

Sveučilište u Zagrebu  
Tekstilno-tehnološki fakultet  
Zavod za primijenjenu kemiju



# MOGUĆNOST UPORABE AZO BOJILA U SVRHU ODREĐIVANJA KITOZANA U OTPADNIM VODAMA TEKSTILNE INDUSTRIJE

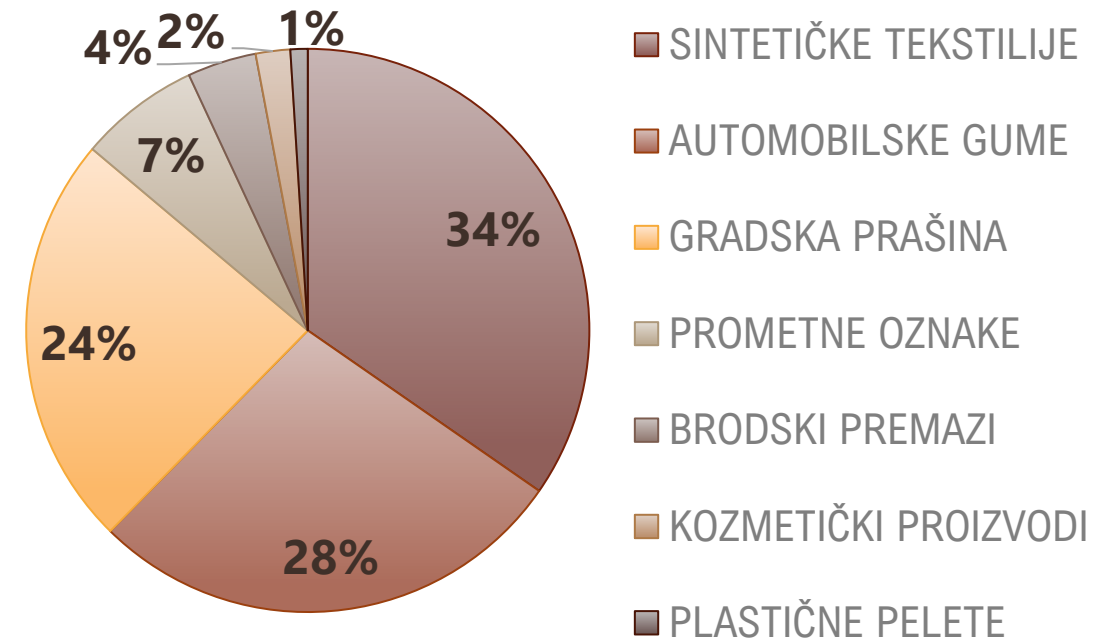
**Petra MIHOVILOVIĆ, Branka VOJNOVIĆ**

# UVOD – ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA MIKROPLASTIKOM

☞ Mikroplastične čestice, kao nova vrsta zagađivala, sveprisutna je u raznim ekosustavima: mora i oceani, slatke, otpadne vode, sedimenti, tlo i zrak

☞ Godišnje se na području Europske unije ispusti gotovo 300 000 tona čestica mikroplastike

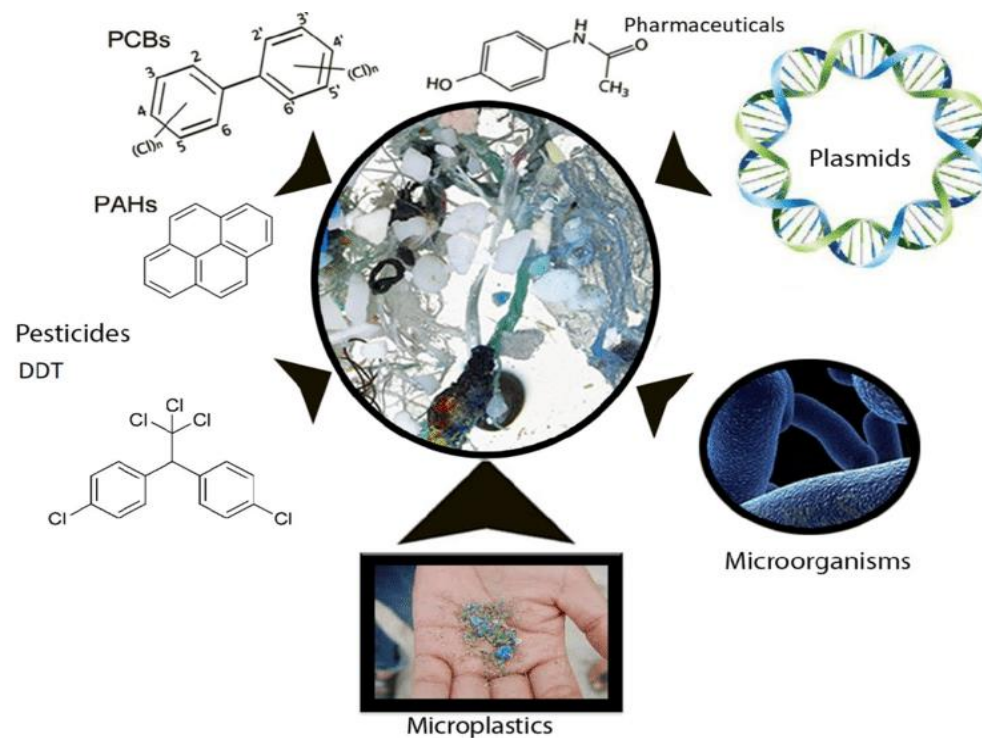
☞ **TEKSTILNA INDUSTRIJA** → prepoznata kao jedan od glavnih izvora onečišćenja okoliša mikroplastičnim česticama



**Slika 1.** Izvori primarne MP

# UVOD – ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA MIKROPLASTIKOM

VEKTORI za prijenos raznih vrsta zagađivala (metali, postojana organska zagađivala i patogene organizme)



**Slika 2.** Čestice MP kao prijenosnici kontaminanta

## FIBRILACIJA TEKSTILNIH MATERIJALA

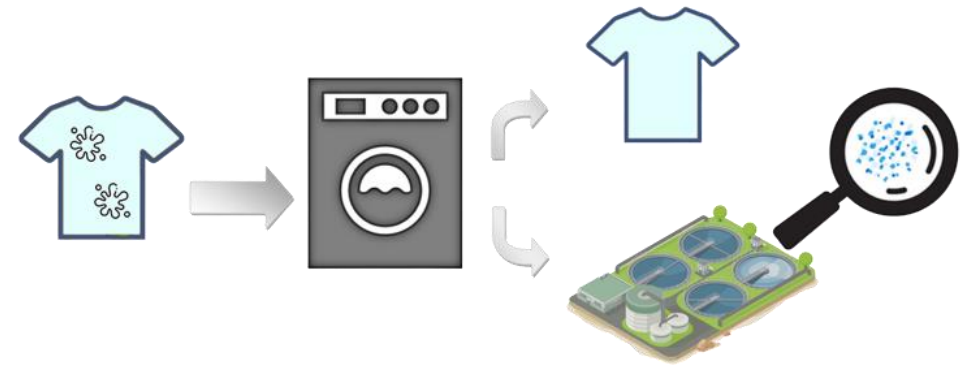
Do fibrilacije materijala tijekom cijelog životnog ciklusa: od proizvodnje, preko upotrebe do odlaganja tekstilnog otpada

Proces pranja tekstilnih materijala smatra se glavnim putem oslobađanja FRAGMENTA VLAKNA

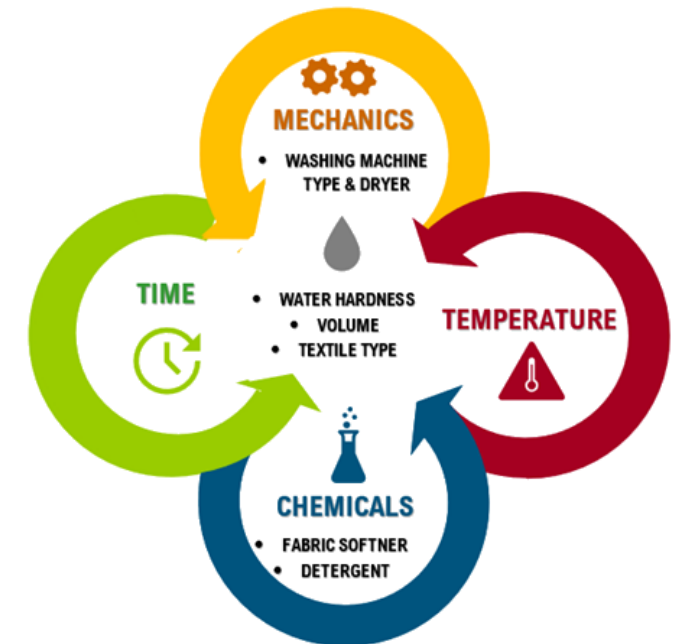
Čestice koje se otpuštaju s tekstilnih materijala mogu biti:

- ★ PRIRODNOG porijekla (pamuk, vuna, svila): zastupljena u većem udjelu, ali biorazgradiva
- ★ SINTETSKOG porijekla → izvor mikroplastičnog onečišćenja

Količina otpuštenih čestica ovisi o **vrsti tekstilnog materijala**, te **parametrima pranja** (hidrodinamika, temperatura, vrijeme, uporabljene kemikalije).



Slika 3. Otpuštanje MP u procesu pranja tekstilija



Slika 4. Sinnerov krug

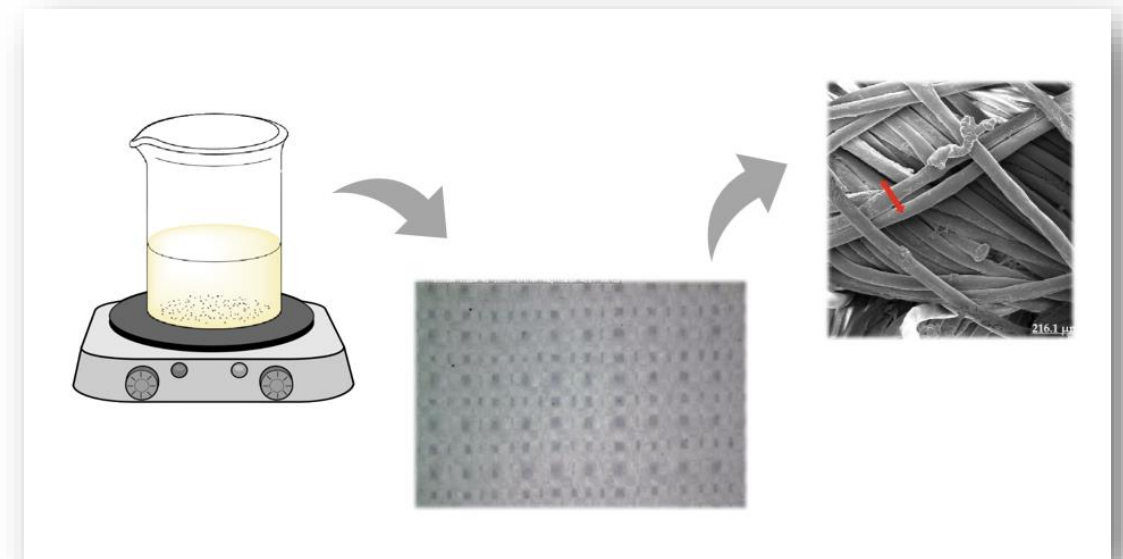
# SMANJENJE FIBRILACIJE MATERIJALA



Jedan od mnogih načina za smanjenje fibrilacije materijala je površinska funkcionalizacija materijala

## → KITOZAN

- \* biorazgradivost
- \* biokompatibilnost
- \* netoksičnost
- \* dobra propusnost za vlagu
- \* visoka sposobnost adsorpcije
- \* niska cijena



**Slika 5.** Funkcionalna obrada PES tkanina kitozanom

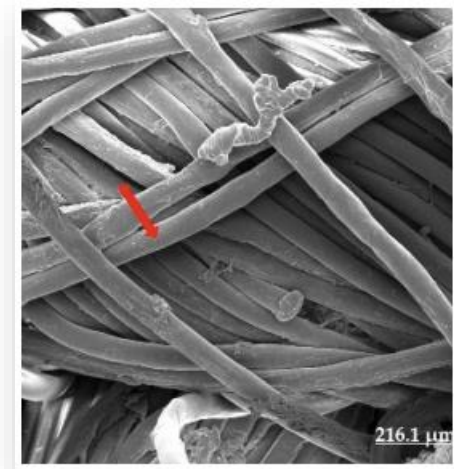
# SMANJENJE FIBRILACIJE MATERIJALA



↳ stabilnost kitozana u različitim uvjetima (temperatura, pH vrijednost, ionska jakost otopine) ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima (čistoća, molekulska masa, indeks polidisperznosti, stupanj i obrazac deacetilacije, kristaliničnost → degradacija polimera

## MORKA postojanost kitozanskog filma ?

- ✦ test bojadisanja
- ✦ zeta potencijal
- ✦ vlačna svojstva
- ✦ sklonost pilingu
- ✦ morfološke značajke vlakna

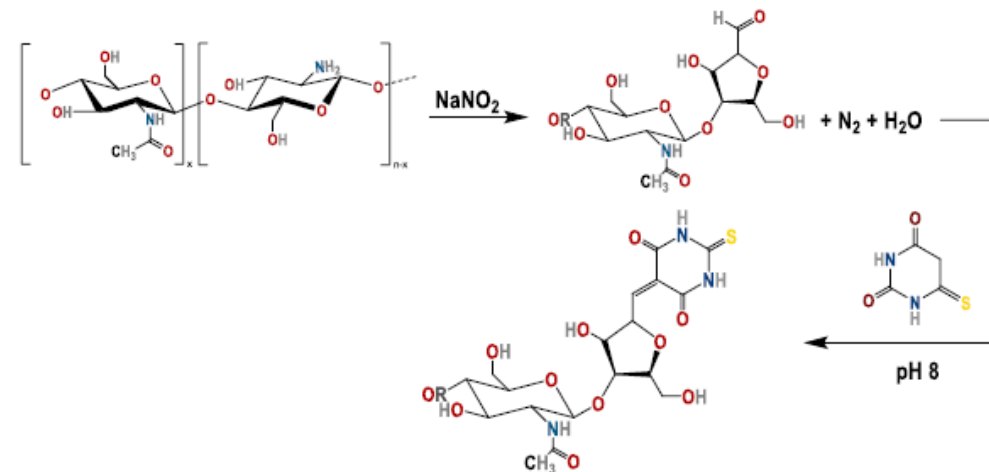


**Slika 6.** SEM mikrofotografija PES tkanina nakon modifikacije kitozonom



**Slika 7.** Digitalna mikrofotografija PES tkanina nakon modifikacije i testa bojadisanja

- U svrhu dobivanja dodatnog uvida u količinu otpuštenog kitozana ukazala se potreba za razvojem brze i osjetljive metode za kvantifikaciju kitozana u vodama nakon pranja tekstilija
- Prethodno ispitana metoda temeljena na **depolimerizaciji kitozana** i **kolorimetrijskom određivanju derivata 2,5-anhidromanoze** pokazala se kao **IZRAZITO NESELEKTIVNA**



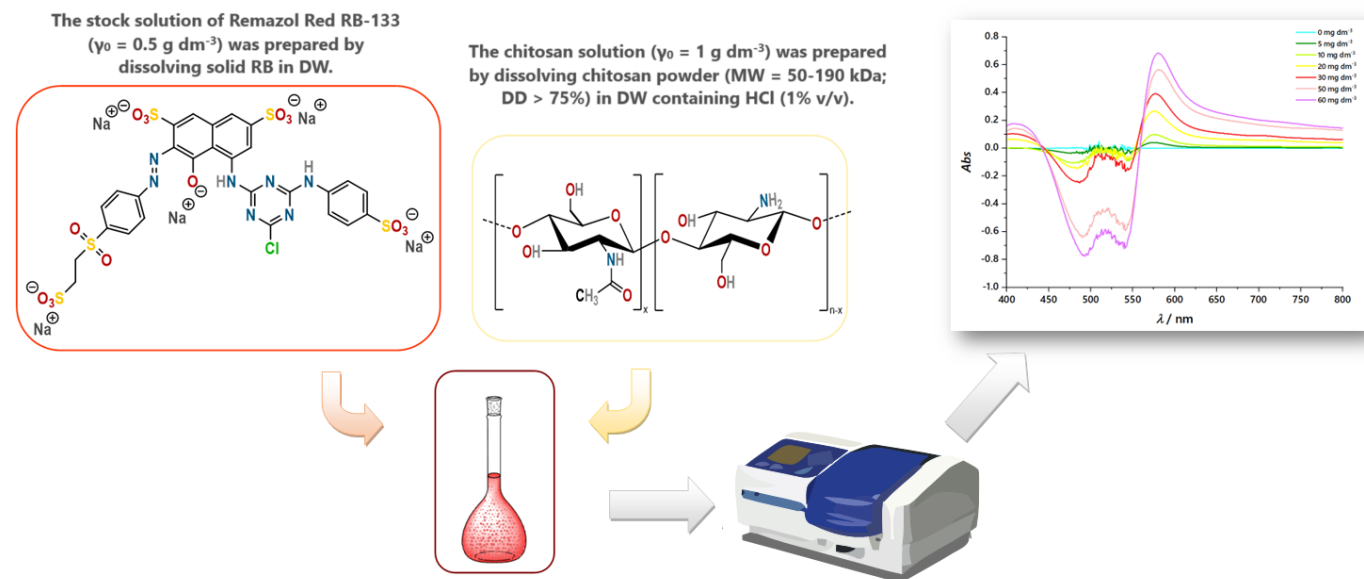
**Slika 8.** Predloženi reakcijski put spektrofotometrijske metode za kvantifikaciju kitozana



# SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KITOZANA

**KITOZAN**: izvrsno adsorpcijsko sredstvo u pročišćavanju otpadnih voda tekstilne industrije

- ➔ Protonirana amino skupina kitozana djeluje kao kationsko vezno mjesto za anionska bojila
- ➔ stvaranje nenabijenog **KOLOIDNOG kompleksa**
- ➔ praćenje količine nastalog koloida UV/Vis spektrofotometrijom

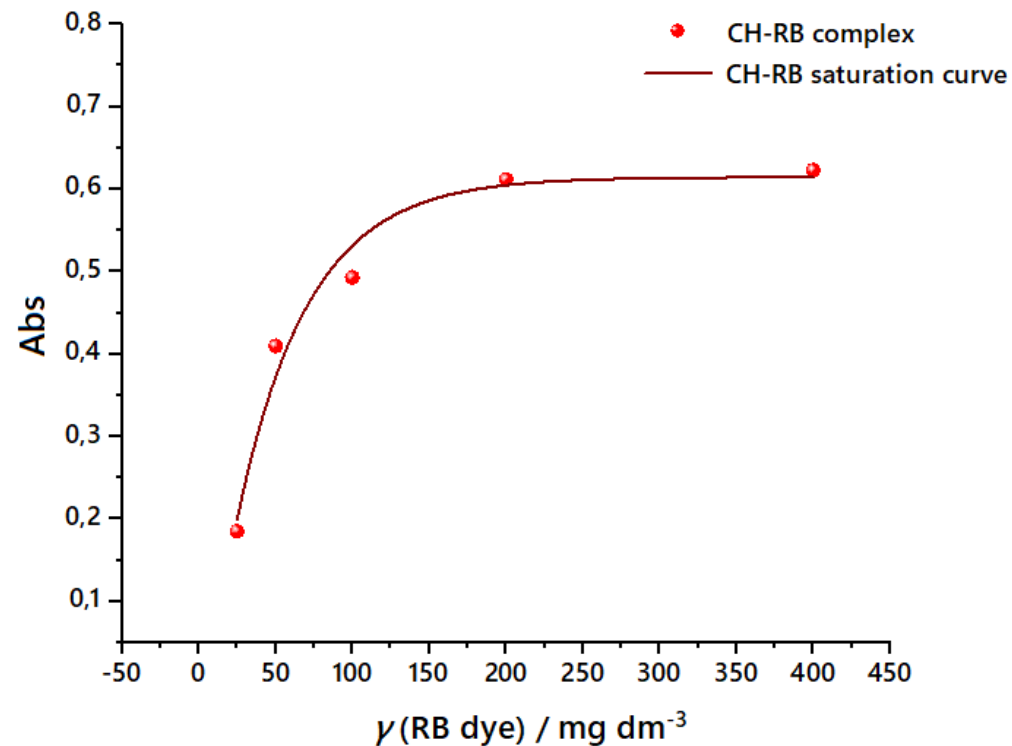


**Slika 9.** Reakcija shema za spektrofotometrijsko određivanje kitozana u vodama temeljeno na stvaranju koloidnog kompleksa s azo bojilom



### Određivanje ravnotežne koncentracije bojila u kompleksu s kitozanom

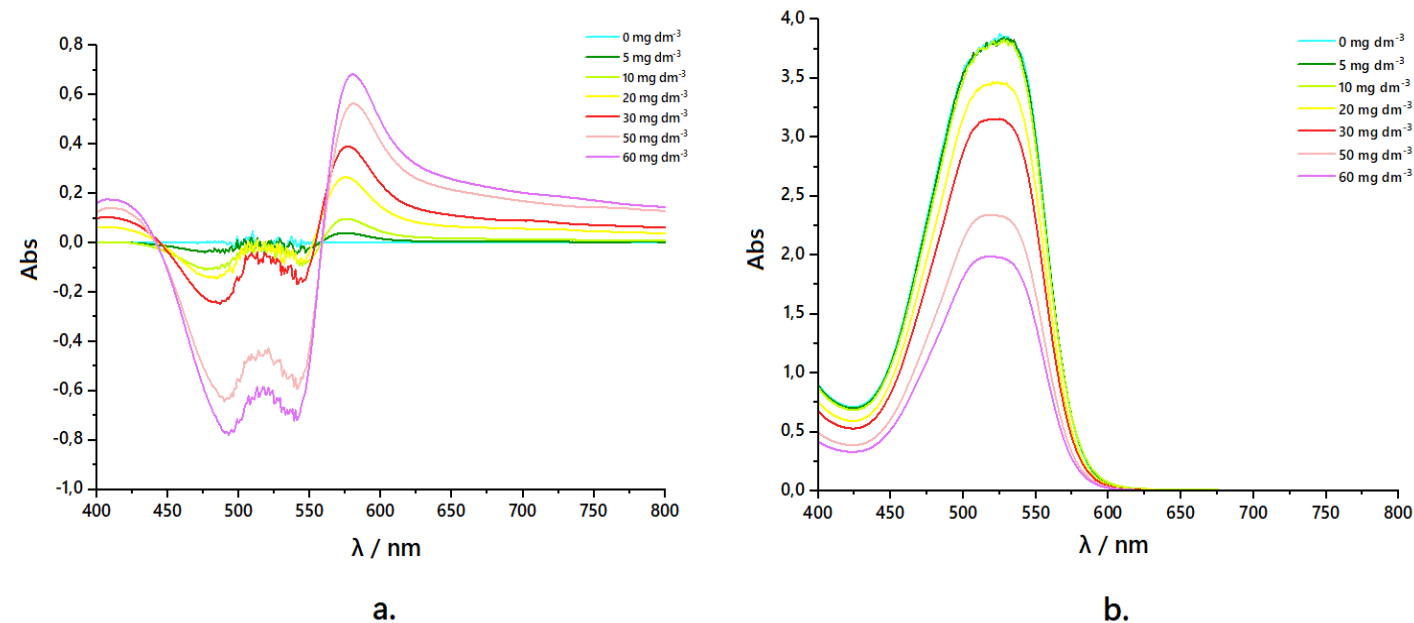
- \*  $\gamma(\text{CH}) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$  → maksimalna očekivanoj koncentraciji u vodama od pranja tekstilnih materijala
- \* reakcija u omjeru 1:4



**Slika 9.** Krivulja zasićenja bojila RB kitozanom

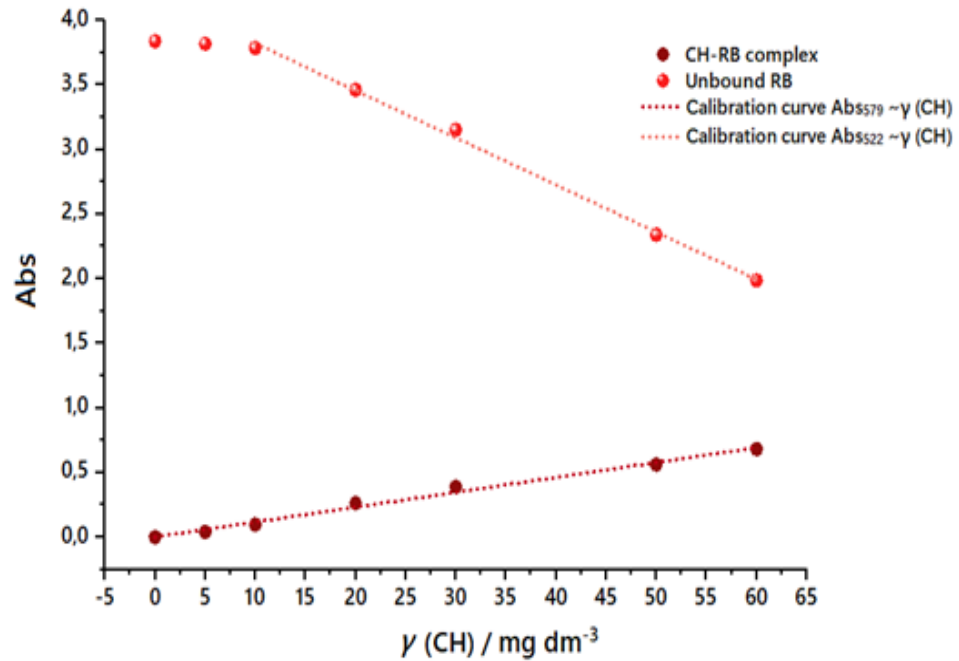
Sadržaj kitozana u vodenim otopinama praćen je pomoću dviju metoda

- ★ KOLOIDNA metoda: direktna kvantifikacija praćenjem količine formiranog koloidnog kompleksa
- ★ CENTRIFUGALNA metoda: posredna kvantifikacija praćenjem bojila zaostalogu otopini nakon taloženja koloida



**Slika 11.** Promjene u UV/Vis spektru azo bojila Remazol Red RB ( $\gamma = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ ) uslijed dodatka otopine kitozana ( $\gamma = 0\text{-}60 \text{ mg dm}^{-3}$ ) praćene a. koloidnom i b. centrifugalnom metodom

# BAŽDARNI DIJAGRAM



a.

	CH-RB complex	Unbound RB
Intercept	$0,0018 \pm 0,01607$	$4,1874 \pm 0,03968$
Slope	$0,0115 \pm 0,00049$	$-0,0365 \pm 0,00102$
$R^2$	0,991	0,998

b.

**Slika 12.** a. baždarne krivulje za spektrofotometrijsko određivanje kitozana dobivene kolidnom i centrifugalnom metodom b. vrijednosti parametara jednadžbi pravca

# ZAKLJUČAK

- ✳ jednostavna metoda za detekciju kitozana u koncentracijskom rasponu 10-60 mg dm<sup>-3</sup>
- ✳ CENTRIFUGALNA metoda rezultirala je povećanjem osjetljivosti
- ✳ nije poznata stehiometrija reakcije → nemoguća egzaktna kvantifikacija kitozana u vodama
- ✳ moguće relativno praćenje količine otpuštenog kitozana tijekom procesa pranja modificiranih tekstilija

Pojam KITOZAN podrazumijeva skupni naziv za molekule različitog sastava, veličine i distribucije monomera unutar polimerne strukture, što pak onemogućava definiranje stehiometrijskog omjera bojila i kitozana.



## REFERENCE

- Manshoven, S.; Smeets, A.; Tenhunen, A.; Mortensen, L. & Malarciuc, C.: Microplastic pollution from textile consumption in Europe, European Environment Agency, Belgium, 2022.
- Periyasamy, A. P. & Tehrani-Bagha, A.; A review on microplastic emission from textile materials and its reduction techniques, *Polymer Degradation and Stability*, **199** (2022), pp. 109901, ISSN 0141-3910
- Kang, H.; Park, S.; Lee, B.; Ahn, J. & Kim, S.: Impact of chitosan pretreatment to reduce microfibers released from synthetic garments during laundering, *Water (Switzerland)*, **13**(2021) 18, pp. 2480, ISSN 2073-4441
- Kaurin, T.; Pušić, T. & Čurlin, M.: Biopolymer Textile Structure of Chitosan with Polyester, *Polymers*, **14** (2022) 15, pp. 3088, 2022, ISSN 2073-4360
- E. Szymańska and K. Winnicka, "Stability of chitosan-a challenge for pharmaceutical and biomedical applications," *Mar Drugs*, vol. 13, no. 4, pp. 1819–1846, Apr. 2015, doi: 10.3390/MD13041819.
- T. Pušić *et al.*, "The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process," *Tekstilec*, vol. 66, pp. 1–20, Jun. 2023, doi: 10.14502/TEKSTILEC.66.2023010.
- Muzzarelli, R. A. A.: Colorimetric Determination of Chitosan, *Analytical Biochemistry*, **260** (1998) 2, pp. 255–257, ISSN 0003-2697
- Mendelovits, A.; Prat, T.; Gonen, Y. & Rytwoa, G.: Improved colorimetric determination of chitosan concentrations by dye binding, *Applied Spectroscopy*, **66** (2012) 8, pp. 979–982, , doi: 10.1366/12-06591A.