pada ovisi o postupku provedbe alkalne hidrolize. Alkalna hidroliza sa 2 % NaOH smanjuje prekidnu silu za 5,9 %, što se smatra prihvatljivim rezultatom. Alkalna hidroliza uz kationski tenzid (AH_K), derivat benzalkonijeva klorida, iznosi 459 N, što je potvrdilo učinke na smanjenje vlačnih svojstava za više od 50 %.

Tekstilne strukture poliestera/kitozan imaju različita vlačna svojstva u odnosu na sve poliesterske tkanine prije naslojavanja. Kitozanom obrađena poliesterska tkanina (CH) ima za 1,6 % veću prekidnu silu u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu (N), čime kitozan naslojen na površinu ojačava i poboljšava vlačna svojstva.

Vlačna svojstva kitozanom modificirane alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (CH-AH) također su poboljšana, a prosječna vrijednost prekidne sile povećana je za 3,8 %. Kitozanom modificirana alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina uz dodatak promotora oslabljena je u odnosu na poliestersku tkaninu alkalno hidroliziranu bez dodatka promotora. Alkalno hidrolizirana uz kationski tenzid poliesterska tkanina modificirana kitozanom (CH-AH_K) ima nižu prekidnu silu za 11,3 % u odnosu na CH-AH. Posljedica ovog smanjenja vlačnih svojstava može biti krutost kitozanom obrađene alkalno hidrolizirane tkanine.

Pri provedenim konvencionalnim predobradama dolazi do gubitka mase, što je znatnije kod predobrade s alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida (AH_K). Gubitak mase za

uzorak (AH_K) iznosi 20,91 %, a uzorak na kojem je predobrada provedena s alkalnom hidrolizom (AH) ima gubitak mase 3,07 %. Modifikacijom neobrađenog uzorka kitozanom (CH) dolazi do povećanja mase za 0,90 %. Također modifikacija kitozanom predobrađenog alkalno hidroliziranog s dodatkom i bez dodatka promotora pokazuje povećanja oko 1 %. Na temelju ovih pokazatelja strukturalni integritet zadržava se kod poliestar/kitozan strukture i alkalno hidrolizirane poliestar/kitozan strukture.

Određivanjem vrijednosti pH vodenog ekstrakta može se pokazati migracijski potencijal pojedinih supstanci iz poliesterskih tkanina. Prikazani rezultati vrijednosti pH dobivenog ekstrakta u rasponu od 6,03 do 9,09 pokazuju utjecaj predobrada i modifikacije.

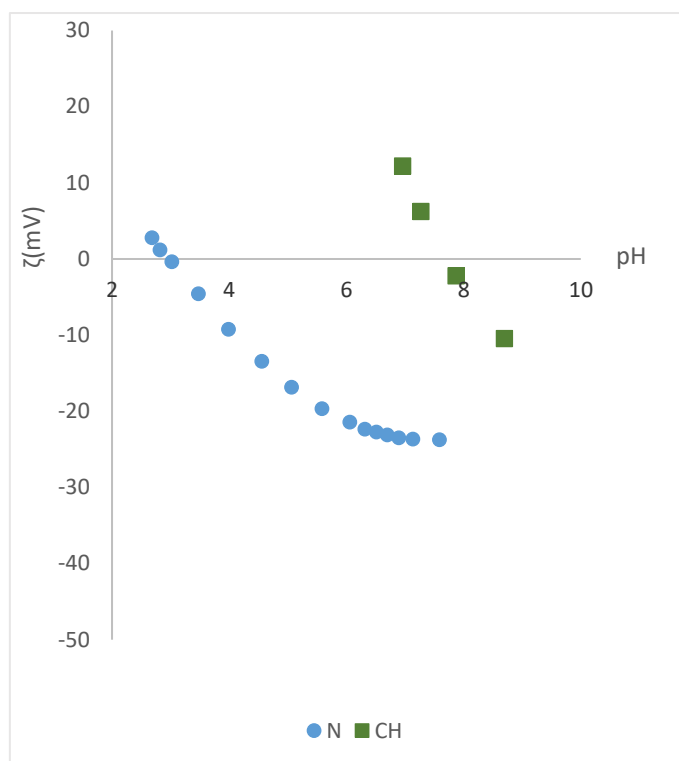
Neobrađena poliesterska tkanina (N) pokazuje neutralnu vrijednost pH vodenog ekstrakta (pH 7,0). Nakon alkalne hidrolize vrijednost pH povećava se i doseže 9,1, što je očekivano s obzirom na postupak predobrade s NaOH. Vrijednost pH vodenog ekstrakta alkalno hidroliziranog uzorka s kationskim tenzidom (AH_K) niža je od alkalno hidroliziranog i iznosi 8,4. Ovaj pad vrijednosti pH može se pripisati kationskom obilježju promotora alkalne hidrolize. Poliestar/kitozan strukture imaju vrijednost pH vodenog ekstrakta u rasponu od pH 5,9 do pH 6,3, koji je niži u odnosu na vrijednosti prije modifikacije kitozanom. Ovaj efekt smanjenja vrijednosti pH posljedica je kiselosti otopine kitozana koja je pripravljena s klorovodičnom kiselinom. Dobivene vrijednosti pH vodenog ekstrakta poliestar/kitozan strukture s ekološkog i dermatološkog aspekta izrazito su povoljne.

Prema literaturi [53] repriza nemodificiranih poliesterskih vlakana iznosi 0,5 % zbog velikog udjela kristalčnosti i kemijske građe koja ne sadrži slobodne karboksilne skupine podložne stvaranju interakcija.

Repriza neobrađene poliesterske tkanine (N) iznosi 0,24 %. Smanjena repriza može se prepisati prethodno dokazanim preparacijama, slika 38, na standardnoj poliesterskoj tkanini (N).

Svi kitozanom obrađeni uzorci imaju povećanu reprizu, što dokazuje da kitozan malim udjelom povećava hidrofilitnost, tablica 12.

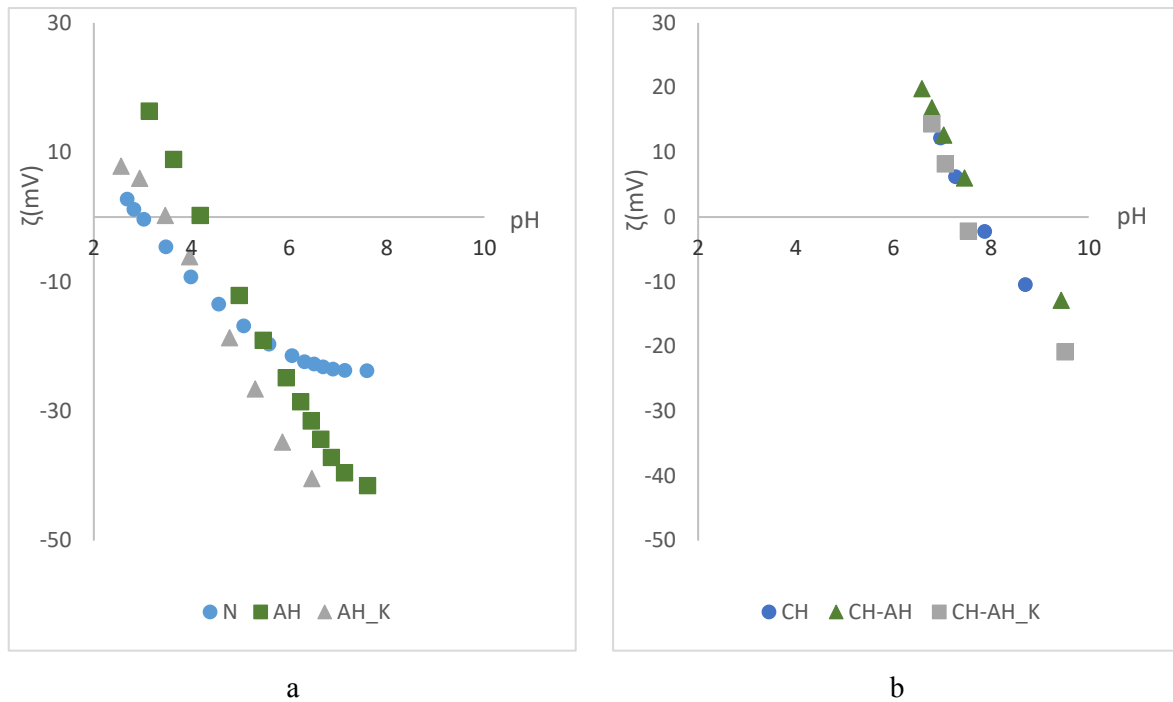
Daljnja karakterizacija fizikalno-kemijskih svojstava provedena je određivanjem zeta potencijala metodom određivanja potencijala strujanja. Rezultati karakterizacije konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine i modificirane kitozanom prikazane su kao titracijske krivulje na slikama 45 i 46.



Slika 45. Krivulja zeta potencijala neobrađene i kitozansom modificirane poliesterske tkanine u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Titracijske krivulje kitozansom modificirane tkanine u odnosu na neobrađenu tkaninu (N) razlikuju se po izoelektičnoj točki koja je pomaknuta kod uzoraka (CH) prema višim vrijednostima, a pozitivne vrijednosti zeta potencijala u području vrijednosti $\text{pH} < 8,0$ dokazuju da je površina kationizirana, slika 45. Pozitivne vrijednosti zeta potencijala dokazuju da je kitozan naslojen na površinu.

Dobivene titracijske krivulje alkalno hidroliziranih tkanina (AH) i alkalno hidroliziranih uz kationski tenzid (AH_K) u odnosu na početnu neobrađenu tkaninu pomaknute su prema negativnijim vrijednostima zeta potencijala, slika 46a.



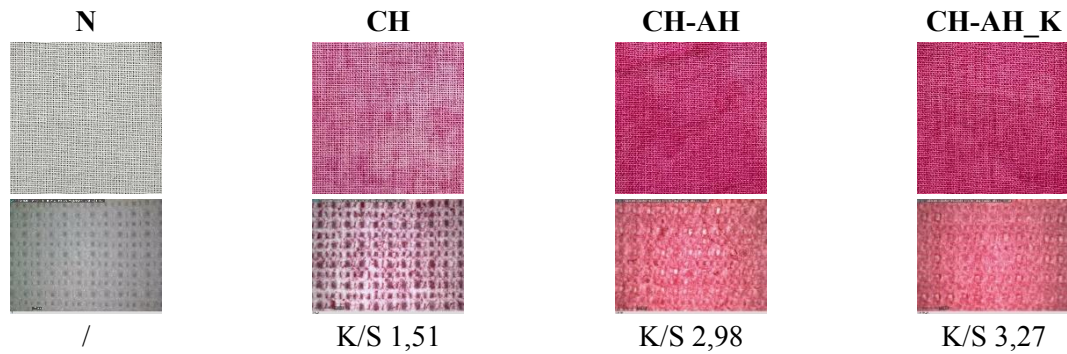
Slika 46. Krivulja zeta potencijala: a) poliesterske tkanine i konvencionalnim postupkom predobrađene poliesterske tkanine u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl; b) konvencionalnim postupkom predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Rezultati pokazuju da su kitozonom obrađeni uzorci pozitivno nabijeni, što potvrđuje da je kitozan naslojen na površinu neobrađene poliesterske tkanine. Daljnje snižavanje vrijednosti pH dovodi do porasta pozitivnog naboja površine modificirane kitozonom. Razlog tomu je daljnje protoniranje kitozanu pripadajućih $-NH_2$ skupina, slika 46b.

Na temelju provedenih analiza potvrđeno je da je kitozan naslojen na poliestersku tkaninu i na konvencionalno predobrađenu poliestersku tkaninu te da se fizikalno-kemijska svojstva polimerne poliester/kitozan strukture mijenjaju u odnosu na početne vrijednosti.

Za daljnju potvrdu prisutnosti kitozana primijenjena je metoda bojadisanja bojilom *Remazol® Red RB 133 %* kao bojilom za identifikaciju kitozana. Poznato je da se za identifikaciju kitozana na tekstilu koriste različita ionska bojila, pri čemu se odabranim spektralnim vrijednostima dokazuje njegova prisutnost. Kitozan poboljšava bojadisanje tekstila s kiselim bojilima radi ionskih interakcija između protoniranih amino skupina kitozana i sulfonskih skupina bojila [207].

Rezultati bojadisanja prikazani su na slici 47 kao fotografije snimljene digitalnom fotokamerom i Dino lite mikroskopom uz povećanje od 50x, s pripadajućim K/S vrijednostima obojenih uzoraka, pri čemu je crveno obojenje dokaz prisutnosti kitozana.



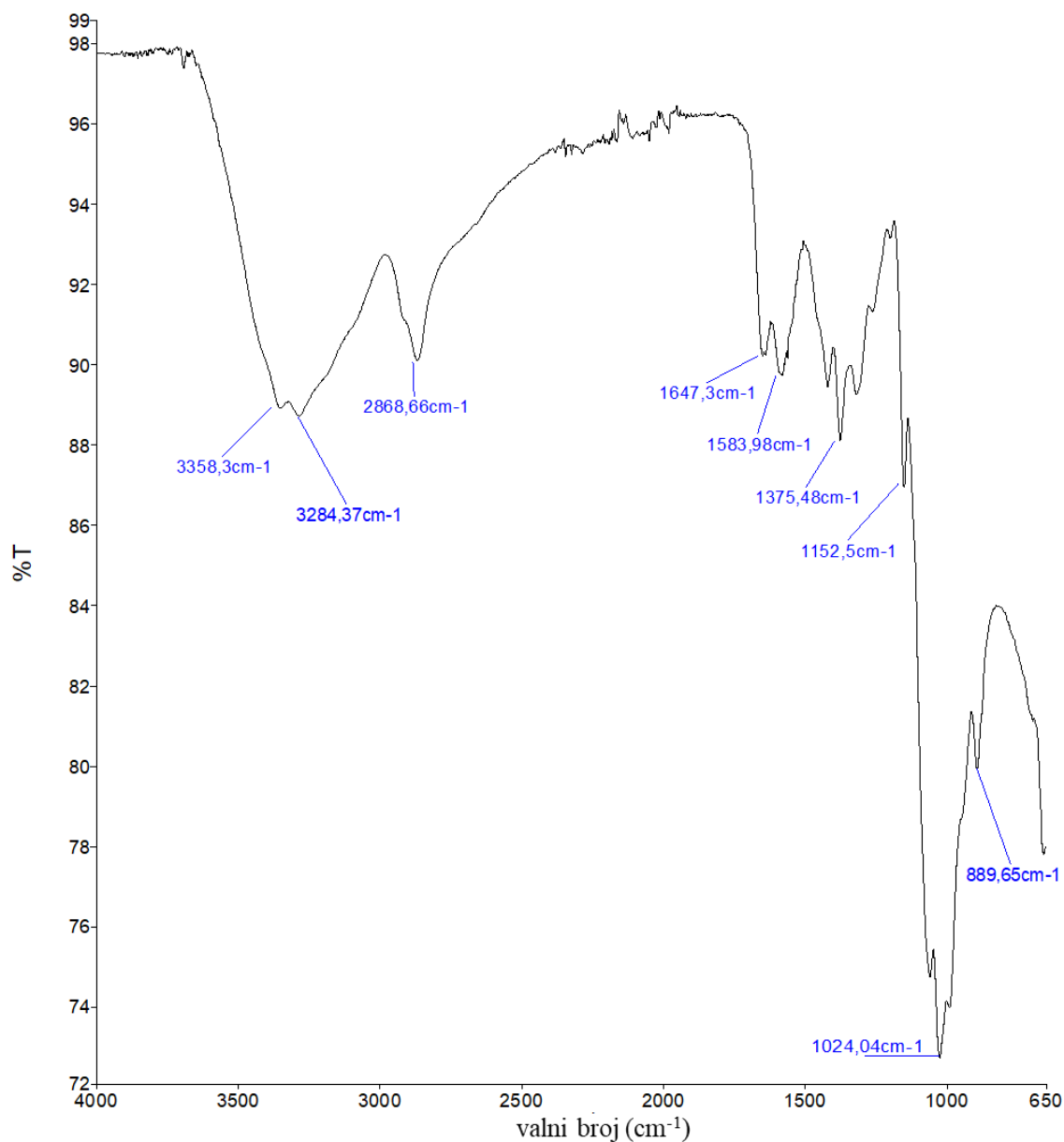
Slika 47. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon identifikacije kitozana bojadisanjem

Poliesterska tkanina (N) je nebojena. Crveni ton boje uzoraka i vrijednosti tona boje (K/S) obrađenih kitozonom ukazuje na prisutnost kitozana za površini konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine. Intenzitet i ujednačenost obojenja među pojedinim uzorcima se razlikuju. Intenzitet tona boje na kitozonom obrađenoj poliesterskoj tkanini (CH) je najslabiji, a na alkalno hidroliziranoj uz kationski promotor (CH-AH_K) dobiven je najdublji ton boje, koji je ujedno i najjednoličniji.

Prema ovim rezultatima, derivat benzalkonijeva klorida pospješuje alkalnu hidrolizu poliesterske tkanine, poboljšava hidrofилnost, kompatibilnost i interakciju između dva polimera. Na temelju ovih odnosa, fizikalno-mehanička i fizikalno-kemijska svojstva pokazuju vrijedan doprinos u karakterizaciji i identifikaciji kitozana kao i stupnja konvencionalne predobrade poliesterske tkanine.

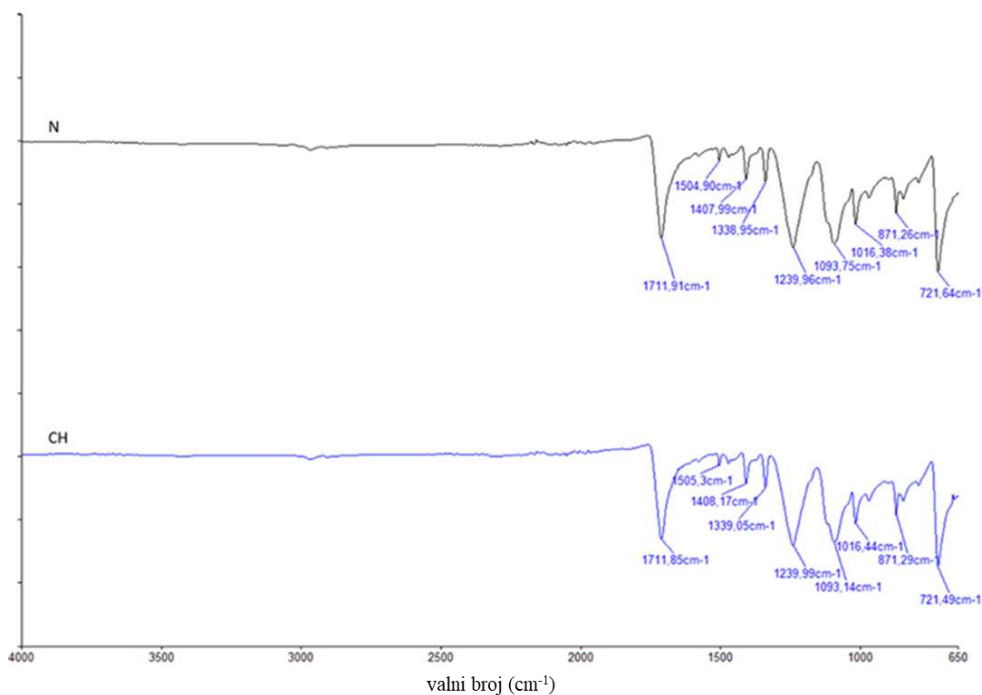
Strukturalna svojstva poliesterske tkanine, poliesterske tkanine modificirane kitozonom te poliesterskih tkanina predobrađenih konvencionalnim postupkom i modificiranih kitozonom određena su FTIR spektroskopijom, kao metodom za moguću potvrdu vezanja kitozana na predobrađene poliesterske tkanine.

Prije uvida u FTIR spektre uzoraka poliesterske tkanine priložen je i spektar kitozan praha, iz kojeg su vidljive karakteristične skupine pri valnim brojevima: 3358 cm^{-1} , 2868 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} i 889 cm^{-1} . Signali na 1647 cm^{-1} i 1583 cm^{-1} pripadaju vibraciji istezanja karbonilnih skupina (amid I), odnosno vibraciji N-H savijanja (amid II) primarne amino-skupine, slika 48.



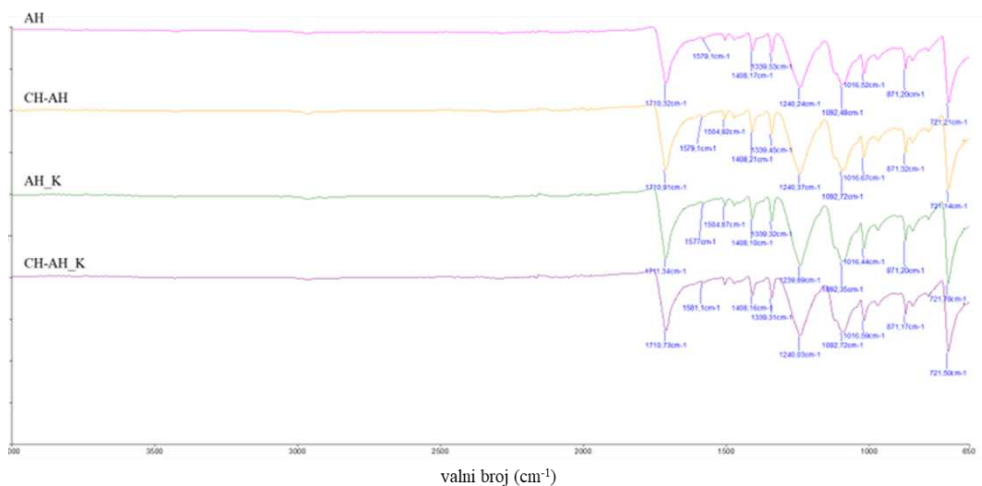
Slika 48. FTIR spektar kitozana (prah) upotrijebljenog za pripremu otopine

Na FTIR spektru poliesterske tkanine (N) vidi se tipičan signal na 1712 cm⁻¹ koji odgovara karbonilnom C=O istežanju estera. Ostali signali su na sljedećim valnim brojevima: 1408 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1094 cm⁻¹, 1016 cm⁻¹ i 871 cm⁻¹, slika 49.



Slika 49. FTIR spektar neobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine

Provedenom FTIR spektroskopijom kitozan na poliesterskoj tkanini nije detektiran. Moguće razloge za ovo treba tražiti u primijenjenoj koncentraciji kitozana ili apsorpciji kitozana u tkaninu.



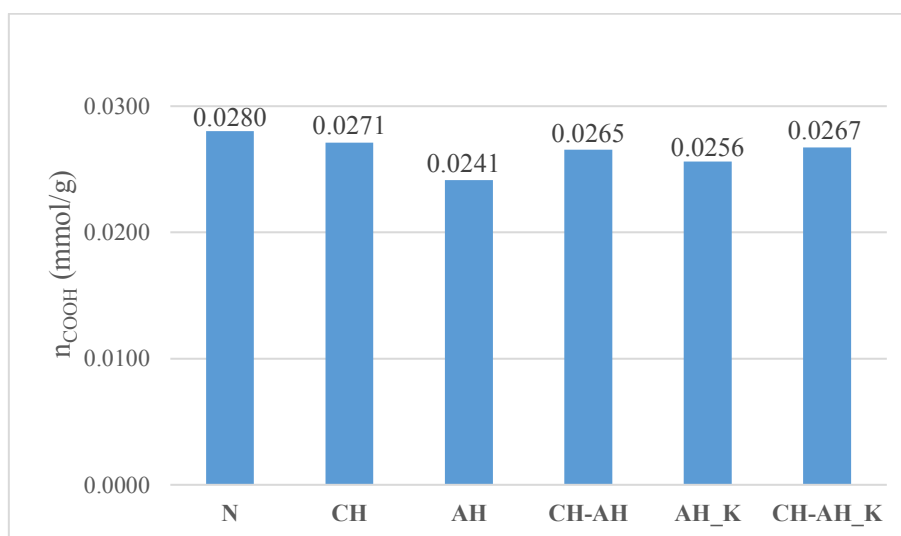
Slika 50. FTIR spektar alkalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina

FTIR spektar alkalno hidrolizirane tkanine (AH) ne razlikuje se od FTIR spektra poliesterske tkanine (N). Koncentracija kitozana na alkalno hidroliziranoj tkanini (CH-AH) preniska je da bi se detektirala FTIR spektroskopijom. FTIR spektri predobrađenih i kitozanom modificiranih tkanina identični su FTIR spektru osnovne poliesterske tkanine (N).

Analiza spektara i identifikacija specifičnih skupina prikazanih na slikama 49 i 50 potvrđuje da nema bitnih razlika za pojedine predobrade te modifikaciju kitozanom. Na temelju ovih rezultata može se potvrditi da ova metoda nije prikladna za strukturalnu karakterizaciju polimerne poliester/kitozan strukture [208].

Daljnja karakterizacija te potvrda modifikacije kitozanom provedena je kolorimetrijskim određivanjem sadržaja karboksilnih skupina na osnovi apsorpcije metilenskog plavila.

Rezultati analize iskazani su kao n_{COOH} izražen u mmol/g i prikazani grafički na slici 51.

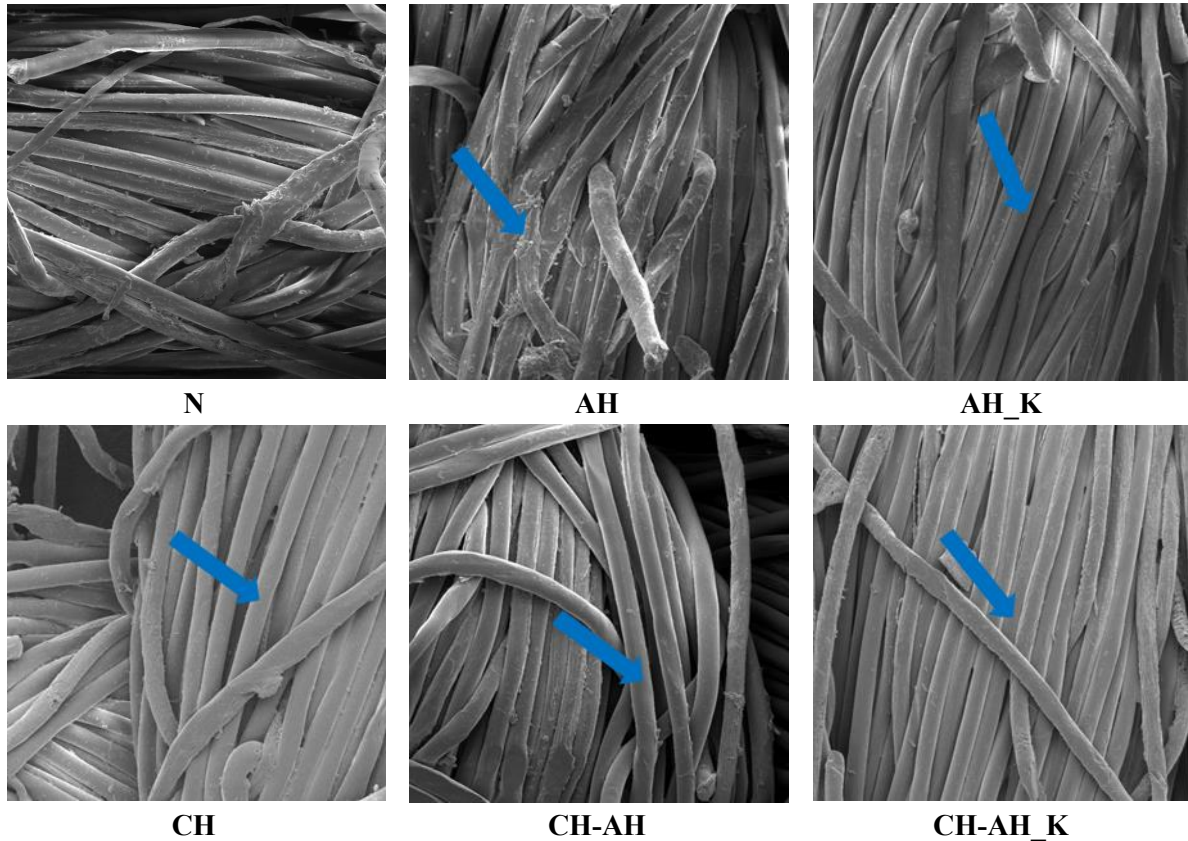


Slika 51. Rezultati spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao n_{COOH} alkalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina

Dobivene vrijednosti promatranog parametra ukazuju na manji sadržaj karboksilnih skupina svih konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina u usporedbi s neobrađenom poliesterskom tkaninom. Razlog tomu je dokazan sadržaj preparacije na neobrađenoj poliesterskoj tkanini, što otežava kvantitativnu analizu te međusobne odnose dobivene rezultatima.

Najmanje vrijednosti dobivene za alkalno hidrolizirani uzorak upućuju na utjecaj lužine koji uzrokuje ljuštenje, stvaranje kratera ili oštećenja površine, pri čemu zbog nepolarnih značajki poliester lužina ne difundira u masu materijala. Pri konvencionalnoj predobradi poliesterke tkanine može doći do hidrolize estera u polimeru, pri čemu nastaju karboksilne kiseline. Dobiveno je neznatno povećanje broja karboksilnih skupina u alkalno hidroliziranim poliester/kitozan strukturama u odnosu na alkalno hidrolizirani uzorak. Dobiveni kvantitativni pokazatelji stupnja predobrade i stupnja modifikacije poliesterskih tekstilija iziskuju dodatnu provjeru i razradu ove metode.

Nadalje strukturalna svojstva kao i potvrda modifikacije kitozanom određena su pretražnom elektronskom mikroskopijom, a kao rezultat prikazane su SEM slike, pod povećanjem 1000x. Izrazitije promjene na površini označene su strelicama, slika 52.



Slika 52. SEM slike poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom

SEM slike alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (AH) upućuju na promjene površine u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu (N). Ovaj je učinak posebice izražen kod poliesterske tkanine alkalno hidrolizirane uz dodatak promotora, kationskog tenzida (AH_K) koji je „ispolirao“ površinu tkanine, koja je ujednačena i ne uočavaju se rupture na površini. SEM slike kitozanom modificirane tkanine (CH) pokazuju promjene površine koje se očituju u obavijenim vlaknima i jednoličnošću nanosa, koja je zadovoljavajuća.

Tendencija površine tekstilija generiranju pilinga je svojstvo koje je važno pratiti kod sintetičkih tekstilija, koje pokazuju ovu sklonost i u mješavinama. Strukturna svojstva određena ocjenom izgleda površine nakon cikličkih trljanja pilingom prikazana su kao rezultati ocjene izgleda površine, tablica 13.

Tablica 13. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom

Uzorak	Broj ciklusa					
	125	500	1000	2000	5000	7000
Ocjena						
N	5	5	5	5	4/5	3/4
CH	5	5	5	5	4/5	3/4
AH	5	5	5	5	4	3
CH-AH	5	5	5	5	4/5	3/4
AH_K	5	5	5	5	4	3/4
CH-AH_K	5	5	5	5	4	4

Najmanja sklonost pilingu prije i poslije modifikacije kitozanom iskazuje se ocjenom 5 [29]. Ocjene svih uzoraka nakon cikličkih opterećenja do 2000 su podjednake. Razlike među uzorcima uočavaju se nakon 5000 ciklusa, pri čemu se kod alkalno hidroliziranog uzorka nakon modifikacije kitozanom uočava povoljan utjecaj kitozana. Iskazani površinski stupnjevi pokazuju povoljan utjecaj kitozana na alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine. Površinski stupanj neobrađene tkanine nakon 7000 ciklusa cikličkog trljanja je 3/4. Ovaj je rezultat u skladu s prethodno prikazanim rezultatima FTIR analize pri kojoj je potvrđena prisutnost preparacija, odnosno pomoćnih sredstava za završnu obradu poliesterske tkanine. Cikličko opterećenje 7000 ciklusa utječe na izgled površine, a kitozanom obrađeni uzorci pokazuju bolju otpornost prema generiranju pilinga u odnosu na kitozanom netretirane uzorke (N, AH i AH_K). Najbolju ocjenu površine ima kitozan alkalno hidrolizirani uzorak uz dodatak kationskog tenzida (CH-AH_K), što potvrđuje dobru otpornost ove površine u suhom.

U tekstilnoj se industriji kitozan rabi kao ekološki prihvatljivo sredstvo za završnu obradu i razvoj funkcionalnih tkanina. Kitozan primijenjen u tekstilnoj industriji, kao antimikrobna završna obrada, postao je popularan zbog svoje sposobnosti da pruži zaštitu od alergija i zaraznih bolesti, zajedno sa sposobnostima zadržavanja vlage i zacjeljivanja rana. U kiselim otapalima, NH₂ skupina u kitozanu postaje kvaterna amino-skupina i omogućuje kitozanu da inhibira rast mnogih bakterija, uključujući gram-negativne i gram-pozitivne. Kitozan ima antibakterijsko djelovanje širokog spektra, uključujući *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Bacillus subtilis*. Zbog antibakterijskog djelovanja kitozan se rabi kao sredstvo za završnu obradu ili za pripremu antibakterijskih vlakana [117].

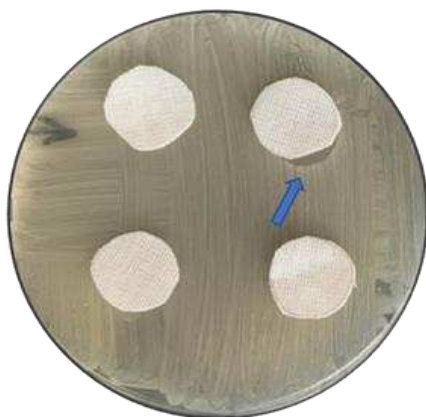
Antimikrobna svojstva određivana su prema antibakterijskom učinku poliesterske tkanine koji je ispitan vizualno detektiranjem zone inhibicije na testu provedenom na gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus* (ATCC 25 923) i gram-negativnu *Klebsiella pneumoniae*

(ATCC 11 296) bakteriju. Ako obrađeni uzorak zaustavi rast bakterija ili ih uništi, vidljivo područje oko diska gdje bakterije nisu dovoljno narasle obilježava zonu inhibicije. Kao pozitivna kontrola agara provedena je kontrola antibioticima, a rezultati su prikazani na slici 53 na kojoj je jasno vidljiva zona inhibicije.



Slika 53. Zona inhibicije oko antibiotika: *Antibiotic disc Chloramphenicol C 10 µg*, *Antibiotic disc Penicilin G P 2 IU* i *Antibiotic disc Amoxicillin AML 2 µg* radi kontrole agara

Rezultati ispitivanja antibakterijskog učinka kitozanom obrađenih uzoraka ukazuju na nepostojanje antibakterijskih svojstva osim kod uzorka CH-AH_K, slika 54.



Slika 54. Zona inhibicije oko uzoraka testiranih na *Staphylococcus aureus*

Antibakterijski učinak CH-AH_K uzorka može se pripisati kationskom promotoru koji se rabi za dezinfekciju. Posljedica nedovoljnog antibakterijskog učinka kitozana na ostalim poliestar/kitozan strukturama može se pripisati maloj količini nanesenog kitozana.

Kvantitativni test određen brojanjem kolonija na početku i nakon 24 h inkubacije uzoraka na 37 °C izražen je kao logaritamsko smanjenje broja kolonija i prikazan u tablici 14.

Tablica 14. Logaritamsko smanjenje broja kolonija konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine nakon modifikacije kitozanom u odnosu na kontrolni uzorak neobrađene poliesterske tkanine

Uzorak	<i>Staphylococcus aureus</i>					<i>Klebsiella pneumoniae</i>					
	„nulto“		nakon 24 h			„nulto“		nakon 24 h			A
	log C ₀	log T ₀	log C _t	log T _t	log C ₀	log T ₀	log C _t	log T _t			
N	5,13		7,53			4,55		7,27			
CH		5,06		6,35	1,11		4,30		6,04	0,98	
CH-AH		4,93		6,35	0,98		4,41		7,54	-0,40	
CH-AH_K		4,73		5,77	1,37		4,40		4,64	2,48	

Dobiveni rezultati pokazuju utjecaj kitozana na antibakterijsku aktivnost poliesterske tkanine. Prema rezultatima u tablici 14 antibakterijski učinak modifikacije kitozanom (CH) bolji je na *Staphylococcus aureus* u odnosu na *Klebsiella pneumoniae*. Promotorska aktivnost benzalkonijeva klorida (CH-AH_K) ovdje predstavlja dodanu vrijednost predobrade poliesterske tkanine poboljšanim antibakterijskim učinkom (A), koji je izražajniiji za bakteriju *Klebsiella pneumoniae* u odnosu na *Staphylococcus aureus*.

4.1.3 Karakterizacija naprednim tehnikama predobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine

Nakon optimiranja i odabira parametara provedena je predobrada poliesterske tkanine naprednim postupcima te modifikacija kitozanom. Odabrane dobivene poliesterske/kitozan strukture upotrijebljene su za nastavak istraživanja, a karakterizacija je provedena analizom fizikalno-mehaničkih svojstava, fizikalno-kemijskih svojstava, strukturalnih svojstava, antimikrobne aktivnosti prema metodama navedenim u tablici 11.

Fizikalno-kemijska karakterizacija poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozanom prikazana je u tablici 15.

Tablica 15. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozonom

Uzorak	T (mm)	Fp (N)	ϵ (%)	Δm (%)	pH	R (%)
P_Ar	-	945,00 ± 35,36	20,18 ± 0,74	0,05 ± 0,07	-	-
CH-P_Ar	0,37	964,33 ± 10,69	19,83 ± 0,16	-0,92 ± 0,01	5,5	0,33
P_O ₂	-	945,65 ± 36,96	17,90 ± 0,23	-0,11 ± 0,05	-	-
CH-P_O ₂	0,38 ± 0,01	906,00 ± 19,16	18,68 ± 0,36	-0,92 ± 0,01	5,6	0,36
O ₃ _30	-	668,46 ± 36,63	33,88 ± 1,41	0,19 ± 0,35	-	-
CH-O ₃ _30	0,36	684,67 ± 17,66	31,60 ± 3,35	-1,23 ± 0,28	5,5	0,26
O ₃ _60	-	672,85 ± 17,90	33,48 ± 0,64	0,41 ± 0,20	-	-
CH-O ₃ _60	0,37 ± 0,01	670,34 ± 11,27	31,08 ± 2,37	-0,54 ± 0,36	5,5	0,36

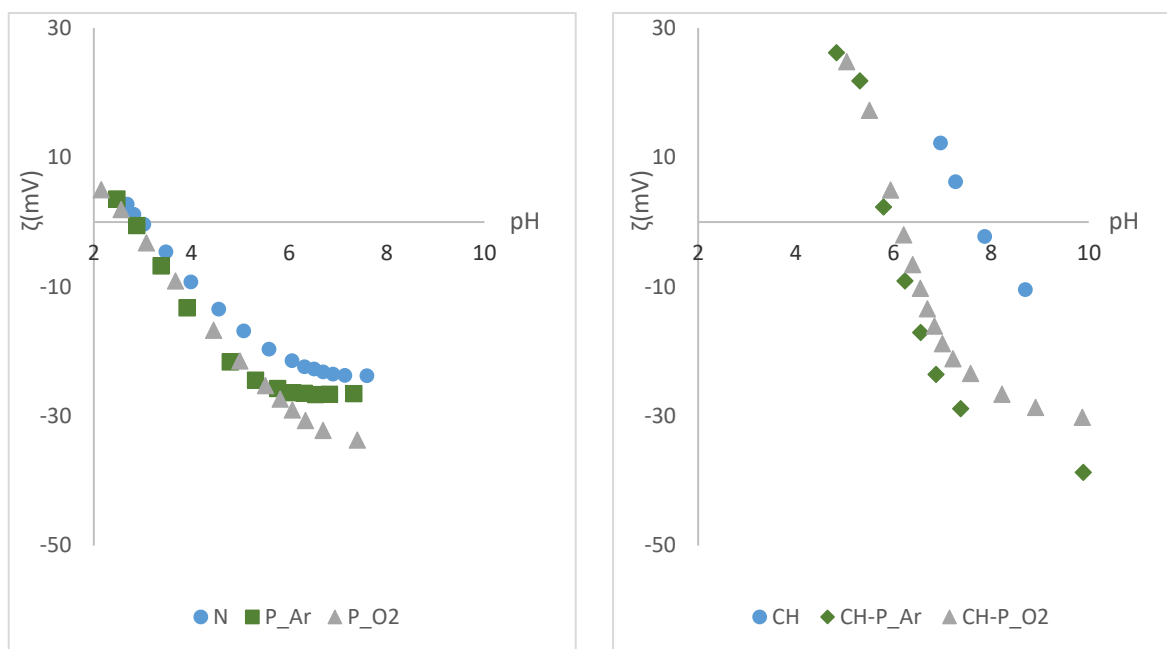
Debljina predobrađene poliesterske tkanine naprednim metodama te modificirane kitozonom neznatno je promijenjena u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu (N).

Prekidna sila argonom i kisikom obrađene poliesterske tkanine iznosi 945 N. Predobrađom ozonom dolazi do smanjenja prekidne sile za oko 320 N u odnosu na neobrađeni uzorak (N). Prekidna sila kitozonom modificirane poliesterske tkanina prethodno predobrađene plazmom (CH-P_Ar, CH-P_O₂) i ozonom u vremenu od 30 minuta (CH-O₃_30) povećava se za oko 20 N u odnosu na nemodificiranu. Promjene u masi predobrađenih i modificiranih uzoraka iskazane u tablici 14 izračunate su u odnosu na neobrađeni uzorak. S obzirom na to da je ranije potvrđen utjecaj postupaka predobrade i modifikacije na dimenzijsku stabilnost poliesterske tkanine, interpretacija ovako dobivenih odnosa je dvojbena.

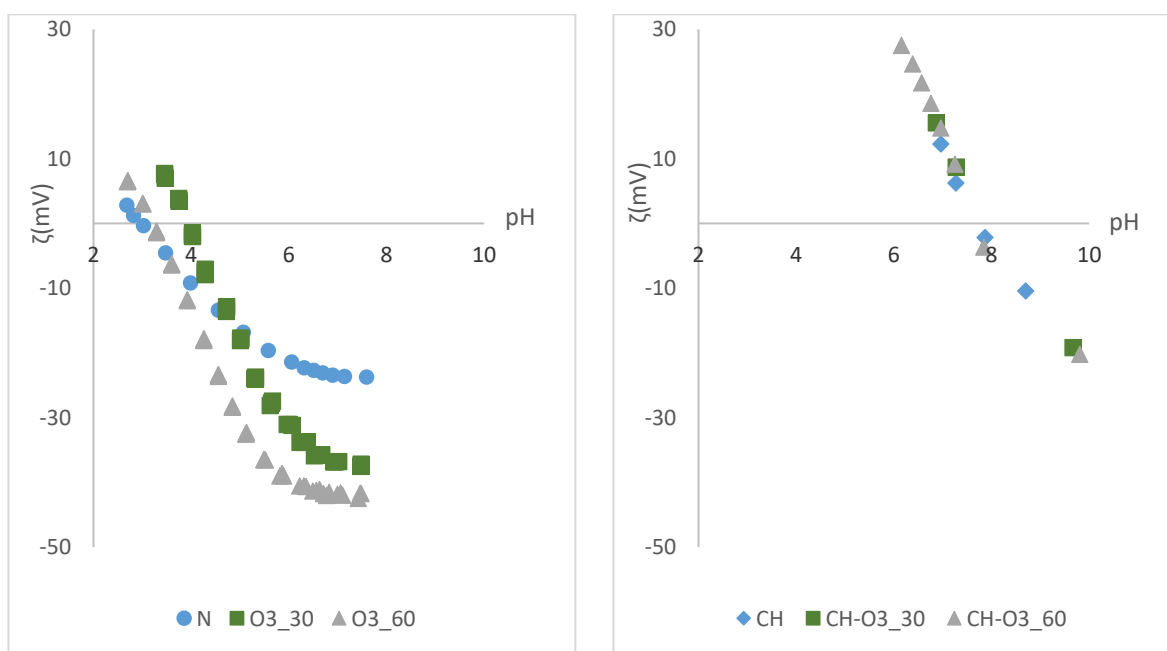
Unatoč smanjenju prekidne sile ozonom obrađene poliesterske strukture, ta vrijednost je za oko 200 N viša od vrijednosti dobivene alkalnom hidrolizom uz promotor.

Vrijednost pH vodenog ekstrakta nema znatnije promjene u svim ispitivanim uzorcima. Repriza se također znatno ne mijenja, osim kod uzorka predobrađenog ozonom uz djelovanje od 60 minuta (CH-O₃_60) kod kojeg je znatno smanjenja vrijednost.

Nadalje, određivanje fizikalno-kemijskih svojstava poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima primjenom metode potencijal strujanja prikazano je titracijskim krivuljama, slika 55 i 56.



Slika 55. Krivulja zeta potencijala poliesterskih tkanina predobrađenim plazmom te modificiranih kitozonom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl



Slika 56. Krivulja zeta potencijala poliesterskih tkanina predobrađene ozonom te modificiranih kitozonom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

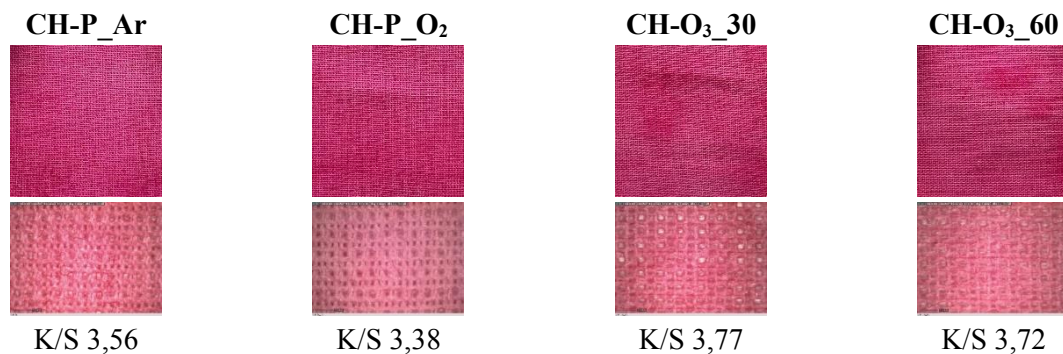
Dobivene titracijske krivulje plazmom i ozonom predobrađenih poliesterskih tkanina (P_Ar, P_O₂, O₃₃₀, O₃₆₀) u odnosu na početnu neobrađenu tkaninu pomaknute su prema negativnijim vrijednostima zeta potencijala. Vrijednosti zeta potencijala plazmom predobrađene poliesterske tkanine u cijelom pH području gotovo su identične, dok krivulja zeta potencijala ozonom predobrađene poliesterske tkanine ukazuje na negativnije vrijednosti u

cijelom pH području, pri čemu je izoelektrična točka pomaknuta prema nižim vrijednostima pH.

Na titracijskim krivuljama poliesterske tkanine modificirane kitozonom vrijednosti zeta potencijala su pozitivne pri vrijednosti $\text{pH} < 8,0$, a na modificiranim poliesterskim tkaninama kitozonom uz predobradu argonom i kisikovom plazmom (CH-P_Ar, CH-P_O₂) pozitivne u području vrijednosti $\text{pH} < 6,0$. Ovakvo stanje površine potvrđuje da je kitozan naslojen na površinu poliesterske tkanine predobrađene plazmom, ali bez razlike djelovanja argonove i kisikove plazme. Na temelju ovih odnosa, metoda potencijala strujanja prikladna je i daje vrijedan doprinos u karakterizaciji i identifikaciji kitozana kao i stupanj modifikacije plazmom. Dobivene titracijske krivulje poliesterske tkanine predobrađene ozonom i modificirane kitozonom identične su s titracijskom krivuljom poliesterske tkanine modificirane kitozonom za sve prikazane vrijednosti pH. Utjecaj kitozana očituje se pozitivnim vrijednostima zeta potencijala ovih modificiranih tkanina pri vrijednostima $\text{pH} < 8$.

Na temelju dobivenih rezultata stanja površine poliesterskih tkanina modificiranih kitozonom može se uočiti sličan utjecaj predobrade alkalnom hidrolizom, alkalnom hidrolizom s promotorom i ozonom.

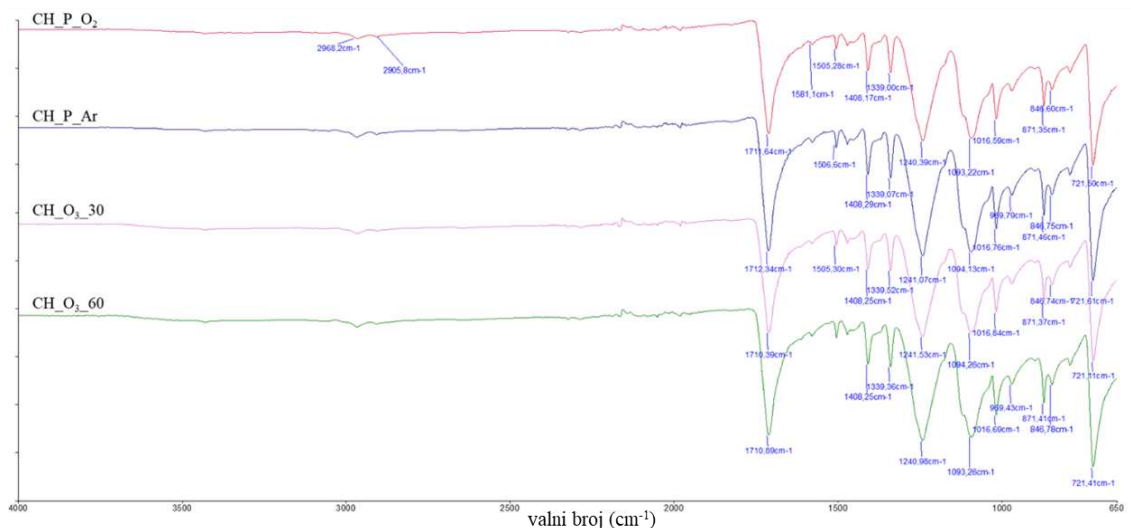
Crveno obojenje kitozonom obrađenih tkanina potvrđuje da je ovaj biopolimer naslojen na poliesterske tkanine. Intenzitet i ujednačenost obojenja također pokazuju razlike među pojedinim uzorcima, a najbolji učinak postignut je na poliesterskoj tkanini predobrađenoj ozonom u vremenu od 30 minuta i modificiranoj kitozonom, slika 57.



Slika 57. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon identifikacije kitozana bojadisanjem

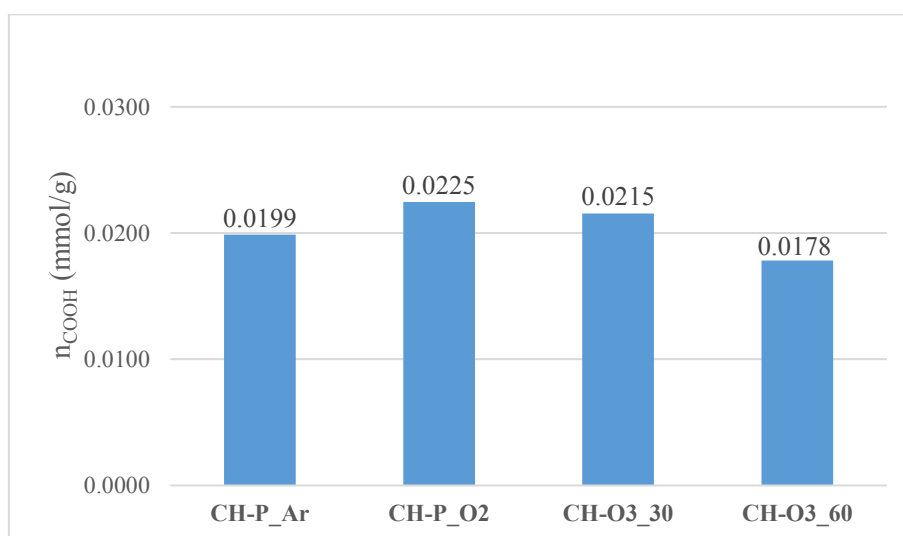
Identifikacija kitozonom naslojene PES tkanine bojom *Remazol® Red RB 133 %* pokazala se svrsishodnom i može joj se dati kvalitativno-kvantitativni prioritet prije provedbe ostalih metoda.

Analiza krivulja i specifičnih skupina prikazanih na slici 58 potvrđuje da nema bitnih razlika među analiziranim tkaninama. Na temelju ovog nalaza može se potvrditi da ova metoda nije prikladna za karakterizaciju polimerne strukture poliester/kitozan.



Slika 58. FTIR spektar napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom

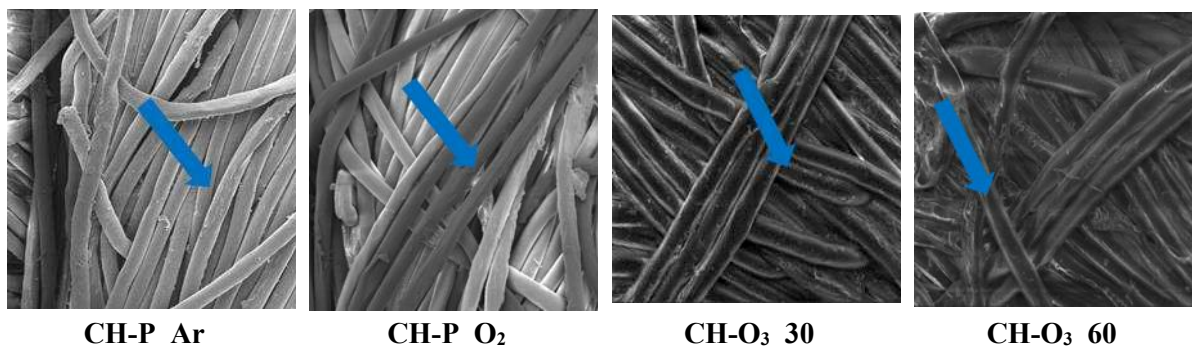
Kolorimetrijsko određivanje sadržaja karboksilnih skupina na temelju mjerenja apsorpcije metilenskog plavila na promatrane uzorke, rezultati analize iskazani su kao n_{COOH} izražen u mmol/g i prikazani grafički na slici 59.



Slika 59. Rezultati analize spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao n_{COOH} napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom

Rezultati na slici 59 pokazuju manji sadržaj –COOH skupina na svim predobrađenim uzorcima naprednim postupcima te naknadno modificiranim kitozanom u odnosu na uzorke

predobrađene konvencionalnim postupcima. Prethodno istaknuta činjenica, koja se odnosi na potrebu dodatne razrade ove metode za poliesterske tekstilije, potvrđena je i ovim rezultatima. SEM slike predobrađenih poliesterskih tkanina naprednim metodama i modificiranih kitozanom pokazuju nanos kitozana te njegovu jednoličnost, slika 60, što je u skladu s rezultatima identifikacije prisutnog kitozana bojom *Remazol® Red RB*.



Slika 60. SEM slike napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom

Ocjene izgleda površine svih uzoraka nakon cikličkih opterećenja do 1000 maksimalnih su vrijednosti, tablica 16.

Tablica 16. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom

Uzorak	Broj ciklusa					
	125	500	1000	2000	5000	7000
	Ocjena					
CH-P_Ar	5	5	5	4/5	4	4
CH-P_O ₂	5	5	5	4/5	4	4
CH-O ₃ _30	5	5	5	4/5	4	3/4
CH-O ₃ _60	5	5	5	4/5	4	3/4

Razlike među uzorcima uočavaju se nakon 7000 ciklusa, pri čemu se kod uzorka nakon predobrade plazmom uočava povoljniji utjecaj kitozana. Površinski stupanj ozonom predobrađene poliesterske tkanine nakon 7000 ciklusa cikličkog trljanja je 3/4.

Antibakterijska aktivnost određena je brojanjem kolonija na početku i nakon 24 h inkubacije uzoraka na 37 °C te je iskazana kao logaritamsko smanjenje broja kolonija u odnosu na kontrolni uzorak, tablica 17.

Tablica 17. Logaritamsko smanjenje broja kolonija napredno predobrađene poliesterske tkanine nakon modifikacije kitozanom u odnosu na kontrolni uzorak neobrađene poliesterske tkanine

Uzorak	<i>Staphylococcus aureus</i>				A	<i>Klebsiella pneumoniae</i>				A
	„nulto“		nakon 24 h			„nulto“		nakon 24 h		
	log C ₀	log T ₀	log C _t	log T _t		log C ₀	log T ₀	log C _t	log T _t	
N	5,13		7,53		4,55		7,27			
CH-P_Ar		4,78		6,55	0,64		4,54		6,63	0,63
CH-P_O ₂		4,95		4,40	2,95		4,46		5,94	1,24
CH-O ₃ _30		4,91		6,92	0,39		4,55		6,54	0,72
CH-O ₃ _60		4,45		3,26	3,59		4,46		6,70	0,48

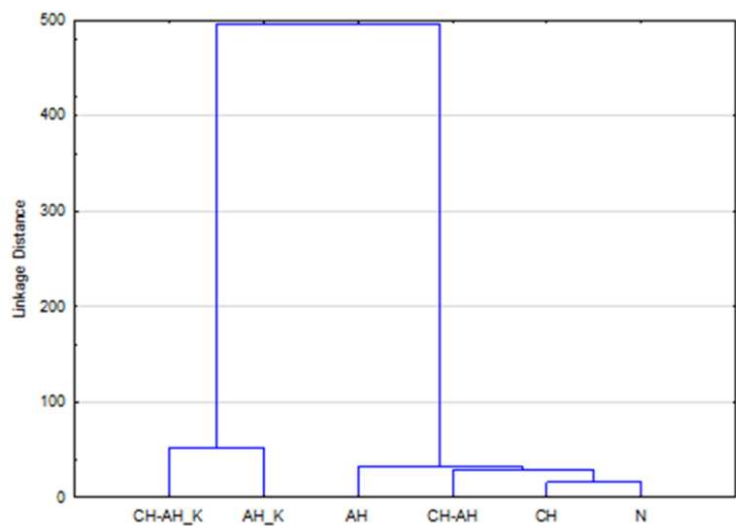
Dobiveni rezultati pokazuju antibakterijsku aktivnost kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina. Prema rezultatima u tablici 17, bolji antibakterijski učinak na *Staphylococcus aureus* ima uzorak predobrađen kisikovom plazmom i modificiran kitozanom i uzorak predobrađen ozonom u trajanju 60 minuta i modificiran kitozanom.

Najbolju antibakterijsku aktivnost na *Klebsiella pneumoniae* ima uzorak predobrađen kisikovoim plazmom i modificiran kitozanom u odnosu na ostale uzorke. Dobivena antibakterijska aktivnost uzoraka modificiranih kitozanom nakon predobrade argonovom plazmom i ozonom u oba vremena je slična.

Ovi rezultati potvrđuju antibakterijsku aktivnost kitozana koji je nanesen na neobrađenu i sve predobrađene uzorke.

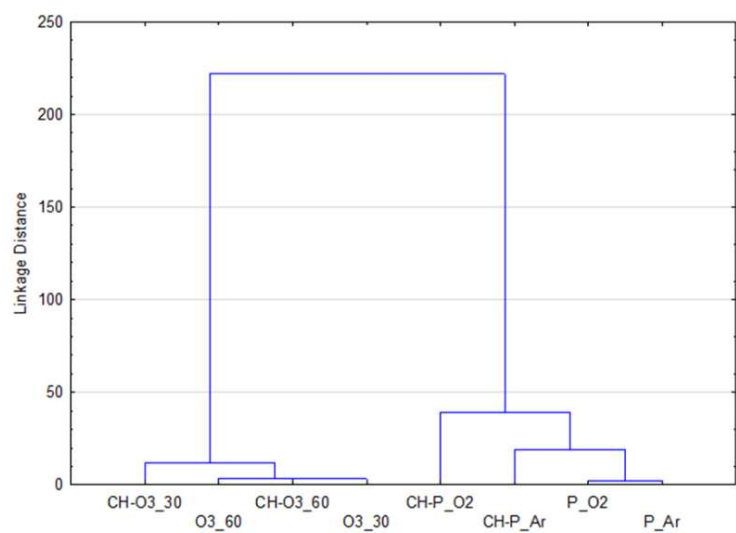
4.1.4 HCA – polimerne strukture poliester/kitozan prije pranja

Sumarni učinak svih predobrada poliesterske tkanine s obzirom na fizikalno-mehanička svojstva prikazan je rezultatima provedene hijerarhijske klaster analize. Dendogrami prikazani kao euklidske udaljenosti uz primijenjenu metode *single linkage* prikazani su slikama 61 – 62.



Slika 61. Dendrogram HCA provedene na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine te modificirane kitozanom

Za konvencionalno predobrađene uzorke vidljiva je prva razina grupiranja za uzorke neobrađene poliesterske tkanine i tkanine obrađene kitozanom, sljedeća razina obuhvaća alkalno hidrolizirane uzorke s kitozanom i bez kitozana. Odvojenu skupinu čine uzorci s alkalnom hidrolizom uz dodatak promotora koji ukazuju na različitosti u promatranim fizikalno-mehaničkim svojstvima.



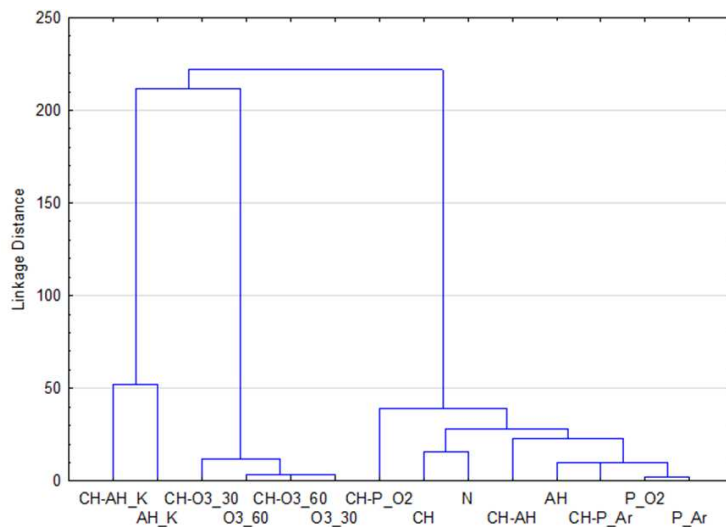
Slika 62. Dendrogram HCA provedene na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava za poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozanom

Za uzorke predobrađene naprednim tehnikama plazmom i ozonom vidljivo je grupiranje uzoraka po provedenim predobradama, pri čemu se mogu uočiti skupine za predobradu plazmom i skupine uzoraka predobrađene ozonom. Uzorci obrađeni argonom i kisikom

plazmom ne pokazuju razlike, pripadaju istoj skupini, a nešto veće razlike vidljive su kod uzoraka modificiranih kitozanom nakon djelovanja argonove i kisikove plazme. Uzorci predobrađeni ozonom i naknadno modificirani kitozanom ne pokazuju bitnije razlike, uočavaju se hijerarhijski dvije razine u kojoj je izdvojen uzorak predobrađen ozonom u djelovanju 30 minuta te naknadno modificiran kitozanom.

Dendogrami za HCA provedenu na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava za sve predobrađene i kitozanom modificirane uzorke pokazuju grupiranje slično prethodnom, pri čemu je važno istaknuti razlike u alkalno hidroliziranim uzorcima s promotorom koji se izdvajaju u zasebnu skupinu uz veće vrijednosti euklidske udaljenosti od svih ostalih uzoraka. Alkalno hidrolizirani uzorci bez promotora grupirani su s uzorcima predobrađenim argonom i kisikovom plazmom. Ovo grupiranja ukazuju na utjecaj pojedinih predobrada na fizikalno-mehanička svojstva poliesterskih struktura.

Osim fizikalno-mehaničkih svojstava za sumarnu analizu i provjeru hipoteza koje se odnose na utjecaj predobrada, upotrijebljeni su i rezultati zeta potencijala pri vrijednosti pH 8 i vrijednosti izoelektrične točke (IEP), slika 63.



Slika 63. Dendogram HCA provedene na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava i zeta potencijala za konvencionalnu i naprednu predobradu i modifikaciju kitozanom

U usporedbi s neobrađenom poliesterskom tkaninom koja ima zeta potencijal $\zeta = -20$ mV pri vrijednosti pH 8, za koju je ranije naglašeno da zbog prisutnih preparacija odstupa od uobičajenih vrijednosti zeta potencijala za poliestersku tkaninu $\zeta = -50$ mV [197], vidljivo je da predobrade alkalnom hidrolizom povećavaju negativnu vrijednost zeta potencijala za 50 %. Predobrada argonom i kisikovom plazmom neznatno povećava zeta potencijal $\zeta = -26$ mV i $\zeta = -33$ mV što ukazuje na promjene na površini poliesterske tkanine. Ozonom predobrađena

poliesterska tkanina ima vrijednosti zeta potencijala $\zeta = -37$ mV za 30 minuta i $\zeta = -42$ mV za 60 minuta koje su slične alkalno hidroliziranim uzorcima što ukazuje na slično djelovanje ovih predobrada na površinu poliesterske tkanine – kemijsko djelovanje alkalne hidrolize i oksidacije.

Zeta potencijal ovih predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom je smanjen, ali je potrebno istaknuti znatno smanjenje zeta potencijala ozonom predobrađene poliesterske tkanine $\zeta = -3,6$ mV pri vrijednosti pH 8.

Uočava se znatan pomak IEP koje su se od vrijednosti 2,8 – 4,1 za predobrađene poliesterske tkanine povećale na oko 6,2 – 7,8 nakon modifikacije kitozanom.

4.2 Proces pranja

Na osnovi detaljne karakterizacije te određivanja fizikalno-mehaničkih, fizikalno-kemijskih svojstva, morfoloških i uporabnih svojstava, antimikrobne aktivnosti te potvrde prisutnosti kitozana odabrane su poliesterske strukture za daljnja istraživanja procesa pranja kako bi se analizirao sadržaj čestične tvari u efluentu od pranja poliesterske/kitozan struktura pripremljenih različitim postupcima.

4.2.1 Karakterizacija poliesterske/kitozan strukture nakon pranja

Nakon pranja standardnim deterdžentom ECE A odabranih poliesterske/kitozan struktura karakterizacija je provedena analizom fizikalno-mehaničkih svojstava, fizikalno-kemijskih svojstava, strukturalnih i uporabnih svojstava te antimikrobne aktivnosti prema metodama navedenim u tablici 7.

Fizikalno-mehanička i fizikalno-kemijska karakterizacija poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima te modificirane kitozanom prikazana je u tablici 18. Rezultati karakterizacije odnose se na mehanička svojstva koja su bitna strukturalna značajka te ih je važno pratiti radi procjene stupnja predobrade i modifikacije. U skladu s tim analizirana su fizikalno-mehanička svojstva nakon 5 i 10 ciklusa pranja mjerenjem debljine, prekidne sile (F_p) i prekidnog istezanja (ϵ) konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine te modificirane kitozanom. Nadalje je praćen prirast/pad mase Δm koji je izračunat u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu (N), vrijednost pH vodenog ekstrakta i reprize (R) kao fizikalno-kemijskih značajki polimernih struktura nakon pranja, tablica 18.

Tablica 18. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima i modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja

Uzorak	Broj pranja	T (mm)	Fp (N)	ϵ (%)	Δm (%)	pH	R
N	V	$0,38 \pm 0,01$	$975,00 \pm 39,89$	$20,80 \pm 0,68$	$0,79 \pm 0,07$	6,8	/
	X	$0,40 \pm 0,01$	$956,67 \pm 18,56$	$21,68 \pm 0,47$	$1,13 \pm 0,24$	6,6	0,45
CH	V	$0,39 \pm 0,01$	$959,00 \pm 8,54$	$21,38 \pm 0,33$	$0,97 \pm 0,19$	6,9	/
	X	$0,40 \pm 0,01$	$946,33 \pm 24,58$	$21,47 \pm 0,54$	$0,91 \pm 0,38$	6,7	0,40
AH	V	$0,38 \pm 0,01$	$888,00 \pm 57,71$	$21,08 \pm 1,11$	0,38	6,9	/
	X	$0,39 \pm 0,01$	$888,33 \pm 28,54$	$20,92 \pm 0,64$	$0,75 \pm 0,25$	6,6	0,37
CH-AH	V	$0,39 \pm 0,01$	$677,00 \pm 211,06$	$17,42 \pm 4,37$	$1,28 \pm 0,04$	7,2	/
	X	$0,40 \pm 0,01$	$806,33 \pm 81,13$	$20,64 \pm 1,07$	$1,00 \pm 0,53$	6,7	0,41
AH_K	V	$0,36 \pm 0,01$	$477,00 \pm 91,00$	$13,49 \pm 2,38$	0,33	7,0	/
	X	$0,36 \pm 0,01$	$531,33 \pm 36,30$	$15,22 \pm 0,88$	$0,34 \pm 0,10$	6,8	0,42
CH-AH_K	V	$0,36 \pm 0,01$	$445,50 \pm 139,30$	$13,12 \pm 3,91$	0,11	7,0	/
	X	$0,36 \pm 0,01$	$523,00 \pm 29,46$	$15,05 \pm 0,74$	$0,25 \pm 0,16$	6,8	0,39

Prema prikazanim rezultatima vidljivo je da se utjecaj ciklusa pranja očituje smanjenjem vlačnih svojstava uzoraka poliestera/kitozana strukture u odnosu na standardnu neobrađenu tkaninu. Povećanje prekidne sile kod nekih uzoraka opranih 10 ciklusa u odnosu na 5 ciklusa može se pripisati stabilizaciji tekstilne strukture u procesu pranja.

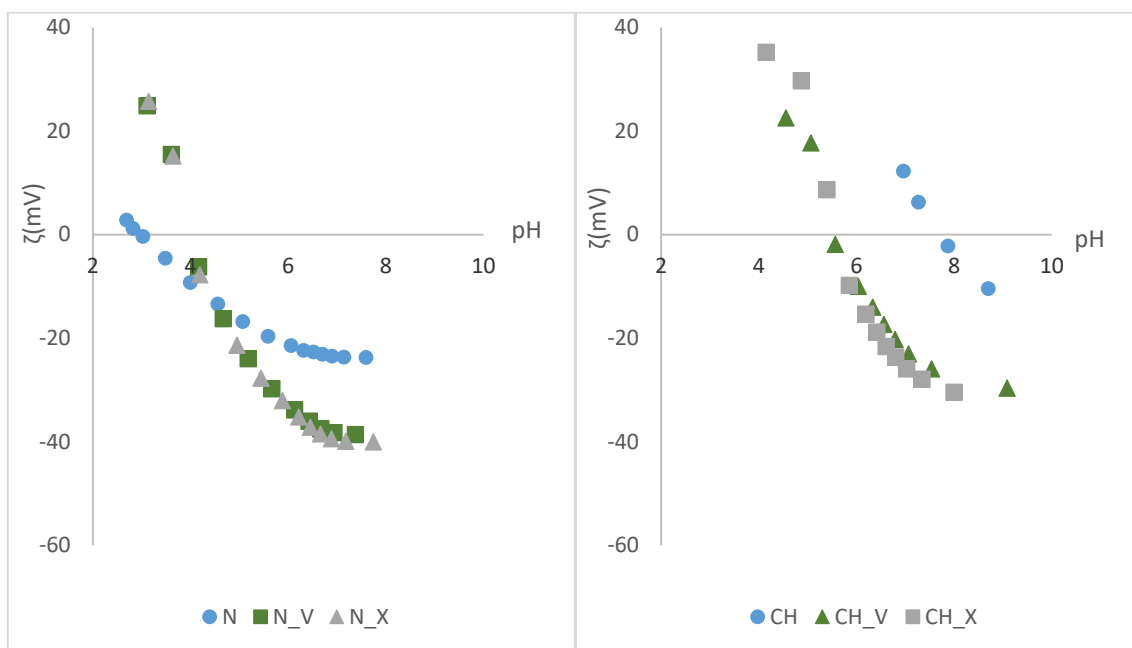
Povećanje prekidne sile uzorka (CH-AH_K) u pranju može se pripisati pokrivenosti površine kitozonom naslojene tkanine, što je potvrđeno jednoličnijim obojenjem ovog uzorka.

Tablica 19. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja

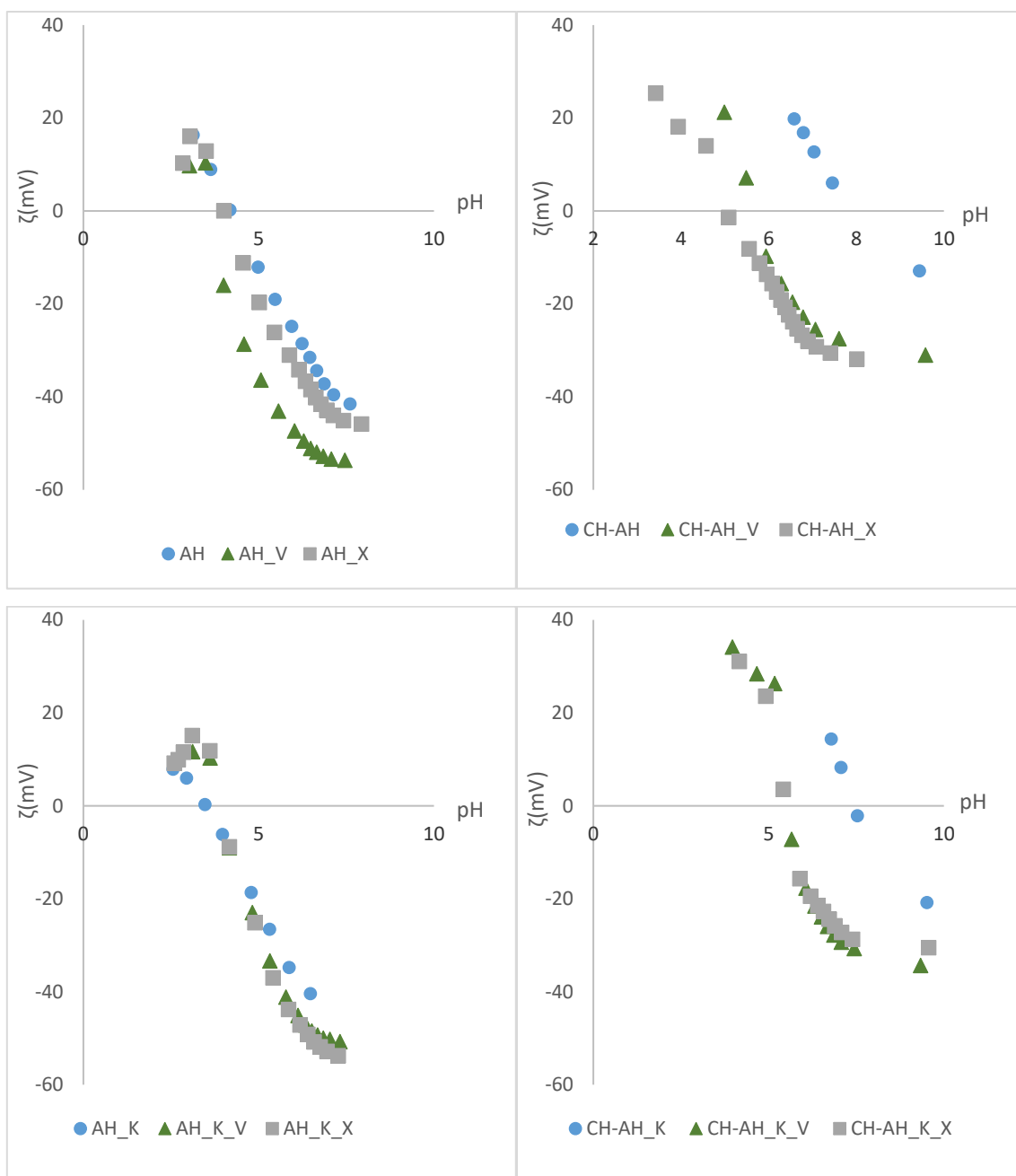
Uzorak	Broj pranja	T (mm)	Fp (N)	ϵ (%)	Δm (%)	pH	R
CH-P_Ar	V	$0,42 \pm 0,01$	959,00	21,60	0,62	7,0	/
	X	$0,43 \pm 0,02$	$968,67 \pm 20,11$	$21,84 \pm 0,42$	$0,89 \pm 0,15$	6,7	0,28
CH-P_O ₂	V	$0,42 \pm 0,03$	928,00	20,25	0,78	6,8	/
	X	$0,43 \pm 0,01$	$972,67 \pm 22,81$	$21,64 \pm 0,46$	$0,81 \pm 0,02$	6,6	0,30
CH-O ₃ _30	V	0,41	701,00	29,31	0,47	6,9	/
	X	$0,52 \pm 0,09$	$936,33 \pm 4,73$	$24,28 \pm 1,24$	$0,49 \pm 0,15$	6,6	0,45
CH-O ₃ _60	V	$0,44 \pm 0,01$	673,00	28,71	0,44	7,0	/
	X	$0,45 \pm 0,02$	$936,67 \pm 14,57$	$23,60 \pm 0,75$	$0,45 \pm 0,08$	6,7	0,49

Dobiveni rezultati promjena prekidne sile tijekom 5 i 10 ciklusa pranja mogu se povezati s prethodno istaknutom dimenzijskom nestabilnošću poliesterskih struktura nakon migracije kitozana s površine poliesterske tkanine.

Fizikalno-kemijska svojstva poliester/kitozan strukture određena metodom potencijala strujanja prikazana su kao titracijske krivulje, slika 64 – 66.



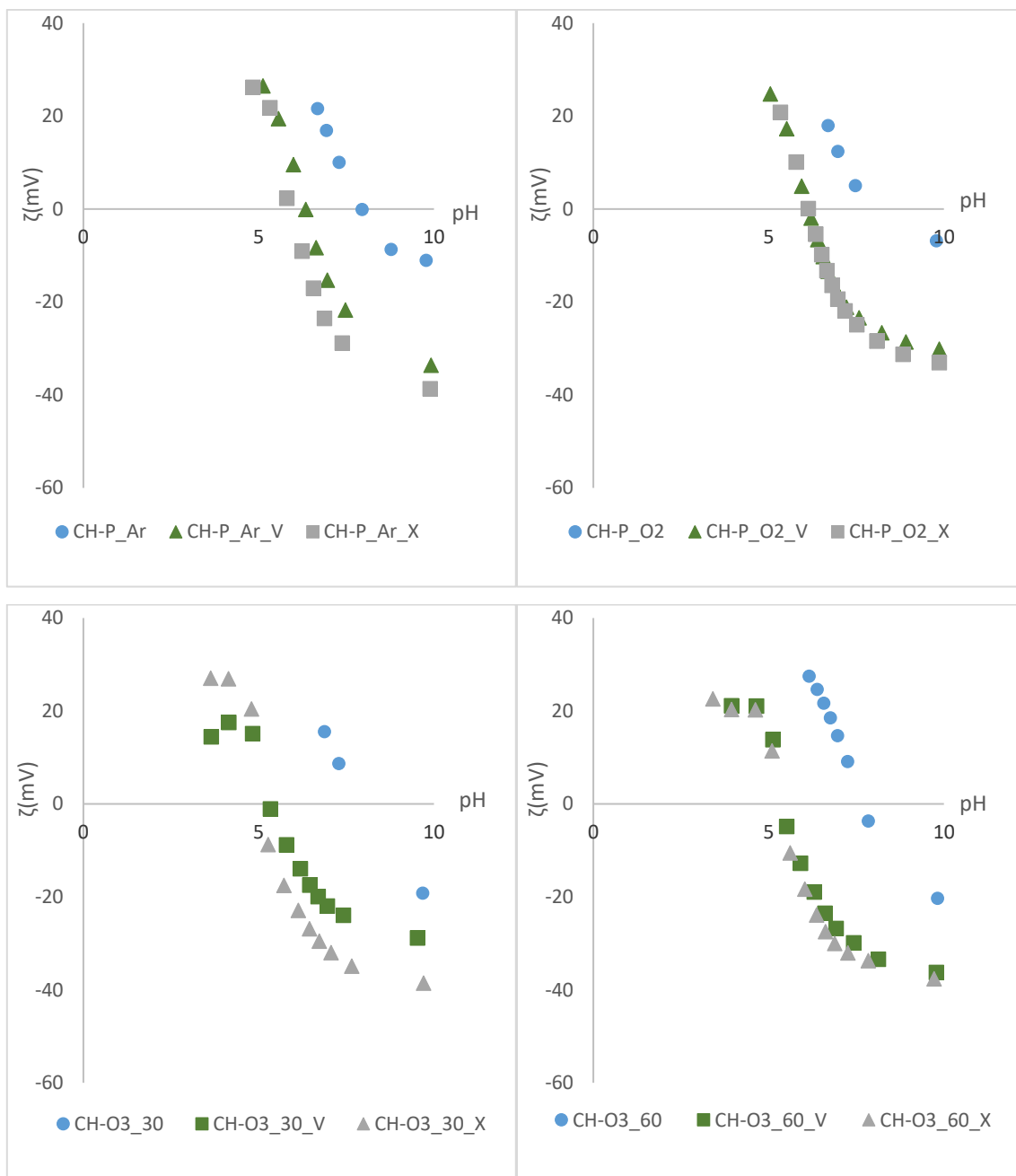
Slika 64. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl



Slika 65. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Dobivene titracijske krivulje, prikazane slikama 64 i 65, ukazuju na otpuštanje kitozana tijekom 5 i 10 ciklusa pranja, pri čemu je važno naglasiti da su dobivene vrijednosti zeta potencijala opranih poliestar/kitozan struktura manje negativne u odnosu na oprane predobrađene konvencionalnim postupcima. Ovakav odnos ukazuje na određenu stabilnost površinskog sloja kitozana u alkalnim uvjetima pranja.

Dobivene titracijske krivulje, prikazane slici 66, ukazuju na otpuštanje kitozana tijekom 5 i 10 ciklusa pranja, pri čemu dobivene vrijednosti zeta potencijala opranih poliester/kitozan struktura dosežu vrijednosti opranih predobrađenih naprednim postupcima.



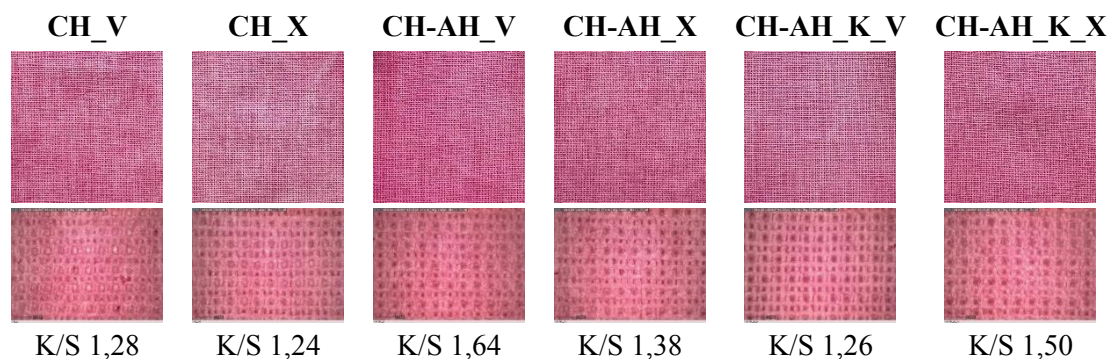
Slika 66. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl

Ovakav odnos ukazuje na određenu nestabilnost površinskog sloja kitozana u alkalnim uvjetima pranja. Unatoč navedenim poboljšanim svojstvima, važno je istaknuti problem niske stabilnosti struktura razvijenih s kitozanom koja može biti ograničavajući čimbenik za njihovu primjenu i

kao takav može se odraziti na sadržaj otpuštene čestične tvari u procesu pranja. Osjetljivost kitozana na alkalne uvjete u procesu pranja može promijeniti njegovu strukturu i uzrokovati degradaciju polimera koja se može odraziti na otpuštenu čestičnu tvar u procesu pranja.

Za identifikaciju prisutnosti kitozana na poliester/kitozan strukturama i postojanosti nakon 5 i 10 ciklusa pranja proveden je kvalitativni test za kitozan s azo reaktivnim bifunkcionalnim bojilom. Intenzitet obojenja pokazuje stupanj zasićenosti poliesterske tkanine ovim biopolimerom [127, 173, 179, 208, 209].

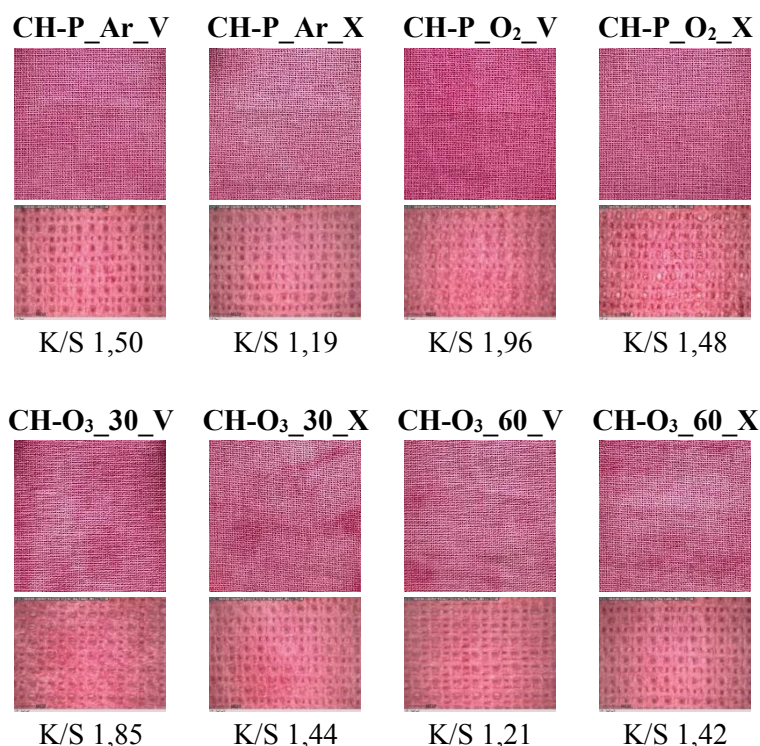
Smanjena jakost boje iskazane kao K/S vrijednosti, slika 67, pokazuje da kitozan nije potpuno stabilan u alkalnim uvjetima procesa pranja.



Slika 67. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja, nakon identifikacije kitozana bojadisanjem

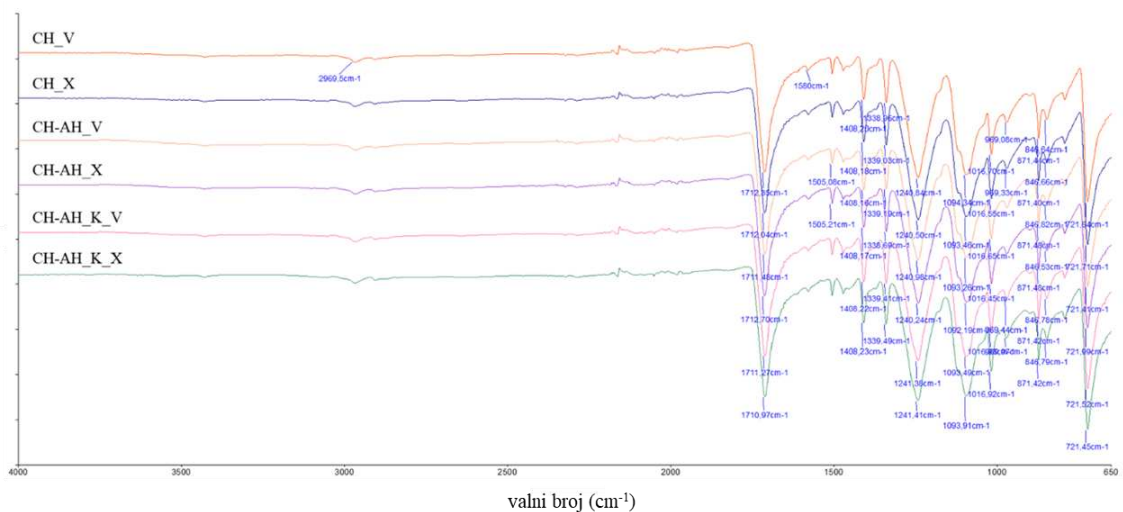
Prikazane vrijednosti pokazuju najveći gubitak nakon 5 ciklusa pranja. Daljnji ciklusi pranja, do analiziranih 10, nisu rezultirali znatnijim promjenama. Kitozonom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine nakon 5 i 10 ciklusa pranja (CH, CH-AH i CH-AH_K) i dalje su obojene, što potvrđuje prisutnost kitozana na površini i nakon 10 ciklusa pranja.

Ranije potvrđena nestabilnost kitozana u alkalnim uvjetima pranja vidljiva je i kod uzoraka predobrađenih postupcima i plazme i ozona, slika 68.

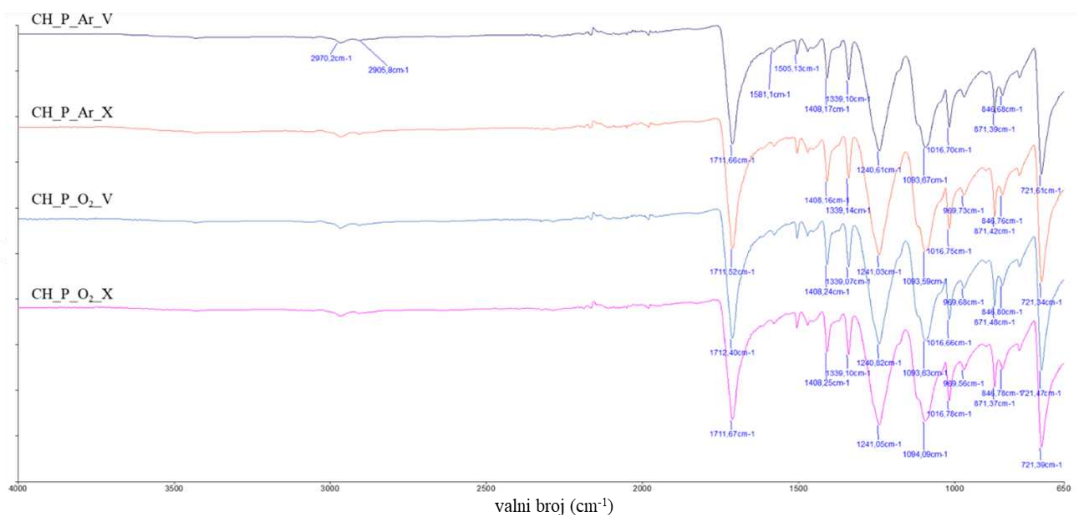


Slika 68. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja, nakon identifikacije kitozana bojadisanjem

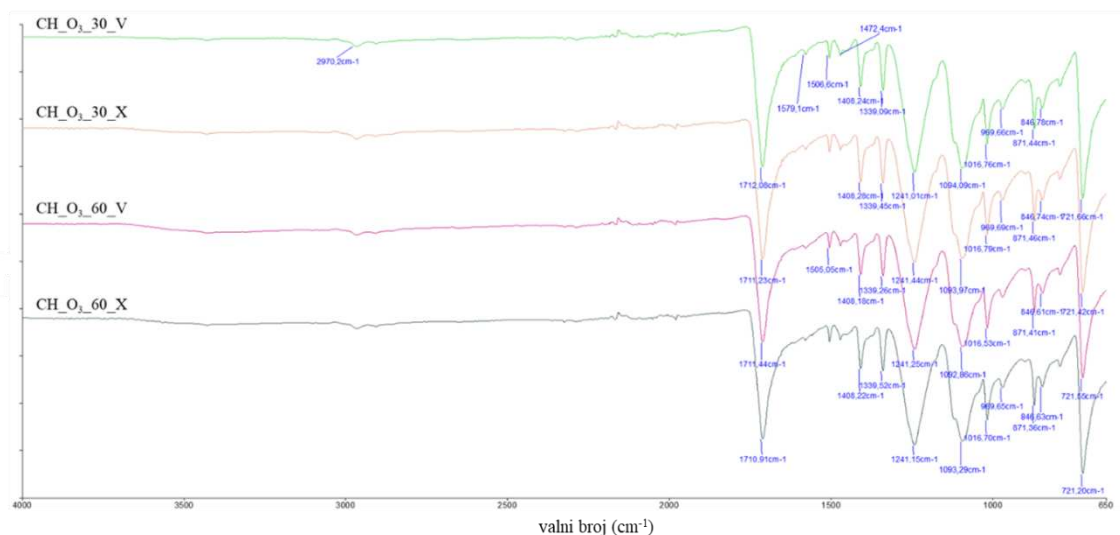
Slike 69 – 71 dokazuju prethodno utvrđenu neprihvatljivost FTIR spektroskopije za potvrdu kitozana na površini poliesterske tkanine.



Slika 69. FTIR spektar konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja

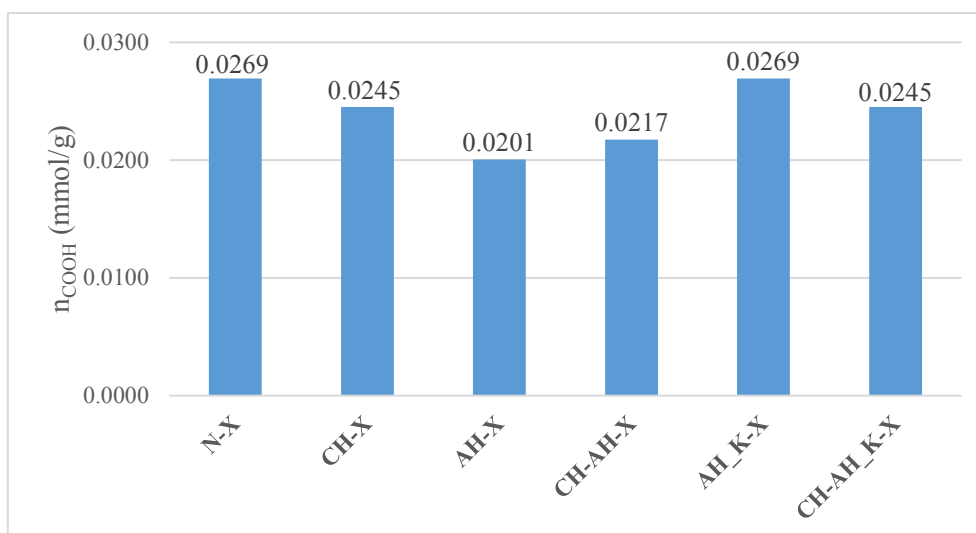


Slika 70. FTIR spektar plazmom predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja



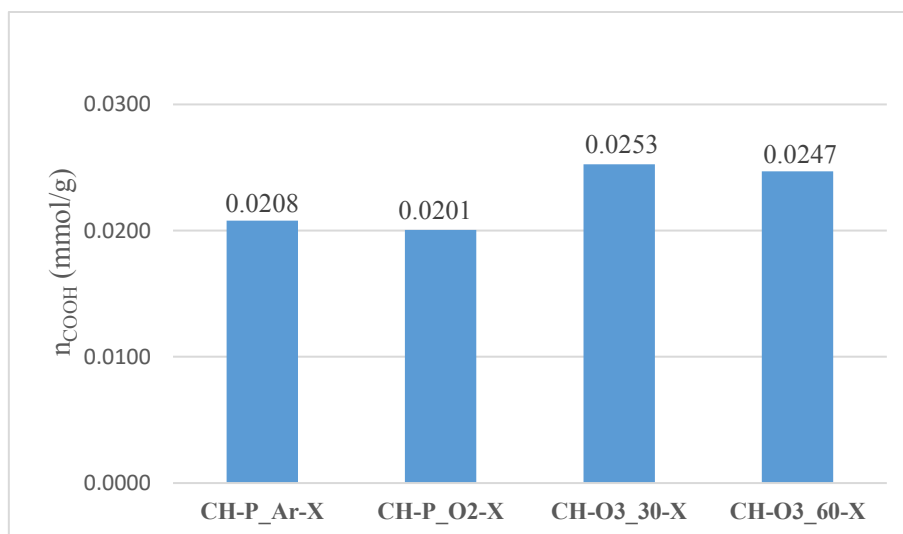
Slika 71. FTIR spektar ozonom predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja

Rezultati određivanja sadržaja karboksilnih skupina u uzorcima konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina nakon 10 ciklusa pranja ukazuje na smanjeni sadržaj u alkalno hidroliziranim uzorcima, dok je sadržaj karboksilnih skupina povećan kod uzoraka koji su alkalno hidroliziranih uz dodatak promotora, slika 72.



Slika 72. Rezultati analize spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao n_{COOH} konvencionalno predobrađenih i kitozonom modificiranih poliesterskih tkanina

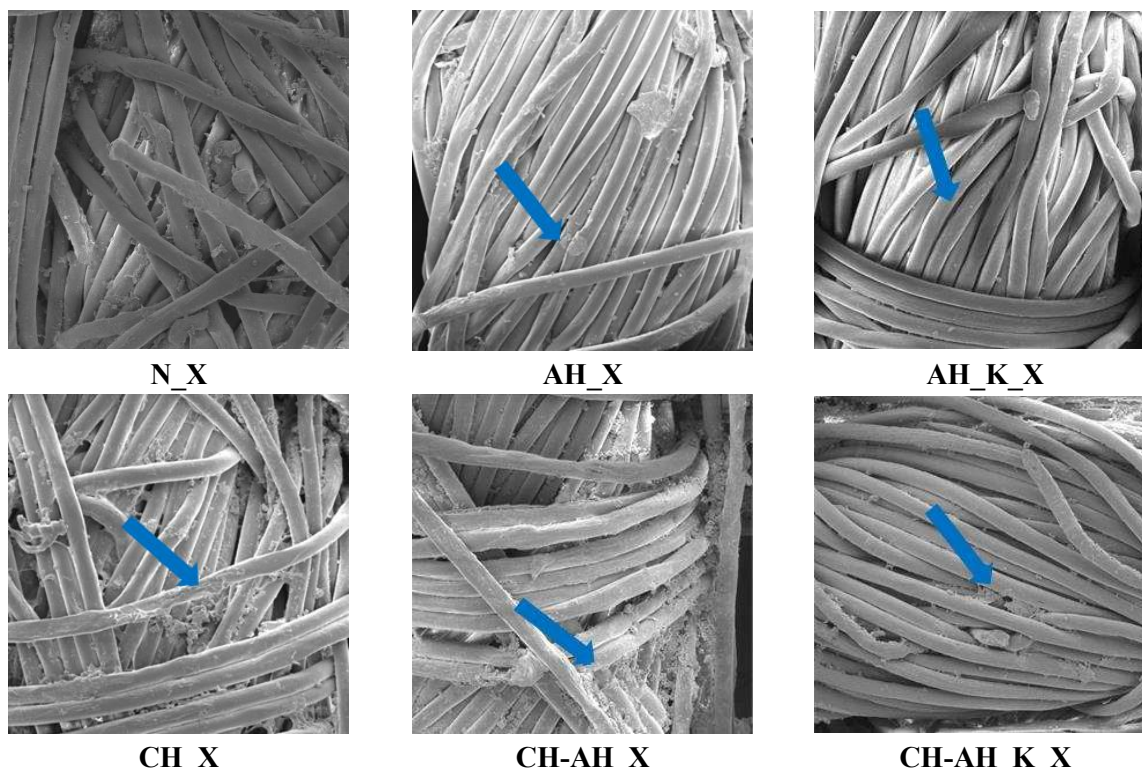
Primjena naprednih metoda predobrade plazmom i ozonom, slika 73, uočava se smanjeni sadržaj karboksilnih skupina za oprane uzorke predobrađene argonom i kisikovom plazmom.



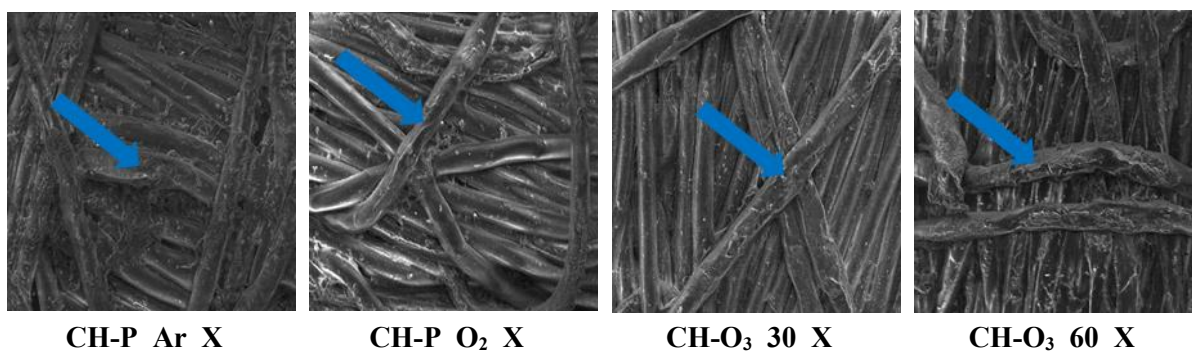
Slika 73. Rezultati analize spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao n_{COOH} napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozonom

Oprani uzorci predobrađeni ozonom imaju sadržaj karboksilnih skupina povećan u odnosu na uzorak obrađen kitozonom bez predobrade.

Morfološka obilježja prikazana su SEM slikama, slika 74 i 75.



Slika 74. SEM slike nakon 10 ciklusa pranja poliesterne tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterne tkanine prije i nakon modifikacije kitozonom



Slika 75. SEM slike nakon 10 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterne tkanine modificirane kitozonom

Na prikazanim slikama se uočava da alkalni uvjeti pranja, mehanika tijekom višestrukih ciklusa pranja te temperatura utječu na blage promjene površine poliester/kitozan strukture vidljivu kao fibrilacija.

Cikličko opterećenje 500 ciklusa utječe na izgled površine, a kitozonom modificirani uzorci pokazuju bolju otpornost prema generiranju pilinga u odnosu na kitozonom netretirane uzorke kod svih daljnjih ciklusa opterećenja, tablica 20 i 21.

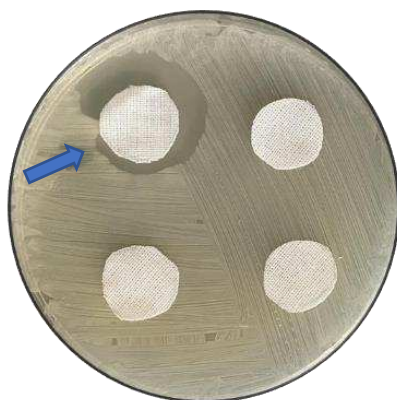
Tablica 20. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 10 ciklusa pranja

Uzorak	Broj ciklusa					
	125	500	1000	2000	5000	7000
	Ocjena					
N-X	5	4	3/4	3	3	3
CH-X	5	5	4/5	4/5	4	3/4
AH-X	5	4	3/4	3/4	3/4	3
CH-AH-X	5	4/5	4/5	4/5	3/4	3/4
AH_K-X	5	5	5	4/5	4	3/4
CH-AH_K-X	5	5	5	5	4/5	4/5

Tablica 21. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa kitozanom predobrađene poliesterske tkanine naprednim metodama nakon 10 ciklusa pranja

Uzorak	Broj ciklusa					
	125	500	1000	2000	5000	7000
	Ocjena					
CH-P_Ar-X	5	5	4/5	4/5	4	4
CH-P_O ₂ -X	5	5	4/5	4/5	4	3/4
CH-O ₃ _30-X	4/5	4	4	3/4	3/4	3/4
CH-O ₃ _60-X	4/5	4/5	4	3/4	3/4	3/4

Kvalitativna procjena antimikrobnog učinka dobivenih poliestar/kitozan struktura nakon 10 ciklusa pranja prikazan je na slici 76.

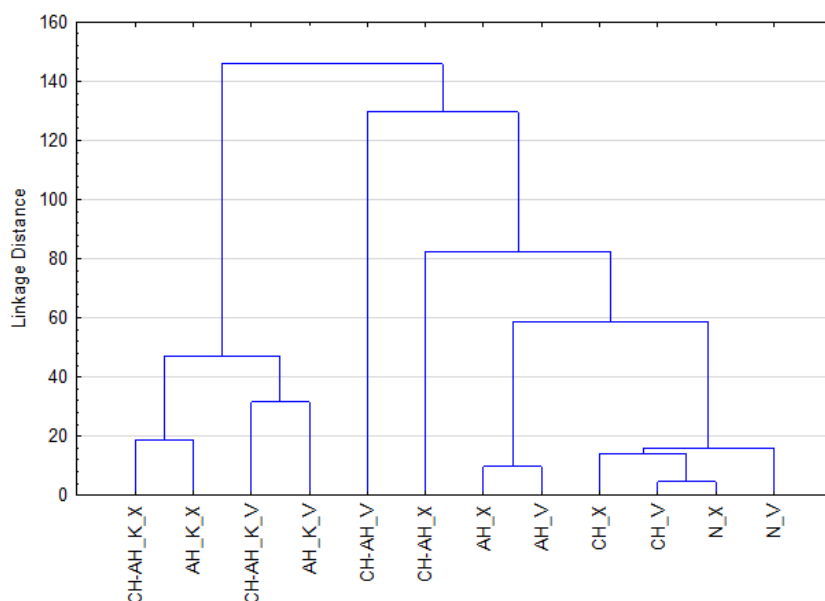


Slika 76. Zona inhibicije oko uzorka CH-AH_K_X

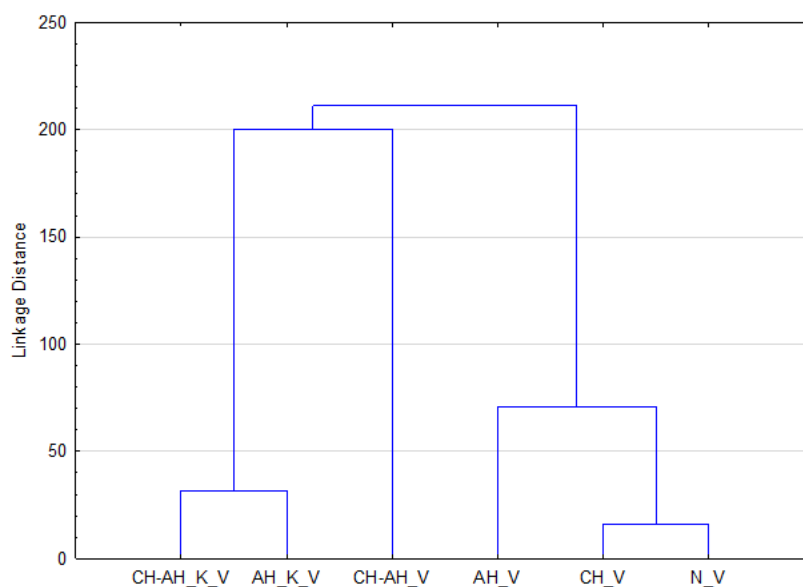
Slika 76 jasno pokazuje stabilnost i prisutnost zone inhibicije kod polimerne strukture dobivene predobrađom alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog promotora i nakon 10 ciklusa pranja.

4.2.2 HCA – polimerne strukture poliester/kitozan nakon pranja

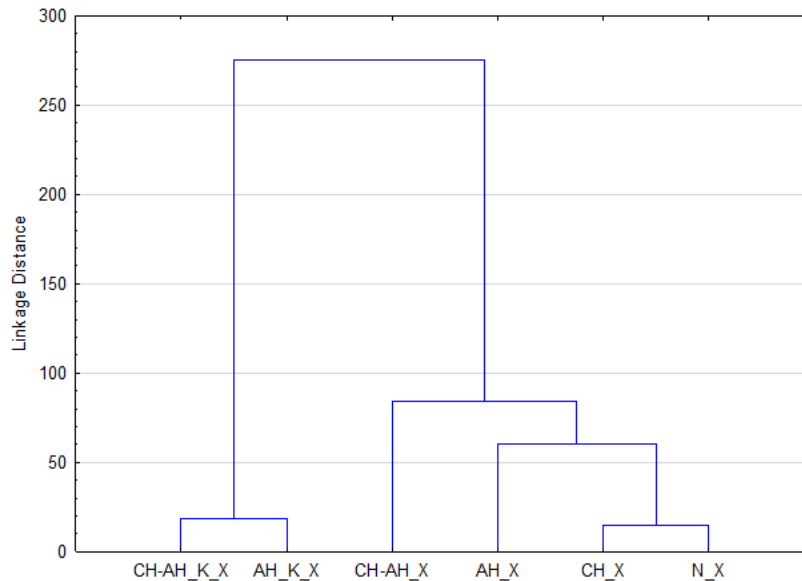
Sumarni učinak procesa pranja, tijekom 5 i 10 ciklusa na svojstva poliester/kitozan strukture, temeljen na rezultatima fizikalno-mehaničkih svojstava za konvencionalne i napredne predobrade, prikazan je rezultatima provedene hijerarhijske klaster analize. Dendogrami s pripadajućim euklidskim udaljenostima dobiveni uz primijenjenu metode *single linkage* prikazani su slikama 77 – 82.



Slika 77. Dendrogram HCA za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja



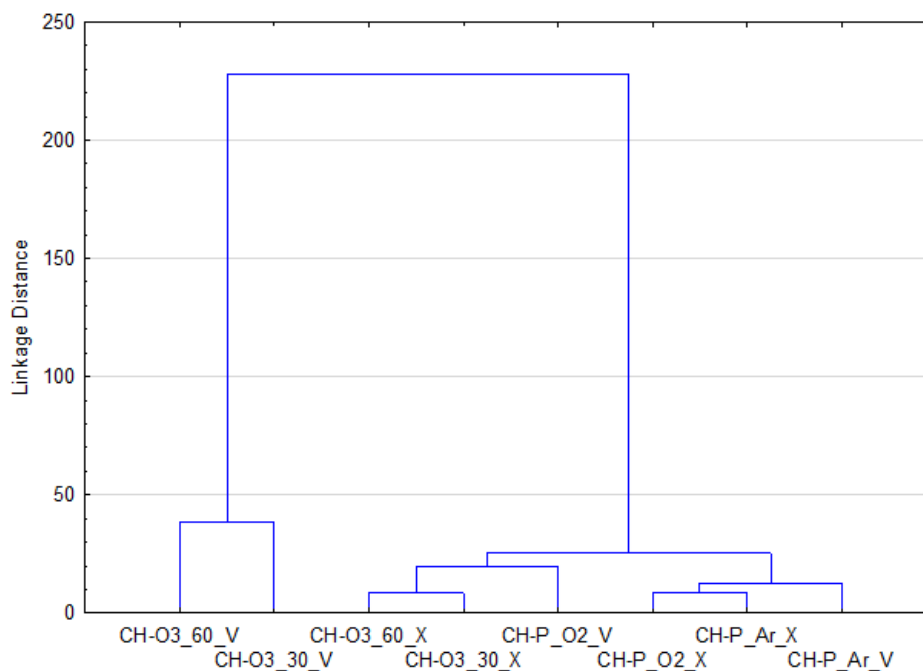
Slika 78. Dendrogram HCA za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 ciklusa pranja



Slika 79. Dendrogram HCA za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 10 ciklusa pranja

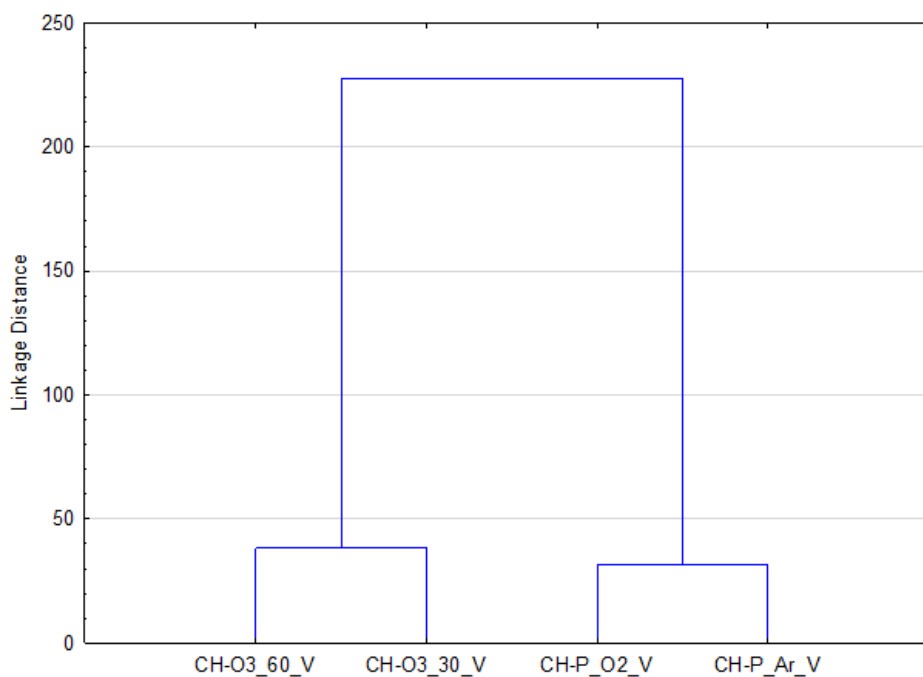
Konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja pokazuju sličnu raspodjelu uzoraka po hijerarhijskim skupinama, pri čemu se izdvajaju dvije skupine na istoj hijerarhijskoj razini. Početno hijerarhijsko grupiranje isto je kod oba promatrana ciklusa pranja te su formirane skupine koju čine uzorci N i CH, a drugu skupinu čine uzorci CH-AH_K i AH_K. Daljnje formiranje skupina ukazuje na razlike vidljive kod 5 i 10 ciklusa pranja koje su vezane za alkalno hidrolizirane uzorke te uzorke alkalno hidrolizirane i modificirane kitozanom. Rezultati različite hijerarhijske pripadnosti alkalno hidroliziranih i kitozanom modificiranih uzoraka (CH-AH) dobiveni za 5 i 10 ciklusa pranja potvrđuju promjene nastale na uzorcima djelovanjem čimbenika u procesu pranja koje su potvrđene i drugim analizama.

Napredne predobrade plazmom i ozonom predobrađene poliesterske tkanine te modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja pokazuju raspodjelu po hijerarhijskim skupinama, pri čemu se izdvajaju dvije skupine za predobradu plazmom i predobradu ozonom, slika 80.

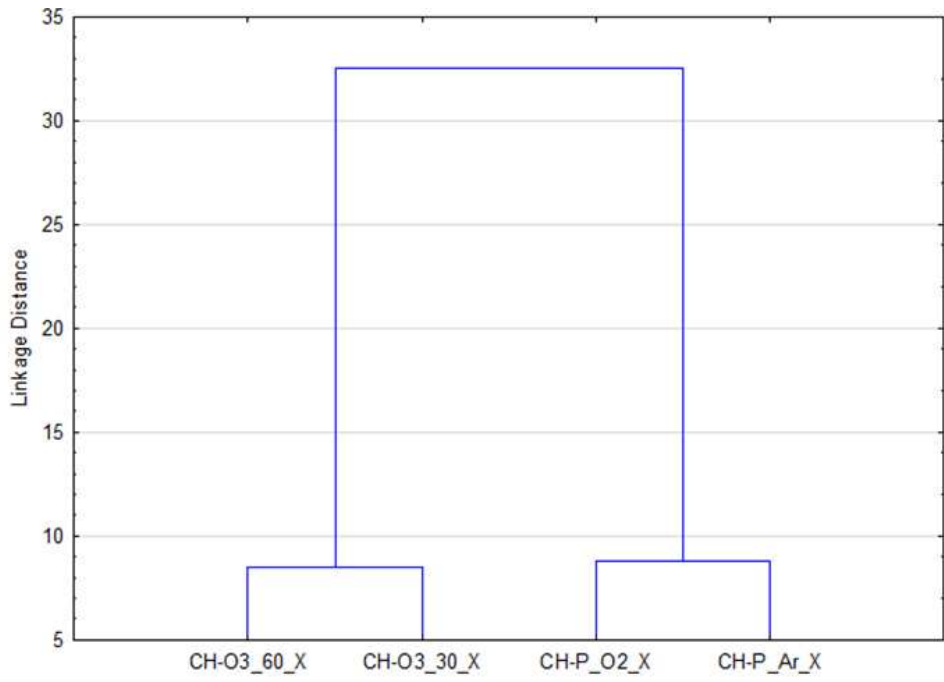


Slika 80. Dendrogram HCA za napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 i 10 ciklusa pranja

Važno je istaknuti razlike u udaljenosti između pojedinih promatranih skupina koje su znatno veće za polimerne strukture oprane u 5 ciklusa pranja u odnosu na uzorke nakon 10 ciklusa, slike 81 i 82.



Slika 81. Dendrogram HCA za napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom nakon 5 ciklusa pranja



Slika 82. Dendrogram HCA za napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 10 ciklusa pranja

Klasifikacija poliesterske/kitozanske strukture dobivena uz napredne predobrade potvrđuju prethodne rezultate o utjecaju čimbenika nakon 10 ciklusa pranja na postojanost biopolimerne komponente u strukturi.

4.2.3 Karakterizacija efluenta od pranja poliesterske/kitozanske strukture

Ranije prikazani rezultati potvrđuju brojna dosadašnja istraživanja [161, 181] koja ukazuju da poliesterske tkanine modificirane kitozanom imaju poboljšana funkcionalna svojstva, ali tijekom procesa pranja, zbog djelovanja različitih čimbenika, može doći do oštećenja strukture te će funkcionalne čestice imati utjecaj na sastav efluenta od pranja.

Efluenti od pranja mogu sadržavati organske, anorganske i biološke komponente koje mogu biti prisutne u otopini u obliku topljivih ili suspendiranih čestica [78]. S obzirom na pojavu različitih fizičkih oblika važno je naglasiti da se pri mjerenju čvrstih tvari posebna pozornost treba obratiti na principe ispitivanja određenom metodom, a koji mogu pružiti različite vrste informacija.

Posebno je to važno za ove promatrane sustave s polimernim strukturama koje predstavljaju onečišćenje mikrofibrama, odnosno mikroplastikom.

Parametri, kao što su mutnoća, ukupna suspendirana krutina (TSS) i ukupna otopljena čvrsta tvar (TDS), pružaju informacije o vrsti i količini prisutnih čestica u otopini.

Prikupljena kompozitna otpadna voda nakon 1 – 5 ciklusa pranja, 6 – 10 ciklusa pranja i ukupno 1 – 10 ciklusa pranja, uz dodatak standardnog deterdženta i 4 ciklusa ispiranja vodom, upotrijebljeni su za analizu efluenta s naglaskom na određivanja sadržaja čestične tvari. Čvrste tvari u efluentima od pranja mogu obuhvaćati čestice deterdženta, otpuštenih fibrilnih komponenata s poliesterske komponente u strukturi ili čestica otpuštenih s biopolimerne komponente u strukturi poliestera/kitozana.

Cilj je ovog istraživanja usporediti svojstva efluenta od pranja poliestera/kitozana struktura formiranih nakon različitih predobrada. Istraživanje je usmjereno na karakterizaciju sadržaja čestica i raspodjelu veličina čestica tekstilnog i netekstilnog podrijetla oslobođenih iz poliesterske tkanine i poliestera/kitozana struktura, tijekom procesa pranja standardnim ECE A deterdžentom na 60 °C.

Za karakterizaciju efluenta primijenjene su metode analize prikazane u tablici 22.

Tablica 22. Metode analize za karakterizaciju efluenta nakon 5 i 10 ciklusa pranja

Oznake	Rezultat mjerenja	Metoda
TSS	Ukupna suspendirana tvar, TSS (mg/L)	Modificirana HRN EN 872:2008
TS	Ukupna čvrsta tvar, TS (mg/L)	SM 2540 B (23. izd. 2017)
TDS	Ukupna otopljena tvar, TDS (mg/L)	HRN EN 15216:2021
pH	Vrijednost pH	HRN EN ISO 10523:2012
æ	Elektrovodljivost, æ (µS/cm)	HRN EN 27888:2008
M	Mutnoća, M (NTU)	HRN EN ISO 7027-1:2016
PSA	Veličina i raspodjela čestica, D ₁₀ (µm), D ₅₀ (µm), D ₉₀ (µm), srednji promjer, faktor oblika (k), <i>Span</i> vrijednost	HRN ISO 13320:2020
ζ	Zeta potencijal čestica u efluentu	
KPK	Određivanje kemijske potrošnje kisika, KPK (mg O ₂ /L)	EN ISO 15705:2002
BPK ₅	Određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon n dana (BPK _n), BPK ₅ (mg O ₂ /L)	HRN EN ISO 5815-1:2019

Standardne metode (vrijednost pH, elektrovodljivost, mutnoća, TS, TSS, TDS) i analiza veličina čestica upotrijebljene su za karakterizaciju otpadnih voda od pranja nakon 1 – 5 ciklusa pranja, 6 – 10 ciklusa pranja i kompozitnog uzorka od 1 – 10 ciklusa pranja za poliesterske tkanine i poliestera/kitozana strukture dobivene konvencionalnim i naprednim predobradama poliesterske tkanine.

Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije efluenta od pranja prikazani su u tablici 23.

Tablica 23. Fizikalno-kemijske značajke efluenata od pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina

Uzorak	pH	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	M (NTU)	TS (mg/L)	TSS (mg/L)	TDS (mg/L)	
Deterdžent	$7,9 \pm 0,13$	$757 \pm 23,0$	61	674,00	132,50	466,00	
N	1	$8,1 \pm 0,02$	$717 \pm 2,60$	$46 \pm 2,18$	$637,40 \pm 31,51$	$106,67 \pm 24,04$	$515,00 \pm 25,17$
	6	$8,1 \pm 0,02$	$733 \pm 2,10$	$44 \pm 13,71$	$621,00 \pm 28,51$	$83,33 \pm 29,63$	$542,50 \pm 80,98$
	10	$8,2 \pm 0,01$	$729 \pm 2,06$	$60 \pm 3,20$	$585,00 \pm 21,21$	$91,11 \pm 10,18$	$495,00 \pm 12,91$
CH	1	$7,9 \pm 0,13$	$766 \pm 35,20$	$26 \pm 10,31$	$636,60 \pm 24,15$	$64,44 \pm 11,25$	$513,17 \pm 28,81$
	6	$7,9 \pm 0,08$	$762 \pm 25,26$	$44 \pm 27,08$	$633,00 \pm 31,32$	$96,56 \pm 16,90$	$516,83 \pm 26,48$
	10	$8,2 \pm 0,17$	$767 \pm 41,50$	$29 \pm 4,35$	$595,25 \pm 17,02$	$81,56 \pm 15,70$	$541,50 \pm 78,69$
AH	1	$8,1 \pm 0,08$	$769 \pm 60,99$	$60 \pm 9,14$	$623,67 \pm 38,50$	$100,44 \pm 13,56$	$523,00 \pm 30,24$
	6	$8,0 \pm 0,15$	$764 \pm 40,07$	$52 \pm 5,09$	$639,33 \pm 26,65$	$105,33 \pm 25,41$	$508,67 \pm 12,13$
	10	$8,1 \pm 0,07$	$767 \pm 53,06$	$56 \pm 6,78$	$658,75 \pm 21,87$	$100,67 \pm 7,33$	$555,00 \pm 82,58$
CH-AH	1	$7,9 \pm 0,06$	$752 \pm 10,02$	$43 \pm 4,61$	$614,17 \pm 10,93$	$186,67 \pm 172,41$	$499,00 \pm 15,67$
	6	$7,9 \pm 0,04$	$746 \pm 4,83$	$56 \pm 3,65$	$607,33 \pm 33,81$	$172,78 \pm 125,39$	$504,83 \pm 75,03$
	10	$8,0 \pm 0,19$	$746 \pm 12,65$	$52 \pm 2,50$	$582,75 \pm 22,97$	$85,67 \pm 7,69$	$457,17 \pm 48,33$
AH_K	1	$7,9 \pm 0,08$	$790 \pm 92,62$	$59 \pm 14,87$	$614,00 \pm 49,30$	$77,78 \pm 63,01$	$566,67 \pm 50,33$
	6	$7,9 \pm 0,05$	$728 \pm 2,56$	$67 \pm 19,89$	$621,60 \pm 55,95$	$111,11 \pm 13,88$	$473,33 \pm 63,51$
	10	$8,1 \pm 0,03$	$729 \pm 0,85$	$49 \pm 0,25$	$626,67 \pm 5,77$	$83,33 \pm 14,14$	$506,67 \pm 20,82$
CH-AH_K	1	$7,8 \pm 0,06$	$742 \pm 0,70$	$69 \pm 28,11$	$621,00 \pm 15,91$	$133,33 \pm 6,67$	$576,67 \pm 80,83$
	6	$7,9 \pm 0,02$	$737 \pm 1,97$	$78 \pm 8,70$	$621,80 \pm 63,54$	$126,67 \pm 17,64$	$510,00 \pm 36,06$
	10	$7,9 \pm 0,01$	$745 \pm 5,18$	$82 \pm 6,01$	$643,33 \pm 58,59$	$113,33 \pm 6,67$	$570,00 \pm 26,46$

Mutnoća (M) je optički parametar za određivanje bistrine i izravno je povezana s količinom čestica raspršenih u vodi, a u promatranom sustavu može se vezati i za tenzidne komponente iz standardnog ECE deterdženta. Mutnoća i ukupna suspendirana tvar (TSS) su povezani, pri

čemu se stupanj zamućenja može rabiti za označivanje promjena u koncentraciji suspendirane tvari u vodi, a ne kao mjerenje tih krutih tvari. TDS se odnosi na udio čestica i iona koji može proći kroz filter s veličinom pora od 0,45 μm i predstavlja ukupnu koncentraciju otopljene čvrste/krute tvari u određenom volumenu. Ukupna koncentracija krutih tvari u određenom volumenu TS predstavlja zajednički doprinos svih krutih tvari prisutnih u uzorku. Proces pranja složen je sustav i s aspekta sadržaja čestične tvari važno je karakterizirati otopinu deterdženta kako bi se utvrdio njezin utjecaj na sadržaj čestica u efluentima od pranja.

Djelovanje deterdženta pripisuje se kemijskoj aktivnosti, pri čemu se djelovanje povećava ili smanjuje koncentracijom i udjelom sastojaka deterdženta u otopini [69, 86].

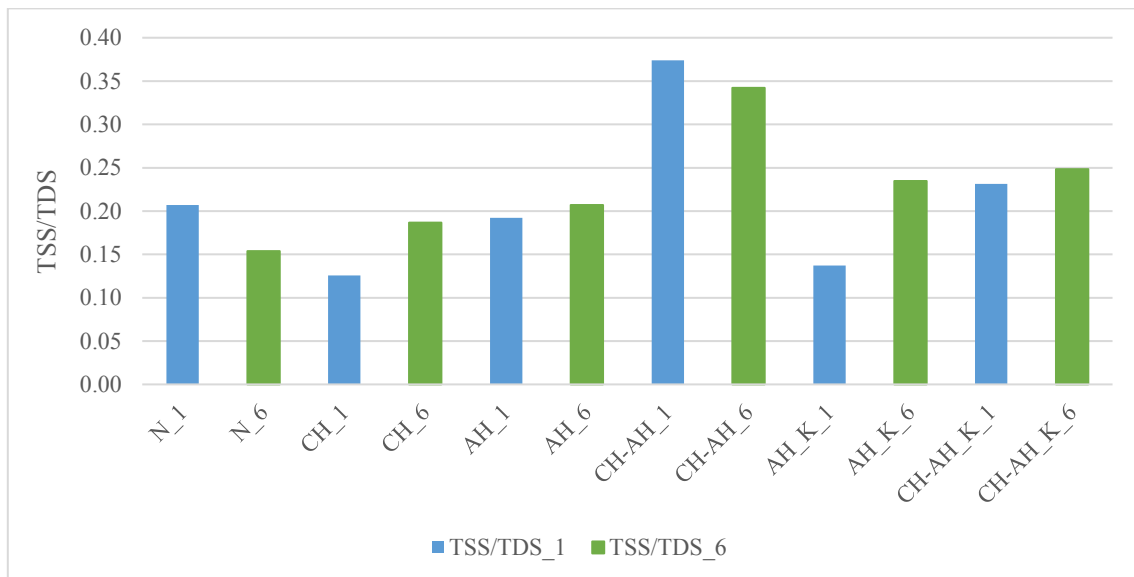
Standardni ECE A deterdžent je deterdžent bez fosfata, kao što je prikazano u tablici 6. Sadrži organske i anorganske tvari potrebne za proces pranja. Netopiva tvar je natrijev aluminosilikat, zeolit 4A kao građivni element, koji je odgovoran za omekšavanje vode i alkalni pH koji je vidljiv prema rezultatima analize. Sastav deterdženta ukazuje da prevladavaju topive komponente, a to je i vidljivo iz omjera TSS/TDS koji iznosi 0,28. Ostali mjereni parametri, vrijednost pH, elektrovodljivost i mutnoća, također se slažu sa sastavom. Vrijednost pH u rasponu od 8,1 do 8,2, odgovara alkalnom mediju prema sastojcima deterdženta, a vrijednosti vodljivosti kreću se od 717 do 733 $\mu\text{S}/\text{cm}$ što je očekivano s obzirom na kvalitetu tvrde vode upotrijebljene za pripremu kupelji za pranje.

Otopljene soli tvrdoće vode odgovorne su za smanjenje učinkovitosti deterdženata te je prema literaturnim podacima [69] vidljivo da je za postizanje istog učinka pranja potrebno više deterdženta, a povećana tvrdoća vode može uzrokovati krutost, požućenje, posivljenje i neugodan miris tkanine tijekom pranja [102] zbog taloženja teško topljivih kalcijevih i magnezijevih sapuna.

Temperatura pranja od 60 °C može utjecati na poliesterska vlakna zbog termoplastičnih svojstava, hidrofobne prirode i osjetljivosti na alkalije. Prema A. P. Periyasamyju otpuštanje fragmenta vlakna izravno je proporcionalno temperaturi [80]. Viša temperatura, iako daje bolje rezultate pranja, može povećati hidrolizu poliesteru uzrokovanu alkalnim medijem zbog prisutnosti deterdženta i poticati oslobađanja fragmenata vlakana tijekom pranja. Niža temperatura, zbog povećanja drugih parametara Sinnerova kruga, može povećati izloženost tkanine kemijskom djelovanju deterdženta i potencijalnim oštećenjima uzrokovanih alkalnim uvjetima u pranju te mehanikom pranja [106]. S ekološkog i energetskog aspekta temperaturu pranja poželjno je održavati što je moguće nižom [69], pri čemu je važno ispuniti zahtjeve koje se postavljaju na proces pranja.

Sinergija svih čimbenika u Sinnerovu krugu može utjecati na skupljanje, deformacije, oštećenja, poroznost i hrapavost tekstila [163] i u skladu s tim i na sadržaj otpuštenih čestica tijekom procesa pranja. Nadalje utjecaj pojedinih ciklusa pranja vidljiv je na svim promatranim parametrima, ali jednoznačne korelacije nije moguće utvrditi.

S obzirom na to da je u istraživanju naglasak stavljen na čestičnu tvar, promatrani sustav može se analizirati s tog aspekta pa će se važnost dati parametrima TSS i TDS koji se odnose na ukupnu suspendiranu i otopljenu tvar. Omjeri TSS/TDS za sve efluente od pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina upotrijebljeni su za daljnju analizu sadržaja čestične tvari i njezinu pojavnost s obzirom na broj ciklusa pranja, slika 83.



Slika 83. Omjer ukupne suspendirane i ukupne otopljene tvari u efluentima od pranja konvencionalnim predobradama dobivene poliester/kitozan strukture tijekom 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja

Sadržaj čestične tvari u odnosu na otopljenu tvar, pri početnim ciklusima, ukazuje na utjecaj konvencionalnih predobrada i modifikacije kitozanom. Uzorci poliesterske tkanine modificirane kitozanom pokazuju smanjeni sadržaj čestične tvari u efluentima od pranja u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu koja ima odnos TSS/TDS u iznosu od 0,15. Prema ovim rezultatima sloj kitozana koji se otpušta u pranju, slika 67, doprinosi postavljenom odnosu. U skladu s navedenim, poliesterska tkanina predobrađena konvencionalnim postupcima alkalne hidrolize i alkalne hidrolize uz dodatak promotora te modificirana kitozanom predstavlja novu polimernu strukturu te je teško razlučiti koji je dio strukture odgovoran za povećani odnos TSS/TDS. Razlog tomu je narušena površinska struktura zbog

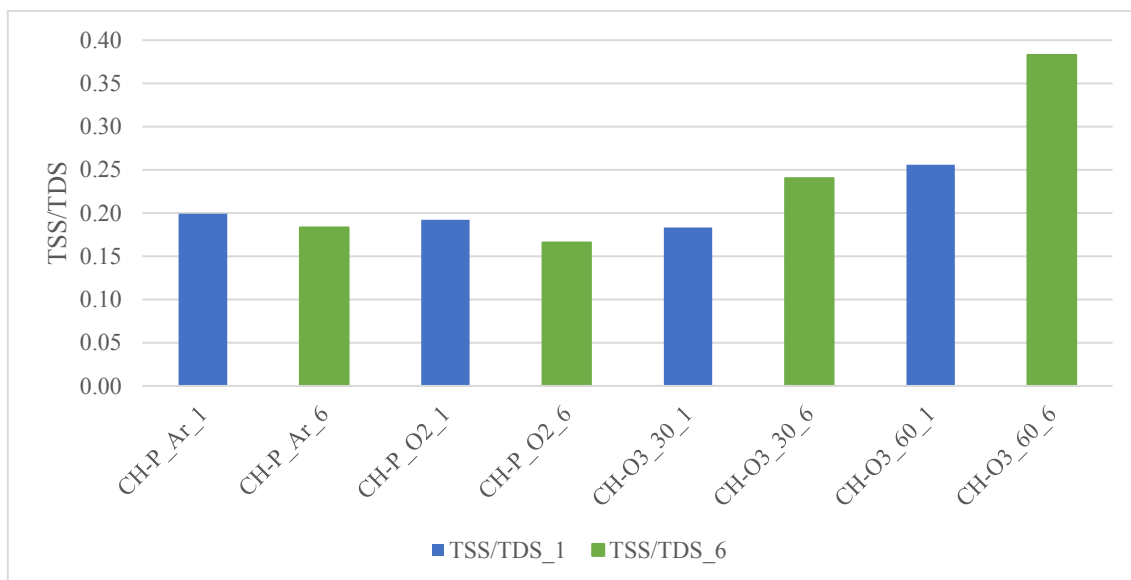
djelovanja alkalija te utjecaj čimbenika u pranju koji doprinosi daljnjem oštećenju formirane strukture. Veći broj ciklusa pranja od 6 – 10 utječe na daljnje djelovanje čimbenika u pranju te manjem doprinosu kitozana na smanjenje sadržaja čestične tvari. Odnos ukupne suspendirane i otopljene tvari u efluentima od 6 – 10 ciklusa pranja za neobrađenu poliestersku tkaninu je najmanji i iznosi 0,15, slika 83. Kompozitni efluenti od 1 – 10 ciklusa pranja imaju odnos TSS/TDS za neobrađenu poliestersku tkaninu od 0,18. Istraživanja ostalih autora također ukazuju da uzastopni ciklusi utječu na sadržaj fragmenata vlakana oslobođenih tijekom pranja i da se općenito smanjuje broj fragmenta vlakna s povećanjem ciklusa pranja do uspostavljanja stabilnosti [8, 10, 172, 187, 191].

Praćenjem navedenih parametara fizikalno-kemijske karakterizacije efluenata od pranja plazmom i ozonom predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina, tablica 24, također je vidljiv utjecaj broja ciklusa pranja, ali jednoznačne korelacije nije moguće utvrditi.

Tablica 24. Fizikalno-kemijske značajke efluenata od pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak		pH	æ (µS/cm)	M (NTU)	TS (mg/L)	TSS (mg/L)	TDS (mg/L)
CH-P_Ar	1	8,0 ± 0,04	746 ± 6,56	32 ± 2,07	603,33 ± 47,26	77,78 ± 13,88	390,00 ± 168,23
	6	8,0 ± 0,05	731 ± 12,30	47 ± 3,74	653,33 ± 140,48	97,78 ± 23,41	533,33 ± 20,82
	10	8,1 ± 0,03	738 ± 4,70	40 ± 1,86	630,00 ± 88,88	93,33 ± 6,67	566,67 ± 60,28
CH-P_O ₂	1	8,1 ± 0,02	762 ± 9,47	41 ± 2,08	580,00 ± 30,00	108,89 ± 10,18	566,67 ± 136,50
	6	8,0	628 ± 24,76	56 ± 4,95	580,00 ± 20,00	106,67 ± 6,67	643,33 ± 50,33
	10	8,2 ± 0,04	753 ± 1,70	47 ± 1,75	663,33 ± 111,50	115,56 ± 10,18	633,33 ± 86,22
CH-O ₃ _30	1	7,8 ± 0,05	742 ± 7,52	38 ± 3,03	526,67 ± 30,55	91,11 ± 13,88	496,67 ± 118,46
	6	8,0 ± 0,03	731 ± 5,20	35 ± 13,65	573,33 ± 51,32	108,89 ± 16,78	453,33 ± 20,82
	10	8,1 ± 0,02	737 ± 2,25	50 ± 0,51	563,33 ± 15,28	113,33 ± 17,64	413,33 ± 40,41
CH-O ₃ _60	1	7,9 ± 0,06	772 ± 15,13	49 ± 7,55	620,00 ± 62,45	117,78 ± 16,78	460,00 ± 98,49
	6	8,1 ± 0,05	752 ± 5,37	69 ± 16,47	776,67 ± 132,04	171,11 ± 50,04	446,67 ± 40,41
	10	8,1 ± 0,01	756 ± 5,57	61 ± 3,71	515,00 ± 77,78	122,22 ± 23,41	493,33 ± 75,72

Omjeri TSS/TDS za sve efluente od pranja plazmom i ozonom predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina upotrijebljeni su za daljnju analizu sadržaja čestične tvari i njezinu pojavnost s obzirom na broj ciklusa pranja, slika 84.



Slika 84. Omjer ukupne suspendirane i ukupne otopljene tvari u efluentima od pranja naprednim predobradama dobivene poliester/kitozan strukture tijekom 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja

Djelovanje kitozana uz predobradu argonovom plazmom smanjuje odnos TSS/TDS kako raste broj ciklusa pranja. Kod uzoraka predobrađenih kisikovom plazmom ovaj trend vidljiv je kod 1 – 5 ciklusa i kod 6 – 10 ciklusa. Ovi su rezultati u skladu s rezultatima drugih istraživača koji potvrđuju smanjenje sadržaja otpuštenih čestica tijekom višestrukih ciklusa pranja [8, 10, 172, 187, 191]. Iz ovih se rezultata potvrđuje utjecaj plazme na stanje površine i vezanje kitozana te zbog djelovanja čimbenika u procesu pranja dolazi do otpuštanja obiju polimernih komponenti, a prema odnosu otpuštanje smanjeno je u odnosu na konvencionalnu predobradu.

Ozonom predobrađena poliesterska tkanina te modificirana kitozanom pokazuje smanjenje otpuštanja u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu samo u prvih 5 ciklusa za vremensko trajanje predobrade ozonom od 30 minuta. Ostali su odnosi u skladu s rezultatima prikazanim za konvencionalnu predobradu što ukazuje na sličnost u mehanizmu kemijskog djelovanja i agresivnijoj pripremi površinske strukture za nanos kitozana. Zbog djelovanja čimbenika u pranju promatrani odnos TSS/TDS povećava se i implicira odvajanje obje polimerne strukture s površine te mogućem odvajanju oštećenih fragmenata.

Kako je ranije navedeno, različite analize sadržaja čestične tvari rezultiraju različitim informacijama i s obzirom na kompleksnost procesa pranja i međusobnog utjecaja brojnih čimbenika jednoznačne i jednostavne odnose nije moguće postaviti.

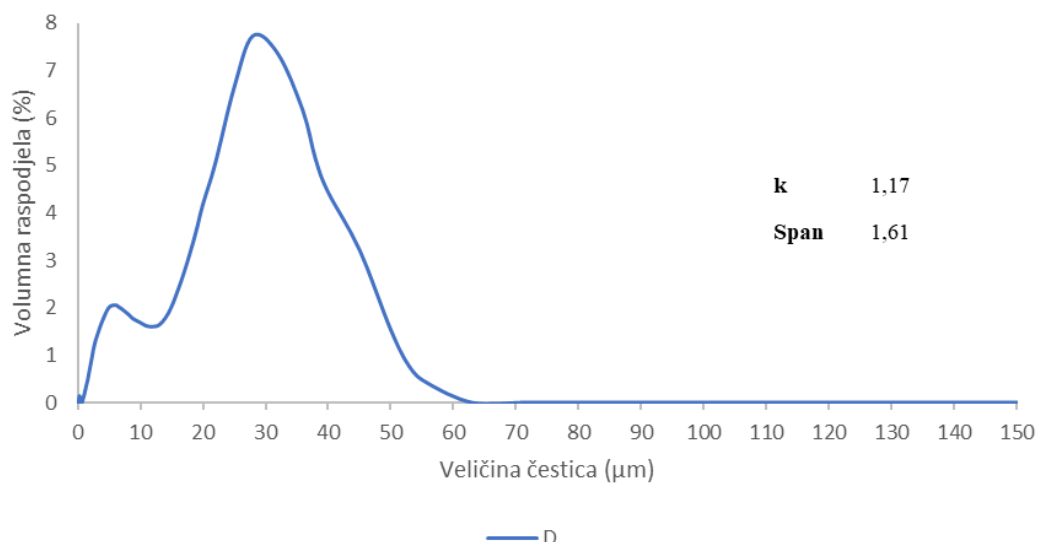
U skladu s navedenim, utjecaj procesa pranja praćen je karakterizacijom efluenata određivanjem krivulja raspodjele veličina čestica metodom laserske difrakcije prema Fraunhoferovoj teoriji. Laserska difrakcija temelji se na činjenici da čestice prolaskom kroz izvor svjetlosti raspršuju svjetlo pod kutom koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica. Raspršenje svjetlosti ovisi o veličini čestice koja raspršuje svjetlost i valnoj duljini svjetlosti koja se raspršuje.

Rezultati mjerenja raspodjele veličina čestica su funkcije gustoće raspodjele predstavljene kao statističke krivulje koje omogućuju određivanje brojnih parametara, dajući nove informacije o česticama prisutnim u promatranom disperziranom sustavu.

U ovom istraživanju iz PSD krivulja određeni su karakteristični promjeri, D_{10} , D_{50} i D_{90} , faktor oblika (k) i vrijednost raspona (*Span*) koji su upotrijebljeni za karakterizaciju veličina čestica u efluentima kako bi se definirao utjecaj pojedinih predobrada na potencijal otpuštanja koji posjeduju pojedine poliestar/kitozan strukture. Sva su mjerenja provedena u serijama ponavljanja od pet mjerenja u vodi kao otapalu, sa srednjom brzinom miješalice i brzinom pumpe. Rezultati su prikazani kao volumna raspodjela (volumni udio/%) čestica određene veličine u nekom intervalu veličina.

Na temelju funkcija volumne raspodjele određeni su karakteristični promjeri D_{10} , D_{50} , D_{90} koji predstavljaju 10, 50 i 90 % čestica u ukupnom uzorku koji su manji od tog promjera te srednji promjer čestica. Međusobni odnosi ovih promjera iskazani su preko faktora oblika (k) i raspona (*Span*) te su prikazani za cikluse 1 – 5 i 6 – 10. Svi rezultati za kompozitni uzorak od 1 – 10 ciklusa, koji je analiziran nakon miješanja prethodno dobivenih efluenata, prikazani su u prilogu 7.3.3 *odatak rezultatima*. S obzirom na to da rezultati predstavljaju statističke krivulje raspodjele, kompozitni uzorak nije uzet u daljnju raspravu rezultata analize i utjecaja konvencionalnih i naprednih predobrada te modifikacije kitozonom na potencijal otpuštanja čestica u pranju.

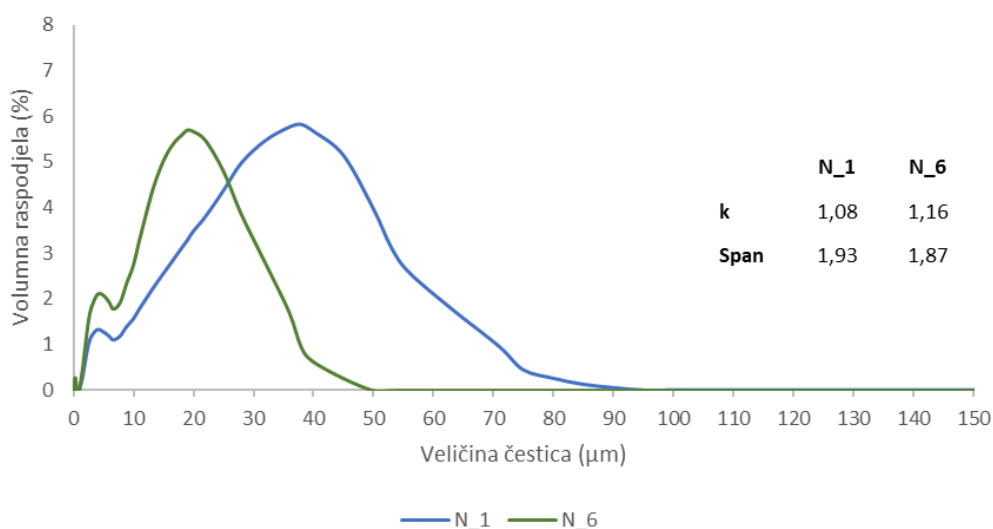
Rezultati volumne raspodjele veličina čestica otopine standardnog deterdženta ECE A, prikazani su na slici 85.



Slika 85. Raspodjela veličina čestica u efluentu nakon 10 ciklusa pranja bez poliesterske tkanine

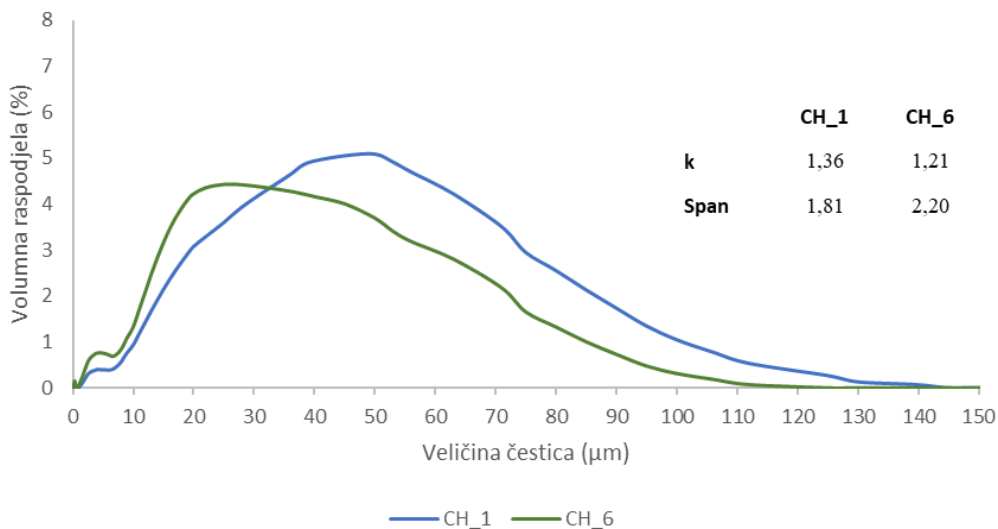
Dobivena bimodalna krivulja pokazuje raspodjelu veličina čestica kojima odgovara srednji promjer čestica od 22,71 μm , a raspon veličina čestica zastupljenih u deterdžentu iskazan kao *Span* iznosi 1,61. Po klasifikaciji čestica na temelju njihove veličine to su uglavnom disperzne čestice s rasponom veličina od 1 do 102 μm [7, 182].

Volumne raspodjele veličine čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine (N), modificirane kitozonom (CH), konvencionalno predobrađene (AH i AH_K) te modificirane kitozonom (CH_AH i CH_AH_K) prikazane su na slikama 86 – 91, a karakteristični promjeri izračunati iz krivulja raspodjele prikazani su u tablicama 25 i 26.



Slika 86. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine

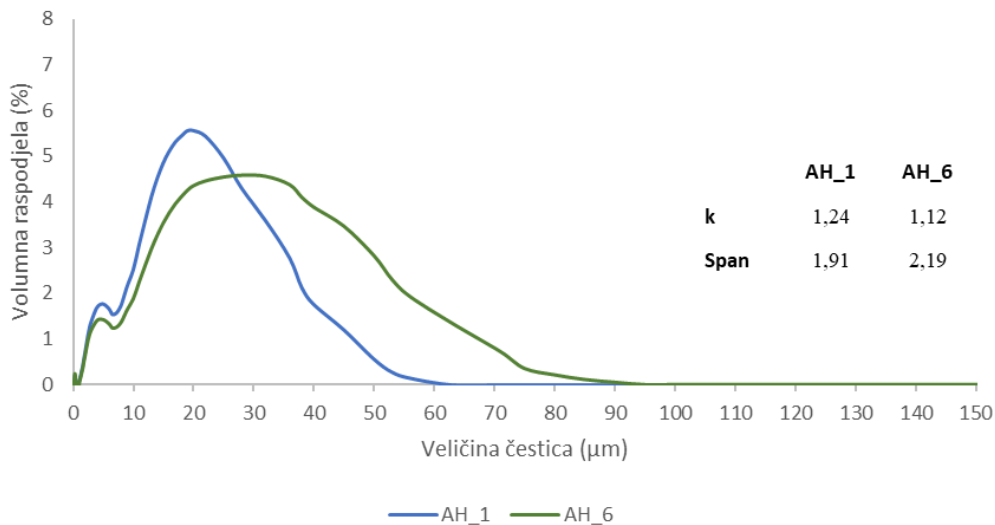
Manji broj ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine utječe na raspodjelu veličina čestica koja je pomaknuta prema većim česticama. Najučestalija veličina čestica u promatranom efluentu, koja je vidljiva iz pika dobivene krivulje raspodjele, iznosi 40 μm i veća je od veličine čestica dobivene za deterdžent. Dobivena raspodjela ukazuje da se u početnim ciklusima tkanina oslobađa preparacija koje su potvrđene FTIR analizom. Faktor oblika povećava se, a raspon karakterističnih promjera smanjuje kako se povećava broj ciklusa pranja. Ovi rezultati potvrđuju veće otpuštanje čestica u početnim ciklusima pranja koje po rasponu veličina čestica odgovaraju rasponu veličina čestice deterdženta. Važno je istaknuti da deterdžent nije utrošen na zaprljanja jer se radi o čistoj poliesterskoj tkanini pa se otpuštene čestice prikazanih veličina mogu pripisati poliesterskoj tkanini podvrgnutoj čimbenicima u procesu pranja i deterdžentu.



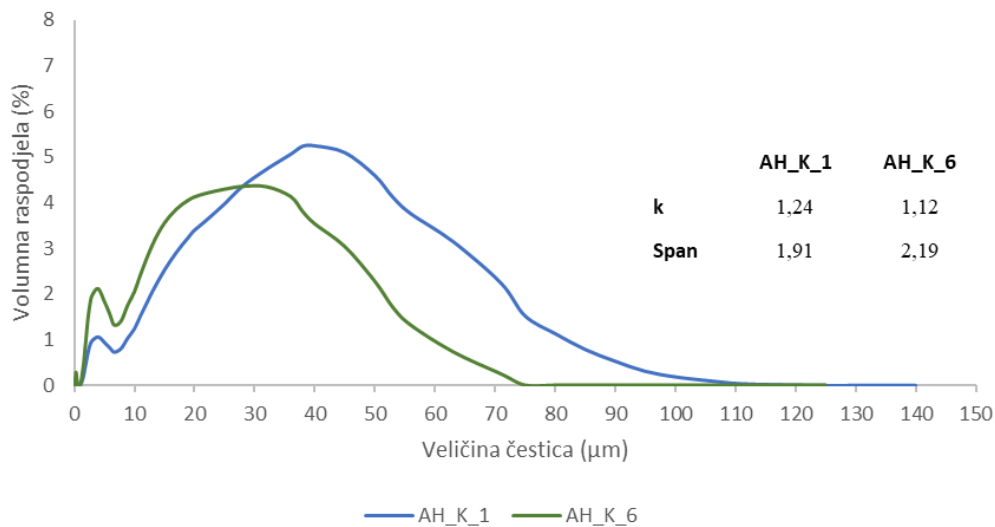
Slika 87. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklus pranja kitozanom modificirane poliesterske tkanine

Djelovanje kitozana na neobrađenoj poliesterskoj tkanini, pri izlaganju čimbenicima procesa pranja, vidljivo je iz rezultata raspodjele veličina čestica u efluentu koja je u ovom slučaju za sve cikluse pranja pomaknuta prema većim česticama u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu. Dobiveni rasponi veličina čestica odgovaraju kategoriji te uz prethodno istaknute koloidne čestice prisutne su i taložive čestice, veće od 102 μm [7, 182]. Faktor oblika smanjuje se, a raspon veličina čestica povećava kako raste broj ciklusa pranja što je suprotan efekt u odnosu na neobrađenu poliestersku tkaninu opterećenu preparacijama. Najučestalija veličina čestica također se povećava te je ovim rezultatima potvrđen utjecaj kitozana na veličinsku raspodjelu čestične tvari te na potencijal otpuštanja obje komponente promatrane strukture. S

obzirom na prisutnost većih čestica koje pripisujemo kitozanu, potencijal otpuštanja može se s ekološkog aspekta smatrati pozitivnim s obzirom na to da se radi o biopolimernoj komponenti.



Slika 88. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine



Slika 89. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine uz dodatak promotora

Konvencionalna predobrada poliesterske tkanine utječe na raspodjelu veličina čestica u efluentima od pranja pri čemu se može uočiti različita raspodjela za početne ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine bez dodatka i s dodatkom promotora. Veći raspon veličina čestica dobiven je za početne cikluse pranja kod alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine s dodatkom promotora. Faktor oblika smanjuje se, a raspon karakterističnih promjera povećava kako se povećava broj ciklusa pranja. Najučestalija veličina čestica u efluentima od

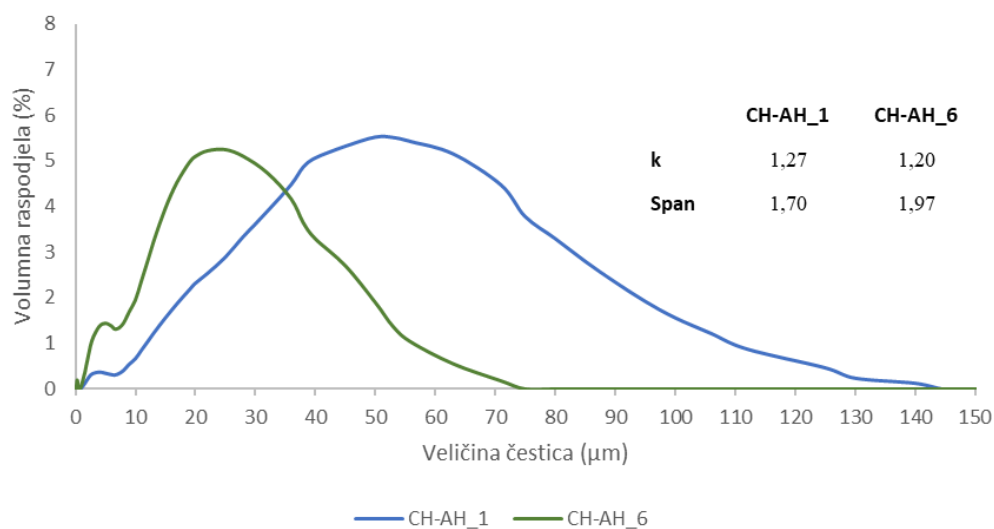
pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine s dodatkom promotora ista je kao kod neobrađene tkanine u početnim ciklusima pranja i smanjuje se kako broj ciklusa raste. Prema ovim parametrima vidljiv je utjecaj konvencionalnih predobrada na potencijal otpuštanja obje komponente.

Karakteristični promjeri čestica smanjuju se pri povećanom broju ciklusa pranja osim kod uzoraka predobrađenih alkalnom hidrolizom, tablica 25. Ovi su odnosi, u početnim ciklusima pranja, posljedica djelovanja promotora pri alkalnoj hidrolizi, pri čemu je povećana poroznost poliesterske tkanine.

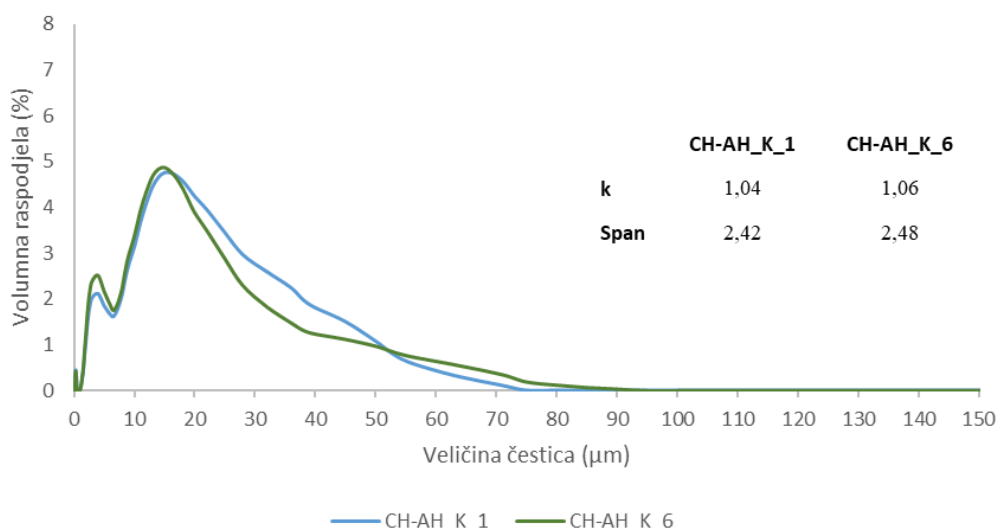
Tablica 25. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliesterske tkanine te konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine

Uzorak		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Srednji promjer (μm)
N	1	3,13 ± 0,06	22,91 ± 0,09	47,31 ± 0,23	25,70
	6	2,48 ± 0,06	12,87 ± 0,91	26,84 ± 1,50	15,42
AH	1	2,77 ± 0,12	13,73 ± 0,77	29,23 ± 1,38	16,50
	6	2,95 ± 0,12	17,16 ± 1,29	40,45 ± 2,91	22,42
AH_K	1	3,64 ± 0,02	25,19 ± 0,78	54,51 ± 1,38	29,96
	6	2,48 ± 0,01	15,77 ± 0,18	39,69 ± 0,43	19,25

Vrijednosti karakterističnih parametara izračunatih iz krivulja raspodjele potvrđuju utjecaj početnih ciklusa pranja na potencijal otpuštanja čestica u efluentima od pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina.



Slika 90. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliestester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnom predobradom alkalnom hidrolizom



Slika 91. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnim predobradama alkalnom hidrolizom uz dodatak promotora

Karakteristični parametri izračunati iz krivulja raspodjele veličina čestica za efluente od pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnim predobradama pokazuju isti trend smanjenja faktora obilka i povećanja *Span* vrijednosti za povećani broj ciklusa pranja kao i kod modifikacije kitozanom, osim kod alkalne hidrolize uz dodatak promotora gdje je uočeno odstupanje.

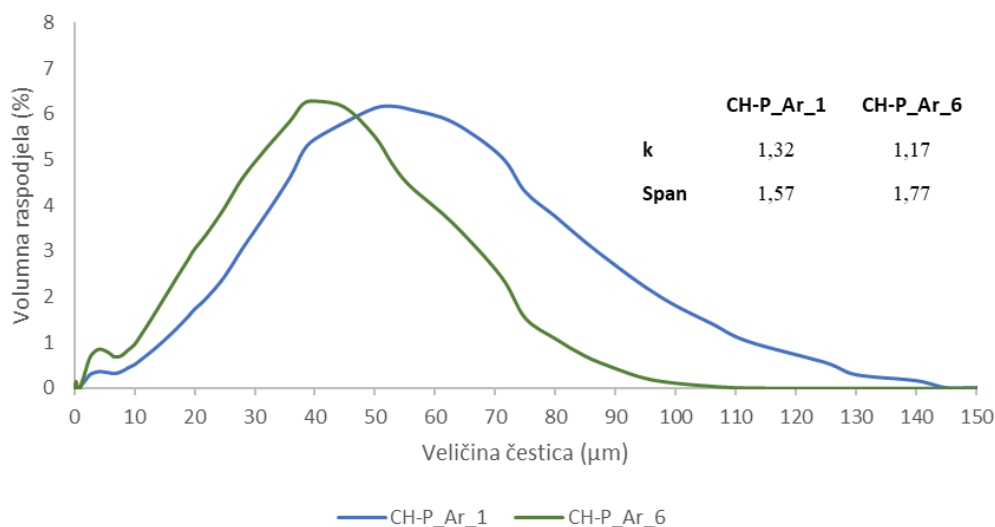
Karakteristični promjeri ukazuju na smanjenje promjera čestica pri povećanju broja ciklusa pranja, tablica 26.

Tablica 26. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan struktura pripremljenih konvencionalno predobrađenim poliesterskim tkaninama te modificiranih kitozanom

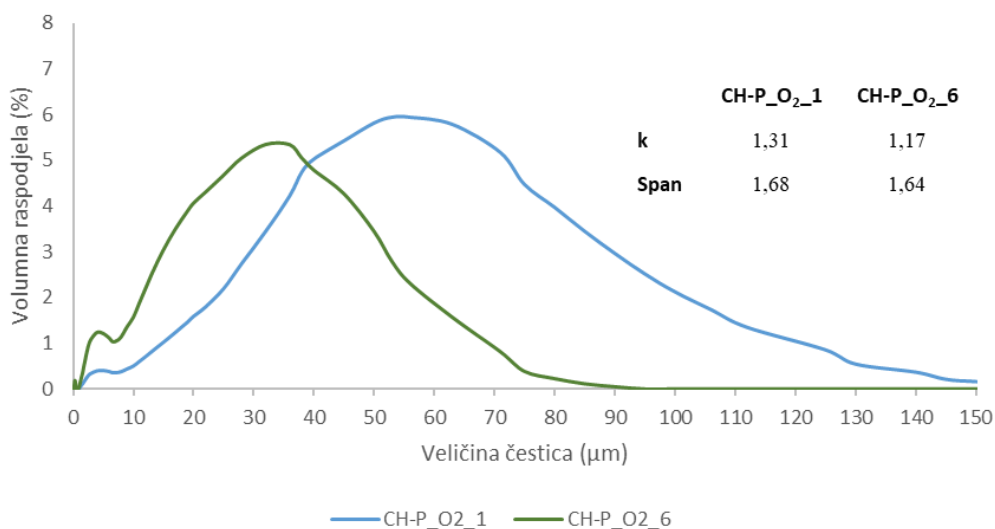
Uzorak		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Srednji promjer (µm)
CH	1	9,66 ± 0,15	32,50 ± 0,67	68,22 ± 1,42	38,71
	6	4,28 ± 0,25	22,69 ± 1,07	55,66 ± 1,14	29,53
CH-AH	1	9,80 ± 0,74	36,01 ± 2,57	71,24 ± 4,60	43,31
	6	3,11 ± 0,06	17,12 ± 0,53	36,56 ± 1,32	20,33
CH-AH_K	1	2,14 ± 0,06	11,21 ± 0,77	28,27 ± 2,70	15,14
	6	2,07 ± 0,06	9,85 ± 0,87	24,89 ± 3,59	14,19

Volumne raspodjele veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja polimernih struktura poliester/kitozan pripremljenih naprednim predobradama poliesterske tkanine prikazane su na slikama 92 – 95, a karakteristični promjeri izračunati iz krivulja raspodjele prikazani su u tablici 27. Kompozitni uzorak od svih 10 ciklusa pranja nije uzet u daljnju

raspravu dobivenih rezultata o utjecaju predobrada naprednim tehnikama plazmom i ozonom na potencijal otpuštanja čestica u pranju.



Slika 92. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene argonovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina

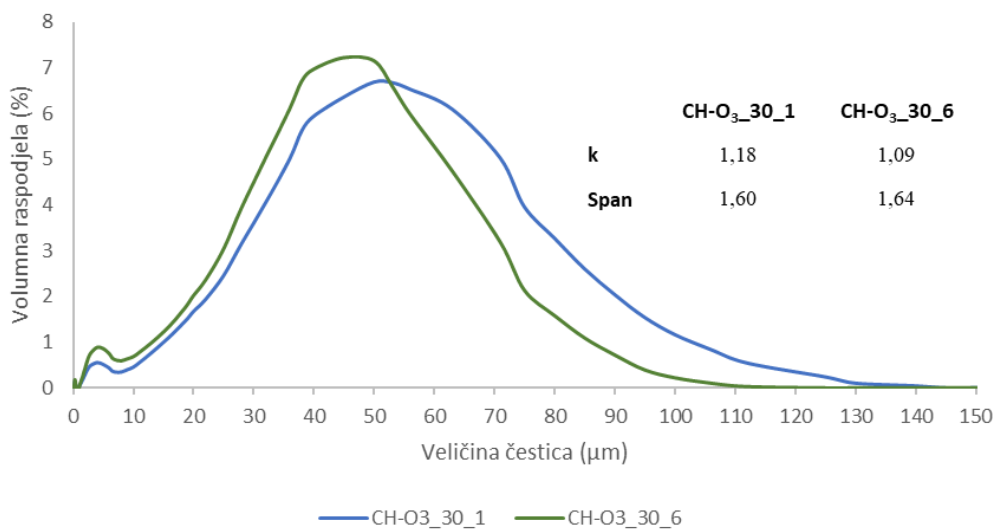


Slika 93. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene kisikovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina

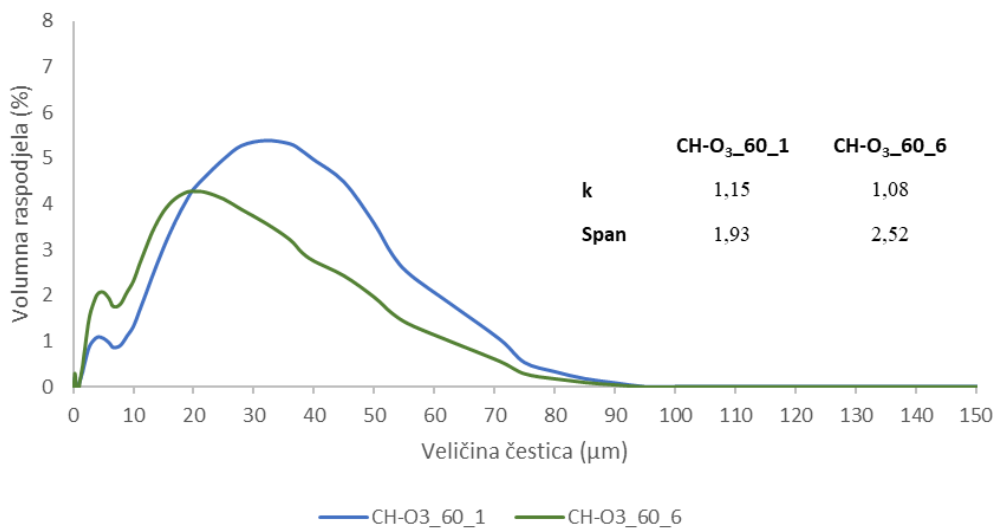
Djelovanje predobrade argonovom i kisikovom plazmom na raspodjelu veličina čestica u efluentima od pranja poliester/kitozan strukture pokazuje raspodjelu koja ukazuje na utjecaj broja ciklusa pranja. U početnim ciklusima pranja veći je raspon veličina čestica koji se prema ranijim rezultatima može pripisati kitozanu. Raspodjela veličina čestica za veći broj ciklusa pranja manja je i oblikom odgovara poliesterskoj komponenti strukture. Faktor oblika obiju krivulja je isti, ali je vidljiva promjena raspona karakterističnih promjera koja se za djelovanje

argonove plazme povećava, a za djelovanje kisikove plazme smanjuje kako se broj ciklusa pranja povećava. Važno je istaknuti da je prema rezultatima najučestalije veličine čestica vidljivo djelovanje kitozana u kasnijim ciklusima pranja. Ono se ne uočava na uzorcima koji nisu predobrađeni plazmom. U skladu s promatranim ekološkim aspektom, ovdje je u većoj mjeri izražen pozitivni efekt potencijala otpuštanja koji pripada biopolimernoj komponenti strukture poliester/kitozan.

Polimer/kitozan struktura pripravljena predobrađom ozonom poliesterske tkanine i podvrgnuta čimbenicima u procesu pranja u efluentima pokazuje različitu raspodjelu veličine čestica ovisno o vremenu djelovanja ozona tijekom predobrade.



Slika 94. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja polimer/kitozan strukture pripravljene predobrađom ozonom u trajanju 30 minuta



Slika 95. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja polimer/kitozan strukture pripravljene predobrađom ozonom u trajanju 60 minuta

Raspon veličina čestica manji je kod efluenta od pranja za strukture koje su predobrađene ozonom tijekom 60 minuta. Faktor oblika smanjuje se povećanjem broja ciklusa pranja, a gotovo je isti kod oba vremena djelovanja ozona, a odnos karakterističnih promjera povećava se s povećanjem broja ciklusa pranja, ali je znatnije povećanje vidljivo pri djelovanju ozona od 60 minuta. Ovaj odnos potvrđuje ranije prikazane rezultate bojadisanja, slika 68, na kojima se uočava prisutnost obojenja poliestera/kitozana strukture. Smanjena prisutnost kitozana nakon početnih ciklusa pranja ima za posljedicu manje srednje promjere čestične tvari u efluentima. Vrijednosti svih karakterističnih promjera određenih iz krivulja raspodjele pokazuju manje vrijednosti pri povećanom broju ciklusa pranja, tablica 27.

Tablica 27. Karakteristični promjeri čestica u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliestera/kitozana strukture pripravljene uz napredne predobrade poliesterske tkanine te modificirane kitozonom

Uzorak		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Srednji promjer (μm)
CH-P_Ar	1	11,33 ± 0,87	40,13 ± 2,17	74,85 ± 3,47	46,56
	6	4,23 ± 0,12	29,47 ± 0,11	55,66 ± 1,01	32,21
CH-P_O ₂	1	12,63 ± 0,55	44,42 ± 1,02	83,86 ± 3,26	49,35
	6	5,24 ± 0,27	35,97 ± 1,54	63,00 ± 1,81	36,00
CH-O ₃ _30	1	6,42 ± 1,00	38,48 ± 2,00	68,12 ± 4,05	43,44
	6	4,03 ± 0,17	34,13 ± 0,43	59,93 ± 0,82	35,92
CH-O ₃ _60	1	3,59 ± 0,12	24,14 ± 1,41	47,76 ± 0,61	25,67
	6	2,62 ± 0,03	15,27 ± 0,75	36,81 ± 1,90	18,72

Prikazani rezultati o raspodjeli veličina čestica u efluentima od pranja različitih poliestera/kitozana struktura mogu biti važan parametar za karakterizaciju i prevenciju onečišćenja te odabir tretmana otpadnih voda [180, 183, 184]. Čestice i fibrili prisutni u efluentima od pranja dopijevaju u sustave pročišćivanja otpadnih voda, ali s obzirom na to da su mikro dimenzija zaostaju u pročišćenom efluentu i prolaze kroz gruba i fina sita s porama od 1,5 do 6 mm koja se rabe u primarnoj obradi otpadnih voda [7, 187]. Ako su sintetičkog podrijetla, doprinose sa < 0,1 % mikroplastike koja onečišćuje okoliš ovisno o uspješnosti uređaja za pročišćivanje otpadnih voda.

Mehanizam odvajanja fibrila s tekstila, stabilnost formiranih polimernih struktura i biorazgradljivost pojedine polimerne komponente ključna je za razumijevanje smanjenja prisutnosti fragmenata vlakana, odnosno mikroplastike u vodenom okolišu [10].

Raspodjela veličina čestica korisna je metoda za karakterizaciju otpadnih voda od pranja, moguće je uspostaviti odnos između parametara krivulje s drugim parametrima koji se rabe za

karakterizaciju otpadnih voda, kao što su KPK, suspendirane tvari, boja i stupanj zamućenja [185]. Pri tome je važno istaknuti da rezultati raspodjele u efluentima od pranja poliestera/kitozana struktura ovisi o strukturi polimera, interakciji kitozana sa strukturom polimera, trajnosti modifikacije tijekom uzastopnih ciklusa pranja, sadržaju i veličini suspendiranih čestica i djelovanju čimbenika u procesu pranja.

U skladu s navedenim, određivane su energetske karakteristike čestica prisutnih u efluentima te njihova elektroforetska mobilnost kako bi se omogućila identifikacija podrijetla čestica u efluentima. Metodom laserske difrakcije na *zeta sizer* instrumentu provedena su mjerenja pri različitim temperaturama, a rezultati su prikazani u tablicama 28 – 30.

Tablica 28. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina

Uzorak	T (°C)	Zeta potencijal (mV)	Elektroforetska mobilnost ($\mu\text{m cm/Vs}$)	
Deterdžent	25	$-2,00 \cdot 10^{-3}$	$-0,20 \cdot 10^{-3}$	
	35	$-3,10 \cdot 10^{-2}$	$-2,90 \cdot 10^{-3}$	
	45	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-3}$	
	60	10,4	$1,30 \cdot 10^{-3}$	
N	1	25	-10,4	-0,81
		35	-9,67	-0,89
		45	-9,27	-0,99
		60	-10,7	-1,36
	6	25	-10,5	-0,82
		35	-8,75	-0,81
		45	-8,81	-0,94
		60	-7,58	-0,96
AH	1	25	-17,5	-1,37
		35	-16,7	-1,54
		45	-16,1	-1,71
		60	-15,8	-2,01
	6	25	-12,3	-0,96
		35	-9,42	-0,87
		45	-9,66	-1,03
		60	-8,33	-1,06
AH_K	1	25	-14,3	-1,11
		35	-12,4	-1,14
		45	-12,5	-1,33
		60	-11,8	-1,50
	6	25	-14,7	-1,14
		35	-13,3	-1,22
		45	-13,0	-1,38
		60	-12,4	-1,57

Tablica 29. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak	T (°C)	Zeta potencijal (mV)	Elektroforetska mobilnost ($\mu\text{m cm/Vs}$)	
CH	1	25	-13,7	
		35	-14,6	
		45	-14,5	
		60	-14,9	
	6	25	-15,5	
		35	-14,9	
		45	-15,0	
		60	-14,5	
	CH-AH	1	25	-15,7
			35	-13,6
			45	-14,4
			60	-12,5
6		25	-13,7	
		35	-12,5	
		45	-12,1	
		60	-13,0	
CH-AH_K		1	25	-16,5
			35	-14,8
			45	-14,6
			60	-13,3
	6	25	-14,6	
		35	-10,7	
		45	-10,9	
		60	-10,6	

Tablica 30. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak	T (°C)	Zeta potencijal (mV)	Elektroforetska mobilnost ($\mu\text{m cm/Vs}$)
CH-P_Ar	1	25	-10,3
		35	-9,40
		45	-9,50
		60	-10,3
	6	25	-16,5
		35	-14,7
		45	-14,9
		60	-14,5
		60	-1,84
CH-P_O ₂	1	25	-10,6
		35	-8,40
		45	-10,2
		60	-8,20
	6	25	-17,9
		35	-15,4
		45	-15,6
		60	-12,2
		60	-1,55
CH-O ₃ _30	1	25	-12,1
		35	-10,2
		45	-10,2
		60	-9,30
	6	25	0,1
		35	0,00
		45	0,00
		60	0,00
		60	0,00
CH-O ₃ _60	1	25	-14,4
		35	-12,8
		45	-12,7
		60	-11,4
	6	25	-12,8
		35	-12,8
		45	-12,1
		60	-12,4
		60	-1,57

Čvrste tvari u efluentima od pranja mogu obuhvaćati čestice deterdženta, otpuštenih fibrila s poliesterske komponente u strukturi ili čestica otpuštenih s biopolimerne komponente u strukturi poliester/kitozan.

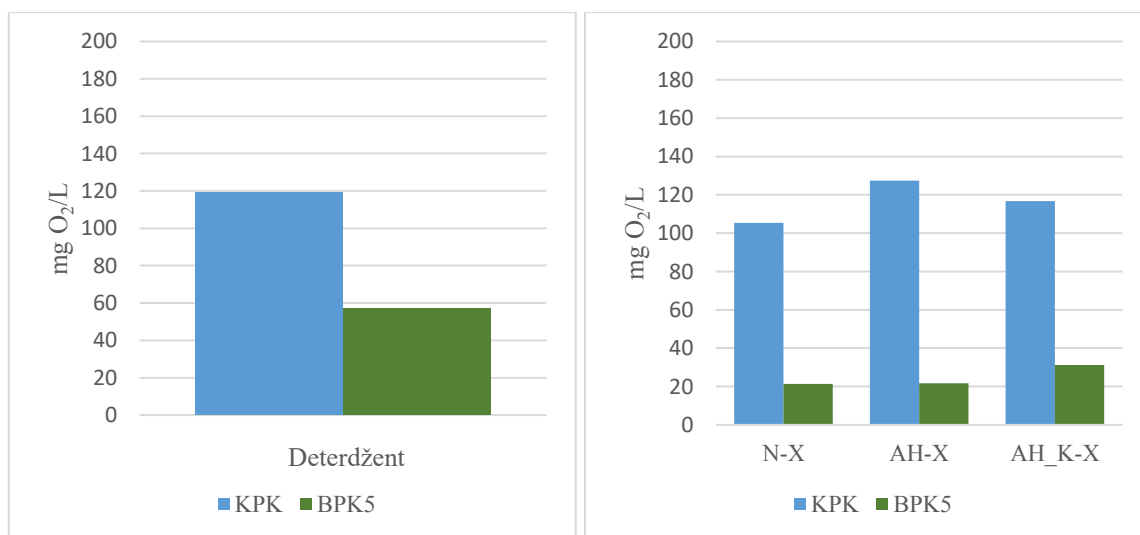
Koloidne čestice odgovorne za stupanj zamućenja nose naboj površine čestice te se zbog toga odbijaju. Naboj je uglavnom negativan i posljedica je brojnih mehanizama od kojih se može spomenuti ionizacija funkcionalnih skupina, primjerice karboksilnih skupina ili može biti od

apsorpcije iona ili drugih nabijenih vrsta, primjerice polimera na površini čestice. Elektrokinetički potencijal na površini ovih čestica je zeta potencijal koji je u alkalnom i neutralnom mediju negativan zbog naboja aktivnih skupina.

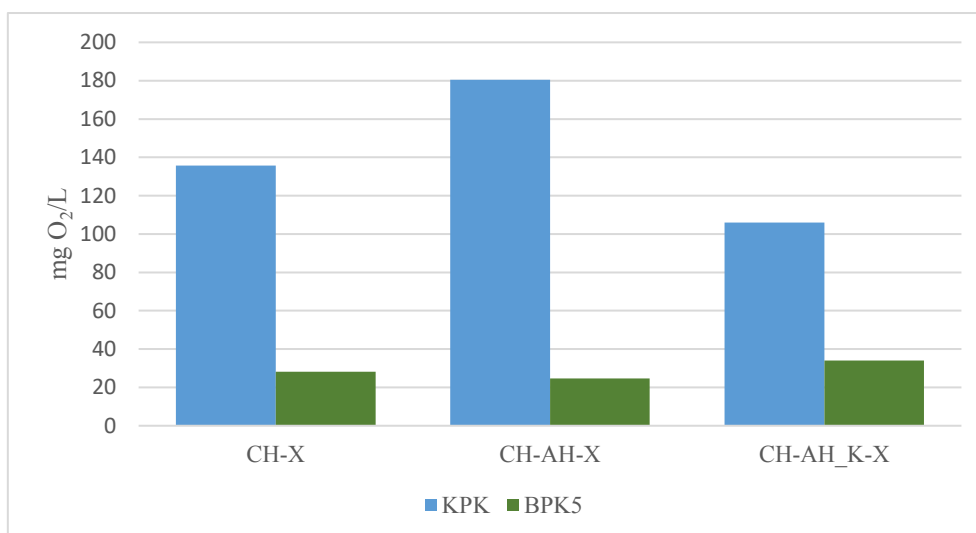
Standardni deterdžent sadrži anionski i neionski tenzid. Anionski tenzidi povećavaju elektroforetsku mobilnost negativno nabijenih čestica prljavština koje su prisutne u kupelji za pranje [7], dok neionski tenzidi nemaju utjecaj na elektroforetsku mobilnost čestica prljavštine. U sastavu deterdženta su zeoliti, čije su čestice također negativno nabijene u promatranom sustavu. Ako je deterdžent utrošen na uklanjanje mrlje ili je samo došlo do adsorpcije ili desorpcije, moguće je da će se promijeniti elektroforetska pokretljivost čestične tvari. Rezultati prikazani u tablicama 28 – 30 u pravilu potvrđuju utjecaj temperature na elektroforetsku mobilnost čestica, pri čemu porast temperature povećava negativne vrijednosti elektroforetske pokretljivosti čestica.

Utjecaj temperature vidljiv je na oblicima odzivnih krivulja zeta potencijala pri različitim temperaturama, a oblici krivulja iskazani su statističkim parametrima *Skewness* i *Kurtosis* te prikazani u prilogu 7.3.3 *odatak rezultatima*.

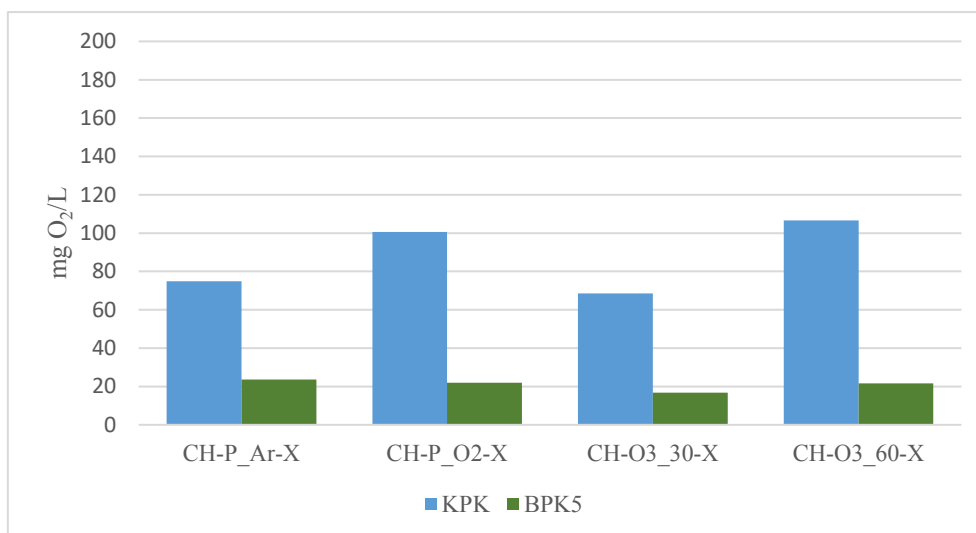
Daljnja karakterizacija efluenata od pranja provedena je određivanjem KPK i BPK₅ parametara kako bi se odredio ekološki utjecaj efluenata nakon 10 ciklusa pranja predobrađenih i kitozanom modificiranih polieterskih tkanina. Rezultati su prikazani na slikama 96 – 98.



Slika 96. KPK i BPK₅ vrijednosti deterdženta i uzoraka predobrađenih konvencionalnim predobradama



Slika 97. KPK i BPK₅ vrijednosti uzoraka predobrađenih konvencionalnim predobradama i modificiranih kitozanom



Slika 98. KPK i BPK₅ vrijednosti uzoraka predobrađenih naprednim predobradama i modificiranih kitozanom

Omjerom količine kisika potrebne za biološku razgradnju otpadnih tvari (BPK₅) i mjere kisikova ekvivalenta sadržaja organske i anorganske tvari u vodi koje su podložne oksidaciji (KPK) mogu se identificirati kao lako ili teško razgradljive tvari. Omjer može poprimiti vrijednosti od 0 do 1, a otopina deterdženta prema ovom odnosu s vrijednosti od 0,48 spada u srednje razgradljive otpadne vode biološkom klasičnom tehnologijom. Zbog djelovanja svojstava poliesterske tkanine ili polimerne strukture te svih parametara Sinnerova kruga tijekom 10 ciklusa pranja taj je omjer manji i iznosi od 0,13 do 0,32 za efluente od pranja neobrađene poliesterske tkanine i konvencionalnim predobradama pripremljenih poliester/kitozan strukture te 0,2 – 0,32 za efluente od pranja naprednim predobradama

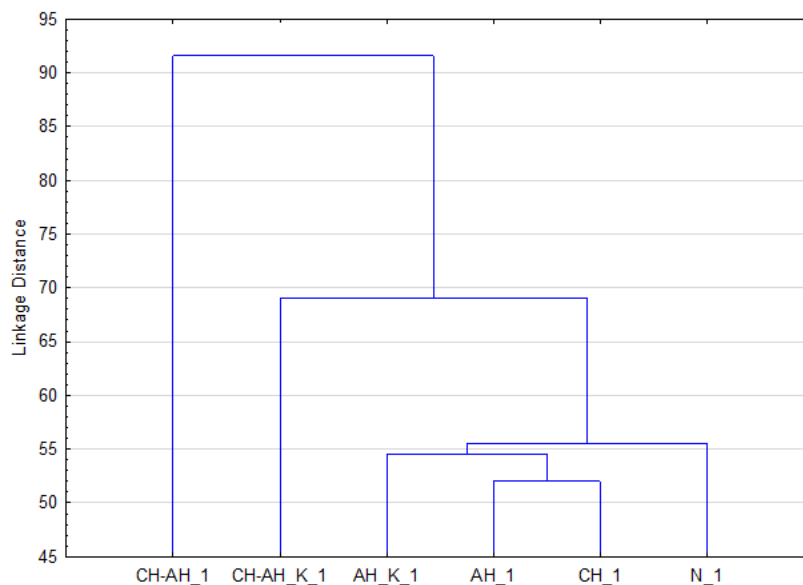
pripravljenih poliestar/kitozan struktura. Ovi efluenti karakterizirani su kao teže biorazgradljive otpadne vode, ali s obzirom na to da su vrijednosti KPK ispod 150 mg O₂/L ne predstavljaju bitan problem za razgradnju odgovarajućim postupcima obrade otpadne vode i kao takve nisu znatna opasnost za okoliš. Kod ovakvih vrsta voda nije moguće provesti sekundarnu obradu (biološka obrada) nakon predtretmana (ili prvog stupnja obrade), već se prije toga mora odabrati neki od fizikalno-kemijskih procesa obrade otpadnih voda.

Mehanizam odvajanja fibrila s tekstila, stabilnost formiranih polimernih struktura i biorazgradljivost pojedine polimerne komponente ključna je za razumijevanje smanjenja prisutnosti fragmenata vlakana u vodenom okolišu [10].

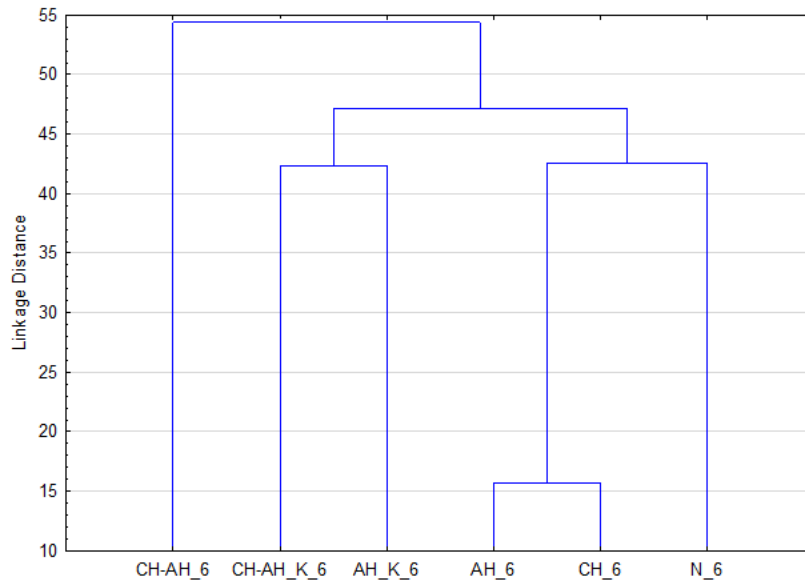
4.2.4 HCA – efluenti od pranja poliestar/kitozan struktura

Rabeći sve rezultate karakterizacije efluenata od pranja, provedena je hijerarhijska klaster analiza (HCA) s ciljem identificiranja homeogenih skupina u kojima su vidljive sličnosti i razlike između efluenata od pranja struktura poliestar/kitozan pripravljenih konvencionalnim i naprednim predobradama.

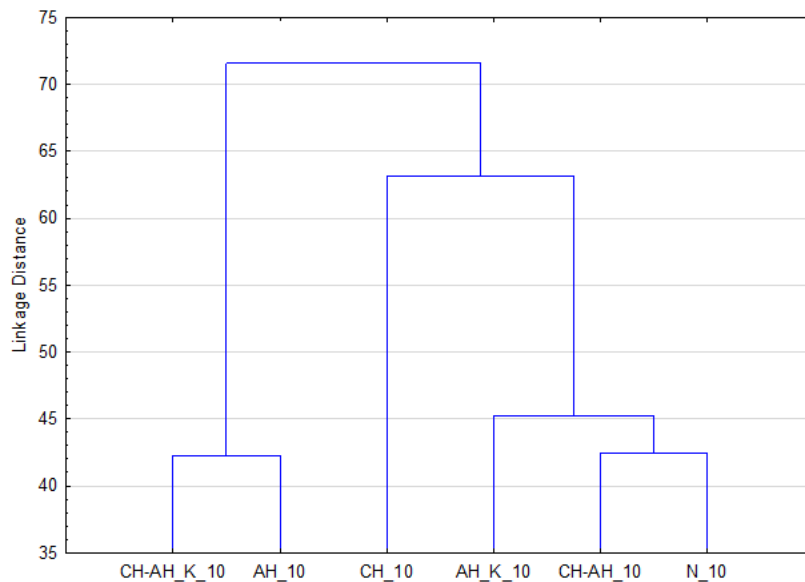
Na temelju rezultata **fizikalno-kemijske karakterizacije efluenata i raspodjele veličina čestica u efluentima** od pojedinih ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina provedena je HCA, a rezultati su prikazani dendogramima na slikama 99 – 101.



Slika 99. Dendrogram HCA za efluente od 1 – 5 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina



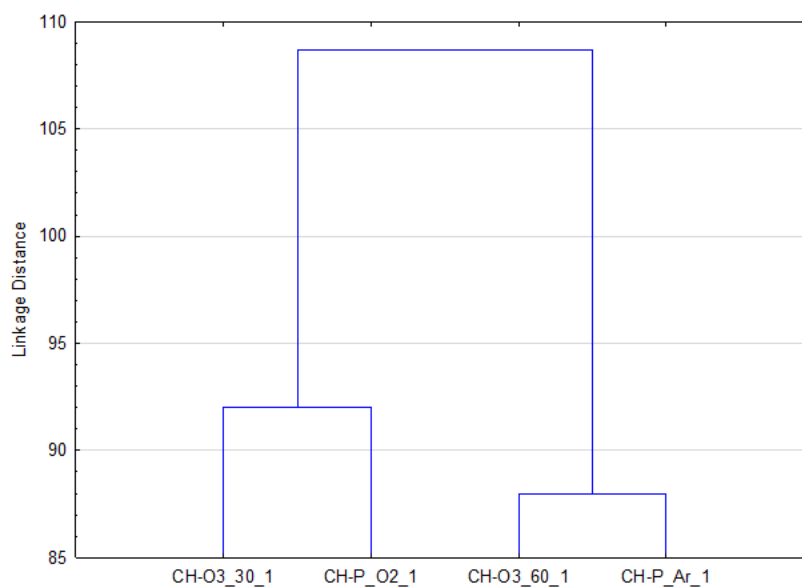
Slika 100. Dendrogram HCA za efluente od 6 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina



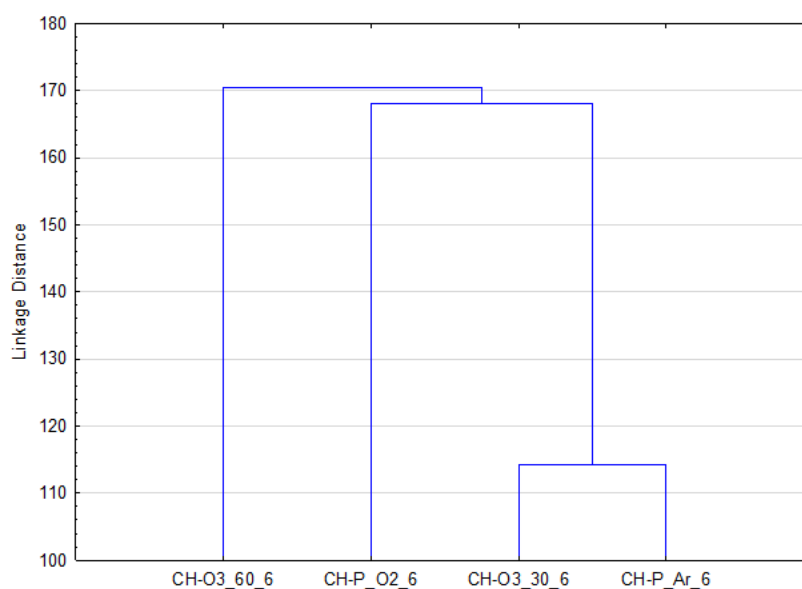
Slika 101. Dendrogram HCA za kompozitne efluente od 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina

Prikazane sličnosti i razlike između pojedinih efluenata te njihovo hijerarhijsko grupiranje ukazuju na različit utjecaj čimbenika u pranju na pojedine uzorke zavisno od njihove predobrade ili modifikacije. Različitost među efluentima vidljiva je i s obzirom na broj ciklusa pranja pri čemu se može uočiti da su udaljenosti između formiranih skupina najveće za početne ciklusa pranja. Ovi rezultati u skladu su s prethodnim analizama kojima je potvrđeno najviše otpuštanje čestica u prvim ciklusima pranja.

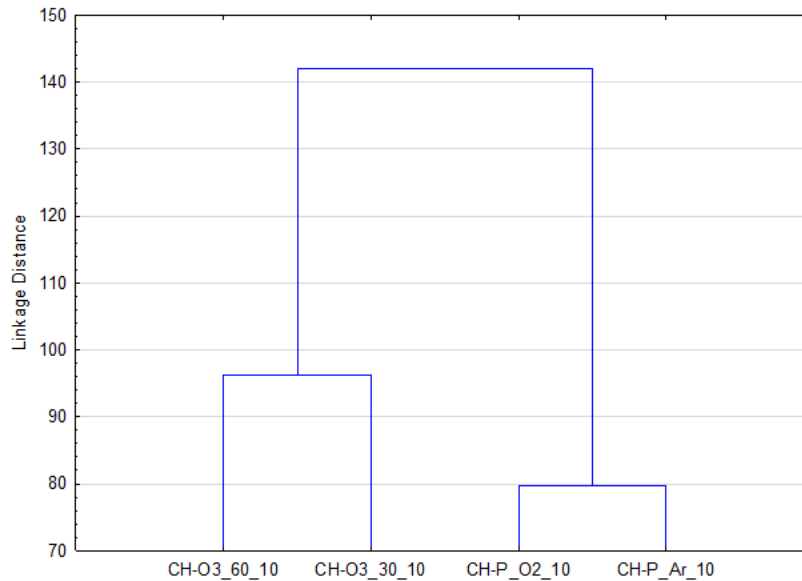
Na temelju rezultata **fizikalno-kemijske karakterizacije efluenata i raspodjele veličina čestica u efluentima** od pojedinih ciklusa pranja naprednim postupcima niskotlačne plazme i ozoniranja predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina provedena je HCA, a rezultati su prikazani dendogramima na slikama 102 – 104.



Slika 102. Dendrogram HCA za efluente od 1 – 5 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom



Slika 103. Dendrogram HCA za efluente od 6 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom



Slika 104. Dendrogram HCA za kompozitne efluente od 10 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozonom

Različito efluente od pranja, plazmom i ozonom predobrađenih i kitozonom modificiranih poliesterskih tkanina vidljiva je iz prikazanih euklidskih udaljenosti i različitog hijerarhijskog grupiranja pojedinih uzoraka. Dobivene razlike ukazuju na utjecaj čimbenika u pranju na pojedine uzorke zavisno od njihove predobrade ili modifikacije pri čemu je važno istaknuti da je grupiranje u zasebne klaster plazmom i ozonom predobrađenih uzoraka te modificiranih kitozonom vidljivo na efluentima od 10 ciklusa pranja. Ovi rezultati u skladu su s prethodnim analizama kojima je potvrđeno različito djelovanje ovih predobrada i njihov učinak na površinsku strukturu poliesterske tkanine.

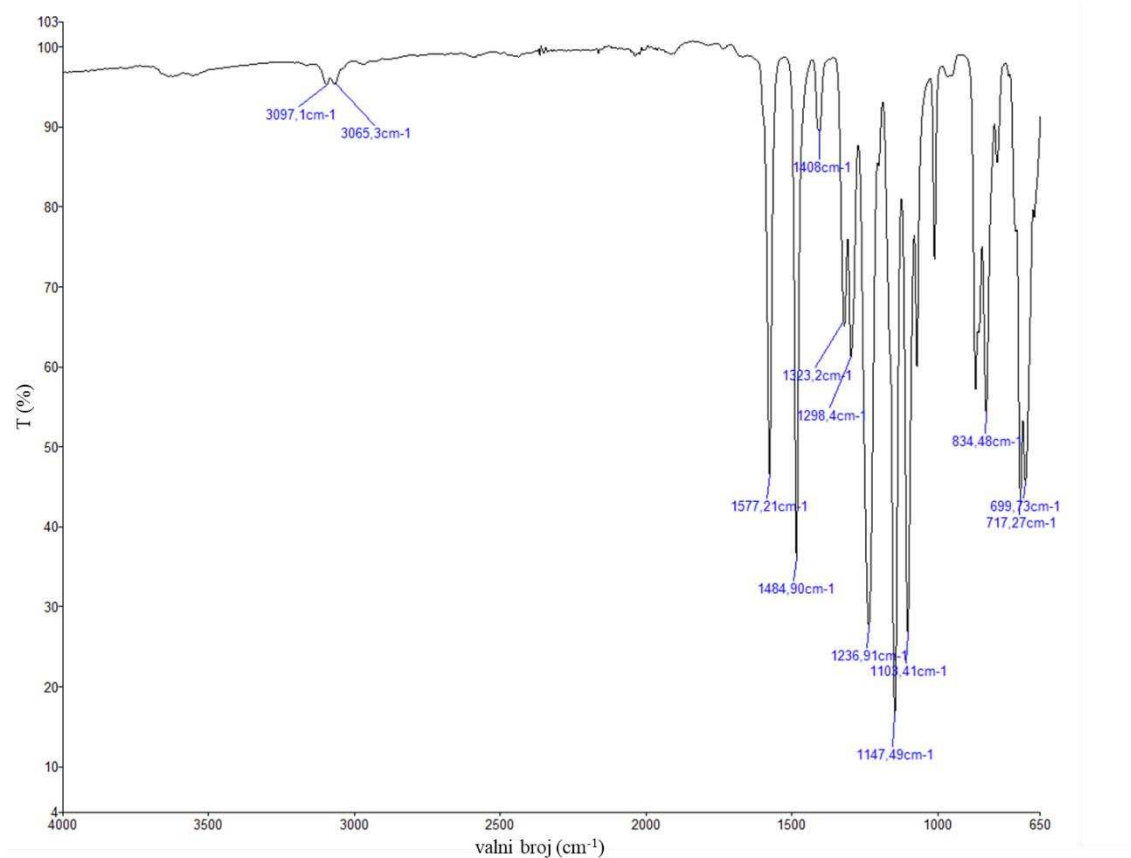
4.2.5 Karakterizacija filtarskog kolača

Membranska vakuumska filtracija upotrijebljena je za razdvajanje efluenta na filtrat i kolač, pri čemu je ranijim preliminarnim eksperimentima odabran polietersulfonski membranski filter ravne površine membrana veličine pora 0,2 μm kako bi se spriječila interferencija s uzorkom. Pregled fizikalno-kemijskih parametara za karakterizaciju filtarskog kolača opisan je u tablici 31.

Tablica 31. Karakterizacija filtarskog kolača nakon 10 ciklusa pranja

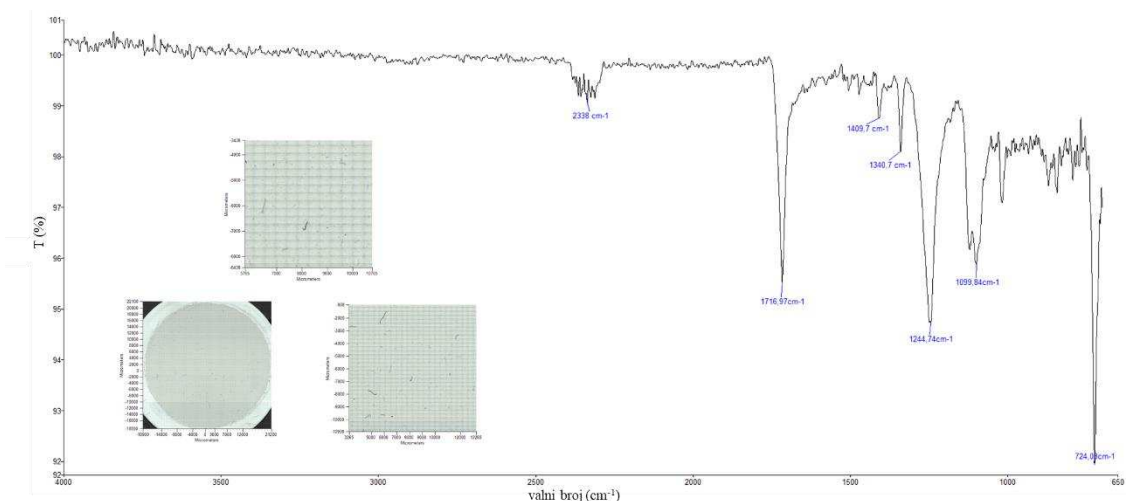
Oznake	Rezultat mjerenja
Mikroskopska analiza	Analiza površine
Mikroskopska analiza + FTIR	Analiza kemijskog sastava

FTIR spektar polietersulfonskog membranskog filtra prikazan je na slici 105.



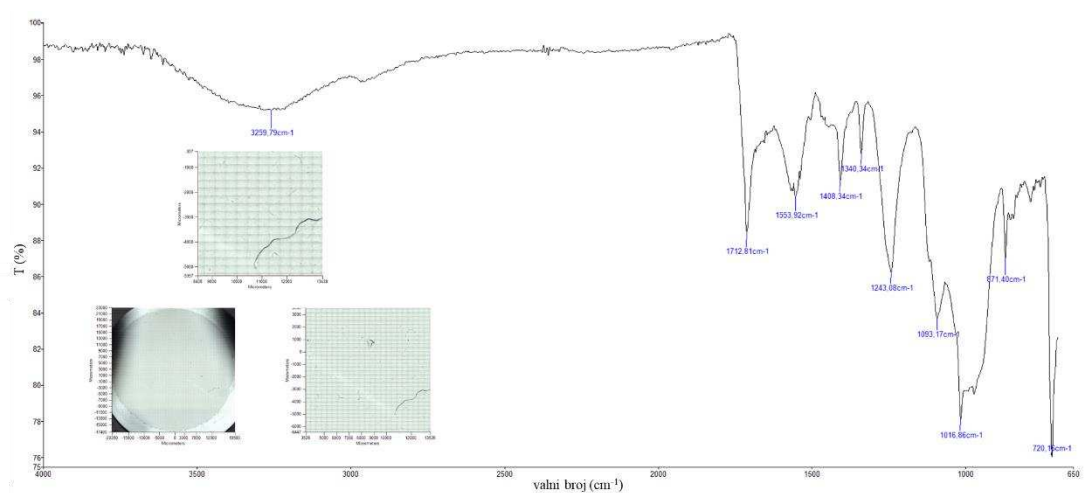
Slika 105. FTIR spektar polietersulfonskog membranskog filtra, *Sartorius*

FTIR spektri i mikroskopske slike filtra dobiveni nakon filtracije uzoraka predobrađenih s konvencionalnim predobradama i njihovim dobivenim poliester/kitozan strukturama nakon 10 ciklusa pranja (N, CH-N, AH, CH-AH, AH_K, CH-AH_K) prikazani su na slikama 106 – 111, a filtarski kolači naprednim postupcima predobrađenih uzoraka te modificiranih kitozanom prikazani su na slikama 112 – 115.



Slika 106. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) standardne poliesterske tkanine

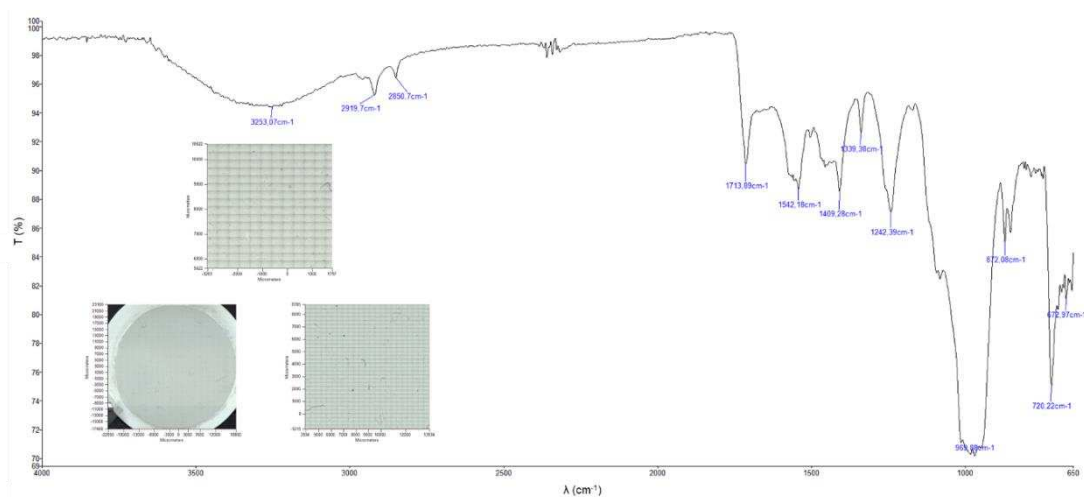
Usporedbom FTIR spektara neobrađene poliesterske tkanine (N) i izolata s filtra, slika 106 vidljiva je identičnost FTIR spektara koja ukazuje na otpuštanje PES vlakna kao i čestična tvar (oligomeri, krhotine...) u procesu pranja.



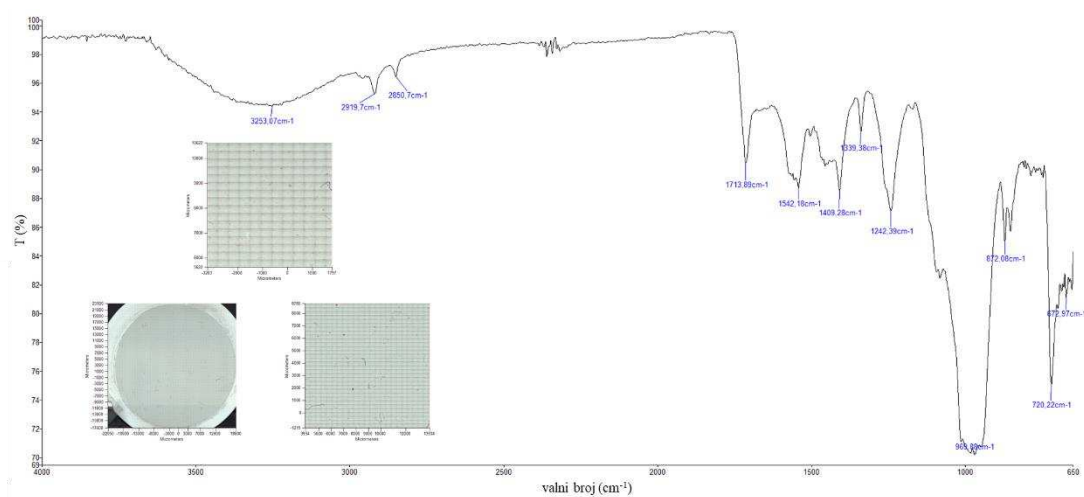
Slika 107. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozonom modificirane standardne poliesterske tkanine

Na slici 107 prikazan je FTIR spektar filtra (filtarski kolač) koji je dobiven filtracijom efluenta nakon 10 ciklusa pranja poliesterske tkanine modificirane kitozonom (CH_X). Usporedbom dobivenih FTIR spektara sa FTIR spektrom čistog kitozana, slika 48, pri valnim brojevima: 3259 cm^{-1} i 1554 cm^{-1} može se zaključiti da filtarski kolač sadrži kitozan.

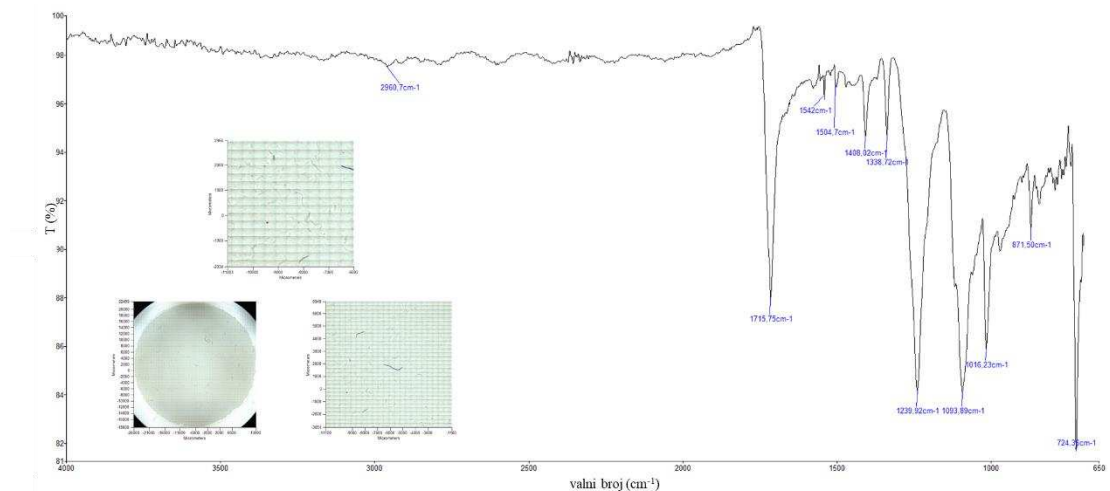
Na FTIR spektrima vidi se tipičan signal za poliester na 1712 cm^{-1} koji odgovara karbonilnom C=O istezanju estera.



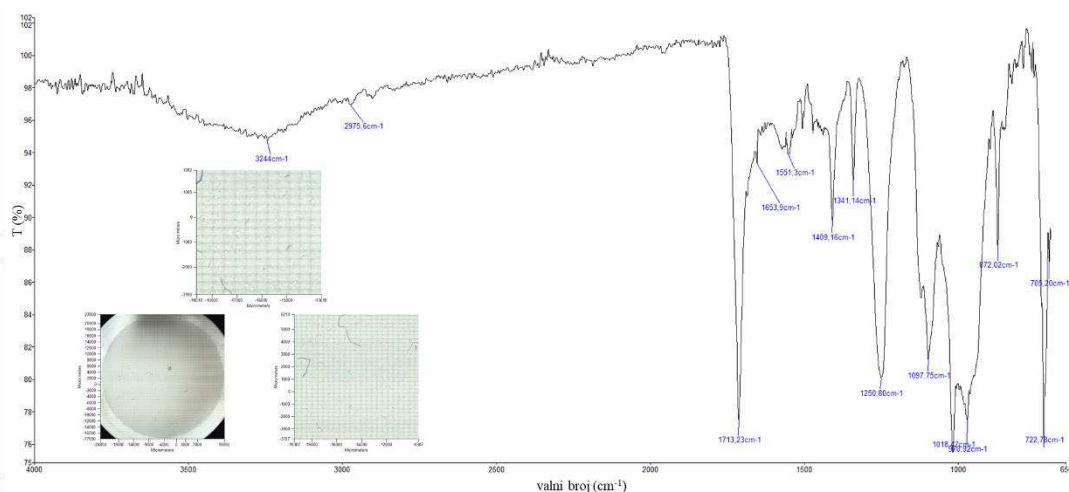
Slika 108. FTIR spekter i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) standardne polieterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom



Slika 109. FTIR spekter i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozonom modificirane standardne polieterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom

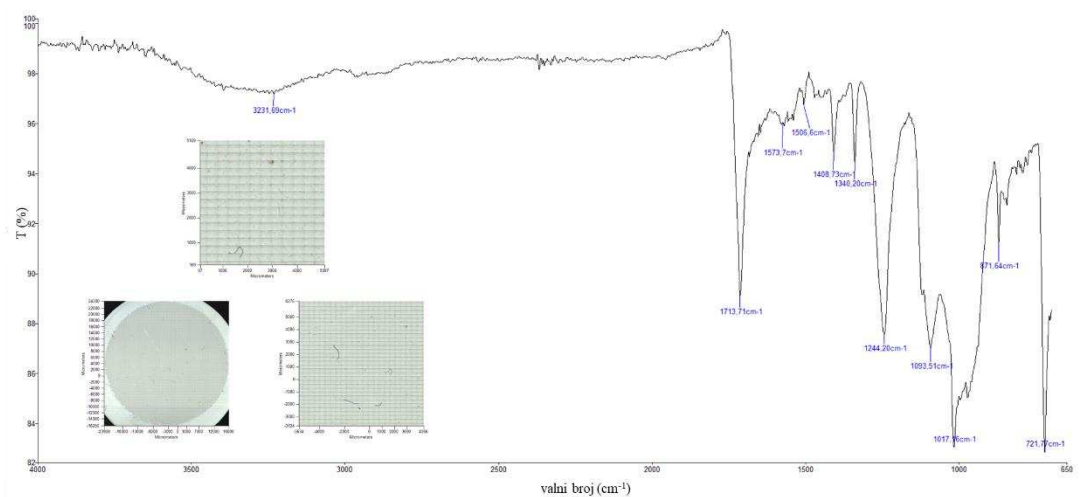


Slika 110. FTIR spekter i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) standardne polieterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida

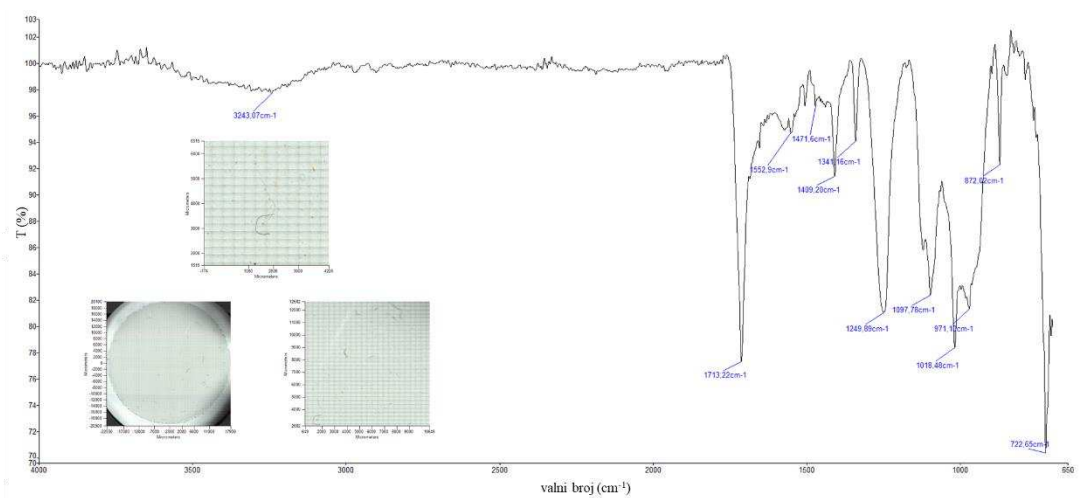


Slika 111. FTIR spekter i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne polieterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida

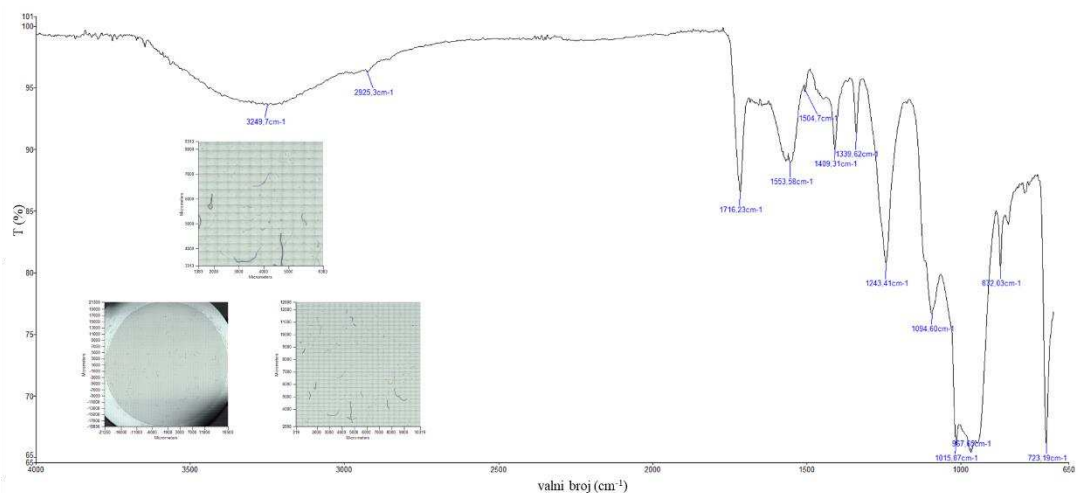
Na prikazanim slikama filter kolača dodatno se uočavaju formacije na površini koje mogu potjecati od nepoznatih izvora kontaminacije uzorka iz okoline. Neovisno o smetnjama, površina filtra od kitozanom obrađenih uzoraka (CH) ima manje fibrilarni značaj, što se može pripisati otpuštenim česticama kitozana s površine polieterskih tkanina tijekom 10 ciklusa pranja.



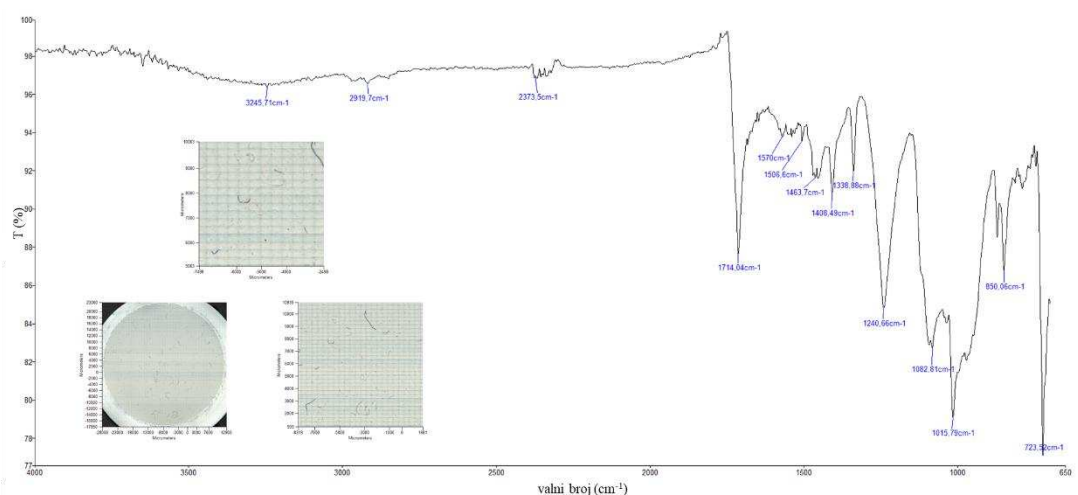
Slika 112. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozonom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene argonom niskotlačnom plazmom



Slika 113. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozonom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene kisikovom niskotlačnom plazmom



Slika 114. FTIR spekter i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozonom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene ozonom u vremenu od 30 minuta



Slika 115. FTIR spekter i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozonom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene ozonom u vremenu od 60 minuta

Na temelju ovih rezultata potvrđuje se rezultat dobiven bojadisanjem i raspodjelom veličina čestica (PSA), odnosno da se višestrukim ciklusima pranja gubi kitozan iz polimerne strukture poliester/kitozan. Iz svega navedenog mikroskopska metoda uparena s FTIR-om pokazuje znatan potencijal identifikacije kemijskog sastava otpuštenih čestica.

5. ZAKLJUČCI

U ovom istraživanju praćen je utjecaj postupaka predobrade na funkcionalna svojstva poliesterske tkanine modificirane kitozonom te na prisutnost čestične tvari u otpadnim vodama od procesa pranja.

U svrhu postizanja ekoloških i učinkovitijih modifikacija poliesterske tkanine novija istraživanja usmjerena su na poboljšanje konvencionalnih postupaka te uvođenje ekološki prihvatljivih tehnologija. U skladu s navedenim u ovom istraživanju primijenjeni su napredni procesi predobrada niskotlačnom argonovom i kisikovom hladnom plazmom i predobrada oksidacijskim postupcima ozoniranja. Istražen je utjecaj konvencionalnih i naprednih procesa predobrade poliesterske tkanine s ciljem poboljšanog vezanja biopolimera kitozana te stvaranja stabilne poliester/kitozan strukture.

Utjecaj konvencionalnih i naprednih procesa predobrade poliesterske tkanine na postizanje poboljšanoga vezanja biopolimera kitozana i smanjenja sadržaja čestične tvari u otpadnoj vodi praćen je analizom:

- svojstva i stabilnosti dobivenih polimernih struktura poliester/kitozan
- svojstva i stabilnosti dobivenih polimernih struktura poliester/kitozan nakon pranja
- efluenata od pranja s naglaskom na sadržaj čestične tvari
- filtarskog kolača dobivenog membranskom filtracijom efluenata od pranja.

Dobiveni rezultati omogućili su odabir najučinkovitijih postupaka predobrade za dobivanje stabilne polimerne strukture poliester/kitozan, a stabilnost dobivene polimerne strukture istražena je djelovanjem čimbenika u procesu pranja na postignuta funkcionalna svojstva i smanjeno otpuštanje čestične tvari u vodeni okoliš.

Dobivena struktura karakterizirana je određivanjem fizikalno-mehaničkih svojstava, fizikalno-kemijskih svojstava, strukturalnih, funkcionalnih i uporabnih svojstava primjenom metoda analize.

Karakterizacija neobrađene i predobrađene poliesterske tkanine te formirane strukture poliester/kitozan provedena je određivanjem debljine i vlačnih svojstava. Nadalje za karakterizaciju tkanina korištene su metode za određivanje vrijednosti pH vodenog ekstrakta i količine adsorbirane vode, te remisijaska spektrofotometrija, potencijal strujanja, metoda identifikacije kitozana, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, skenirajuća elektronska mikroskopija, sadržaj karboksilnih skupina i antimikrobna aktivnost.

Dobiveni rezultati fizikalno-mehaničke i fizikalno-kemijske karakterizacije potvrdili su postavljenu hipotezu H1 i H2:

H1 – predobrada poliesterske tkanine niskotlačnom plazmom uz ekološke prednosti ima i funkcionalnu prednost u obradi materijala s biopolimerom kitozanom.

H2 – predobrada poliesterske tkanine ozonom uz ekološke prednosti ima i funkcionalnu prednost u obradi materijala s biopolimerom kitozanom.

Zaključno, predobrađena i aktivirana površina poliesterske tkanine pokazuje veći afinitet za modifikacije svojstava biopolimerom kitozanom čime je dobivena poliestер/kitozan struktura.

Karakterizacija odabranih poliestер/kitozan struktura nakon pranja standardnim deterdžentom ECE A provedena je analizom fizikalno-mehaničkih svojstava, fizikalno-kemijskih svojstava, strukturalnih i uporabnih svojstava te antimikrobne aktivnosti.

Zaključno, dobivene poliestер/kitozan strukture zadržale su stabilnost nakon provedenih ciklusa pranja.

Analiza efluenta od procesa pranja provedena je fizikalno-kemijskim metodama s naglaskom na određivanje sadržaja čestične tvari i detekcije otpuštenih čestice te utjecaja postupka modifikacije na potencijal otpuštanja. Pri tome se koristilo metodama određivanja ukupne suspendirane, ukupne otopljene i ukupne čvrste tvari, vrijednosti pH i elektrovodljivosti, mutnoće, metoda određivanja kemijske potrošnje kisika i biokemijske potrošnje kisika te analiza veličina čestica, zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica. Karakterizacija filtarskog kolača provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom uz mikroskop.

Dobiveni rezultati potvrdili su postavljenu hipotezu H3:

H3 – polimerna struktura poliestер/kitozan otpušta manji sadržaj čestične tvari u efluentu nakon procesa pranja u odnosu na nemodificiranu poliestersku tkaninu.

Sadržaj čestične tvari u efluentima od pranja poliestер/kitozan struktura razlikuje se s obzirom na broj ciklusa pranja u odnosu na konvencionalno i napredno predobrađene poliesterske tkanine. U početnim ciklusima pranja na sadržaj čestične tvari dominira utjecaj biopolimerne komponente u poliestер/kitozan strukturi koji zbog ekološke prihvatljivosti ne opterećuje vodeni ekosustav.

Zaključno, povoljno zaštitno djelovanje kitozana u dobivenim strukturama potvrđeno je u svim ciklusima pranja, a posebice u početnim ciklusima koji se smatraju ključnima za znatan potencijal otpuštanja čestične tvari.

Svi dobiveni rezultati obuhvaćeni su hijerarhijskom klaster analizom za definiranje sličnosti i razlika među dobivenim poliestar/kitozan strukturama prije i nakon pranja.

Na osnovi postavljenih hipoteza te dobivenih rezultata koji ih potvrđuju može se zaključiti sljedeće:

- ✓ Napredne predobrade poliesterske tkanine tehnologijom niskotlačne hladne plazme i ozoniranja mogu se rabiti kao tehnološki prihvatljiva i ekološki povoljnija zamjena za konvencionalne postupke.
- ✓ Postupci predobrade i broj ciklusa pranja utječu na sadržaj čestične tvari koji podrijetlom pripada biopolimernoj i/ili polimernoj komponenti poliestar/kitozan strukture.
- ✓ Karakterizacijom efluenata od pranja postavljanjem odnosa TSS/TDS i određivanjem karakterističnih promjera čestica iz funkcije raspodjele veličina omogućena je detekcija veličinske kategorizacije potencijalno otpuštenih čestica u procesu pranja.
- ✓ Raspodjela veličina čestica svrsishodna je metoda za karakterizaciju efluenata od pranja poliestar/kitozan strukture jer omogućuje uspostavu odnosa s drugim parametrima koji se rabe za karakterizaciju otpadnih voda.
- ✓ Rezultati raspodjele u efluentima od pranja poliestar/kitozan struktura ovise o strukturi polimera, interakciji kitozana sa strukturom, trajnosti modifikacije kroz uzastopne cikluse pranja, sadržaju i veličini suspendiranih čestica i djelovanju čimbenika u procesu pranja.
- ✓ Koloidne čestice i čestice odgovorne za stupanj zamućenja nose naboj površine čestice koji je uglavnom negativan i iskazan je zeta potencijalom čestica u otopini te uz elektroforetsku mobilnosti čestica predstavljaju vrijedan parametar u karakterizaciji čestica efluenata.
- ✓ Primijenjena mikro FTIR spektroskopija u analizi filtarskog kolača dobivenog membranskom filtracijom efluenta, pokazala se kao učinkovita metoda detekcije otpuštenih čestica i/ili mikrofibrila.
- ✓ Hijerarhijska klaster analiza, kao napredna statistička tehnika, pokazala je svrsishodnost u analizi sličnosti i razlika među poliestar/kitozan strukturama pripremljenim različitim predobradama te izloženima uzastopnim ciklusima pranja.

6. LITERATURNI IZVORI

- [1] Palacios-Mateo, C., Van der Meer, Y., & Seide, G. (2021). Analysis of the polyester clothing value chain to identify key intervention points for sustainability. *Environmental Sciences Europe*, 33(1), 2.
- [2] The Fiber Year (2019) *The Fiber Year: World Survey on Textiles and Nonwovens*.
- [3] Periyasamy, A. P., Visková, M., & Vik, M. (2020). Preparation of photochromic isotactic polypropylene filaments: influence of drawing ratio on their optical, thermal and mechanical properties. *Textile Research Journal*, 90(19-20), 2136-2148.
- [4] Periyasamy, A. P., & Tehrani-Bagha, A. (2022). A review on microplastic emission from textile materials and its reduction techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 199, 109901.
- [5] Shui, S., & Plastina, A. (2013). *World apparel fiber consumption survey*. FAO and ICAC, Tech. Rep.
- [6] Miraftab, M., & Horrocks, A. R. (Eds.). (2007). *Ecotextiles: The way forward for sustainable development in textiles*. Elsevier
- [7] Soljačić, I., & Pušić, T. (2005). *Njega tekstila, knjiga 1*. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 23-139.
- [8] Carney Almroth, B. M., Åström, L., Roslund, S., Petersson, H., Johansson, M., & Persson, N. K. (2018). Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. *Environmental Science and pollution research*, 25, 1191-1199.
- [9] Hernandez, E., Nowack, B., & Mitrano, D. M. (2017). Polyester textiles as a source of microplastics from households: a mechanistic study to understand microfiber release during washing. *Environmental science & technology*, 51(12), 7036-7046.
- [10] Zambrano, M. C., Pawlak, J. J., Daystar, J., Ankeny, M., Cheng, J. J., & Venditti, R. A. (2019). Microfibers generated from the laundering of cotton, rayon and polyester based fabrics and their aquatic biodegradation. *Marine pollution bulletin*, 142, 394-407.
- [11] Frias, J. P., & Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine pollution bulletin*, 138, 145-147.
- [12] Arthur, C., Baker, J. E., & Bamford, H. A. (2009). *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris*, September 9-11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA.
- [13] Costa, M. F., Ivar do Sul, J. A., Silva-Cavalcanti, J. S., Araújo, M. C. B., Spengler, Â., & Tourinho, P. S. (2010). On the importance of size of plastic fragments and pellets on the

strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environmental monitoring and assessment*, 168, 299-304.

[14]] Haap, J., Classen, E., Beringer, J., Mecheels, S., & Gutmann, J. S. (2019). Microplastic fibers released by textile laundry: a new analytical approach for the determination of fibers in effluents. *Water*, 11(10), 2088.

[15] Gaylarde, C., Baptista-Neto, J. A., & da Fonseca, E. M. (2021). Plastic microfibre pollution: how important is clothes' laundering?. *Heliyon*, 7(5).

[16] Anitha, A., Sowmya, S., Kumar, P. S., Deepthi, S., Chennazhi, K. P., Ehrlich, H., ... & Jayakumar, R. (2014). Chitin and chitosan in selected biomedical applications. *Progress in polymer science*, 39(9), 1644-1667.

[17] Dodane, V., & Vilivalam, V. D. (1998). Pharmaceutical applications of chitosan. *Pharmaceutical Science & Technology Today*, 1(6), 246-253.

[18] Hirano, S., Hirochi, K., Hayashi, K. I., Mikami, T., & Tachibana, H. (1991). Cosmetic and pharmaceutical uses of chitin and chitosan. *Cosmetic and pharmaceutical applications of polymers*, 95-104.

[19] Shahid, M., & Mohammad, F. (2013). Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers-A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(15), 5245-5260.

[20] Pillai, C. K., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*, 34(7), 641-678.

[21] Lalov, I. G., Guerginov, I. I., Krysteva, M. A., & Fartsov, K. (2000). Treatment of waste water from distilleries with chitosan. *Water Research*, 34(5), 1503-1506.

[22] Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G. (2019). Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environmental Chemistry Letters*, 17(4), 1667-1692.

[23] Del Valle, L. J., Díaz, A., & Puiggali, J. (2017). Hydrogels for biomedical applications: cellulose, chitosan, and protein/peptide derivatives. *Gels*, 3(3), 27

[24] Luo, X., Yao, M. Y., & Li, L. (2022). Application of chitosan in the form of textile: Production and sourcing. *Textile Research Journal*, 92(19-20), 3522-3533.

[25] Chadha, U., Bhardwaj, P., Selvaraj, S. K., Kumari, K., Isaac, T. S., Panjwani, M., ... & Paramasivam, V. (2022). Retracted: Advances in chitosan biopolymer composite materials: from bioengineering, wastewater treatment to agricultural applications. *Materials Research Express*, 9(5), 052002.

- [26] Santos-Moriano, P., Fernandez-Arrojo, L., Mengibar, M., Belmonte-Reche, E., Peñalver, P., Acosta, F. N., ... & Plou, F. J. (2018). Enzymatic production of fully deacetylated chitooligosaccharides and their neuroprotective and anti-inflammatory properties. *Biocatalysis and Biotransformation*, 36(1), 57-67.
- [27] Kim SK, Abe S, Ishihara K, Adachi M, Ahn BN, et al. (2018) Antioxidant effects of phlorotannins isolated from *Ishige okamurae* in free radical mediated oxidative systems. In: *Healthcare Using Marine Organisms*. Springer Boca Raton, FL, USA, pp. 1-6.
- [28] Kang, H., Park, S., Lee, B., Ahn, J., & Kim, S. (2021). Impact of chitosan pretreatment to reduce microfibers released from synthetic garments during laundering. *Water*, 13(18), 2480.
- [29] Kaurin, T., Pušić, T., & Čurlin, M. (2022). Biopolymer textile structure of chitosan with polyester. *Polymers*, 14(15), 3088.
- [30] Mercado-Cabrera, A., Jaramillo-Sierra, B., López-Callejas, R., Valencia-Alvarado, R., De La Piedad-Beneitez, A., Peña-Eguiluz, R., ... & Rodríguez-Méndez, B. (2013). Surface modification of polypropylene fiber for hydrophilicity enhancement aided by DBD plasma. *Progress in Organic Coatings*, 76(12), 1858-1862.
- [31] Nikitin, D., Lipatova, I., Naumova, I., Sirotkin, N., Pleskunov, P., Krakovský, I., ... & Agafonov, A. (2020). Immobilization of chitosan onto polypropylene foil via air/solution atmospheric pressure plasma afterglow treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40, 207-220.
- [32] Guimond, S., Hanselmann, B., Amberg, M., & Hegemann, D. (2010). Plasma functionalization of textiles: specifics and possibilities. *Pure and Applied Chemistry*, 82(6), 1239-1245.
- [33] Seki, Y., Sarikanat, M., Sever, K., Erden, S., & Ali Gulec, H. (2010). Effect of the low and radio frequency oxygen plasma treatment of jute fiber on mechanical properties of jute fiber/polyester composite. *Fibers and Polymers*, 11, 1159-1164.
- [34] Chinta, S. K., Landage, S. M., Kumar, S. (2012). Plasma Technology & Its Application In Textile Wet Processing. *International Journal of Engineering Research & Tehnology*, 1(5), 1-18.
- [35] Tehrani-Bagha, A. R., Mahmoodi, N. M., & Menger, F. M. (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260(1-3), 34-38.
- [36] Turhan, K., & Ozturkcan, S. A. (2013). Decolorization and degradation of reactive dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-13.

- [37] Venkatesh, S., Quaff, A. R., Pandey, N. D., & Venkatesh, K. (2016). Decolorization and mineralization of CI direct red 28 azo dye by ozonation. *Desalination and Water Treatment*, 57(9), 4135-4145.
- [38] Contreras Iglesias, S. (2003). Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2, 4-dichlorophenol by means of Advanced Oxidation Processes based on ozone. Universitat de Barcelona.
- [39] Tzortzakis, N. (2016). Ozone: A powerful tool for the fresh produce preservation. *Postharvest management approaches for maintaining quality of fresh produce*, 175-207.
- [40] Santos, V. L. V. F. D., Barcellos, I. O., & Piccoli, H. H. (2017). Pre-alveamento de materiais têxteis com ozônio e avaliação de suas propriedades de superfície, físicas e tintoriais. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 22, e11790.
- [41] Tzitzzi, M., Vayenas, D. V., & Lyberatos, G. (1994). Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone. *Water Science and Technology*, 29(9), 151-160.
- [42] Eren, H. A. (2006). Afterclearing by ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester. *Coloration technology*, 122(6), 329-333.
- [43] Prabaharan*, M., & Rao, J. V. (2001). Study on ozone bleaching of cotton fabric—process optimisation, dyeing and finishing properties. *Coloration Technology*, 117(2), 98-103.
- [44] Gabardo, R. S., de Carvalho Cotre, D. S., Lis Arias, M. J., Moisés, M. P., Martins Ferreira, B. T., Samulewski, R. B., ... & Bezerra, F. M. (2021). Surface modification of polyester fabrics by ozone and its effect on coloration using disperse dyes. *Materials*, 14(13), 3492.
- [45] Avinc, O., Eren, H. A., & Uysal, P. (2012). Ozone applications for after-clearing of disperse-dyed poly (lactic acid) fibres. *Coloration Technology*, 128(6), 479-487.
- [46] Wakida, T., Tokuyama, T., Doi, C., Lee, M., Jeong, D. S., & Ishida, S. (2004). Mechanical properties of polyester/cotton and polyester/rayon fabrics treated with ammonia-gas. *Sen'i Gakkaishi*, 60(1), 34-37.
- [47] Bradley, R. H., Clackson, I. L., & Sykes, D. E. (1993). UV ozone modification of wool fibre surfaces. *Applied surface science*, 72(2), 143-147.
- [48] Perincek, S. D., Duran, K., Korlu, A. E., & Bahtiyari, İ. M. (2007). An investigation in the use of ozone gas in the bleaching of cotton fabrics. *Ozone: Science and Engineering*, 29(5), 325-333
- [49] Eren, H. A., Ozturk, D., & Eren, S. (2012). Afterclearing of disperse dyed polyester with gaseous ozone. *Coloration Technology*, 128(2), 75-81.
- [50] Wakida, T., Lee, M., Jeon, J. H., Tokuyama, T., Kuriyama, H., & Ishida, S. (2004). Ozone-gas treatment of wool and silk fabrics. *Sen'i Gakkaishi*, 60(7), 213-219

- [51] Lee, M., Lee, M. S., Wakida, T., Tokuyama, T., Inoue, G., Ishida, S., ... & Miyaji, Y. (2006). Chemical modification of nylon 6 and polyester fabrics by ozone-gas treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1344-1348.
- [52] Sargunamani, D., & Selvakumar, N. (2006). A study on the effects of ozone treatment on the properties of raw and degummed mulberry silk fabrics. *Polymer degradation and stability*, 91(11), 2644-2653.
- [53] Andrassy, M., & Čunko, R. (2005). *Vlakna*. Zrinski dd, Čakovec.
- [54] Kaurin, T., Šaravanja, A. (2023). *Protokoli za analizu otpuštenih čestica u procesu kućanskog pranja*. 15. Znanstveno-stručno savjetovanje Tekstilna znanost i gospodarstvo, Zagreb
- [55] The American Association of Textile Chemists and Colorists: AATCC TM212-2021, Test Method for Fiber Fragment Release During Home Laundering, (2021)
- [56] BISFA Terminology of man made fibres, 2017; pristupljeno: 26.02.2023.; dostupno na: <https://www.bisfa.org/wp-content/uploads/2018/06/2017-BISFA-Terminology-final.pdf>
- [57] Čorak, I., Pušić, T., & Tarbuk, A. (2019). Enzimi za hidrolizu poliestera. *Tekstil: časopis za tekstilnu i odjevnu tehnologiju*, 68(7-9), 142-151.
- [58] Deopura, B. L., & Padaki, N. V. (2015). Synthetic textile fibres: polyamide, polyester and aramid fibres. In *Textiles and Fashion* (pp. 97-114). Woodhead Publishing.
- [59] Feder, D. (2013). *Humicola insolens cutinase; a novel catalyst for polymer synthesis reactions* (Doctoral dissertation, Polytechnic Institute of New York University).
- [60] Čunko, R., & Raffaelli, D. (1982). Influence of Hydrothermic Treatments of Polyester Fibres on the Migration of Oligomers. *Tekstil*, 31(9), 589-600.
- [61] Pepper, L. R., & Materson, E. (2021). Preferred fiber & materials market report 2021. Textile Exchange.
- [62] Čorak, I., Tarbuk, A., Đorđević, D., Višić, K., & Botteri, L. (2022). Sustainable alkaline hydrolysis of polyester fabric at low temperature. *Materials*, 15(4), 1530.
- [63] Venkatachalam, S. G. S. V. J. R. P., Nayak, S. G., Labde, J. V., Gharal, P. R., Rao, K., & Kelkar, A. K. (2012). Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate) (pp. 75-98). Rijeka, Croatia: InTech.
- [64] Jacobasch, H. J., Bauböck, G., & Schurz, J. (1985). Problems and results of zeta-potential measurements on fibers. *Colloid and Polymer Science*, 263, 3-24.
- [65] Piribauer, B., Laminger, T., Ipsmiller, W., Koch, D., & Bartl, A. (2019). Assessment of microplastics in the environment—fibres: the disregarded twin. *Detritus*, 9, 1-12.

- [66] Haward, M. (2018). Plastic pollution of the world's seas and oceans as a contemporary challenge in ocean governance. *Nature communications*, 9(1), 667.
- [67] Okvirna direktiva o morskoj strategiji (ODMS), Marine Strategy Framework Directive (MSFD); pristupljeno 26.02.2023.; dostupno na: [https://vrtlac.izor.hr/ords/portal/clanci?p_oznaka=Okvirna%20direktiva%20o%20morskoj%20strategiji%20\(ODMS\)](https://vrtlac.izor.hr/ords/portal/clanci?p_oznaka=Okvirna%20direktiva%20o%20morskoj%20strategiji%20(ODMS))
- [68] California Microfiber Update: Textile Perspective; pristupljeno: 26.02.2023.; dostupno na: www.materevolve.com
- [69] Mitigation of microplastics impact caused by textile washing processes; pristupljeno: 26.02.2023.; dostupno na: <https://www.unep.org/unepmap/news/news/announcement-international-conference-microplastic-pollution-mediterranean-sea>
- [70] Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. vol. 364. *Philos Trans R Soc*, 1985-1998.
- [71] Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic?. *Science*, 304(5672), 838-838.
- [72] Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental science & technology*, 45(21), 9175-9179.
- [73] Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., & Tassin, B. (2015). Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*, 12(5), 592-599.
- [74] Koelmans, A. A., Nor, N. H. M., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S. M., & De France, J. (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water research*, 155, 410-422..
- [75] Kundu, A., Shetti, N. P., Basu, S., Reddy, K. R., Nadagouda, M. N., & Aminabhavi, T. M. (2021). Identification and removal of micro-and nano-plastics: Efficient and cost-effective methods. *Chemical Engineering Journal*, 421, 129816.
- [76] Jahnke, A., Arp, H. P. H., Escher, B. I., Gewert, B., Gorokhova, E., Kühnel, D., ... & MacLeod, M. (2017). Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(3), 85-90.
- [77] De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M., & Avella, M. (2019). The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific reports*, 9(1), 6633.

- [78] Gogotov, I. N., & Barazov, S. K. (2014). The effect of ultraviolet light and temperature on the degradation of composite polypropylene. *International Polymer Science and Technology*, 41(3), 55-58
- [79] Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. *SpringerPlus*, 2(1), 1-32.
- [80] Sarah Schaefer Electrolux Launches Microplastic Filter to Help Tackle Rising Tide of Plastic Pollution Available 1025; pristupljeno: 26.02.2023.; dostupno na: <https://www.electroluxgroup.com/en/electrolux-launches-microplastic-filter-to-help-tackle-rising-tide-1026of-plastic-pollution-34151/>
- [81] Barthel, C., & Götz, T. (2013). The overall worldwide saving potential from domestic washing machines. Wuppertal Institute for Climate, Environment and Energy: Wuppertal, Germany.
- [82] Periyasamy, A. P. (2023). Environmentally Friendly Approach to the Reduction of Microplastics during Domestic Washing: Prospects for Machine Vision in Microplastics Reduction. *Toxics*, 11(7), 575.
- [83] Pušić, T., Vojnović, B., Flinčec Grgac, S., Čurlin, M., & Malinar, R. (2023). Particle Shedding from Cotton and Cotton-Polyester Fabrics in the Dry State and in Washes. *Polymers*, 15(15), 3201.
- [84] Maior, J. F. A. S., Reis, A. V., Muniz, E. C., & Cavalcanti, O. A. (2008). Reaction of pectin and glycidyl methacrylate and ulterior formation of free films by reticulation. *International journal of pharmaceutics*, 355(1-2), 184-194.
- [85] De Falco, F., Cocca, M., Guarino, V., Gentile, G., Ambrogi, V., Ambrosio, L., & Avella, M. (2019). Novel finishing treatments of polyamide fabrics by electrofluidodynamic process to reduce microplastic release during washings. *Polymer Degradation and Stability*, 165, 110-116.
- [86] Periyasamy, A. P. (2020). Environmental hazards of denim processing-I. *Asian Dyer*, 17(1), 56-60.
- [87] Periyasamy, A. P., Ramamoorthy, S. K., & Lavate, S. S. (2019). Eco-friendly denim processing. *Handbook of ecomaterials*, 3, 1559-1579.
- [88] Čorak, I., Tarbuk, A., Kuduzović, V., Meheš, I., & Višić, K. (2023). Utjecaj procesnih parametara na hidrolizu poliestera amanolipazama. *Zbornik radova 15. znanstveno-stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo. Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet*, 97-102.
- [89] Tarbuk, A., Đorđević, D., Flinčec Grgac, S., Kodrić, M., Magovac, E., & Čorak, I. (2020). The influence of lipase surface modification to polyester crystallinity and absorbibility. In

Proceedings of the 13th International Scientific Professional Symposium Textile Science & Economy, Zagreb, 18.

[90] Periyasamy, A. P., Wiener, J., & Militky, J. (2017). Life-cycle assessment of denim. In Sustainability in denim. Woodhead Publishing. 83-110.

[91] Periyasamy, A. P., & Militky, J. (2017). Denim and consumers' phase of life cycle. In Sustainability in denim. Woodhead Publishing. 257-282.

[92] Chakraborty, J. N. (Ed.). (2015). Fundamentals and practices in colouration of textiles. CRC Press. Woodhead Publishing Limited, 106–120.

[93] Choudhury, A. K. R. (2017). Environmental impacts of denim washing. In Sustainability in Denim. Woodhead Publishing. 49-81.

[94] Periyasamy, A. P., Militky, J., Sachinandham, A., & Duraisamy, G. (2020). Nanotechnology in Textile Finishing: Recent Developments. Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications, 1-31.

[95] Periyasamy, A. P., & Periyasami, S. (2023). Critical Review on Sustainability in Denim: A Step toward Sustainable Production and Consumption of Denim. ACS omega, 8(5), 4472-4490.

[96] Zambrano, M. C., Pawlak, J. J., Daystar, J., Ankeny, M., & Venditti, R. A. (2021). Impact of dyes and finishes on the microfibers released on the laundering of cotton knitted fabrics. Environmental Pollution, 272, 115998.

[97] Cheng, K. C., Khoo, Z. S., Lo, N. W., Tan, W. J., & Chemmangattuvalappil, N. G. (2020). Design and performance optimisation of detergent product containing binary mixture of anionic-nonionic surfactants. Heliyon, 6(5).

[98] Piñol, L., Rodriguez, L., Brouta, M., Escamilla, M., & Rosa Escudero (2014). Mapping and Estimation of Laundry Effluent Microplastics Release.

[99] Jemec, A., Horvat, P., Kunej, U., Bele, M., & Kržan, A. (2016). Uptake and effects of microplastic textile fibers on freshwater crustacean *Daphnia magna*. Environmental Pollution, 219, 201-209.

[100] Rochman, C. M., Tahir, A., Williams, S. L., Baxa, D. V., Lam, R., Miller, J. T., ... & Teh, S. J. (2015). Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. Scientific reports, 5(1), 1-10.

[101] Šaravanja, A., Pušić, T., & Dekanić, T. (2022). Microplastics in wastewater by washing polyester fabrics. Materials, 15(7), 2683.

[102] De Falco F, GulloMP, Gentile G et al (2018b) Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. Environmental Pollution 236, 916–925.

- [103] De Falco, F., Gentile, G., Di Pace, E., Avella, M., & Cocca, M. (2018). Quantification of microfibrils released during washing of synthetic clothes in real conditions and at lab scale*. *The European Physical Journal Plus*, 133, 1-4.
- [104] Hussain, T., Ahmed, S., & Qayum, A. (2008). Effect of different softeners and sanforising treatment on pilling performance of polyester/viscose blended fabrics. *Coloration Technology*, 124(6), 375-378.
- [105] Derraik, J. G. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine pollution bulletin*, 44(9), 842-852.
- [106] Shahidi, S., & Wiener, J. (2016). Radiation effects in textile materials. *Radiation effects in materials*, 309-328.
- [107] Peng, L., Guo, R., Lan, J., Jiang, S., Zhang, Z., & Xu, J. (2018). Preparation and characterization of copper-coated polyester fabric pretreated with laser by magnetron sputtering. *Journal of Industrial Textiles*, 48(2), 482-493.
- [108] Yang, J. M., Lin, H. T., Wu, T. H., & Chen, C. C. (2003). Wettability and antibacterial assessment of chitosan containing radiation-induced graft nonwoven fabric of polypropylene-g-acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(5), 1331-1336.
- [109] Radetić, M., Ilić, V., Vodnik, V., Dimitrijević, S., Jovančić, P., Šaponjić, Z., & Nedeljković, J. M. (2008). Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics. *Polymers for advanced technologies*, 19(12), 1816-1821.
- [110] Molina, J., Fernández, J., Fernandes, M., Souto, A. P., Esteves, M. F., Bonastre, J., & Cases, F. (2015). Plasma treatment of polyester fabrics to increase the adhesion of reduced graphene oxide. *Synthetic Metals*, 202, 110-122.
- [111] Ibrahim, N. A., Eid, B. M., & Abdel-Aziz, M. S. (2017). Effect of plasma superficial treatments on antibacterial functionalization and coloration of cellulosic fabrics. *Applied Surface Science*, 392, 1126-1133.
- [112] Rehman, F. U., Adeel, S., Qaiser, S., Bhatti, I. A., Shahid, M., & Zuber, M. (2012). Dyeing behaviour of gamma irradiated cotton fabric using Lawson dye extracted from henna leaves (*Lawsonia inermis*). *Radiation Physics and Chemistry*, 81(11), 1752-1756.
- [113] No, H. K., Park, N. Y., Lee, S. H., & Meyers, S. P. (2002). Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International journal of food microbiology*, 74(1-2), 65-72.

- [114] Chung, Y. C., Su, Y. P., Chen, C. C., Jia, G., Wang, H. L., Wu, J. G., & Lin, J. G. (2004). Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta pharmacologica sinica*, 25(7), 932-936.
- [115] Szymańska, E., & Winnicka, K. (2015). Stability of chitosan—a challenge for pharmaceutical and biomedical applications. *Marine drugs*, 13(4), 1819-1846.
- [116] Moattari, M., Kouchesfehni, H. M., Kaka, G., Sadraie, S. H., Naghdi, M., & Mansouri, K. (2018). Chitosan-film associated with mesenchymal stem cells enhanced regeneration of peripheral nerves: A rat sciatic nerve model. *Journal of chemical neuroanatomy*, 88, 46-54.
- [117] Huang, L., Xiao, L., & Yang, G. (2018). Chitosan application in textile processing. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*, 4(2), 32-34.
- [118] Samiey, B., Cheng, C. H., & Wu, J. (2014). Effects of surfactants on the rate of chemical reactions. *Journal of chemistry*, 2014.
- [119] Najafzadeh, N., Habibi, S., & Ghasri, M. A. (2018). Dyeing of polyester with reactive dyestuffs using nano-chitosan. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 13(2).
- [120] Ristić, N., Jocić, D., & Ristić, I. (2019). Modifikovanje poliesterske tkanine obradom u alkalnom rastvoru. *Tekst. Ind*, 67, 50-59.
- [121] Getnet, M., & Chavan, R. (2015). Catalyzation of alkaline hydrolysis of polyester by oxidizing agents for surface modification. *Int. J. Sci. Basic Appl. Res*, 22(2), 232-252.
- [122] Flinčec Grgac, S., Tarbuk, A., Dekanić, T., Sujka, W., & Draczyński, Z. (2020). The chitosan implementation into cotton and polyester/cotton blend fabrics. *Materials*, 13(7), 1616.
- [123] Kim, H. S., Shin, E. S., & Lee, J. J. (2014). Alkali dissolution behaviour of sea-island-type polyethylene terephthalate ultramicrofibre knitted fabrics. *Coloration Technology*, 130(5), 334-339.
- [124] Grancarić, A. M., Pušić, T., & Kallay, N. (1991). Modifikacija poliesterskog vlakna alkalnom hidrolizom. *Polimeri (Zagreb)*, 12(9-12), 141-146.
- [125] Grancarić, A. M., & Kallay, N. (1993). Kinetics of polyester fiber alkaline hydrolysis: Effect of temperature and cationic surfactants. *Journal of applied polymer science*, 49(1), 175-181.
- [126] Grancaric, A. M., & Tarbuk, A. (2009). EDA modified PET fabric treated with activated natural zeolite nanoparticles. *Materials Technology*, 24(1), 58-63.
- [127] Hilal, N. M., Gomaa, S. H., & ELsisi, A. A. (2020). Improving dyeing parameters of polyester/cotton blended fabrics by caustic soda, chitosan, and their hybrid. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(6), 2379-2393.

- [128] Vernaez, O., Neubert, K. J., Kopitzky, R., & Kabasci, S. (2019). Compatibility of chitosan in polymer blends by chemical modification of bio-based polyesters. *Polymers*, 11(12), 1939.
- [129] Dong, Z. Q., & Chen, G. Q. (2012). Alkaline hydrolysis of polyester in the presence of ionic liquids. *Advanced Materials Research*, 441, 661-665.
- [130] Takara, E. A., Marchese, J., & Ochoa, N. A. (2015). NaOH treatment of chitosan films: Impact on macromolecular structure and film properties. *Carbohydrate polymers*, 132, 25-30.
- [131] Peran, J., & Ercegović Ražić, S. (2020). Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification. *Textile Research Journal*, 90(9-10), 1174-1197.
- [132] Chinta, S. K., Landage, S. M., & Kumar, M. S. (2012). Plasma technology & Its application in Textile wet Processing. *Int. J. Eng. Res. Technol.(IJERT)*, 1(5), 1-12
- [133] Nguyen Thi, H., Vu Thi Hong, K., Ngo Ha, T., & Phan, D. N. (2020). Application of plasma activation in flame-retardant treatment for cotton fabric. *Polymers*, 12(7), 1575.
- [134] Hamerli, P. (2004). Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications. A Dissertation presented to the Doctoral School of Chemical Engineering of the University of Veszprém.
- [135] Ražić, S. E., & Čunko, R. (2009). Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme. *Tekstil: Journal of Textile & Clothing Technology*, 58(3), 55-74.
- [136] Fang, K., & Zhang, C. (2009). Surface physical–morphological and chemical changes leading to performance enhancement of atmospheric pressure plasma treated polyester fabrics for inkjet printing. *Applied Surface Science*, 255(17), 7561-7567.
- [137] Pinheiro MJ. Plasma: the genesis of the word, Lisboa, Portugal: Department of Physics and Center for Plasma Physics, & Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais. 2008; 2: 630-633.
- [138] Shishoo, R. (2007). Plasma technologies for textiles, Published by Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Abington Hall, Abington, Cambridge, England.
- [139] Skundric, P., Kostic, M., Medovic, A., Pejic, B., Kuraica, M., Vuckovic, A., ... & Puric, J. (2007). Wetting properties of hemp fibres modified by plasma treatment. *Journal of Natural Fibers*, 4(1), 25-33.
- [140] Zille, A., Oliveira, F. R., & Souto, A. P. (2015). Plasma treatment in textile industry. *Plasma processes and Polymers*, 12(2), 98-131.
- [141] Peran, J., Ercegović Ražić, S., Sutlović, A., Ivanković, T., & Glogar, M. I. (2020). Oxygen plasma pretreatment improves dyeing and antimicrobial properties of wool fabric dyed with natural extract from pomegranate peel. *Coloration technology*, 136(2), 177-187.

- [142] Wrobel, A. M., Kryszewski, M., Rakowski, W., Okoniewski, M., & Kubacki, Z. (1978). Effect of plasma treatment on surface structure and properties of polyester fabric. *Polymer*, 19(8), 908-912.
- [143] Saleem, M., Naz, M. Y., Shoukat, B., Shukrullah, S., & Hussain, Z. (2021). Functionality and applications of non-thermal plasma activated textiles: A review. *Materials Today: Proceedings*, 47, S74-S82.
- [144] Rombaldoni, F., Mahmood, K., Varesano, A., Songia, M. B., Aluigi, A., Vineis, C., & Mazzuchetti, G. (2013). Adhesion enhancement of electrospun nanofiber mats to polypropylene nonwoven fabric by low-temperature oxygen plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, 216, 178-184.
- [145] Raffaele-Addamo, A., Selli, E., Barni, R., Riccardi, C., Orsini, F., Poletti, G., ... & Marcandalli, B. (2006). Cold plasma-induced modification of the dyeing properties of poly (ethylene terephthalate) fibers. *Applied Surface Science*, 252(6), 2265-2275.
- [146] Nakasugi, Y., Himeno, M., Kobayashi, H., Ikarashi, M., Maeda, H., & Sato, K. (2017). Experimental and mathematical analyses of bio-electrochemical conversion of carbon dioxide to methane. *Energy Procedia*, 114, 7133-7140.
- [147] Novák, I., Pollak, V., & Chodák, I. (2006). Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 3(4-5), 355-364.
- [148] Poll, H. U., Schladitz, U., & Schreiter, S. (2001). Penetration of plasma effects into textile structures. *Surface and Coatings Technology*, 142, 489-493.
- [149] Yaman, N., Özdoğan, E., Seventekin, N., & Ayhan, H. (2009). Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff. *Applied surface science*, 255(15), 6764-6770.
- [150] Maqsood, H. S., Bashir, U., Wiener, J., Puchalski, M., Sztajnowski, S., & Militky, J. (2017). Ozone treatment of jute fibers. *Cellulose*, 24, 1543-1553.
- [151] Manning, T. J., Little, B., Purcell, J., Feldman, A., Parker, W., Register, K., ... & Schibner, C. (2002). Ozone decomposition data for kinetics exercises. *The Chemical Educator*, 7, 278-283.
- [152] Su, L., Li, J., Li, J., Chu, Q., Li, B., & Liu, Y. (2019). Enhancement of the interlayer interaction between polystyrene and polyvinyl alcohol by ozone treatment. *Advances in Polymer Technology*, 2019.
- [153] Eren, H. A., Avinc, O., Erişmiş, B., & Eren, S. (2014). Ultrasound-assisted ozone bleaching of cotton. *Cellulose*, 21(6), 4643-4658.

- [154] Murakami, T. N., Fukushima, Y., Hirano, Y., Tokuoka, Y., Takahashi, M., & Kawashima, N. (2003). Surface modification of polystyrene and poly (methyl methacrylate) by active oxygen treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 29(2-3), 171-179.
- [155] He, Z., Li, M., Zuo, D., Xu, J., & Yi, C. (2019). Effects of color fading ozonation on the color yield of reactive-dyed cotton. *Dyes and Pigments*, 164, 417-427.
- [156] Eren, H. A., & Anis, P. (2009). Surface trimer removal of polyester fibers by ozone treatment. *Textile Research Journal*, 79(7), 652-656.
- [157] Jang, J., & Jeong, Y. (2006). Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O₃ irradiation. *Dyes and pigments*, 69(3), 137-143.
- [158] Choi, H., Kim, Y. Y., Lim, H., Cho, J., Kang, J. W., & Kim, K. S. (2001). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. *Water science and technology*, 43(5), 349-356.
- [159] Burkinshaw, S. M., Liu, K., & Salihu, G. (2019). The wash-off of dyeings using interstitial water Part 5: Residual dyebath and wash-off liquor generated during the application of disperse dyes and reactive dyes to polyester/cotton fabric. *Dyes and Pigments*, 171, 106367
- [160] Liu, H., Gong, H., Xu, P., Ding, X., & Wu, X. (2019). The mechanism of wrinkling of cotton fabric in a front-loading washer: The effect of mechanical action. *Textile Research Journal*, 89(18), 3802-3810.
- [161] Sinner, H. (1960). *Über das Waschen mit Haushaltwaschmaschinen: in welchem Umfange erleichtern Haushaltwaschmaschinen und -geräte das Wäschehaben im Haushalt?* Hamburg: Haus und Heim-Verlag.
- [162] Cocca, M., Di Pace, E., Errico, M. E., Gentile, G., Montarsolo, A., Mossotti, R., & Avella, M. (Eds.). (2020). *Proceedings of the 2nd International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea*. Springer Nature.
- [163] Toshikj, E., Demboski, G., Jordanov, I., & Mangovska, B. (2019). Functional Properties and Seam Puckering on Cotton Shirt Influenced by Laundering. *Tekstilec*, 62(1), 4-11.
- [164] Sharma, S., Kundu, A., Basu, S., Shetti, N. P., & Aminabhavi, T. M. (2020). Sustainable environmental management and related biofuel technologies. *Journal of Environmental Management*, 273, 111096.
- [165] da Costa, J. P., Santos, P. S., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2016). (Nano) plastics in the environment—sources, fates and effects. *Science of the total environment*, 566, 15-26.
- [166] Habereeder, P., & Bereck, A. (2002). Part 2: silicone softeners. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 32(1), 125-137.

- [167] Yangxin, Y. U., Jin, Z. H. A. O., & Bayly, A. E. (2008). Development of surfactants and builders in detergent formulations. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(4), 517-527.
- [168] Coons, D., Dankowski, M., Diehl, M., Jakobi, G., Kuzel, P., Sung, E., & Trabitsh, U. (1987). Performance in detergents, cleaning agents and personal care products. In *Surfactants in consumer products: Theory, Technology and Application* (pp. 197-398). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [169] Henry, B., Laitala, K., & Klepp, I. G. (2019). Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment. *Science of the total environment*, 652, 483-494.
- [170] Zubris, K. A. V., & Richards, B. K. (2005). Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental pollution*, 138(2), 201-211.
- [171] Hartline, N. L., Bruce, N. J., Karba, S. N., Ruff, E. O., Sonar, S. U., & Holden, P. A. (2016). Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments. *Environmental science & technology*, 50(21), 11532-11538.
- [172] Sillanpää, M., & Sainio, P. (2017). Release of polyester and cotton fibers from textiles in machine washings. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 19313-19321.
- [173] Walawska, A., Filipowska, B., & Rybicki, E. (2003). Dyeing polyester and cotton-polyester fabrics by means of direct dyestuffs after chitosan treatment. *Fibres and textiles in eastern europe*, 11(2), 71-74.
- [174] Jančič, U., Božič, M., Hribernik, S., Mohan, T., Kargl, R., Kleinschek, K. S., & Gorgieva, S. (2021). High oxygen barrier chitosan films neutralized by alkaline nanoparticles. *Cellulose*, 28, 10457-10475.
- [175] Demir, A., Arik, B., Ozdogan, E., & Seventekin, N. (2010). A new application method of chitosan for improved antimicrobial activity on wool fabrics pretreated by different ways. *Fibers and Polymers*, 11, 351-356.
- [176]] Saad, E. M., Elshaarawy, R. F., Mahmoud, S. A., & El-Moselhy, K. M. (2021). New ulva lactuca algae based chitosan bio-composites for bioremediation of Cd (II) ions. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(3), 223-242.
- [177] Ajdnik, U., Luxbacher, T., Vesel, A., Štern, A., Žegura, B., Trček, J., & Fras Zemljič, L. (2021). Polysaccharide-based bilayer coatings for biofilm-inhibiting surfaces of medical devices. *Materials*, 14(16), 4720.
- [178] Mucha, M. (1997). Rheological characteristics of semi-dilute chitosan solutions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198(2), 471-484.

- [179] Pušić, T., Kaurin, T., Liplin, M., Budimir, A., Čurlin, M., Grgić, K., ... & Valh, J. V. (2023). The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process. *Tekstilec*, 66, 1-20.
- [180] Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., & Setälä, O. (2017). Solutions to microplastic pollution—Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water research*, 123, 401-407.
- [181] Koo, K.; Kim, S.; Park, Y.M.; Yu, J.Y.; Koo, B.S.; Yoo, S.C. (2005). Physicochemical characterization of PET fabrics treated with chitosan after exposure to O₂ low temperature plasma—Especially by KES evaluation. *Text. Color. Finish.*, 17, 25–36.
- [182] Dulekgurgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö., & Orhon, D. (2006). Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water research*, 40(2), 273-282.
- [183] Cornacchia, M., Moser, G., Saturno, E., Trucco, A., & Costamagna, P. (2022). Analysis of particle size distribution in municipal wastewaters. *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102638.
- [184] Gharsallah, A., Tahri, N., Duplay, J., & Amar, R. B. (2022). Performances of NF and RO applied in combined system and separately for the treatment and recycling of biologically pretreated real textile wastewater. *Journal of Phase Change Materials*, 2(1), 24-47.
- [185] Chavez, A., Jimenez, B., & Maya, C. (2004). Particle size distribution as a useful tool for microbial detection. *Water Science and Technology*, 50(2), 179-186.
- [186] Čurlin, M., Pušić, T., Vojnović, B., & Dimitrov, N. (2021). Particle characterization of washing process effluents by laser diffraction technique. *Materials*, 14(24), 7781.
- [187] Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine pollution bulletin*, 112(1-2), 39-45.
- [188] Reddy, A. S., & Nair, A. T. (2022). The fate of microplastics in wastewater treatment plants: An overview of source and remediation technologies. *Environmental Technology & Innovation*, 102815.
- [189] McIlwraith, H. K., Lin, J., Erdle, L. M., Mallos, N., Diamond, M. L., & Rochman, C. M. (2019). Capturing microfibers—marketed technologies reduce microfiber emissions from washing machines. *Marine pollution bulletin*, 139, 40-45.
- [190] Browne, M. A., Ros, M., & Johnston, E. L. (2020). Pore-size and polymer affect the ability of filters for washing-machines to reduce domestic emissions of fibres to sewage. *Plos one*, 15(6), e0234248.

- [191] Anne-Charlotte Hanning, Rebecka Landin, Sebastien Rauch, Steffen Schellenberger, Christina Jönsson: Design solutions for microplastics shedding from textiles, MINSHED, RISE Research Institutes of Sweden
- [192] De Falco, F., Gentile, G., Avolio, R., Errico, M. E., Di Pace, E., Ambrogi, V., ... & Cocca, M. (2018). Pectin based finishing to mitigate the impact of microplastics released by polyamide fabrics. *Carbohydrate polymers*, 198, 175-180.
- [193] Fijan, S., Fijan, R., & Šostar-Turk, S. (2008). Implementing sustainable laundering procedures for textiles in a commercial laundry and thus decreasing wastewater burden. *Journal of Cleaner production*, 16(12), 1258-1263.
- [194] Tiffin, L., Hazlehurst, A., Sumner, M., & Taylor, M. (2022). Reliable quantification of microplastic release from the domestic laundry of textile fabrics. *The Journal of The Textile Institute*, 113(4), 558-566.
- [195] N Miller, J., & C Miller, J. (2005). *Statistics & Chemometrics For Analytical Chemistry*, 213–223.
- [196] Zupan, J., Brodnjak-Vončina, D., & Veber, M. (2009). Kemometrija in obdelava eksperimentalnih podatkov. *Kemijski inštitut*, 154–167.
- [197] Grancarić, A. M., Tarbuk, A., Pušić, T. (2005). Electrokinetic properties of textile fabrics. *Coloration Technology*, 121(4), 221-227.
- [198] Luxbacher, T. (2020). Electrokinetic properties of natural fibres. In *Handbook of natural fibres* (pp. 323-353). Woodhead Publishing, ISBN 9780128187821
- [199] Luxbacher, T. (2014). *The ZETA guide: Principles of the streaming potential technique*. Anton Paar GmbH: Graz, Austria
- [200] Bellmann, C. (2008). Surface modification by adsorption of polymers and surfactants. In *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications* (pp. 235-259). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg
- [201] *Instruction Manual SurPASS™ Electrokinetic Analyzer* (2013). Copyright© Anton Paar GmbH, A48IB046en-B, Graz, Austria.
- [202] Bhavsar, P. S., Dalla Fontana, G., & Zoccola, M. (2021). Sustainable superheated water hydrolysis of black soldier fly exuviae for chitin extraction and use of the obtained chitosan in the textile field. *ACS omega*, 6(13), 8884-8893.
- [203] Reactive red 198. dye|World dye variety; pristupljeno: 15.12.2022.; dostupno na: <https://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-198.html>>
- [204] Remazol Red RB-133. National Library of Medicine; pristupljeno: 15.12.2022.; dostupno na: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Remazol-Red-RB-133>>

- [205] Omer, R. A., Hughes, A., Hama, J. R., Wang, W., & Tai, H. (2015). Hydrogels from dextran and soybean oil by UV photo-polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(6).
- [206] Thevarajah, J. J., Bulanadi, J. C., Wagner, M., Gaborieau, M., & Castignolles, P. (2016). Towards a less biased dissolution of chitosan. *Analytica Chimica Acta*, 935, 258-268.
- [207] Vernaez, O., Neubert, K. J., Kopitzky, R., & Kabasci, S. (2019). Compatibility of chitosan in polymer blends by chemical modification of bio-based polyesters. *Polymers*, 11(12), 1939.
- [208] Volmajer Valh, J., Stopar, D., Selaya Berodia, I., Erjavec, A., Šauperl, O., & Fras Zemljič, L. (2022). Economical Chemical Recycling of Complex PET Waste in the Form of Active Packaging Material. *Polymers*, 14(16), 3244.
- [208] Ristić, N., Jovančić, P., Ristić, I., & Jocić, D. (2012). One-bath dyeing of polyester/cotton blend with reactive dye after alkali and chitosan treatment. *Industria Textila*, 63(4), 190-197.
- [209] Kabir, Pabel, Islam, Manuarul, Masum, Shah, Hossain, Mufazzal. (2014). Adsorption of Remazol Red RR onto chitosan from aqueous solution. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 49(2), 111–118.

7. DODATAK

7.1 Popis slika

Slika 1. Kemijska struktura PET-a [53].....	4
Slika 2. Globalna proizvodnja vlakana u 2020. godini u milijunima tona, izradila T. Kaurin prema [61]	5
Slika 3. Stupanj kristaličnosti poliestera [58]	6
Slika 4. Grafički prikaz problematike otpuštanja mikroplastike u okoliš, izradila T. Kaurin ...	7
Slika 5. Čimbenici koji utječu na procjenu sklonosti otpuštanja fragmenata vlakana [1, 10, 69]	8
Slika 6. Piling na površini poliesterskih tekstilija [1].....	12
Slika 7. Strukturna formula kitozana [19]	13
Slika 8. Alkalna hidroliza PET-a [57]	15
Slika 9. Proces pranja prikazan Sinnerovim krugom: a) Teorijski prikaz; b) Realni prikaz, izradila T. Kaurin	21
Slika 10. Slijed istraživanja	31
Slika 11. Ultrazvučni rezač.....	32
Slika 12. Shematski prikaz provedene alkalne hidrolize	33
Slika 13. Niskotlačni plazma sustav	34
Slika 14. Ozonator	35
Slika 15. Shematski prikaz sušenja i termokondenzacije	36
Slika 16. Uređaj za pranje.....	37
Slika 17. Shematski prikaz procesa pranja	38
Slika 18. Aparatura za membransku filtraciju	38
Slika 19. Shematski prikaz obrade i analize eksperimentalnih podataka HCA.....	41
Slika 20. Debljinomjer	41
Slika 21. Analitička vaga	42
Slika 22. a) Termostatirana tresilica; b) Multimetar.....	43
Slika 23. Remisijski spektrofotometar	44
Slika 24. Elektrokinetički analizator: a) SurPASS, <i>Anton Paar GmbH</i> ; b) SurPASS 3, <i>Anton Paar</i>	45
Slika 25. Kemijska struktura <i>Remazol® Red RB 133 %</i> [203, 204].....	46

Slika 26. Mikroskop uparen s FTIR spektroskopom	47
Slika 27. a) Skenirajući elektronski mikroskop; b) Digitalni mikroskop	47
Slika 28. Habalica po Martindaleu	48
Slika 29. a) UV-ViS spektrofotometar; b) Analizator vlažnosti.....	49
Slika 30. Tresilica	50
Slika 31. Brojač kolonija bakterija	51
Slika 32. Vodena kupelj za uparavanje.....	52
Slika 33. Turbidimetar sa setom za kalibraciju.....	53
Slika 34. a) Termoreaktor; b) Fotometar	54
Slika 35. a) OxiTop mjerni sustav; b) Inkubator	55
Slika 36. Analizator veličina čestica.....	56
Slika 37. Analizator veličine i zeta potencijala čestica.....	57
Slika 38. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine i alkalnom hidrolizom obrađene poliesterske tkanine s dodatkom i bez dodatka promotora u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl... 62	62
Slika 39. FTIR spektar ekstrahiranih preparacija	63
Slika 40. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene argonom pri različitom vremenu izlaganja i snazi 300 W u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	65
Slika 41. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene argonom pri različitom vremenu izlaganja i snazi 500 W u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	65
Slika 42. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene kisikovom plazmom pri odabranim uvjetima u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl.....	66
Slika 43. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene ozonom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	68
Slika 44. Obojadisana standardna poliesterska tkanina: a) predobrađena sa 2 % NaOH; b) obrađena s CH; c) obrađena s CH uz dodatak BTCA	69
Slika 45. Krivulja zeta potencijala neobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl.....	73
Slika 46. Krivulja zeta potencijala: a) poliesterske tkanine i konvencionalnim postupkom predobrađene poliesterske tkanine u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl; b) konvencionalnim postupkom predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	74
Slika 47. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon identifikacije kitozana bojadisanjem.....	75

Slika 48. FTIR spektar kitozana (prah) upotrijebljenog za pripremu otopine	76
Slika 49. FTIR spektar neobrađene i kitozanom modificirane poliesterske tkanine	77
Slika 50. FTIR spektar alkalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina	77
Slika 51. Rezultati spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao n_{COOH} alkalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina.....	78
Slika 52. SEM slike poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom.....	79
Slika 53. Zona inhibicije oko antibiotika: <i>Antibiotic disc Chloramphenicol C 10 μg</i> , <i>Antibiotic disc Penicilin G P 2 IU</i> i <i>Antibiotic disc Amoxicillin AML 2 μg</i> radi kontrole agara	81
Slika 54. Zona inhibicije oko uzoraka testiranih na <i>Staphylococcus aureus</i>	81
Slika 55. Krivulja zeta potencijala poliesterskih tkanina predobrađenim plazmom te modificiranih kitozanom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	84
Slika 56. Krivulja zeta potencijala poliesterskih tkanina predobrađene ozonom te modificiranih kitozanom u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	84
Slika 57. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon identifikacije kitozana bojadisanjem.....	85
Slika 58. FTIR spektar napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	86
Slika 59. Rezultati analize spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao n_{COOH} napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom..	86
Slika 60. SEM slike napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom...	87
Slika 61. Dendogram HCA provedene na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine te modificirane kitozanom	89
Slika 62. Dendogram HCA provedene na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava za poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozanom	89
Slika 63. Dendogram HCA provedene na osnovi fizikalno-mehaničkih svojstava i zeta potencijala za konvencionalnu i naprednu predobradu i modifikaciju kitozanom.....	90
Slika 64. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl.....	93
Slika 65. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	94

Slika 66. Krivulja zeta potencijala poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja u ovisnosti o pH 1 mmol/L KCl	95
Slika 67. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja, nakon identifikacije kitozana bojadisanjem.....	96
Slika 68. Fotografije snimljene fotoaparatom i Dino lite mikroskopom uz povećanje 50x te K/S vrijednosti napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja, nakon identifikacije kitozana bojadisanjem.....	97
Slika 69. FTIR spektar konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja.....	97
Slika 70. FTIR spektar plazmom predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja.....	98
Slika 71. FTIR spektar ozonom predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja.....	98
Slika 72. Rezultati analize spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao $nCOOH$ konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina	99
Slika 73. Rezultati analize spektrofotometrijskog određivanja sadržaja karboksilnih skupina iskazanog kao $nCOOH$ napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	99
Slika 74. SEM slike nakon 10 ciklusa pranja poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom.....	100
Slika 75. SEM slike nakon 10 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom.....	100
Slika 76. Zona inhibicije oko uzorka CH-AH_K_X.....	101
Slika 77. Dendogram HCA za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja.....	102
Slika 78. Dendogram HCA za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 ciklusa pranja.....	102
Slika 79. Dendogram HCA za konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 10 ciklusa pranja.....	103
Slika 80. Dendogram HCA za napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja.....	104

Slika 81. Dendogram HCA za napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 5 ciklusa pranja.....	104
Slika 82. Dendogram HCA za napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom nakon 10 ciklusa pranja.....	105
Slika 83. Omjer ukupne suspendirane i ukupne otopljene tvari u efluentima od pranja konvencionalnim predobradama dobivene poliester/kitozan strukture tijekom 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja.....	109
Slika 84. Omjer ukupne suspendirane i ukupne otopljene tvari u efluentima od pranja naprednim predobradama dobivene poliester/kitozan strukture tijekom 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja.....	111
Slika 85. Raspodjela veličina čestica u efluentu nakon 10 ciklusa pranja bez poliesterske tkanine.....	113
Slika 86. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine.....	113
Slika 87. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklus pranja kitozanom modificirane poliesterske tkanine.....	114
Slika 88. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 1 – 5 i 6 – 10 ciklus pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine.....	115
Slika 89. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine uz dodatak promotora.....	115
Slika 90. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnom predobradom alkalnom hidrolizom.....	116
Slika 91. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnim predobradama alkalnom hidrolizom uz dodatak promotora.....	117
Slika 92. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene argonovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina.....	118
Slika 93. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene kisikovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina.....	118
Slika 94. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja polimer/kitozan strukture pripravljene predobradom ozonom u trajanju 30 minuta.....	119

Slika 95. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja polimer/kitozan strukture pripravljene predobradom ozonom u trajanju 60 minuta	119
Slika 96. KPK i BPK ₅ vrijednosti deterdženta i uzoraka predobrađenih konvencionalnim predobradama	125
Slika 97. KPK i BPK ₅ vrijednosti uzoraka predobrađenih konvencionalnim predobradama i modificiranih kitozanom	126
Slika 98. KPK i BPK ₅ vrijednosti uzoraka predobrađenih naprednim predobradama i modificiranih kitozanom	126
Slika 99. Dendogram HCA za efluente od 1 – 5 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina	127
Slika 100. Dendogram HCA za efluente od 6 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina	128
Slika 101. Dendogram HCA za kompozitne efluente od 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina	128
Slika 102. Dendogram HCA za efluente od 1 – 5 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	129
Slika 103. Dendogram HCA za efluente od 6 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	129
Slika 104. Dendogram HCA za kompozitne efluente od 10 ciklusa pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	130
Slika 105. FTIR spektar polietersulfonskog membranskog filtra, <i>Sartorius</i>	131
Slika 106. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) standardne poliesterske tkanine	132
Slika 107. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine	132
Slika 108. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) standardne poliesterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom	133
Slika 109. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom	133
Slika 110. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) standardne poliesterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida	134

Slika 111. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene alkalnom hidrolizom uz dodatak kationskog tenzida	134
Slika 112. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene argonovom niskotlačnom plazmom	135
Slika 113. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene kisikovom niskotlačnom plazmom	135
Slika 114. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene ozonom u vremenu od 30 minuta.....	136
Slika 115. FTIR spektar i mikroskopske slike filtra nakon filtracije efluenta (10 ciklusa pranja) kitozanom modificirane standardne poliesterske tkanine predobrađene ozonom u vremenu od 60 minuta.....	136
Slika 116. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine	169
Slika 117. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja kitozanom modificirane poliesterske tkanine.....	170
Slika 118. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine	170
Slika 119. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine uz dodatak promotora.....	170
Slika 120. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnom predobradom alkalnom hidrolizom.....	171
Slika 121. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnim predobradama alkalnom hidrolizom uz dodatak promotora	171
Slika 122. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene argonovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina	171
Slika 123. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene kisikovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina	172
Slika 124. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene predobradom ozonom u trajanju 30 minuta.....	172

Slika 125. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene predobradom ozonom u trajanju 60 minuta.....	172
Slika 126. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu otopine deterdženta pri različitim temperaturama.....	173
Slika 127. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja N uzorka pri različitim temperaturama.....	174
Slika 128. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka AH pri različitim temperaturama.....	175
Slika 129. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka AH_K pri različitim temperaturama.....	176
Slika 130. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH N pri različitim temperaturama.....	176
Slika 131. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa uzorka CH-AH pri različitim temperaturama.....	177
Slika 132. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-AH_K pri različitim temperaturama.....	178
Slika 133. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-P_Ar pri različitim temperaturama.....	179
Slika 134. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-P_O ₂ pri različitim temperaturama.....	179
Slika 135. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa uzorka CH-O ₃ _30 pri različitim temperaturama.....	180
Slika 136. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-O ₃ _60 pri različitim temperaturama.....	181

7.2 Popis tablica

Tablica 1. Usporedba konvencionalnih i naprednih postupaka predobrade [131].....	16
Tablica 2. Parametri i varijable u procesu pranja [7].....	21
Tablica 3. Svojstva standardne poliesterske tkanine.....	32
Tablica 4. Oznake i opis uzoraka.....	33
Tablica 5. Oznake i opis uzoraka nakon provedene modifikacije biopolimerom kitozanom.....	36
Tablica 6. Sastav standardnog deterdženta ECE A.....	37

Tablica 7. Metode za karakterizaciju tekstilnih materijala.....	39
Tablica 8. Metode za karakterizaciju efluenta.....	40
Tablica 9. Gubitak mase poliesterske tkanine uz različite koncentracije NaOH	61
Tablica 10. Prekidna sila i prekidno istezanje nakon predobrade s argonovom plazmom pri različitim snagama.....	66
Tablica 11. Karakterizacija tkanine.....	70
Tablica 12. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima i modificirane kitozanom	71
Tablica 13. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom.....	80
Tablica 14. Logaritamsko smanjenje broja kolonija konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine nakon modifikacije kitozanom u odnosu na kontrolni uzorak neobrađene poliesterske tkanine	82
Tablica 15. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozanom.....	83
Tablica 16. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	87
Tablica 17. Logaritamsko smanjenje broja kolonija napredno predobrađene poliesterske tkanine nakon modifikacije kitozanom u odnosu na kontrolni uzorak neobrađene poliesterske tkanine	88
Tablica 18. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene konvencionalnim postupcima i modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja	92
Tablica 19. Fizikalna, mehanička i kemijska svojstva poliesterske tkanine predobrađene naprednim postupcima i modificirane kitozanom nakon 5 i 10 ciklusa pranja.....	92
Tablica 20. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa poliesterske tkanine i konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije kitozanom nakon 10 ciklusa pranja.....	101
Tablica 21. Ocjena izgleda površine nakon habanja 125, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 ciklusa kitozanom predobrađene poliesterske tkanine naprednim metodama nakon 10 ciklusa pranja	101
Tablica 22. Metode analize za karakterizacija efluenta nakon 5 i 10 ciklusa pranja	106
Tablica 23. Fizikalno-kemijske značajke efluenata od pranja konvencionalno predobrađenih i kitozanom modificiranih poliesterskih tkanina	107

Tablica 24. Fizikalno-kemijske značajke efluenata od pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	110
Tablica 25. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliesterske tkanine te konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine	116
Tablica 26. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan struktura pripremljenih konvencionalno predobrađenim poliesterskim tkaninama te modificiranih kitozanom	117
Tablica 27. Karakteristični promjeri čestica u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene uz napredne predobrade poliesterske tkanine te modificirane kitozanom	120
Tablica 28. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina	122
Tablica 29. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	123
Tablica 30. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 5 i 6 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	124
Tablica 31. Karakterizacija filtarskog kolača nakon 10 ciklusa pranja	130
Tablica 32. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od kompozitnog uzorka pranja poliesterske tkanine te konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine	173
Tablica 33. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od kompozitnog uzorka pranja konvencionalno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	173
Tablica 34. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od kompozitnog uzorka pranja napredno predobrađene poliesterske tkanine modificirane kitozanom	173
Tablica 35. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina	181
Tablica 36. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	182

Tablica 37. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	182
Tablica 38. Karakteristični parametri oblika krivulja zeta potencijala u ovisnosti o temperaturi u efluentima od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina	183
Tablica 39. Karakteristični parametri oblika krivulja zeta potencijala u ovisnosti o temperaturi u efluentima od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	184
Tablica 40. Karakteristični parametri oblika krivulja zeta potencijala u ovisnosti o temperaturi u efluentima od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom	185

7.3 Popis simbola

Δm	Promjena mase (%)
A	Absorbancija (%)
A	Antibakterijska aktivnost
BPK_5	Biokemijska potrošnja kisika (mg O ₂ /L)
D_{10}	Veličina čestice od kojih je 10 % čestica u uzorku manje od te veličine
D_{50}	Veličina čestice od kojih je 50 % čestica u uzorku manje od te veličine
D_{90}	Veličina čestice od kojih je 90 % čestica u uzorku manje od te veličine
ε	Prekidno istezanje (%)
E	Masa apsolutno suhog uzorka (g)
ε	Dielektrična konstanta
ε_0	Permitivnost vakuuma (F/m)
F_p	Prekidna sila (N)
K	Koeficijent apsorpcije obojene tkanine
K/S	Vrijednosti intenziteta boje
KPK	Kemijska potrošnja kisika
L	Duljina kapilare (m)
M	Stupanj замуćenja (NTU)
m_1	Masa neobrađenog uzorka (g)

m_2	Masa obrađenog/opranog uzorka (g)
m_{asu}	Masa apsolutno suhog uzorka (g)
m_{vlu}	Masa maksimalno vlažnog uzorka (g)
n_{COOH}	Količina karboksilnih skupina (mmol/g)
PSA	Raspodjela veličina čestica
Q	Površina presjeka kapilare (m ²)
R	Repriza (%)
R	Refleksija obojene tkanine na najvećoj valnoj duljini apsorpcije
R	Električni otpor (Ω)
R	Redukcija (%)
S	Koeficijent raspršenja
t	Vrijeme (min)
T	Debljina (mm)
U_p	Potencijal strujanja (mV)
γ	Koncentracija (g/L)
ζ	Zeta potencijal (mV)
η	Dinamička viskoznost otopine (Pas)

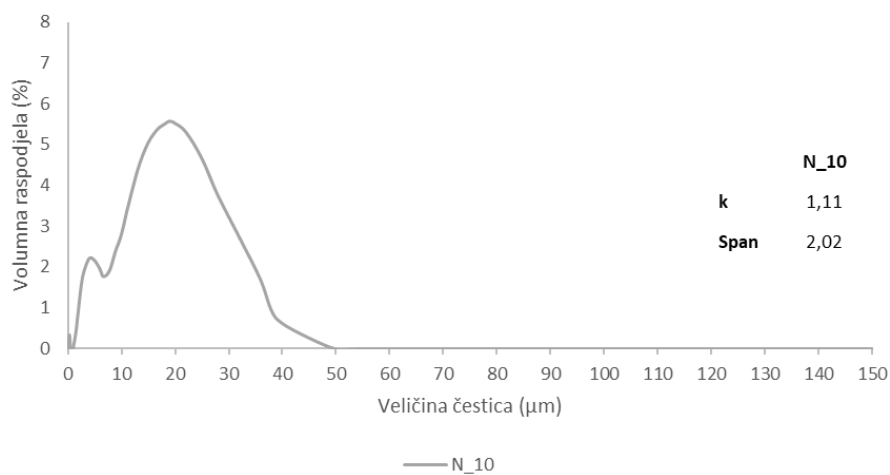
7.4 Popis pokrata

AATCC	Američka udruga tekstilnih kemičara i kolorista
AMA	Antimikrobna aktivnost
CA	Klaster analiza
CFU(t)	<i>Colony-forming unit</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
ELS	Elektroforetsko raspršenje svjetlosti
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
HCA	Hijerarhijska klaster analiza
HRN	Hrvatski zavod za norme
IR	Infracrvena
ISO	Međunarodna organizacija za normizaciju
LB	Luria-Bertani hranjivi medij
MF	Mikrovlakna

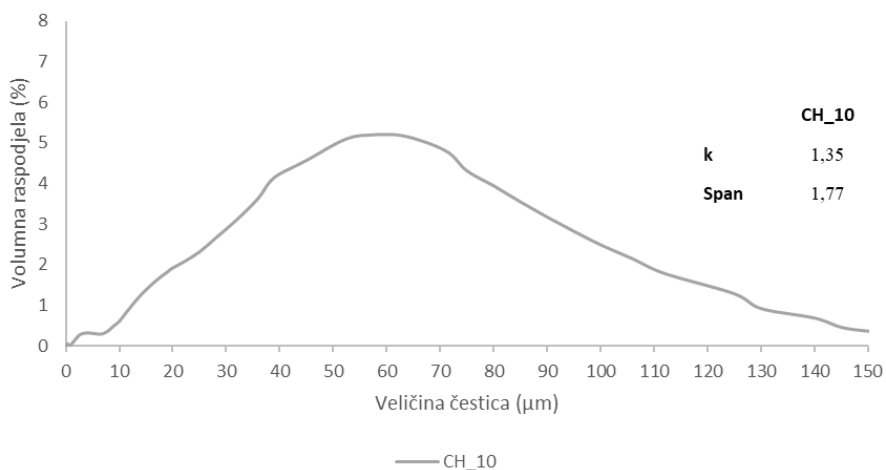
MO	Matična otopina
MVA	Multivarijantna analiza
OK	Omjer kupelji
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
TDS	Ukupna otopljena tvar – <i>Total dissolved solids</i>
TS	Ukupna čvrsta tvar – <i>Total solids</i>
TSS	Ukupna suspendirana tvar – <i>Total suspended solids</i>
UV-Vis	Ultravioletna-vidljiva spektroskopija

7.5 Dodatak rezultatima

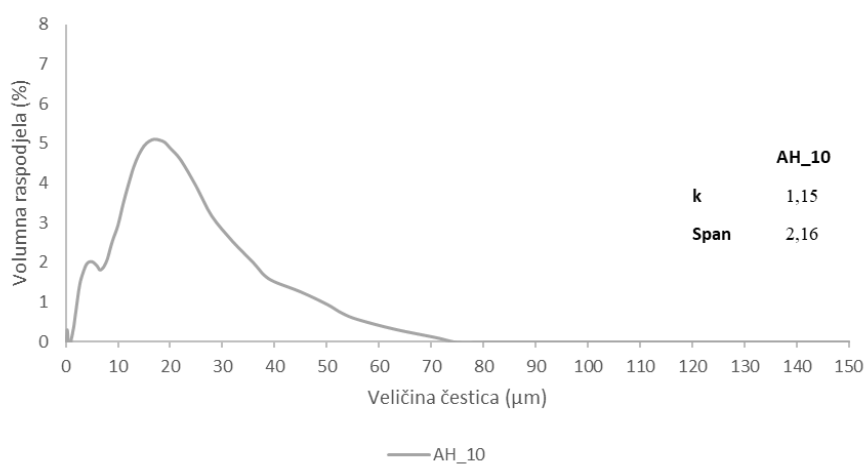
7.5.1 Raspodjele veličina čestica u efluentima nakon 10 ciklusa pranja



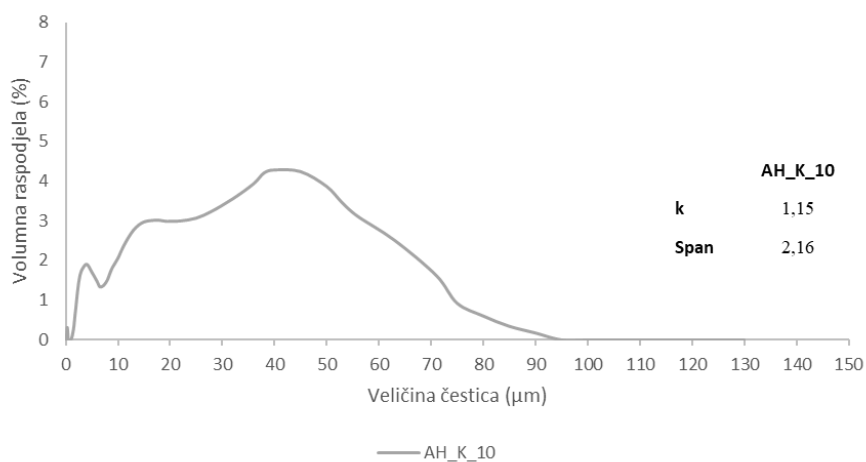
Slika 116. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine



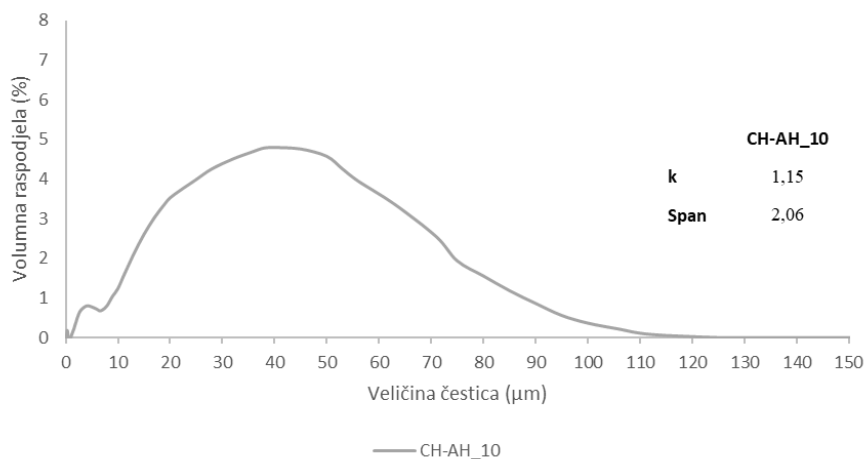
Slika 117. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja kitozonom modificirane poliesterske tkanine



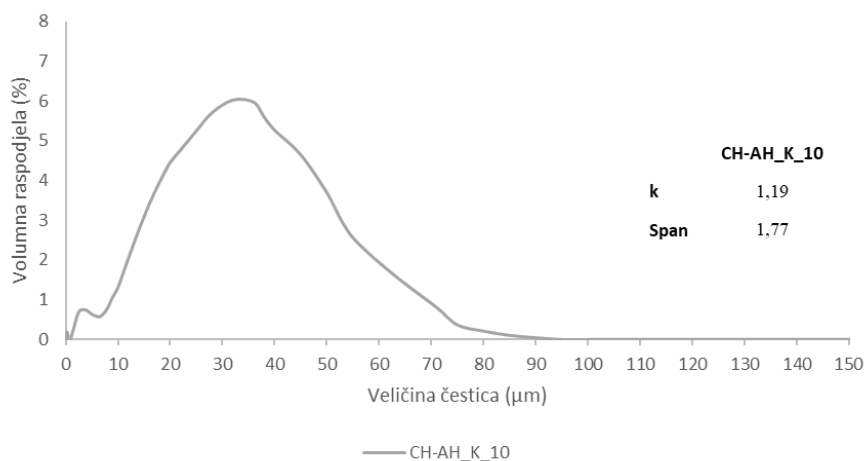
Slika 118. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine



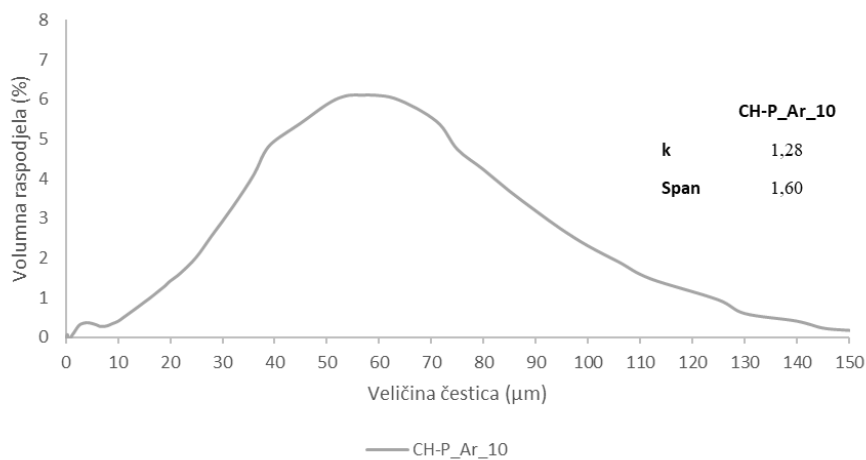
Slika 119. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 10 ciklusa pranja alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine uz dodatak promotora



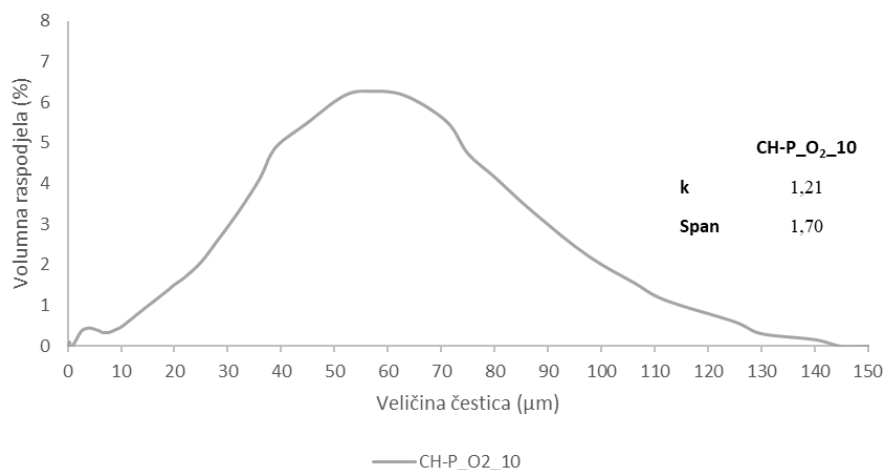
Slika 120. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnom predobradom alkalnom hidrolizom



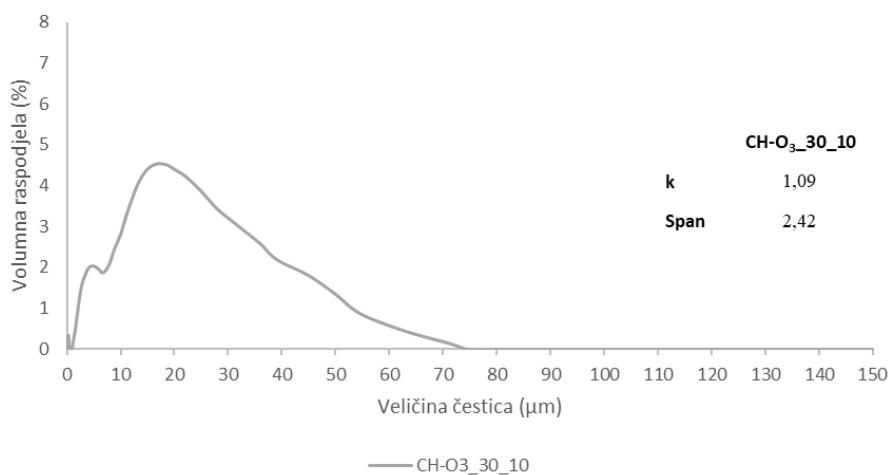
Slika 121. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene konvencionalnim predobradama alkalnom hidrolizom uz dodatak promotora



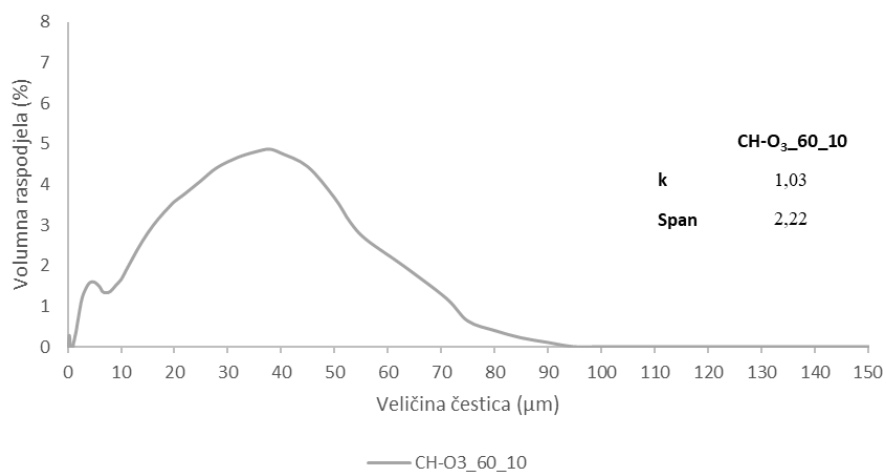
Slika 122. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene argonovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina



Slika 123. Raspodjela veličina čestica u efluentima za 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene kisikovom plazmom predobrađenih poliesterskih tkanina



Slika 124. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene predobrađom ozonom u trajanju 30 minuta



Slika 125. Raspodjela veličina čestica u efluentima od 10 ciklusa pranja poliester/kitozan strukture pripravljene predobrađom ozonom u trajanju 60 minuta

Tablica 32. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od kompozitnog uzorka pranja poliesterse tkanine te konvencionalno predobrađene poliesterse tkanine

Uzorak	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Srednji promjer (μm)
N	2,42 ± 0,08	12,59 ± 1,03	27,12 ± 2,71	15,74
AH	2,50 ± 0,08	12,09 ± 0,64	27,80 ± 2,17	15,53
AH_K	2,59 ± 0,03	16,75 ± 0,69	48,94 ± 1,84	23,73

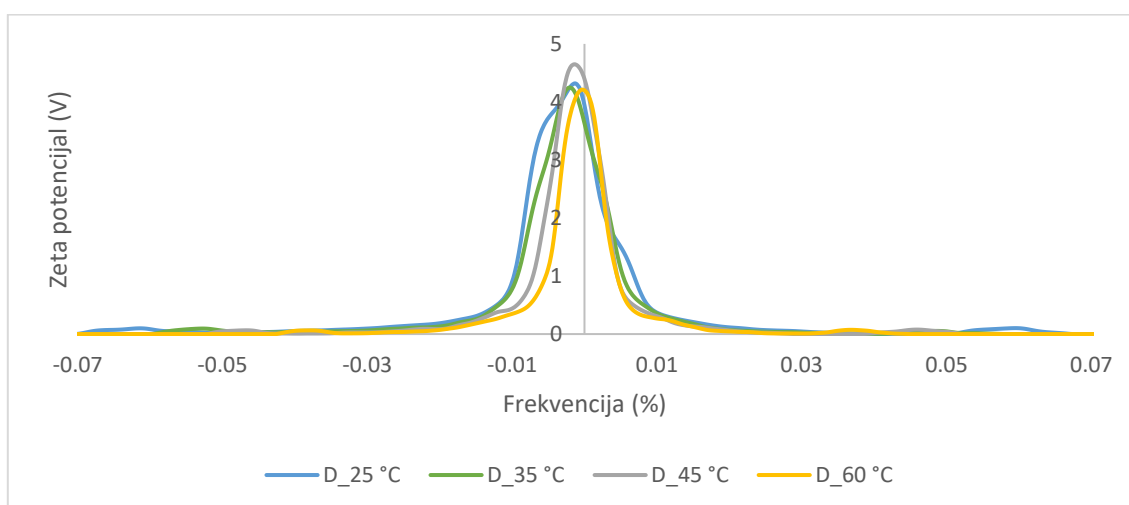
Tablica 33. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od kompozitnog uzorka pranja konvencionalno predobrađene poliesterse tkanine modificirane kitozanom

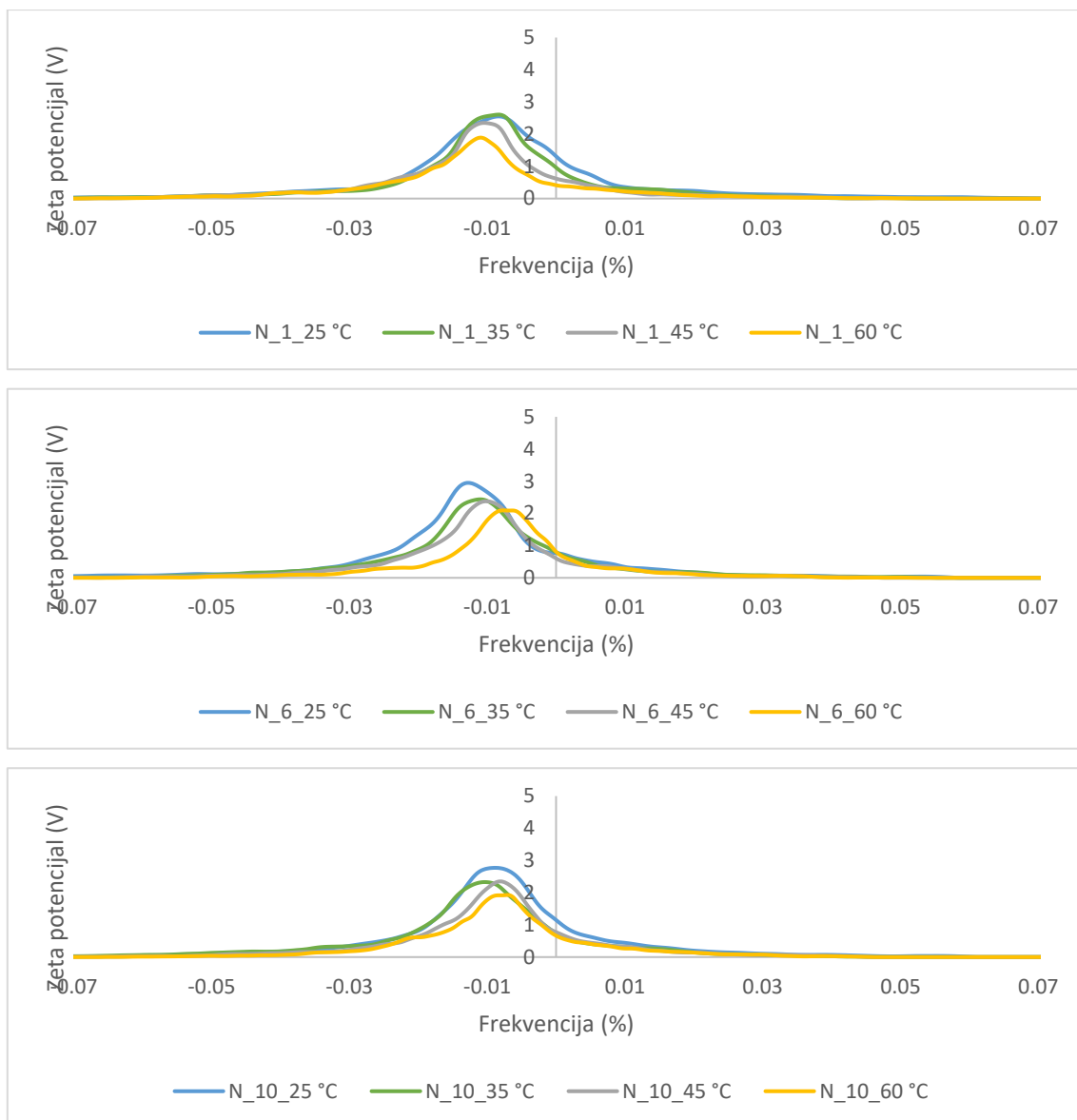
Uzorak	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Srednji promjer (μm)
CH	11,40 ± 0,39	41,90 ± 1,91	84,75 ± 4,36	49,87
CH-AH	4,49 ± 0,06	26,32 ± 0,54	56,86 ± 2,57	31,59
CH-AH_K	3,85 ± 0,28	22,78 ± 1,04	43,96 ± 2,22	26,57

Tablica 34. Karakteristični promjeri čestica u efluentima od kompozitnog uzorka pranja napredno predobrađene poliesterse tkanine modificirane kitozanom

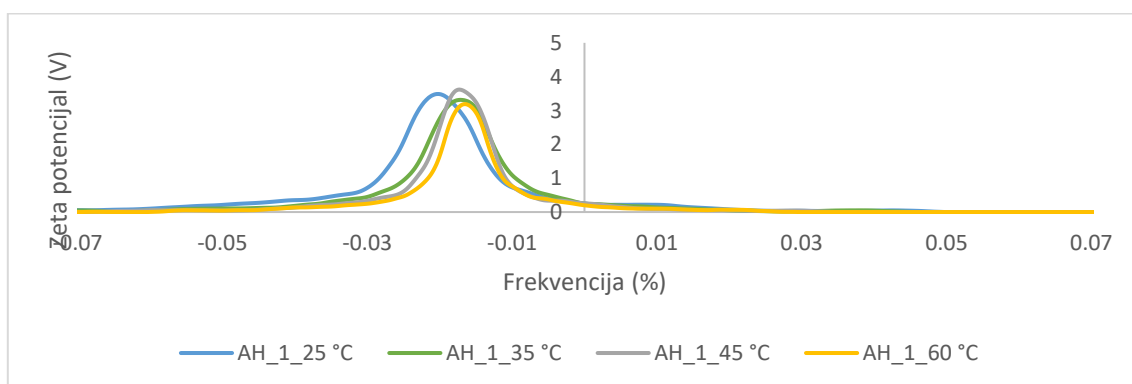
Uzorak	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Srednji promjer (μm)
CH-P_Ar	12,25 ± 0,09	45,28 ± 0,38	82,49 ± 2,18	50,04
CH-P_O ₂	8,79 ± 1,29	39,84 ± 2,35	73,22 ± 2,44	40,70
CH-O ₃ _30	2,48 ± 0,04	13,34 ± 0,38	31,85 ± 1,55	16,35
CH-O ₃ _60	3,00 ± 0,10	22,26 ± 1,83	48,20 ± 0,35	24,20

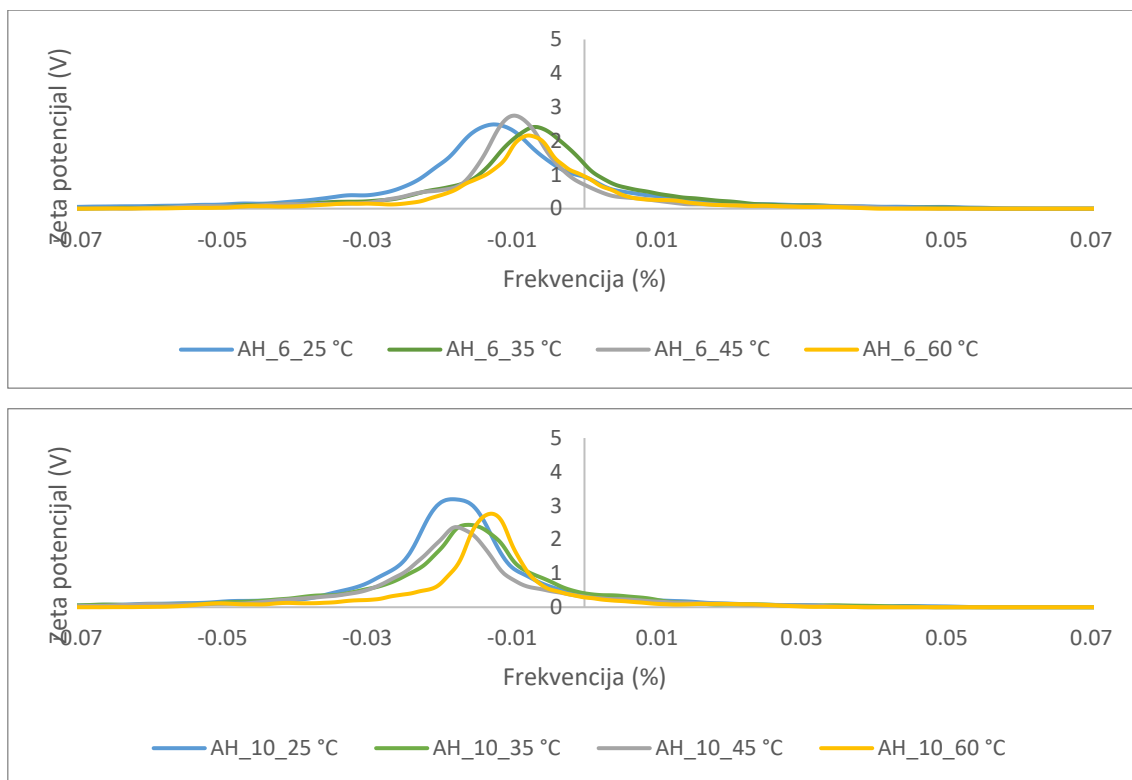
7.5.2 Distribucija zeta potencijala čestica u efluentima od pranja

**Slika 126.** Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu otopine deterdženta pri različitim temperaturama

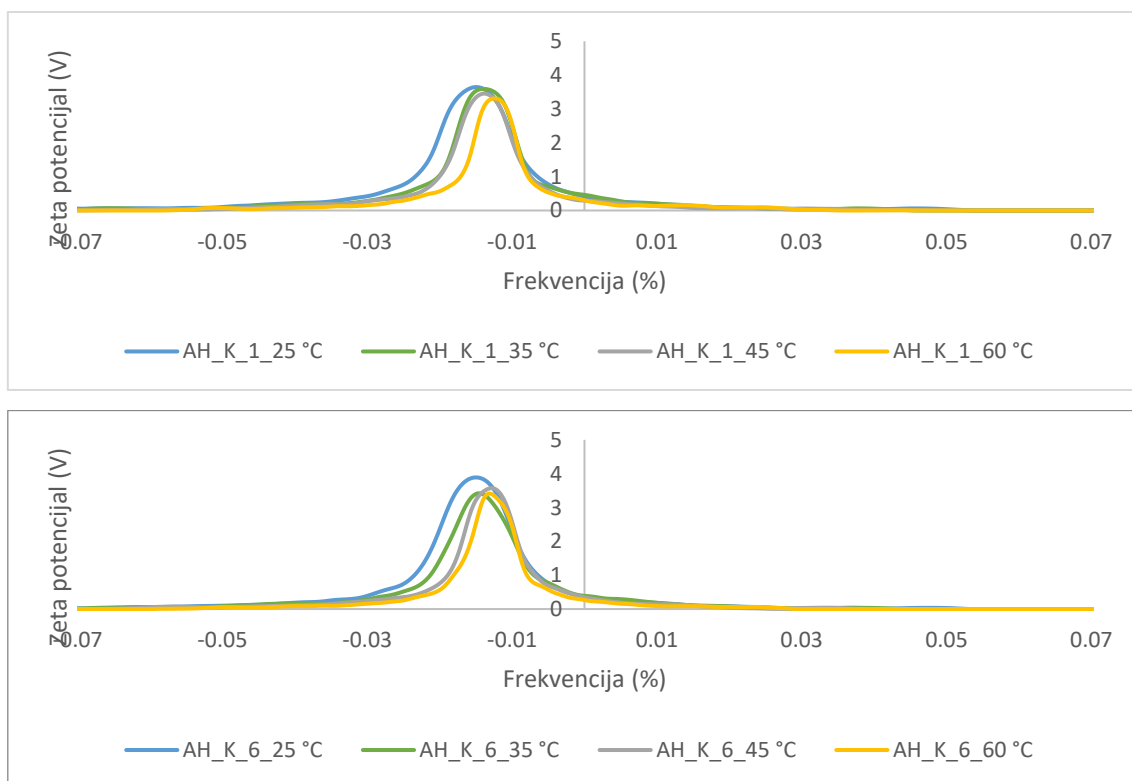


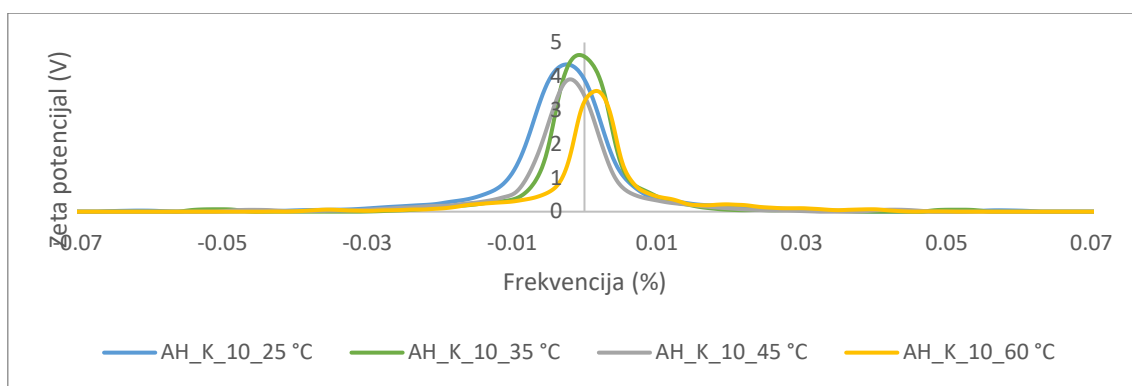
Slika 127. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja N uzorka pri različitim temperaturama



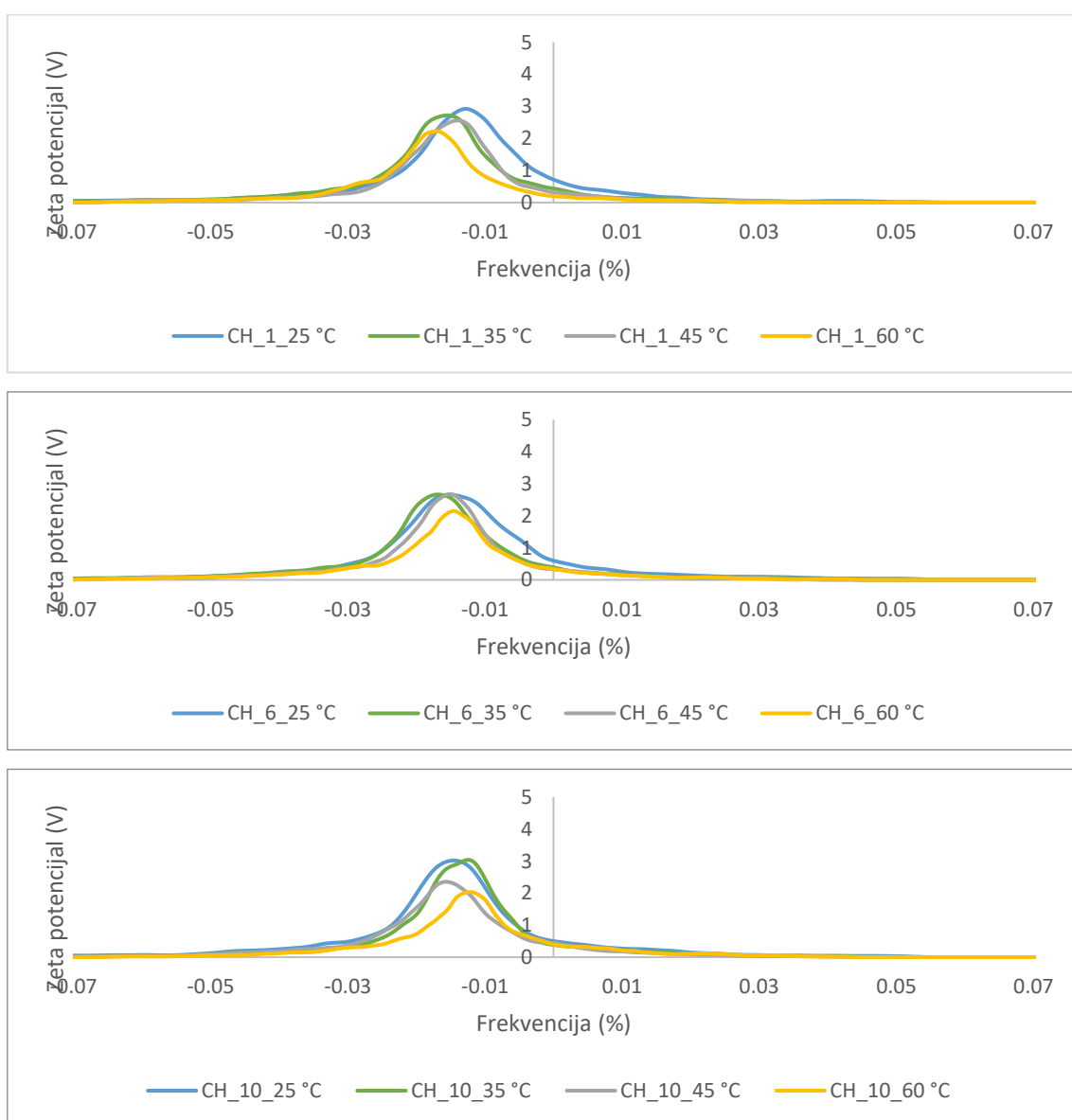


Slika 128. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka AH pri različitim temperaturama

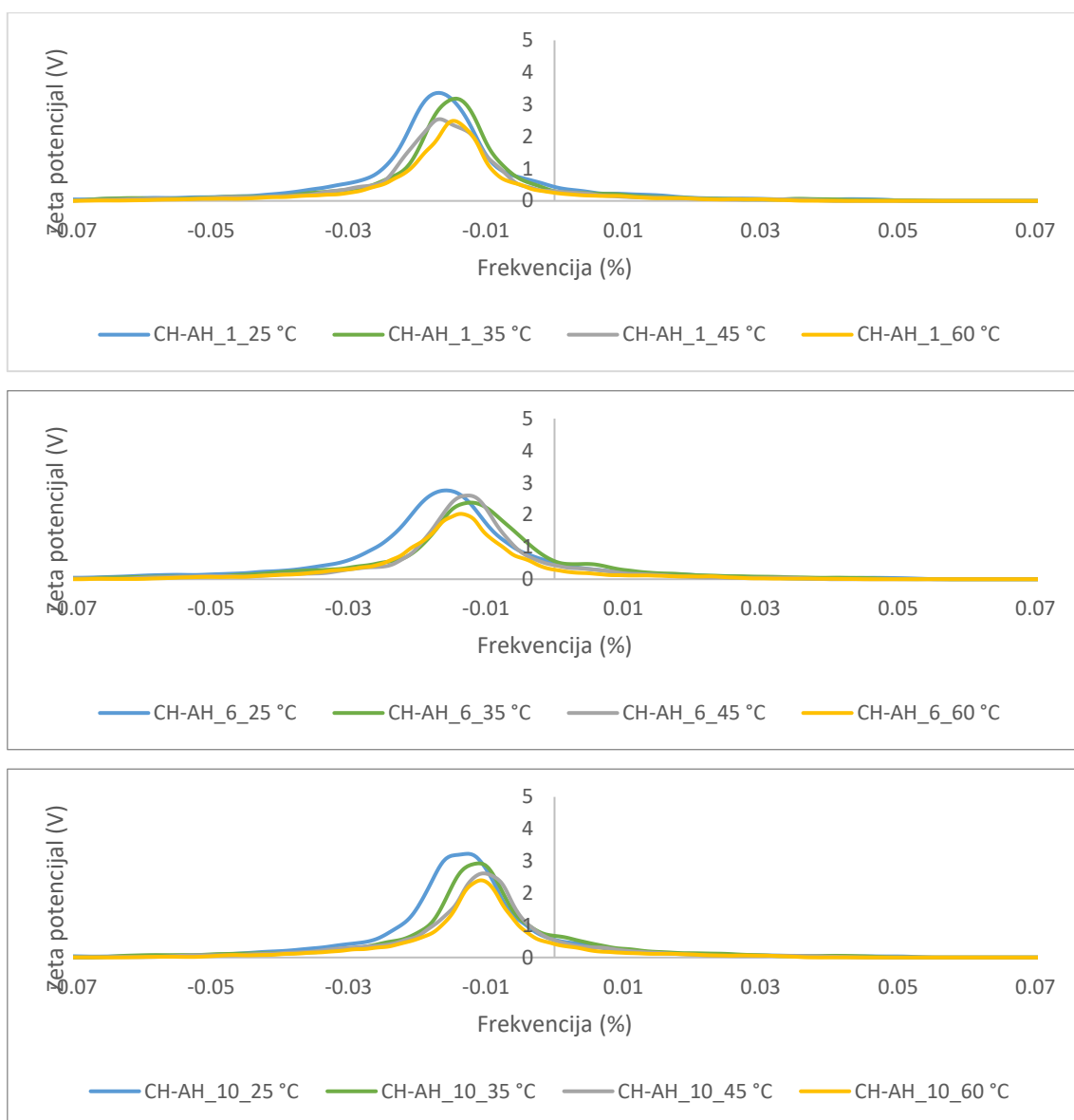




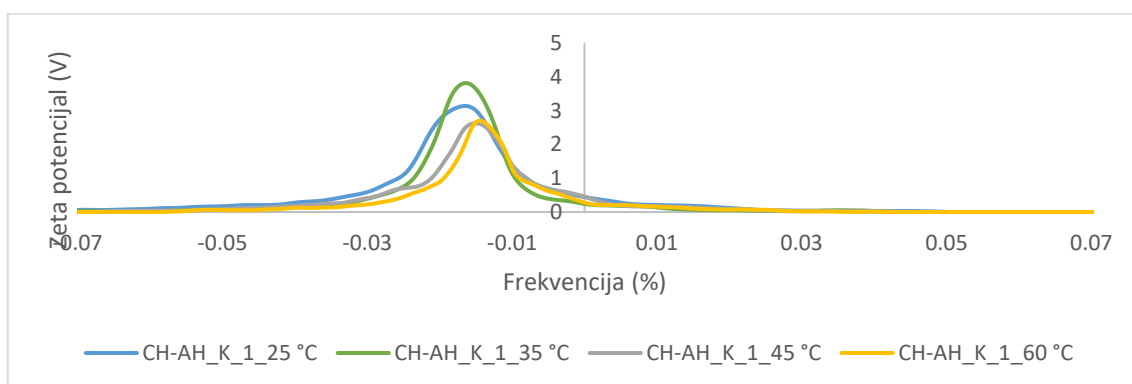
Slika 129. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka AH_K pri različitim temperaturama

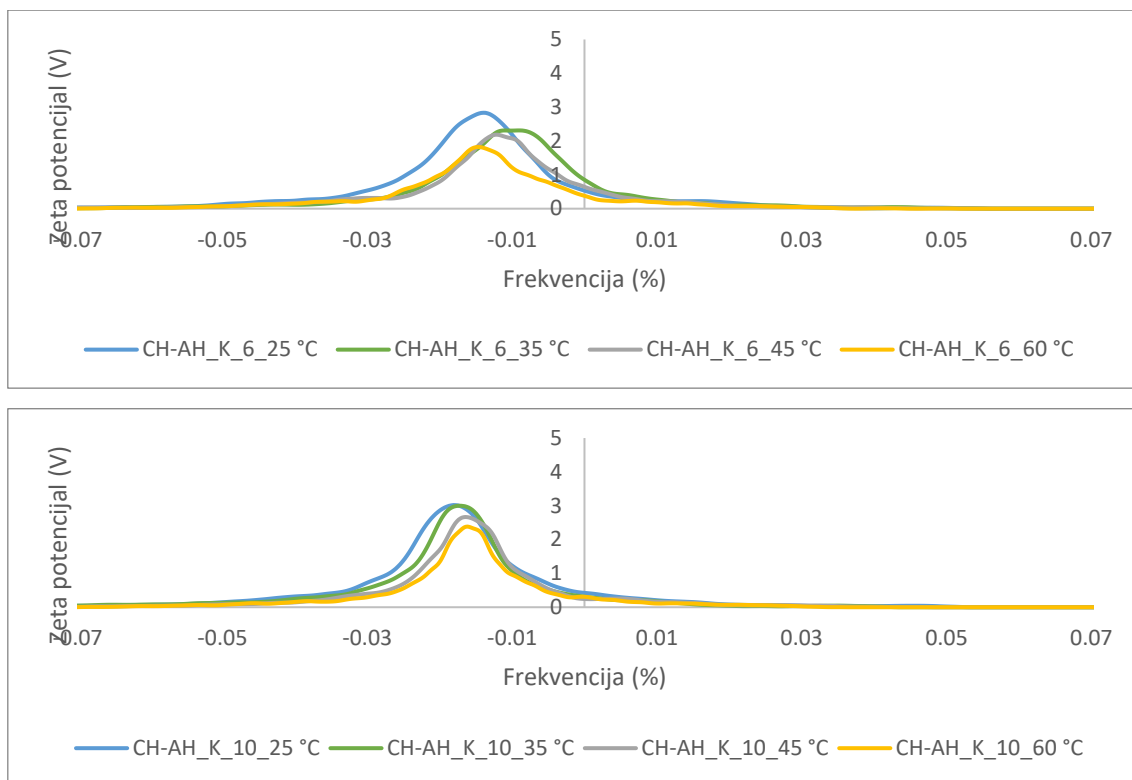


Slika 130. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH N pri različitim temperaturama

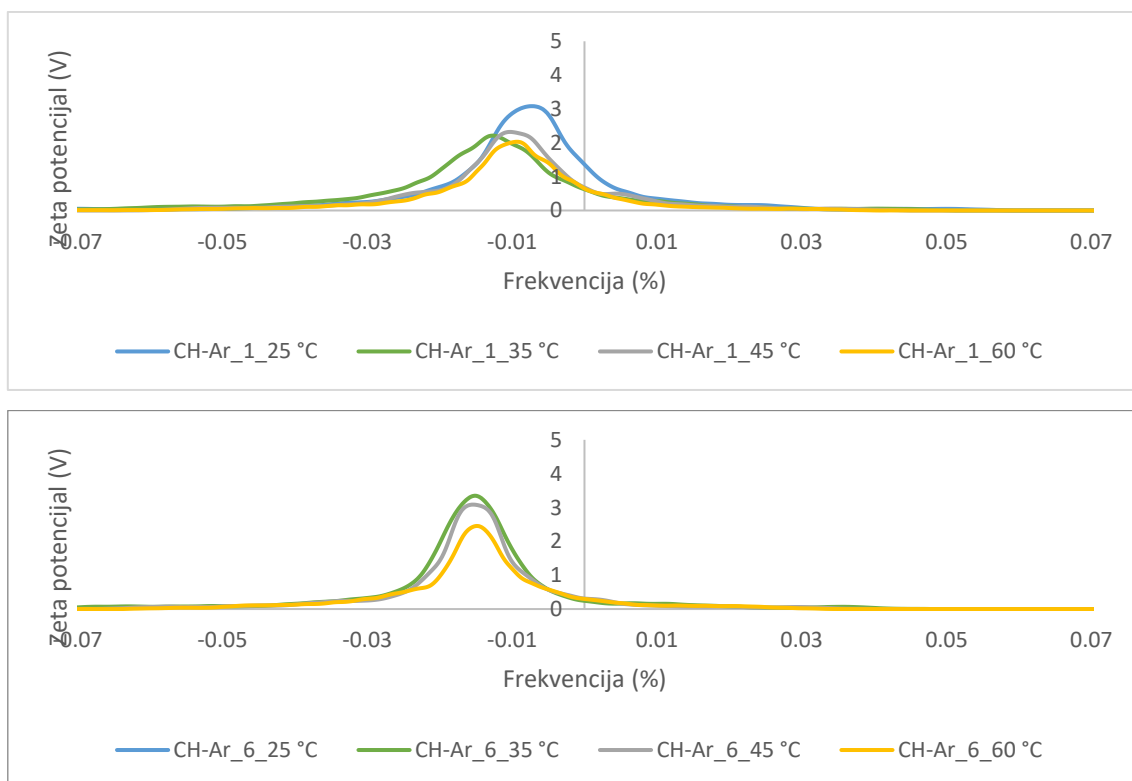


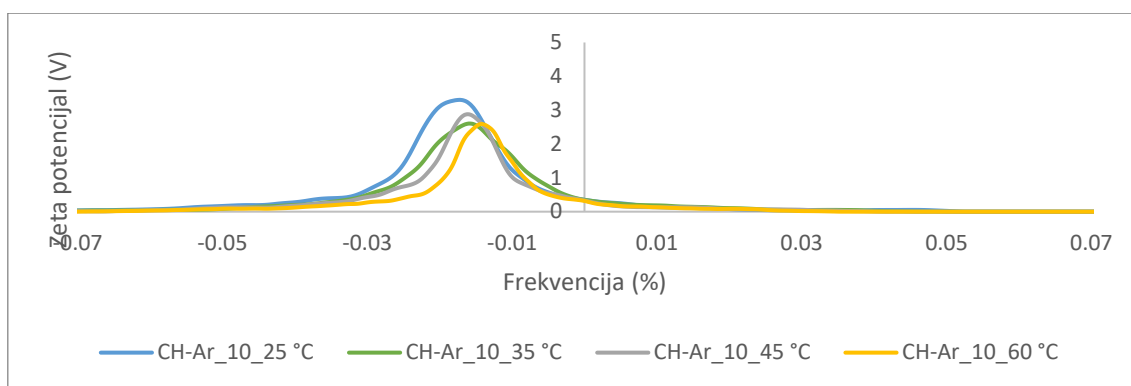
Slika 131. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa uzorka CH-AH pri različitim temperaturama



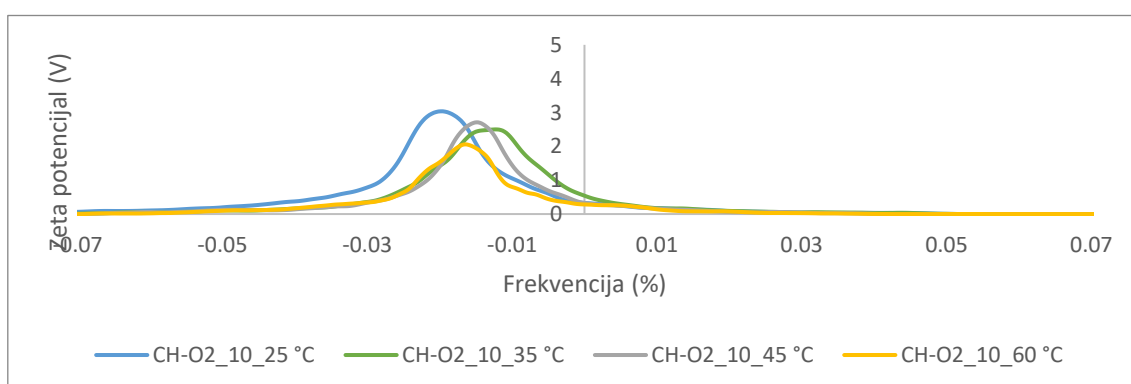
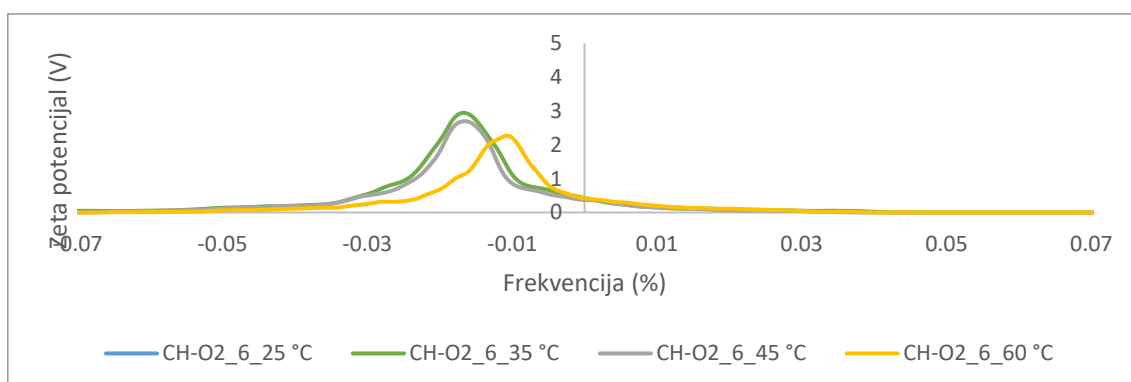
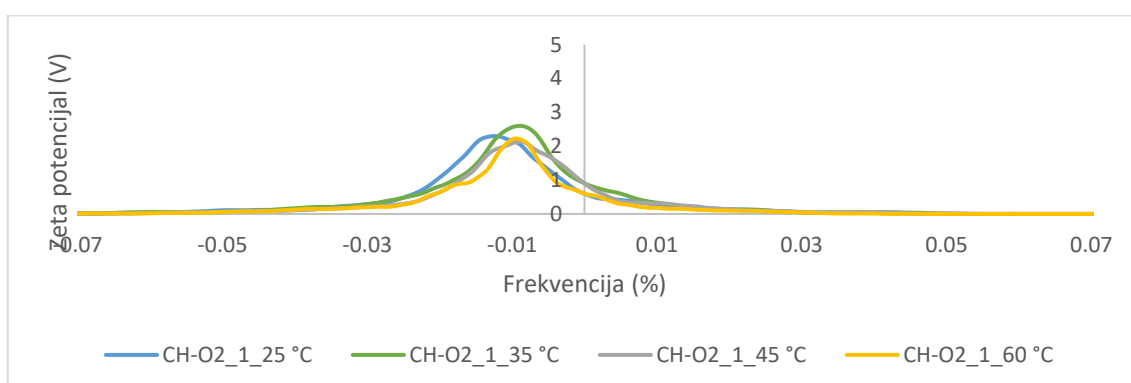


Slika 132. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-AH_K pri različitim temperaturama

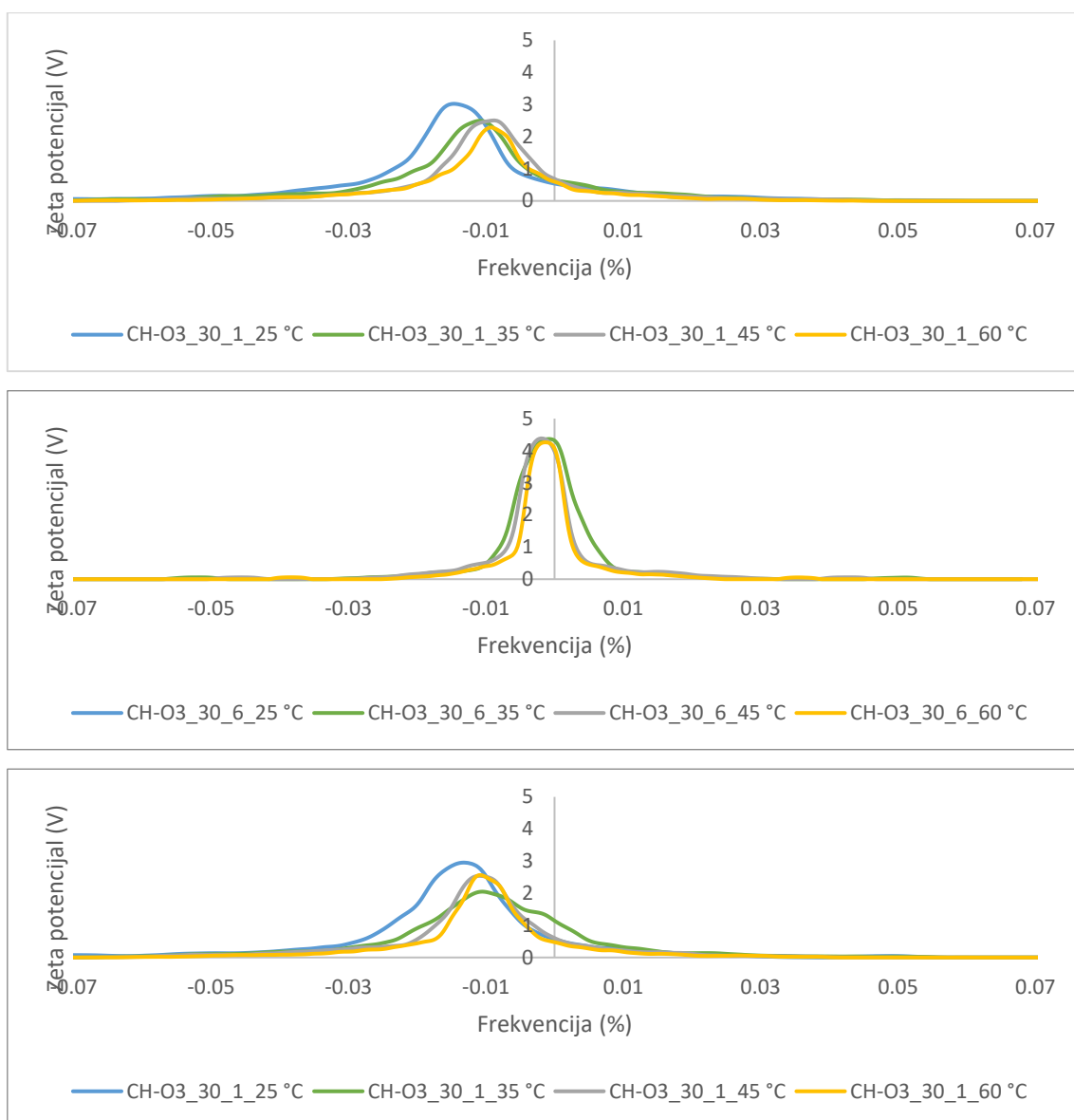




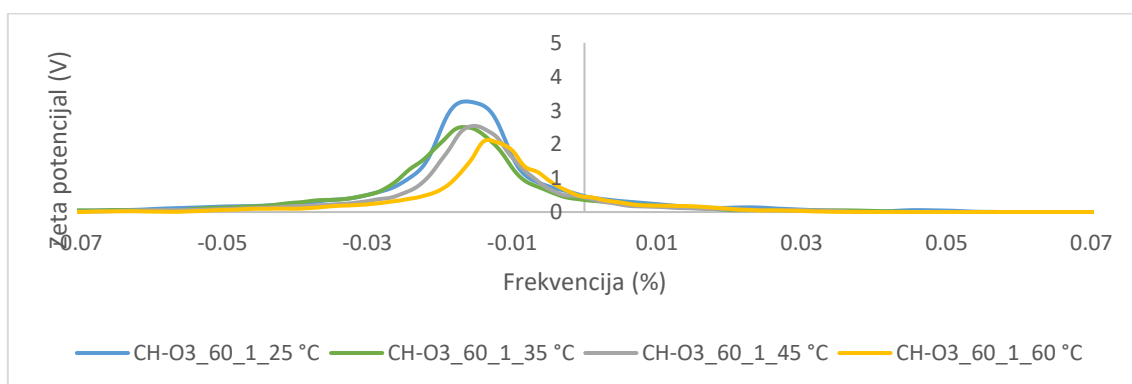
Slika 133. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-P_Ar pri različitim temperaturama

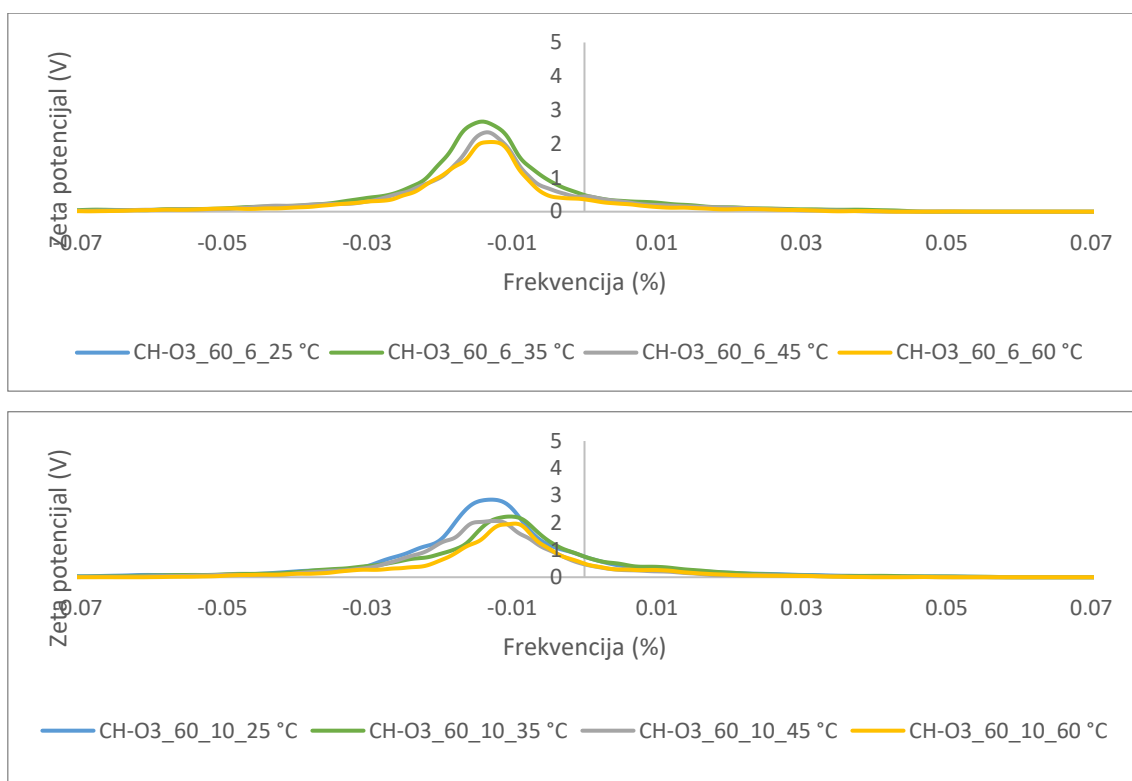


Slika 134. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-P_O₂ pri različitim temperaturama



Slika 135. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa uzorka CH-O₃_30 pri različitim temperaturama





Slika 136. Grafički prikaz krivulje distribucije zeta potencijala (ζ) čestica u efluentu od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja uzorka CH-O₃_60 pri različitim temperaturama

Tablica 35. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina

Uzorak	T (°C)	Zeta potencijal (mV)	Elektroforetska mobilnost ($\mu\text{m cm/Vs}$)	
N	10	25	-9,48	-0,74
	35	-8,58	-0,79	
	45	-6,93	-0,74	
	60	-6,85	-0,87	
AH	10	25	-15,6	-1,22
	35	-12,5	-1,15	
	45	-14,2	-1,51	
	60	-13,5	-1,71	
AH_K	10	25	-2,14	-0,17
	35	-0,11	$-1,02 \cdot 10^{-2}$	
	45	-0,33	$-3,51 \cdot 10^{-2}$	
	60	1,46	0,19	

Tablica 36. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak	T (°C)	Zeta potencijal (mV)	Elektroforetska mobilnost (μm cm/Vs)
CH	10	25	-14,3
		35	-13,7
		45	-12,8
		60	-11,8
CH-AH	10	25	-12,3
		35	-11,3
		45	-10,9
		60	-10,5
CH-AH_K	10	25	-18,0
		35	-15,9
		45	-15,4
		60	-15,2

Tablica 37. Prikaz rezultata zeta potencijala i elektroforetske mobilnosti čestica u ovisnosti o temperaturi u efluentima nakon 1 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak	T (°C)	Zeta potencijal (mV)	Elektroforetska mobilnost (μm cm/Vs)
CH-P_Ar	10	25	-16,6
		35	-15,6
		45	-14,9
		60	-13,4
CH-P_O ₂	10	25	-19,0
		35	-16,1
		45	-16,1
		60	-15,5
CH-O ₃ _30	10	25	-12,4
		35	-12,5
		45	-10,6
		60	-9,40
CH-O ₃ _60	10	25	-13,7
		35	-10,8
		45	-12,4
		60	-11,0

Tablica 38. Karakteristični parametri oblika krivulja zeta potencijala u ovisnosti o temperaturi u efluentima od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina

Uzorak	T (°C)	Skewness	Kurtosis
Deterdžent	25	9,45	94,11
	35	9,69	99,45
	45	10,70	121,18
	60	11,09	130,71
N	1	25	6,98
		35	7,70
		45	7,61
		60	7,08
	6	25	7,60
		35	7,38
		45	7,57
		60	7,74
	10	25	7,45
		35	7,30
		45	7,52
		60	7,10
AH	1	25	8,63
		35	8,94
		45	9,79
		60	9,85
	6	25	6,98
		35	7,38
		45	8,44
		60	7,55
	10	25	8,15
		35	7,42
		45	7,62
		60	9,14
AH_K	1	25	8,82
		35	9,61
		45	9,60
		60	10,31
	6	25	8,99
		35	9,14
		45	9,86
		60	10,22
	10	25	9,54
		35	10,70
		45	10,14
		60	10,67

Tablica 39. Karakteristični parametri oblika krivulja zeta potencijala u ovisnosti o temperaturi u efluentima od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja konvencionalno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak	T (°C)	Skewness	Kurtosis	
CH	1	25	7,66	63,40
		35	8,00	69,76
		45	8,01	68,55
		60	7,75	65,81
	6	25	7,25	56,04
		35	7,84	66,59
		45	8,15	72,41
		60	7,59	63,94
	10	25	7,88	67,45
		35	8,41	76,13
		45	7,49	61,28
		60	7,51	63,18
CH-AH	1	25	8,43	77,39
		35	8,89	85,92
		45	7,97	67,74
		60	8,36	76,57
	6	25	7,43	59,75
		35	7,48	60,89
		45	8,19	72,83
		60	7,42	60,01
	10	25	8,27	73,70
		35	8,50	79,70
		45	8,23	74,55
		60	8,39	77,76
CH-AH_K	1	25	8,10	71,54
		35	9,64	99,76
		45	8,08	72,73
		60	8,80	86,55
	6	25	7,51	60,92
		35	7,27	56,16
		45	7,32	58,45
		60	6,91	52,41
	10	25	7,84	66,99
		35	8,51	79,41
		45	8,25	74,32
		60	8,28	76,15

Tablica 40. Karakteristični parametri oblika krivulja zeta potencijala u ovisnosti o temperaturi u efluentima od 1 – 5, 6 – 10 i 1 – 10 ciklusa pranja napredno predobrađenih poliesterskih tkanina modificiranih kitozanom

Uzorak	T (°C)	Skewness	Kurtosis
CH-P_Ar	1	25	8,02
		35	6,97
		45	7,60
		60	7,37
	6	25	8,99
		35	9,03
		45	9,09
		60	8,45
	10	25	8,29
		35	7,59
		45	8,62
		60	8,75
CH-P_O ₂	1	25	7,54
		35	7,57
		45	7,12
		60	7,73
	6	25	6,91
		35	8,24
		45	8,31
		60	7,92
	10	25	7,89
		35	7,49
		45	8,29
		60	7,55
CH-O ₃ _30	1	25	7,96
		35	7,60
		45	8,06
		60	8,01
	6	25	10,23
		35	10,18
		45	11,19
		60	11,81
	10	25	7,74
		35	6,64
		45	8,15
		60	8,71
CH-O ₃ _60	1	25	8,45
		35	7,60
		45	7,99
	6	60	7,62
		25	7,31
		35	7,87

	45	7,85	68,95
	60	7,69	65,00
	25	7,56	62,66
10	35	7,07	55,69
	45	7,00	52,51
	60	7,34	59,33

7.6 Životopis

Tea Kaurin rođena 24. lipnja 1992. godine u Zagrebu akademsko zvanje *magistre inženjerke tekstilne tehnologije i inženjerstva* stekla je na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu (TTF), smjer *Tekstilna kemija, materijali i ekologija*, 2016. godine. Po završetku studija, na temelju postignutih rezultata tijekom studiranja, dodijeljena joj je „*Dekanova nagrada za uspješnost*“ te odobren upis na – Poslijediplomski sveučilišni studij *Tekstilna znanost i tehnologija* u akad. god. 2016./2017. kako bi upotpunila znanje, razvila istraživačke kompetencije, komunikacijske i organizacijske vještine. Za prvu godinu ovog studija dodijeljena joj je stipendija.

Dosadašnje radno iskustvo vezano je za TTF, gdje je 2018. godine izabrana u suradničko radno mjesto *asistenta* kao zamjena za roditeljni dopust u *Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila* na kolegijima: Vlakna I, Vlakna II te Tekstilna vlakna i materijali. Godine 2019. počinje raditi kao *asistent voditelja pogona* u praonici rublja Salesianer Miettex Lotos d.o.o. gdje obavljala poslove vezane za kontrolu robe (vođenje evidencije: reklamacija, manjka robe i prikupljanje dokumentacije; izrada izvještaja robne kontrole, inventure) te vođenje organizacije u vidu poboljšanja postojećih procesa rada. Administrativni dio ovog posla veže se za provođenje standarda kvalitete i zaštite okoliša, internog audita akreditacije prema ISO 9001:2015 i ISO 14001:2015 te ocjenjivanje prema RAL normama. Zapošljavanjem na radno mjesto *stručnog suradnika na projektu* KK.01.2.1.02.0064 „Razvoj multifunkcionalne negorive tkanine za dualnu namjenu“ na TTF-u od 2020. godine stječe iskustvo u radu s istraživačkom opremom, provedbu projektnih aktivnosti, pisanje izvješća, znanstvenih i stručnih radova i ostalih poslova za potrebe ovog projekta. Godine 2023. zapošljava se kao *administrator na projektu* K.K.01.1.1.04.0091 „Dizajn naprednih biokompozita iz energetski održivih izvora - BIOKOMPOZITI“.

Osim rada na europskim projektima uključena je i kao suradnik na nacionalnim istraživačkim projektima Hrvatske zaklade za znanost: PZS-2019-02-5276 „Sinteza naprednih nanočestica i primjena u fotokatalizi i tekstilnim materijalima“ u suradnji s Institutom za fiziku i

IP-2020-02-7575 „Procjena otpuštanja čestica mikroplastike u pranju poliesterskih tekstilija“. Njezina istraživačka produktivnost vidljiva je iz objavljenih radova u WoS citatnim bazama te znanstvenim radovima u zbornicima međunarodnih i domaćih konferencija.

7.7 Popis radova

Kaurin, T., Čurlin, M., Šaravanja, A., Vojnović, B., & Pušić, T. (2023). Design of Chitosan-Polyester Composites to Reduce Particulate Contamination of Washing Wastewater. *Water*, 15(13), 2418.

Pušić, T., **Kaurin, T.**, Liplin, M., Budimir, A., Čurlin, M., Grgić, K., ... & Valh, J. V. (2023). The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process. *Tekstilec*, 66, 1-20.

Glogar, M., Pušić, T., Lovreškov, V., **Kaurin, T.**, Kerman, N., & Sršan, L. (2023). Flame retardancy and aspects of the vat dyes application on inherently flame retardant fabrics. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1128(1), 1-12.

Ražić, S. E., Ludaš, A., **Kaurin, T.**, & Zonjić, T. (2023). Applicability of polymers printed on textiles with a 3D printer for possible use in car interior. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1128(1), 1-8.

Kaurin, T., Šaravanja, A. (2023). Protokoli za analizu otpuštenih čestica u procesu kućanskog pranja. *Zbornik radova 15. znanstveno-stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo. Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet*, 126-130.

Šaravanja, A., Dekanić, T., Pušić, T., **Kaurin, T.** (2023). Primarni osjetni indeksi starene poliesterske tkanine. *Zbornik radova 15. znanstveno-stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo. Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet*, 103-107.

Brnada, S., Kalazić, A., **Kaurin, T.** (2023). Thermal Comfort In Relation To Woven Fabric Structure. *Proceeding Book International Textile & Fashion Congress ITFC 2023. Istanbul*, 477-481.

Kalazić, A., Brnada, S., Sabljak, S., **Kaurin, T.** (2023). Roughness Levels of Woven Fabrics. *Abstract Book 2nd Global Summit on Applied Science, Engineering and Technology, India: The Scientistt*, 34-35.

Čurlin, M., **Kaurin, T.**, Pušić, T., Vojnović, B. (2023). Analiza čestične tvari u efluentu od pranja biopolimerne structure PES/kitozan. 1. *Europska GREEN konferencija Vodice, Hrvatska*

- Glogar, M., Pušić, T., Lovreškov, V., **Kaurin, T.**, & Sutlović, A. (2022). Application issue of anthraquinonoid vat dyes on inherently flame-resistant fabrics. *Coloration Technology*, 2023, 1-10.
- Glogar, M., Pušić, T., Lovreškov, V., & **Kaurin, T.** (2022). Reactive printing and wash fastness of inherent flame retardant fabrics for dual use. *Materials*, 15(14), 4791-4808.
- Kaurin, T.**, Pušić, T., Dekanić, T., & Flinčec Grgac, S. (2022). Impact of washing parameters on thermal characteristics and appearance of proban®—flame retardant material. *Materials*, 15(15), 5373-5390.
- Pušić, T., Vojnović, B., Čurlin, M., Bekavac, I., **Kaurin, T.**, Grgić, K., ... & Kovačević, Z. (2022). Assessment of Polyester Fabrics, Effluents and Filtrates after Standard and Innovative Washing Processes. *Microplastics*, 1(3), 494-504.
- Kaurin, T.**, Pušić, T., & Čurlin, M. (2022). Biopolymer textile structure of chitosan with polyester. *Polymers*, 14(15), 3088-3103.
- Pušić, T., Šaravanja, B., Malarić, K., Luburić, M., & **Kaurin, T.** (2022). Electromagnetic Shielding Effectiveness of Woven Fabric with Integrated Conductive Threads after Washing with Liquid and Powder Detergents. *Polymers*, 14(12), 2445.
- Šaravanja, A., Dekanić, T., Pušić, T., **Kaurin, T.**, Grgić, K., Čurlin, M. (2022). Surface properties of polyester fabrics. *Proceedings of the GAMS 2022 International Conference, Pariz: The Global Advanced Materials & Surfaces GAMS 2022.*, 20-26.
- Glogar, M., Pušić, T., Lovreškov, V., **Kaurin, T.** (2022). Vat dyeing process of inherent flame retardant fabrics. *Proceedings of 3rd International Congress of Innovative Textiles ICONTEX 2022.*, Göktepe, Istanbul: Tekirdağ Namık Kemal University, 250-257.
- Brnada, S., Kalazić, A., Sabljak, S., **Kaurin, T.** (2022). Woven Fabric Roughness Conditioned by Weave. *SICT 2022., Plasma Tech 2022.*, Barcelona: Setcor Conferences and Exhibitions, 205-205.
- Čurlin, M., Pušić, T., **Kaurin, T.**, Dimitrov, N., Vojnović, B., Vinčić, A. (2022). Pyrolytic degradation of filter cake after membrane filtration of textile washing effluent. *Book of Abstracts 19th Ružička Days Today science – tomorrow industry*, Osijek: Zagreb: Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 133-133.
- Kaurin, T.**, Pušić, T., Glogar, M., Lovreškov, V. (2022). Functional and spectral properties of inherent flame retardant fabrics after washing. *Book of proceedings (International textile clothing & design conference)*, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 112-117.

Glogar, M., Pušić, T., Lovreškov, V., **Kaurin, T.**, Kerman, N., Sršan, L. (2022). VAT dye printing of inherent fire retardant fabrics. Book of proceedings (International textile clothing & design conference), Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 100-105.

Glogar, M., Pušić, T., Lovreškov, V., **Kaurin, T.** (2022). Textile printing and wash fastness of inherent flame retardant fabrics for dual use. Textile Science & Economy 2022. 14th Scientific-Professional Symposium, Zagreb, Hrvatska

Kaurin, T., Pušić, T., Dekanić, T., Flinčec Grgac, S. (2022). Impact of sinner cycle washing parameters on thermal characteristics and appearance of Proban® flame retardant material. Textile Science & Economy 2022. 14th Scientific-Professional Symposium, Zagreb, Hrvatska

Kaurin, T., Pušić, T., Glogar, M., Lovreškov, V., Kovačević, Z., Kerman, N. (2022). Flame retardant and surface properties of designed aramid fabrics. Global Advanced Materials & Surfaces International Conference 2022 (GAMS), Pariz, Francuska

Lovreškov, V., Glogar, M., **Kaurin, T.**, Pušić, T., Kerman, N. (2022). The Possibility of Reactive Printing on Inherent Flame Retardant Fabrics. The Global Advanced Materials & Surfaces International Conference (GAMS), Pariz, Francuska

Vujasinović, E., **Kaurin, T.**, Pavunc Samaržija, M. (2018). Qualification and Quantification of Firearm Damages of High-Performance Materials. Book of Proceedings of the 9th International textile, clothing & design conference, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 264-269.

Kaurin, T., & Pušić, T. (2017). Zaštitna odjeća Proban kvalitete-mogućnosti i rizici. Tekstil: časopis za tekstilnu i odjevnu tehnologiju, 66(5-6), 127-134.

Pušić, T., Čutuk, D., Jurešić, S., **Kaurin, T.**, Grgić, K., Dekanić, T. (2016). The study of esterquat adsorption on cotton and polyester/cotton fabrics. Book of proceedings (International textile clothing & design conference), Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 200-205.