

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

ZAVRŠNI RAD

**ADSORPCIJA TENZIDA NA FILTAR IZ KATIONIZIRANE
CELULOZE**

Valerijan Lukač

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo (TTI)
Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija (TKME)

ZAVRŠNI RAD

**ADSORPCIJA TENZIDA NA FILTAR IZ KATIONIZIRANE
CELULOZE**

Mentor: doc. dr. sc. Anita Tarbuk

Valerijan Lukač

Zagreb, rujan 2017.

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet,
Prilaz baruna Filipovića 28a, 10 000 Zagreb
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Broj stranica:	30
Broj tablica:	10
Broj slika:	20
Broj literaturnih izvora:	32

Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada:

1. Izv. prof. dr. sc. Branka Vojnović, predsjednica
 2. Doc. dr. sc. Anita Tarbuk, članica - mentorica
 3. Dr. sc. Tihana Dekanić, članica
 4. Prof. dr. sc. Tanja Pušić, zamjenica članice
-

ZAHVALE

Zahvaljujem Sveučilištu u Zagrebu na financijskim potporama istraživanju “Istraživanje i primjena kationiziranih celuloznih materijala” (TP149), 2015. i “Primjena kationiziranih celuloznih materijala” (TP5-16), 2016. voditeljice doc. dr. sc. A. Tarbuk, kojima je financirano ovo istraživanje.

Zahvaljujem se i mentorici doc. dr. sc. Aniti Tarbuk na mentorstvu, na dobrim savjetima, na pomoći i na motiviranju, ali i stručnoj suradnici Katii Grgić, dipl. ing, na pomoći sa izođenjem eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem i stricu i strini koji su mi mnogo pomogli tokom mog boravka u Zagrebu za vrijeme studiranja.

Veliko hvala i mojoj djevojci, tetki Bebi i tetku, te sestri koji su mi uvijek bili ogromni oslonac.

Zahvaljujem se i ostaloj rodbini, prijateljima, dobrim kolegicama i kolegama, koji su me trpjeli svo ovo vrijeme, podržavali me na ovom putu i gurali me naprijed.

No, najveće zahvale idu mojim roditeljima koji su mi ovo sve omogućili, bez čijeg truda i podrške (i naravno, dopuštenja) ne bi bio ovdje danas, ne bi bio to što jesam i ne bi bio takav kakav jesam. Veliko hvala od srca.

SAŽETAK:

Valerijan Lukač

ADSORPCIJA TENZIDA NA FILTER IZ KATIONIZIRANE CELULOZE

Zbog velikih troškova koji su dosad proizlazili zbog potrošnje aktivnog ugljena u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije, kao i niske adsorpcije anionskih tvari na filtre od aktivnog ugljena, istražena je mogućnost korištenja modificirane celuloze u tu svrhu. Celuloza, u ovom radu liocelni pust, je kationiziran različitim sredstvima te se ispitivala adsorpcija tenzida na filter od kationiziranog liocelnog materijala. Istražena je adsorpcija anionskih, kationskih i neionskih tenzida i uspoređena je s adsorpcijom neobrađenog liocela. Pokazalo se da je moguće izraditi filter od kationizirane celuloze koji ima potencijal za adsorbiranje anionskih sredstava. Istraživanja su pokazala da kationizirani liocel adsorbira 38-67 % anionskog tenzida, ovisno o sredstvu za kationiziranje i vrsti tenzida. Obzirom da navedeni filteri jako dobro adsorbiraju anionske tenzide, za pretpostaviti je da bi mogli dobro adsorbirati i druga sredstva za obradu, oplemenjivanje ili bojadisanje celuloze koja su također anionska što ostavlja područje za daljnja istraživanja.

Ključne riječi: liocel, kationiziranje, kationizirana celuloza, adsorpcija tenzida

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Celuloza	2
2.2. Liocelno vlakno	4
2.3. Kationiziranje celuloze	7
2.4. Tenzidi	8
2.4.1. Adsorptivnost tenzida na celulozna vlakna	11
3. Eksperimentalni dio.....	12
3.1. Zadatak rada.....	12
3.2. Materijali i obrade.....	12
3.2.1. Liocel.....	12
3.2.2. Kationiziranje	12
3.2.3. Adsorpcija tenzida.....	13
3.3. Mjerne metode	15
3.3.1. Određivanje zeta potencijala	15
3.3.2. Određivanje količine adsorbiranog tenzida.....	16
4. Rezultati s raspravom	19
5. Zaključak.....	27
6. Literatura	28

1. Uvod

U današnje vrijeme jako velika važnost se daje ekologiji i zaštiti okoliša. Donose se zakoni koji zahtijevaju sve sigurnije mjere i niže koncentracije štetnih tvari u zraku, otpadnim vodama i sl. Iz tog razloga se razmatra kako otpadnu vodu tekstilne industrije, i naravno drugih industrija, koje sadrže veliku količinu elektrolita i tenzida, učiniti ekološki prihvatljivijim.

Kod obrade celuloze, bilo da se radi o bojadisanju ili oplemenjivanju, moraju se koristiti velike količine elektrolita. Celuloza ima negativni naboj (zeta potencijal) u vodi, te kod njenog oplemenjivanja ili bojadisanja treba velika količina elektrolita da bi (najčešće) anionska bojila ili anionska sredstva za oplemenjivanje mogla reagirati sa celulozom. Ti elektroliti jako onečišćuju okoliš, a teško ih je izdvojiti iz otpadne vode. Uz to su tu i veliki troškovi nabavke istih, kao i troškovi skladištenja. Veliki problem predstavljaju i tenzidi, koji se također nalaze u otpadnim vodama tekstilne industrije. Tenzidi se najčešće koriste kao sredstva za kvašenje, ali i u sredstvima za pranje. Najveći udio korištenih tenzida otpada na anionske tenzide.

Za uklanjanje tenzida i elektrolita se često koristi aktivni ugljen. No, problem kod aktivnog ugljena je taj što je skup, težak za skladištiti te nastaju i veliki problemi i troškovi kod njegove regeneracije. Iz tih razloga istraživana je mogućnost uporabe materijala koje je jeftinije i jednostavnije za koristiti i održavati prilikom procesa pročišćavanja otpadnih voda iz tekstilne industrije. Kao jedno od mogućih rješenja razmatra se kationizirana celuloza.

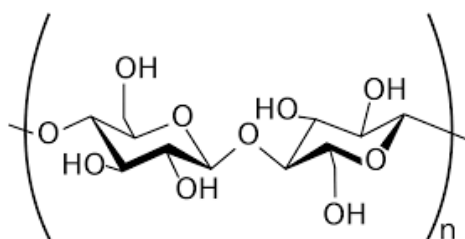
Celuloza je moguće kationizirati pri čemu dolazi do vezanja sredstva za kationiziranje na $-OH$ skupine u celulozi (koje daju negativan naboj), čime se blokiraju te skupine, te celuloza dobiva pozitivan naboj koji ima sredstvo za kationiziranje. Iz tog razloga istražuje se mogućnost primjene tako modificirane celuloze pozitivnog naboja za uklanjanje anionskih tvari iz otpadne vode kao filter.

2. Teorijski dio

2.1. Celuloza

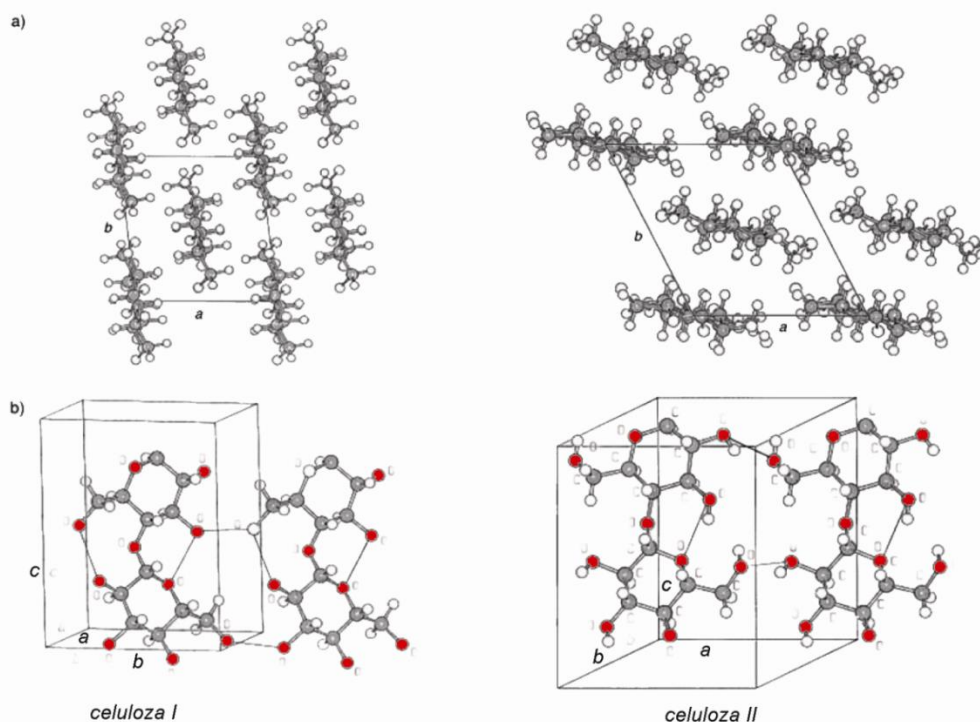
Celuloza je temeljna građevna tvar svih biljnih vlakana, u kojima je zastupljena u različitim omjerima ovisno o vrsti biljnog vlakna. Celulozna vlakna su danas jako proširena te čine veliki udio u svjetskoj proizvodnji (posebice pamuk) [1].

Osnovna strukturna jedinica celuloze je celobioza, mer građen iz dva glukozna ostatka (β -D-glukoze). Stupanj polimerizacije ovisi od koje je biljke dobivena celuloza te se kreće u rasponu od 1000 pa do čak 14000 [1].



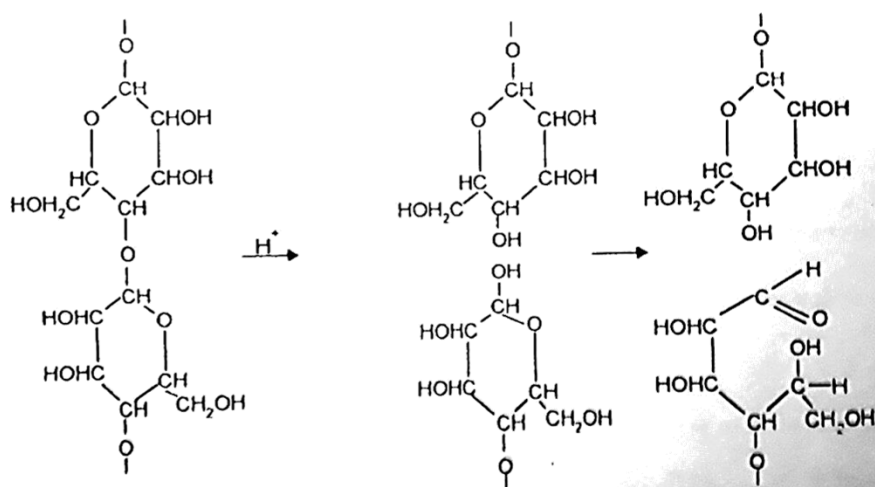
Slika 1. Celobioza

Polimerne molekule celuloze su relativno ravnolančane te se dobro zbijaju jedna uz drugu, te zbog tog zbijanja i razloga što je kisikov most u ravnini s molekulama dolazi do stvaranja dodatnih vodikovih veza što povećava dodatno čvrstoću celuloznih vlakana. Važan je i omjer amornog i kristalnog područja. Amorfno područje vlakna je zaslužno za vezanje vode, bojila ili nekih drugih tvari u vlakno. Kristalna rešetka celuloznog kristalita je monoklinska, te razlikujemo kristalne rešetke prirodne celuloze i celuloze u umjetnim celuloznim vlaknima, tzv. celuloza I i celuloza II. Kod prirodne celuloze također može doći do promjene kristalne rešetke, najčešće mercerizacijom [2]. Promjenom kristalne rešetke u celulozu II(sI.2) mijenja se udio amornog područja te modificirana prirodna i umjetna celulozna vlakna bolje upijaju vodu i bojila [1-4].



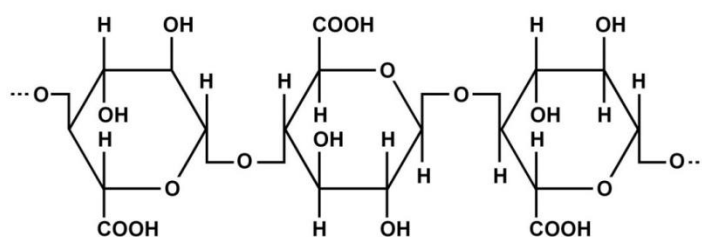
Slika 2. Kristalna struktura celuloze I i celuloze II –
a) projekcija jedinične ćelije; b) slaganje molekula u jediničnoj ćeliji [3]

Celuloza različito reagira sa različitim kemijskim tvarima. One mogu prouzrokovati bubrenje, degradaciju molekula i sl. Relativno je otporna na lužine, te se uz tzv. mercerizaciju s 23%-tnom otopinom NaOH dobiva alkalna celuloza povećanog sjaja, čvrstoće i adsorptivnosti [4]. Na djelovanje kiselina je celuloza jako osjetljiva. Kiseline razaraju C1-C4 vezu te nastaje hidroceluloza (sl.3).



Slika 3. Hidroceluloza

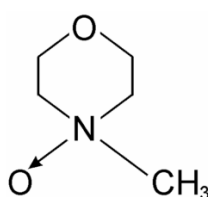
Kod obrade celuloze oksidansima (bijeljenje) prevelika koncentracija oksidansa može oštetiti celulozu te time nastaje oksiceluloza (sl.4) kod koje dolazi i do smanjenja DP [1].



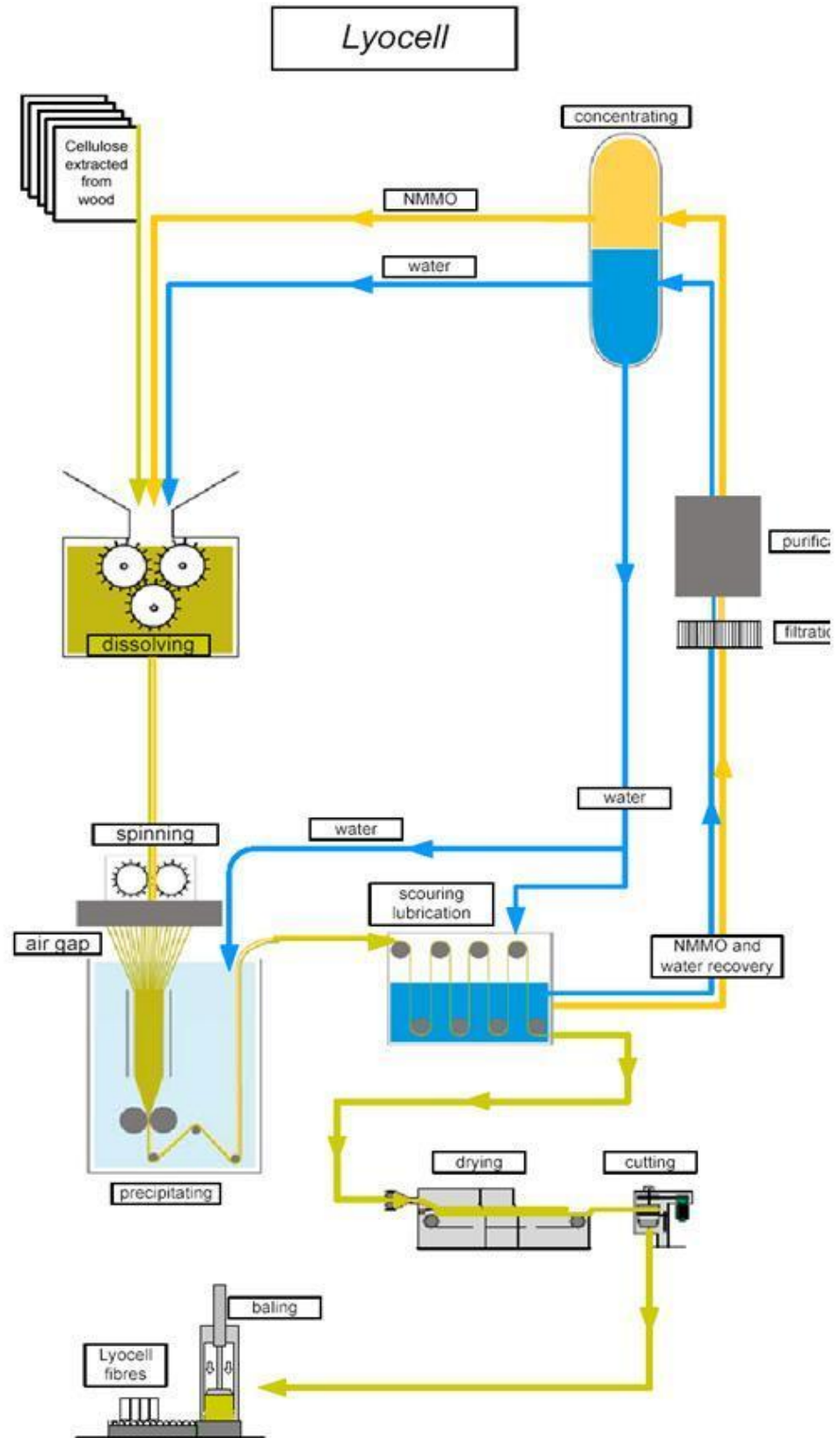
Slika 4. Oksiceluloza

2.2. Liocelno vlakno

Liocelno vlakno je naziv za novu vrstu umjetnih celuloznih vlakana dobivenih izravnim otapanjem celuloze u organskim otapalima bez stvaranja derivata i samim time bez regeneracije. Ta vlakna su građena od celuloze II, a oznaka vlakana je CLY (po ISO normama). Prva liocelna vlakna pod trgovačkim imenom Tencel je proizvela tvrtka *Courtaulds*, V.Britanija, 1993. godine. Ovo vlakno je proizvedeno s težnjom da se smanji zagađenje okoliša i poveća ekološki standard. Celuloza se otapa u organskom otapalu N-metil-morfolinoksid, NMMO (sl.5), a taložno sredstvo je voda. Regeneracija ovog otapala je skoro potpuna, oko 99%, što uvelike pridonosi visokim ekološkim standardima današnjice [1]. Shematski proces proizvodnje liocelnih vlakana prikazana je na sl.6.

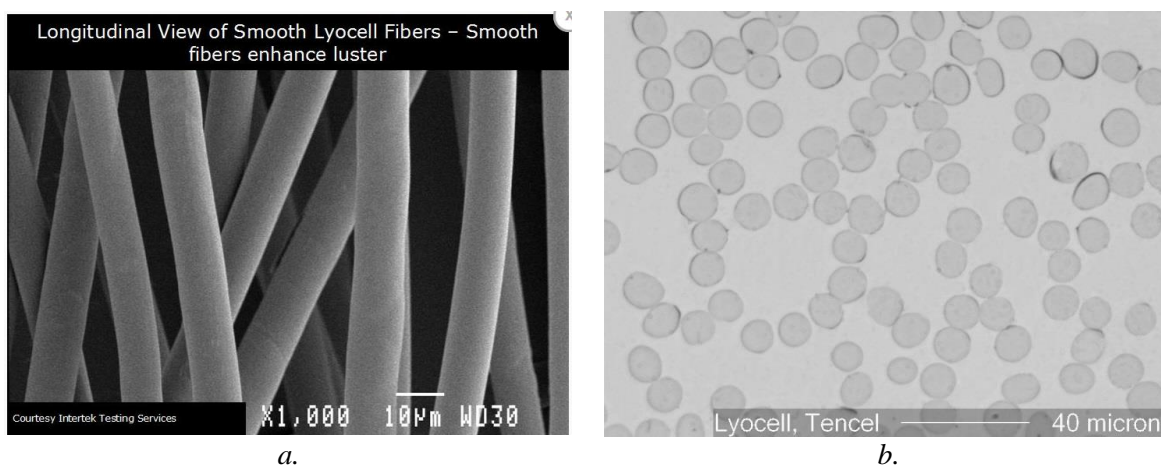


Slika 5. N-metil-morfolinoksid, NMMO[5]



Slika 6. Shema dobivanja liocelnih vlakana[6]

Po kemijskoj građi su liocelna vlakna čista celuloza, a kristalna građa je celuloza II. Stupanj polimerizacije mu je mnogo manji od pamuka, no ipak je veći od drugih celuloznih regenerata i iznosi oko 550-600. Glatke su površine i kružnog do ovalnog poprečnog presjeka (sl.7). Čvrstoća im je veća nego kod pamuka i iznosi oko 4cN/dtex. Zbog kristalne rešetke imaju veću reprizu od pamuka i iznosi 11,5%, te zbog dobrog upijanja vlage ne nabijaju se statičkim elektricitetom i ugodne su za nošenje. Prilikom upijanja vode bubre, te imaju jako dobar afinitet prema bojilima [1].



Slika 7. Liocelno vlakno: a. uzdužna slika [7], b. poprečni presjek [8]

Liocelna vlakna su [9]:

- jača od bilo kojeg drugog celuloznog vlakna, posebno vlažna
- lako se prebrađuju u pređe sama ili u mješavinama
- lagano se uvija za izradu fine pređe
- vrlo stabilna u pranju i sušenju
- termički stabilna
- bez nabijanja statičkim elektricitetom
- lako se bojadišu do dubokih tonova
- sposoban za visokofunkcionalne dorade
- udobna za nošenje.

Nedostatak im je fibrilacija tijekom abrazije do koje dolazi zbog većeg udjela kristaliničnosti od drugih regenerata, i izrazito usmjerene fibrilarne strukture. Fibrilacija se često koristi kod dobivanja efekata kod tkanina (tzv. peach skin- breskvina kožica). Finoća

ovih vlakana se najčešće nalazi u rasponu od 1,0-3,3 dtex (budući da su sintetska vlakna mogu se raditi finoće u rasponima koji nama odgovaraju) [1].

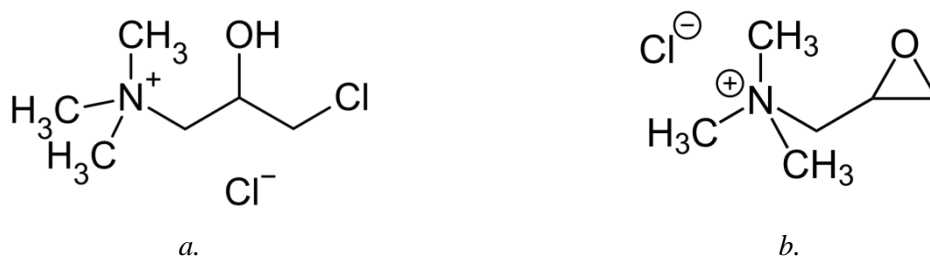
S druge strane, fibrilarna struktura doprinosi higroskopnosti. Liocelna vlakna poput TENCEL® su higroskopna. Voda se apsorbira u strukturu vlakana. TENCEL® se sastoji od bezbrojnih, vrlo hidrofilnih, kristalnih nano fibrila, koji ne apsorbiraju vodu; već se adsorpcija vode odvija u kapilarnama između fibrila. zato ova vlakna imaju relativno veliku kristaliničnost (najveću od regeneriranih celuloznih vlakana), a i dalje jako dobro upijaju vlagu, vodu i bojila, gotovo jednako dobro kao i viskozna vlakna, CV [1]. Razlog tome je u skoro identičnim vrijednostima vezanih za šupljine u vlaknu (promjer, volumen, specifična unutarnja površina šupljina). To dokazuje da sposobnost dobre adsorpcije liocela leži u njegovim šupljinama [9, 10].

2.3. Kationiziranje celuloze

Zeta potencijal, ZP, ζ , liocelnih vlakana je negativan, kao i kod većine vlakana što onemogućava adsorpciju tvari koje su također negativnog naboja, kao što su anionska bojila, anionski tenzidi i slično [11,12]. Za svladavanje te barijere kod obrade celuloze, kao što su bojadisanje ili oplemenjivanje, koriste se velike količine elektrolita. Prilikom bojadisanja isrcpljenje, uz korištenje elektrolita, najčešće iznosi oko 60%, a ostatak ostaje u kupelji i postaje otpadna voda. Iz tog razloga su napravljena razna istraživanja na području modificiranja celuloze. Svrha je da se dobije modificirana celuloza koja ima pozitivni naboj u vodenim kupeljima, tzv. kationizirana celuloza [11-26].

Tijekom kationiziranja pomoću određenih sredstava (danas najčešće amini i kvarterne amonijeve soli) blokiraju se negativne $-OH$ skupine u celulozi tako što se na njih vežu spojevi za kationiziranje, te celuloza dobiva pozitivan naboj u vodenim kupeljima. Dokazano je da sve $-OH$ skupine nisu jednako reaktivne, te da je reaktivna samo ona na 6. C-atomu. No, nakon kationiziranja povećava se reaktivnost celuloze te se spojevi također vežu i na $-OH$ skupinu na 3. C-atomu. Takva modificirana celuloza osim što mnogo bolje adsorbira anionske tvari kao bojila ili bjelila, također se može koristiti kao filtar u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda. Uz to su i jako korisni u uklanjanju toksičnih teških metala iz otpadnih voda [14-16].

U svrhu kationiziranja se eksperimentiralo s raznim spojevima kao što su: epiklorohydrin-dimetilamin (Epi-DMA) (koristila ga je američka znanstvenica sa suradnicima, te dala patentirati postupak sa njim 1985. godine), glicidiltrimetilamonijev klorid (Glytac A), monoreakcijski biskvarterni agenti, choline klorid, poliamid epiklorohydrini, N,N-dimetilazetidinium klorid (DMAC), N-metilolakrilamid (NMA), poliepioklorohydrin dimetilamin (PECH), 2,4-dikloro-6-(2-piridinoetilamino)-s-triazin (DCPEAT), a danas se najčešće koriste 3-kloro-2-hidroksipropil-trimetil amonijev klorid (CHPTAC), a danas se najčešće koriste 3-kloro-2-hidroksipropil-trimetil amonijev klorid (CHPTAC) i 2,3-epoksipropil trimetil amonijev klorid (EPTAC) (sl.8) [14-16].



Slika 8. Strukturne formule a. 3-kloro-2-hidroksipropil-trimetil amonijevog klorida (CHPTAC) i b. 2,3-epoksipropil trimetil amonijevog klorida (EPTAC)

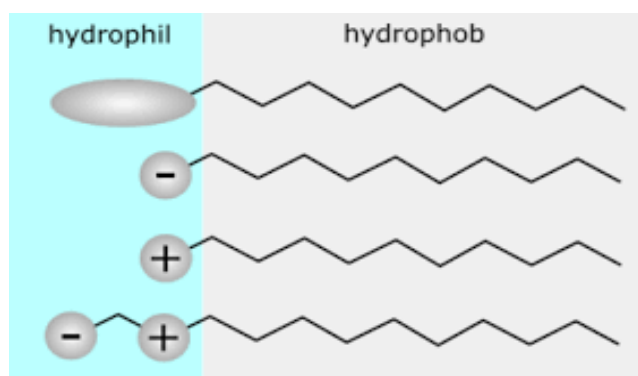
Kationiziranje se može raditi na različite načine, npr. na sirovom materijalu, bijeljenom, merceriziranom, u naknadnoj obradi i drugo. Dokazano je da se najbolji rezultati dobiju kada se kationizira tijekom mercerizacije i ako je materijal prethodno bijeljen. Razlog tome je što se prilikom bijeljenja uklanjaju određene nešistoće koje su vezane na –OH skupine u celulozi, te se sredstva za kationiziranje mogu bolje vezati na celulozu. Tijekom kationiziranja ne dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava celuloze, naprotiv, ako se kationizira tijekom mercerizacije dolazi i do povećanja svojstava [13, 14, 16]. Iako se celulozni regenerati ne mogu mercerizirati, mogu se kationizirati [25,26], što se može utvrditi mjerenjem zeta potencijala.

2.4. Tenzidi

Tekstilne obrade i oplemenjivanje se najčešće provodi u vodenim otopinama. Zbog velike napetosti površine vode, spojevi od posebne važnosti su spojevi koji smanjuju tu napetost, a to su površinsko aktivna sredstva ili tenzidi. Tenzidi se adsorbiraju na čvrstoj površini te smanjuju kut između krute i tekuće faze te lakše dolazi do kvašenja. Već u

maloj koncentraciji uvelike smanjuju površinsku napetost. Molekula tenzida se uvijek sastoji od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Tenzidi se u obradi i oplemenjivanju tekstila koriste kao sredstva za pranje, kvašenje, emulgiranje, dispergiranje, regulatori pjene, itd. [26-28].

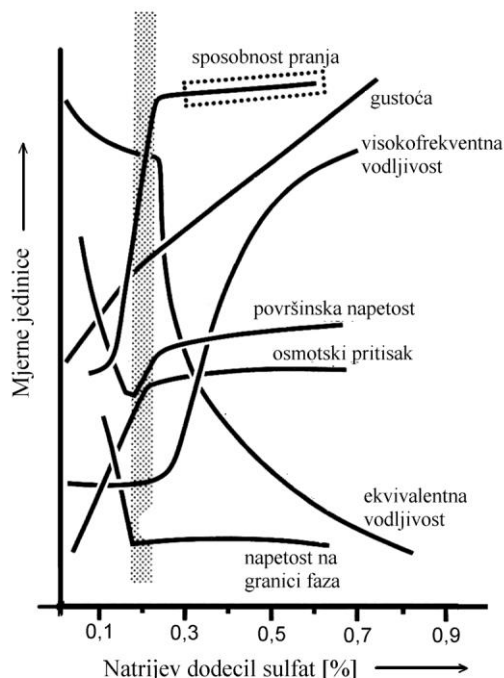
Postoje 4 različite vrste tenzida, i to: anionski, kationski, amfotermni i neionski (sl.9). Anionski, kao i kationski tenzidi, disociraju u vodi, tvoreći površinski aktivni ion koji je negativno nabijen (kod anionskih tenzida) i polarnu glavu. Anionski tenzidi su najčešće upotrebljavani i koriste se u mnoge svrhe. Kationski tenzidi se disociraju na pozitivno nabijen površinski aktivni ion i anion koji je najčešće klorid. Najčešće se koriste kao emulgatori i omekšivači. Amfotermni tenzidi imaju i kationski i anionski karakter koji ovisi o pH vrijednosti kupelji. Neionski tenzidi ne disociraju u vodi, te su oni uglavnom oksietilenske skupine pridružene nepolarnom lancu. Upravo taj omjer oksietilenskih skupina i nepolarnog lanca utječe na površinsko djelovanje tenzida. Npr. porastom hidrofobnog dijela vodotopljivost opada, a uljetopivost raste [26-31].



Slika 9. Sheme tenzida (odozgo prema dolje): neionski, anionski, kationski i amfotermni [32]

I već u maloj koncentraciji tenzidi snizuju površinsku napetost vode i uvelike ubrzavaju kvašenje. Tenzidi se najviše adsorbiraju na površini otopine, te se u trenutku kada se površina posve ispuni tenzidima oni ispravljaju i stoje okomito na površinu svojim repom. Povećanjem koncentracije dolazi i do stvaranja malih nakupina tenzida koji kod tzv. kritične koncentracije prelaze u veće aglomeracije nazvane micelle. Te micelle mogu biti raznog oblika, ovisi o načinu na koji se spajaju. Kritična micelarna koncentracija, cmc, ovisi o vrsti tenzida pri određenoj temperaturi. cmc se odnosi na mali raspon koncentracija

tenzida (sl.10). U organska se otapala rijetko dodaje tenzid, jer imaju nisku površinsku napetost, osim u slučaju da treba skinuti neku vodenu mrlju koja je netopiva u organskom otapalu [27-29].



Slika 10. Promjene koje se dešavaju nakon cmc od 0,28% [28]

U kupeljima za bojadisanje tenzidi olakšavaju kvašenje, ravnomjeran prodor kupelji u materijal, služe kao sredstvo za dispergiranje, održavaju stabilnu disperziju i služe kao egalizatori. U vidu egalizatora, tenzidi mogu biti retarderi, te djeluju tako da se vezuju na aktivna mjesta u vlaknu i smanjuju time brzinu adsorpcije bojila u vlakno i bolju egalizaciju. Također se koriste i sredstva za egalizaciju koja smanjuju kemijski potencijal, a u tu se svrhu koriste neionski tenzidi koji povećavaju aglomeraciju molekula bojila i samim time usporavaju adsorpciju. Tenzidi se mogu koristiti i kao dispergatori. U tom smislu služe za održavanje bojila, tiskarskih pasti i drugih tvari u oplemenjivanju, iskuhavanju i čišćenju (netopivih supstanci) u dispergiranom stanju. To su uglavnom anionski i neionski tenzidi [27].

2.4.1. Adsorptivnost tenzida na celulozna vlakna

Adsorptivnost tenzida na materijal u kupelji jako je važna te ovisi o nekoliko faktora: 1. o strukturi i aktivnim skupinama u materijalu, 2. molekularnoj građi tenzida i 3. parametrima vodene otopine. Na moguće veze između materijala i tenzida najviše utječe naboj na površini materijala, zeta potencijal. Sami mehanizam adsorpcije tenzida ovisi o njegovoj strukturi, koncentraciji, ionskom karakteru i odnosu hidrofilno/hidrofobno. Parametri vodene otopine su: pH, temperatura, mehaničko pokretanje i prisutnost dodataka (aditiva). Kod pamuka, adsorpcija kationskih tenzida je dobra, budući da je zeta potencijal pamuka negativan. No, povećanjem alkilnog lanca kationskog tenzida se može dodatno povećati adsorpcija, ali ako kationski tenzid u sebi sadrži aromatski prsten, adsorptivnost se smanjuje. Adsorpcija anionskih tenzida na pamuk je jako mala. Ipak, anionski tenzidi koji sadrže sulfonatnu skupinu bolje se adsorbiraju od onih koji sadrže sulfatnu ili karboksilatnu skupinu [26].

Liocelna vlakna imaju slične karakteristike kao i pamuk, kada se gleda adsorptivnost tenzida na materijal. Liocel se može kationizirati čime se mijenja zeta potencijal, te on postaje pozitivan. Samim time raste i adsorptivnost anionskih tenzida na takav materijal. No i on se razlikuje u ovisnosti o koncentraciji tenzida. Naime ako je u pitanju koncentracija tenzida puno ispod cmc (cmc je 8,6 mmol/l) dolazi do bolje adsorpcije nego kod koncentracije iznad cmc, iako razlika nije velika. Što se tiče kationskih tenzida, adsorptivnost na kationizirani liocel se uvelike smanjuje te se praktično niti ne adsorbira na materijal [29].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Zadatak rada

Zadatak ovog rada je bilo istražiti sposobnost adsorbiranja različitih vrsta tenzida na kationizirani liocelni materijal, u odnosu na nekationizirani, kako bi se vidjela mogućnost primjene filtara od kationiziranog liocela u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda.

3.2. Materijali i obrade

3.2.1. Liocel

U eksperimentu je korišten liocelni materijal, iglani pust iz 20 slojeva.

3.2.2. Kationiziranje

Liocelni pust je kationiziran prema [14] sa:

- 3-kloro-2-hidroksipropil trimetil-amonij kloridom (CHPTAC), Sigma Aldrich
- Rewin OS, CHT-Bezema, kationski reaktivni poliamonijski spoj

Obzirom na izvješća Europske komisije za zdravlje i zaštitu potrošača o utjecaju na zaštitu ljudi i okoliša prilikom rukovanja neophodna je primjena propisanih zaštitnih mjera. CHPTAC ne uzrokuje velike probleme po ljude i okoliš, ali primjenom u alkalnom mediju dolazi do pretvorbe u reaktivni EPTAC koji predstavlja najveću opasnost. Stoga se nakon primjene ne smije ispuštati u kanalizaciju već se skladišti i primjereno zbrinjava. Iz tog razloga primijenjeni su ekološki prihvatljivi trgovački proizvod tvrtke CHT-Bezema Rewin OS (CHT-Bezema) čiji je mehanizam vezanja drugačiji i ima nešto slabiji stupanj kationiziranja.

Materijal je kationiziran [14] luženjem u 24 % NaOH i 5 g/l Subitol MLF (Bezema) - anionsko sredstvo za kvašenje; potom je zaluženi celulozni materijala u 50 g/l sredstva za kationiziranje (CHPTAC ili Rewin OS), odležavanje 24 h u zatvorenom sustavu, vruće ispiranje, 2x hladno ispiranje destiliranom vodom, neutralizacija 5 % CH₃COOH, te niz hladnih ispiranja destiliranom vodom do neutralnog pH uz sušenje na zraku.

Opis i oznake uzoraka liocelnog pusta dani su u tab.1.

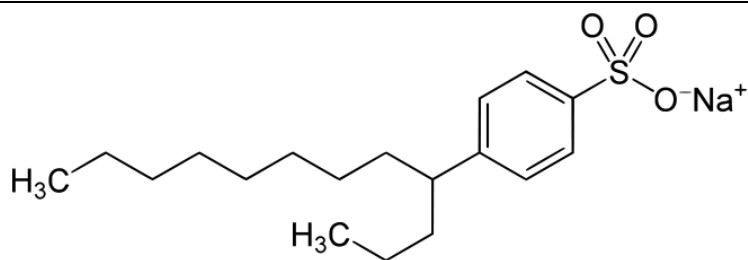
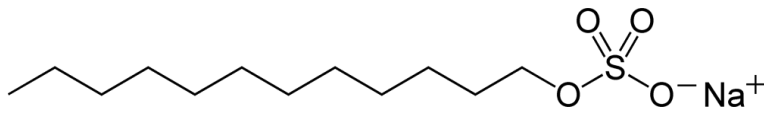
Tablica 1. Oznake i obrade liocelnog pusta

Oznaka	Obrada
CLY	liocelni pust koji nije kationiziran
CLY-OS	liocelni pust koji je kationiziran sa sredstvom Rewin OS
CLY-CHPTAC	liocelni pust koji je kationiziran sa sredstvom CHPTAC

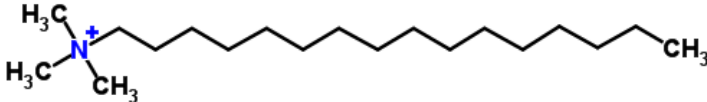
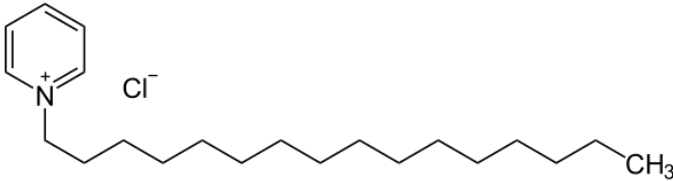
3.2.3. Adsorpcija tenzida

U ovom radu je korišteno 5 različitih tenzida (tab.2-4).

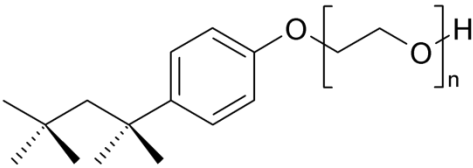
Tablica 2. Nazivi, molarna masa i strukturne formule primijenjenih anionskih tenzida

Oznaka	Tenzid
NDBS	 <p>Natrijev dodecil benzen sulfonat,</p> <p>Labud, 60 % M=348,48 g/mol</p>
NLS	 <p>Natrijev dodecil sulfat (Natrijev lauril sulfat)</p> <p>Sigma Aldrich, 100 % M=288,38 g/mol</p>

Tablica 3. Nazivi, molarna masa i strukturne formule primijenjenih kationskih tenzida

Oznaka	Tenzid
HDTMAC	<p style="text-align: center;">Cl^-</p>  <p style="text-align: center;">Heksadeciltrimetilamonijev klorid</p> <p style="text-align: center;">Fluka, 25 % M=320 g/mol</p>
N-CPC	 <p style="text-align: center;">1-heksadecilpiridinium klorid (N-cetil piridinijev klorid)</p> <p style="text-align: center;">Sigma-Aldrich, 100 % M=358,01 g/mol</p>

Tablica 4. Naziv, molarna masa i strukturna formula primijenjenog neionskog tenzida

Oznaka	Tenzid
TX-100	 <p style="text-align: center;">Triton X-100</p> <p style="text-align: center;">Sigma-Aldrich, 100 % M=648,86g/mol</p>

Adsorpciju tenzida na materijal provedena je iscrpljenjem iz kupelji u aparatu za obradu Linitest, original Hanau (sl.11):

- Koncentracija tenzida $c=0,00129$ g/mol
- Masa uzorka $m = 0,5 \pm 0,005$ g
- omjer kupelji OK=1:100
- 40 °C
- 30 min.



Slika 11. Linitest, Original Hanau

3.3. Mjerne metode

3.3.1. Određivanje zeta potencijala

Kako bi se utvrdilo da li se liocel kationizirao izmjeren je zeta potencijal (ZP) metodom struje strujanja na elektrokinetičkom analizatoru Sur-PASS (sl. 12), tvrtke Anton Paar GmbH, Graz, Austrija, u elektrolitu 10^{-3} mol/dm³ otopine KCl. Zeta potencijal izračunat je automatski prema Helmholtz-Smoluchowsky jednadžbi [11].

Uvjeti određivanja zeta potencijala su:

- $m_{\text{uzorka}} = 0,3$ g
- $c_{\text{KCl}} = 10^{-3}$ mol/l
- $V_{\text{KCl}} = 300$ ml
- $p = 300$ mbar
- pH 7



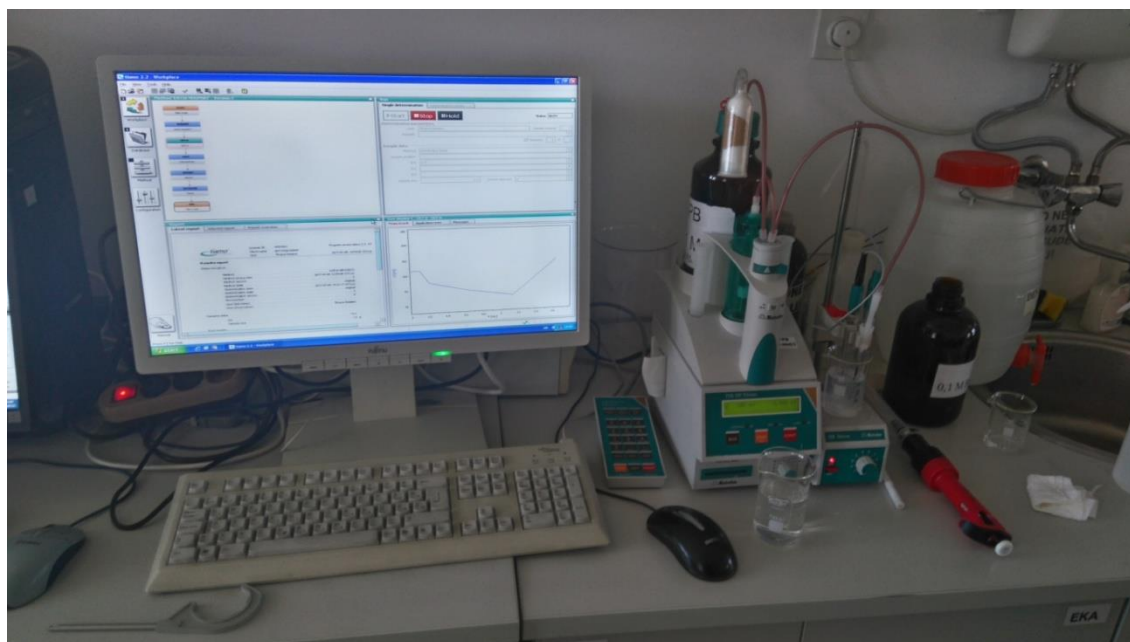
Slika 12. SurPASS, uređaj za mjerenje zeta potencijala

3.3.2. Određivanje količine adsorbiranog tenzida

Količina adsorbiranog tenzida na vlakana se određuje indirektno iz otopine tenzida. Kupelj zaostala nakon adsorpcije se titrira potenciometrijski na automatskom titratoru, Titrino 736 GP, Metrohm, Švicarska. U otopinama nakon obrade u Linitestu određena je zaostala količina tenzida potenciometrijskom titracijom na automatskom titratoru Titrino 736 GP (Metrohm) primjenom ion-selektivne elektrode (Methrom) za ionske, te NIO elektrode (Methrom) za neionske tenzide (sl.13). Ag/AgCl je korištena kao referentna elektroda. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji tenzida (analit) u funkciji dodanog titranta. Promjenom koncentracije mijenja se i potencijal indikatorske elektrode.

Uvjeti određivanja ionskih tenzida

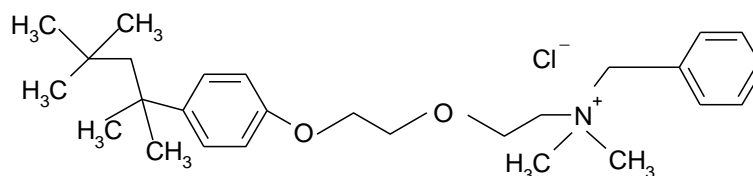
- 10 ml otopine tenzida
- 50 ml destilirane vode
- 5 ml pufera
 - pH 3 (citrat/HCl) – za anionske tenzide
 - pH 10 (boratna kiselina/KCl/NaOH) – za kationske tenzide
- 5 ml metanola za očuvanje tenzidne elektrode



Slika 13. Titrino 736 GP (Metrohm), automatski titrator

Titranti

- 0.004 mol/l NLS – za kationske tenzide
- 0.004 mol/l Hyamine 1622 – za anionske tenzide (sl.14)



Slika 14. Hyamine 1622

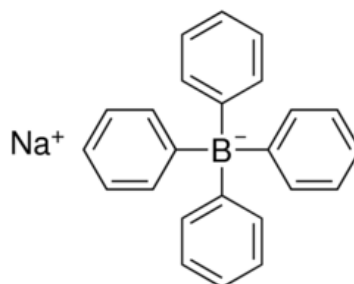
N-benzil-N,N-dimetil-N-[4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)-fenoksietoksietiletil]amonijev klorid

Uvjeti odredivanja neionskih tenzida

- 10 ml otopine tenzida
- 50 ml destilirane vode
- 10 ml BaCl₂, c = 0,1 mol/l – preuda spoj u pseudokationski
- 5 ml metanola za očuvanje tenzidne elektrode

Titrant

- 0.001 mol/l Natrijev tetrafenilborat (NaTPB) (sl.15)



Slika 15. Na-tetrafenil borata (NaTFB)

Alikvot otopine nakon adsorpcije se titrira na potenciometrijskima auto-titratoru. Utrošak titranta proračunom ukazuje na postotni udio tenzida u otopini. Iz razlike početne koncentracije i preostale u otopini indirektno se izračuna % kojeg su adsorbirala liocelna vlakna. Ukoliko je adsorpcija bila jako velika, uzimao se veći alikvot ali se sve preračuna na 10 ml.

4. Rezultati s raspravom

U ovom radu je istražena adsorptivnost tenzida na kationizirani liocelni materijal s mogućom namjenom kao filter za anionska sredstva u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, posebice voda iz industrija vezanih za tekstil.

Nakon što je provedeno kationiziranje najprije je istražen zeta potencijal kako bi se utvrdila učinkovitost. Budući da su adsorpcije rađene pri pH 7, određen je zeta potencijal pri toj pH vrijednosti. Rezultati su prikazani u tab.5.

Tablica 5. Zeta potencijal pri pH 7

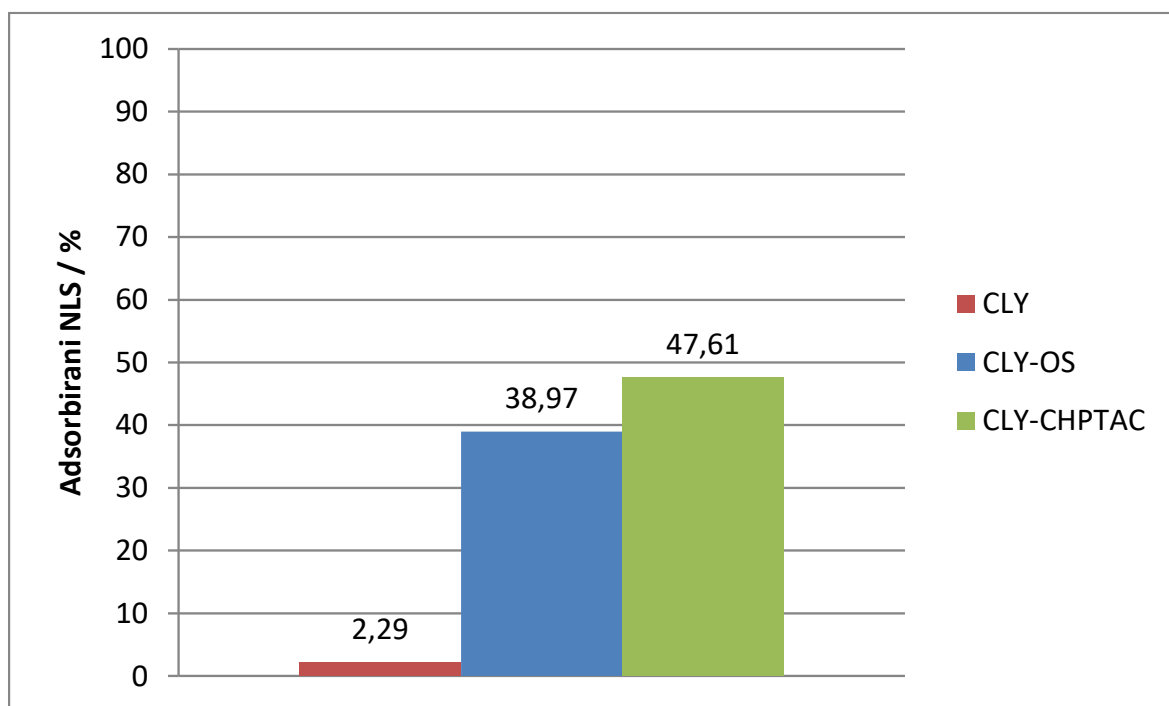
Oznaka	ZP [mV]
CLY	-11,95
CLY-OS	23,77
CLY-CHPTAC	-3,03

Iz rezultata je vidljivo da su se površine uspješno kationizirale. Iznenadjuća je vrijednost ZP za kationiziranje s trgovačkim produktom Rewin OS i inosi 23,77 mV. Za pretpostaviti je da će ovaj tenzid imati najvišu adsorpciju.

Adsorpcije anionskih tenzida prikazane su u tab.6 i tab.7, i na sl.16 i sl.17; kationskih tenzida u tab.8 i tab.9, i na sl.18 i sl.19, a neionskog tenzida na tab.10 i sl.20.

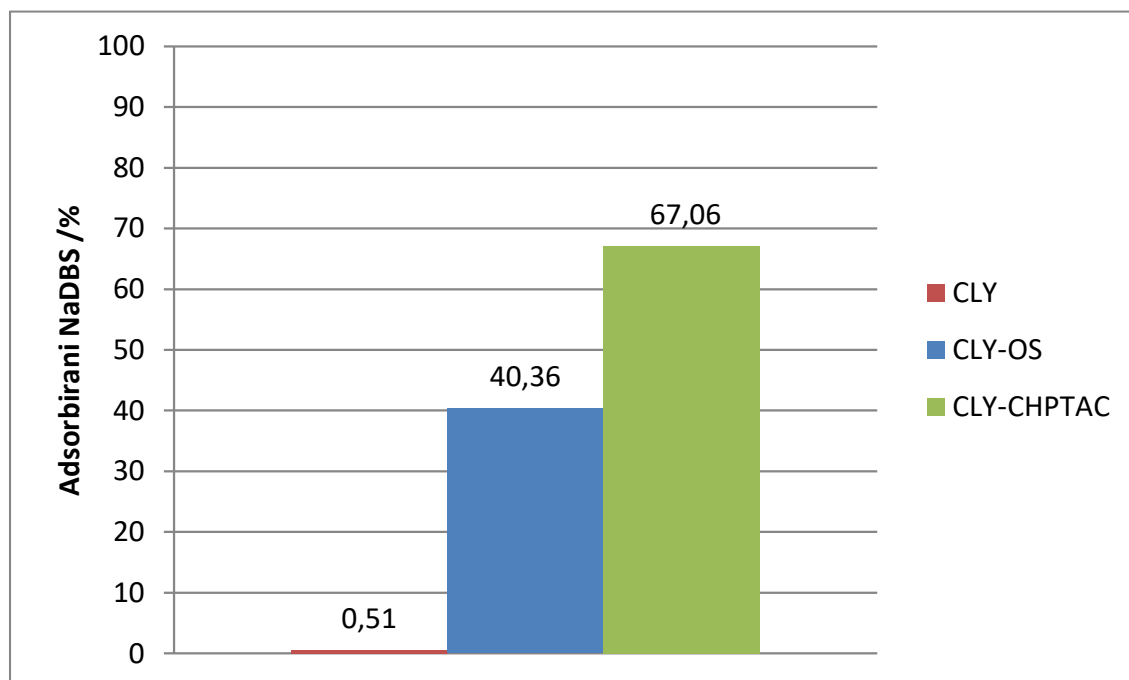
Tablica 6. Utrošeni volumen i udio adsorbiranog anionskog tenzida Natrijeva lauril sulfata, NLS na liocelna vlakna

Uzorci	Volumen titranta /ml	Napon, U/mV	udio adsorbiranog tenzida /%
Početni	3,293	293	
	3,200	280	
x^-	3,24		0
CLY	3,185	288	
	3,164	279	
	3,186	294	
	3,154	284	
x^-	3,17		2,28
CLY-OS	2,188	286	
	2,213	287	
	1,759	293	
	1,765	297	
x^-	1,98		38,97
CLY-CHPTAC	1,821	298	
	1,79	216	
	1,605	292	
	1,587	287	
x^-	1,70		47,61

**Slika 16.** Udio adsorbiranog anionskog tenzida Natrijeva lauril sulfata, NLS na liocelna vlakna

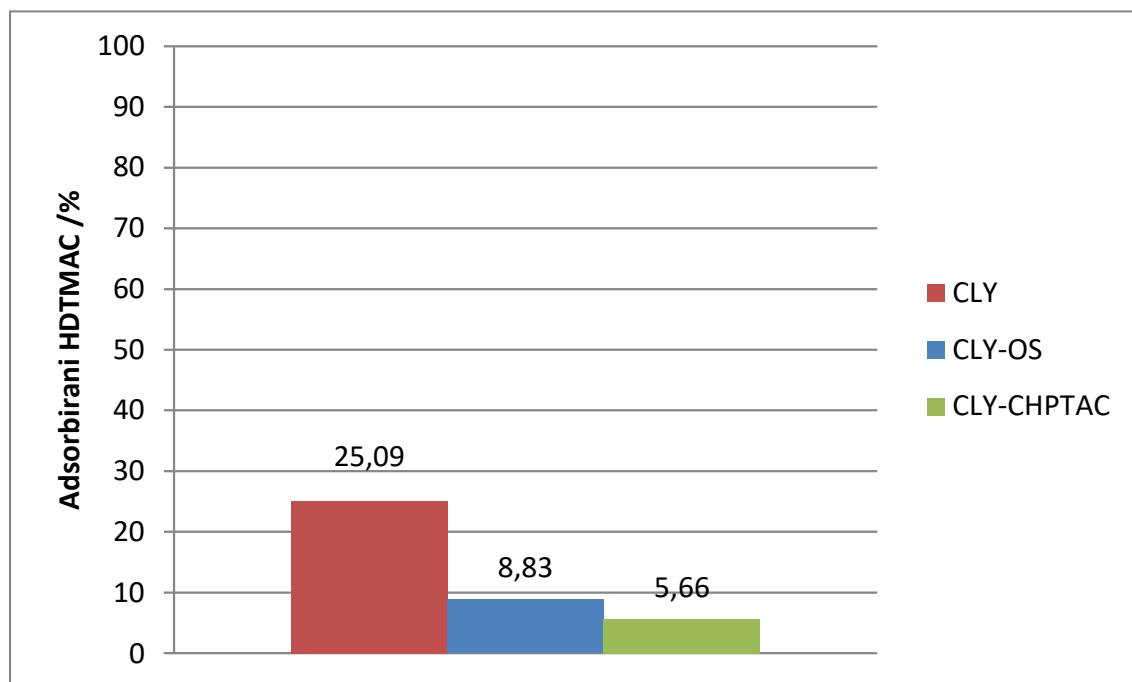
Tablica 7. Utrošeni volumen i udio adsorbiranog anionskog tenzida Natrijeva dodecil benzen sulfonata, NDBS na liocelna vlakna

Uzorci materijala	Volumen titranta /ml	Napon, U/mV	udio adsorbiranog tenzida /%
Početni	2,25	269	
	2,3	272	
x^-	2,275		0
CLY	2,305	289	
	2,281	274	
	2,414	293	
	2,149	228	
	2,168	235	
x^-	2,263		0,51
CLY-OS	1,472	264	
	1,638	293	
	1,429	255	
	1,234	305	
	1,12	285	
	1,248	293	
x^-	1,356		40,36
CLY-CHPTAC	0,74	267	
	0,829	291	
	0,685	277	
	0,859	290	
	0,634	264	
x^-	0,749		67,06

**Slika 17.** Udio adsorbiranog anionskog tenzida Natrijeva dodecil benzen sulfonata, NDBS na liocelna vlakna

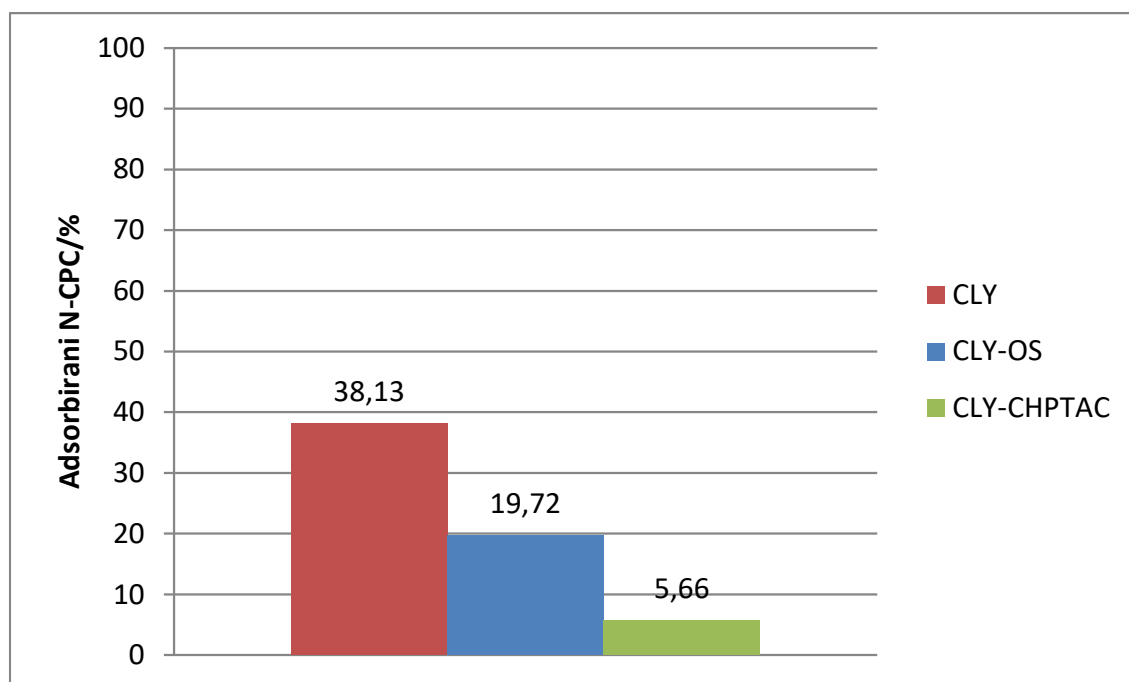
Tablica 8. Utrošeni volumen i udio adsorbiranog kationskog tenzida Heksadecil trimetil amonijeva klorida, HDTMAC na liocelna vlakna

Uzorci materijala	Volumen titranta /ml	Napon, U/mV	udio adsorbiranog tenzida /%
Početni	15,622	263	
	15,392	268	
	15,485	257	
	15,497		0
CLY	11,409	272	
	11,493	262	
	11,750	268	
	11,790	266	
x ⁻	11,610		25,09
CLY-OS	14,295	246	
	14,311	247	
	13,978	249	
	13,938	252	
x ⁻	14,130		8,83
CLY-CHPTAC	14,594	252	
	14,525	241	
	14,761	238	
	14,610	247	
x ⁻	14,622		5,66

**Slika 18.** Udio adsorbiranog kationskog tenzida Heksadecil trimetil amonijeva klorida, HDTMAC na liocelna vlakna

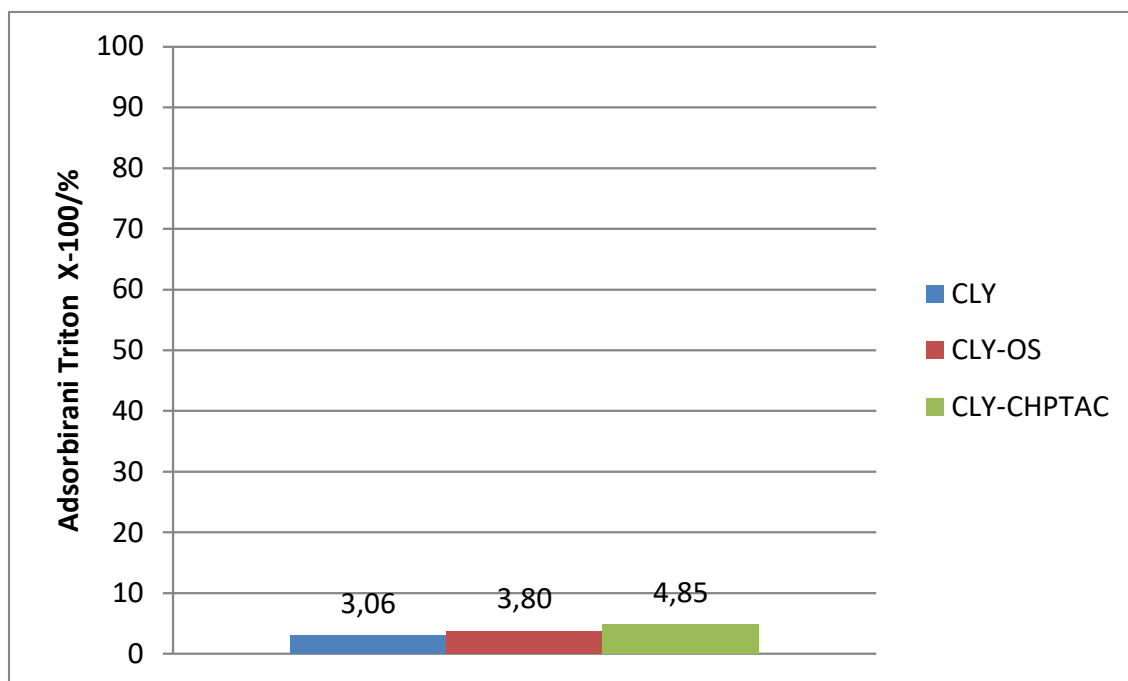
Tablica 9. Utrošeni volumen i udio adsorbiranog kationskog tenzida *N*-cetil piridinijeva klorida, *N*-CPC na liocelna vlakna

Uzorci materijala	Volumen titranta /ml	Napon, U/mV	udio adsorbiranog tenzida /%
Početni	13,891	256	
	13,824	253	
\bar{x}^-	13,857		0
CLY	6,889	327	
	7,372	319	
	10,074	248	
	9,961	251	
\bar{x}^-	8,574		38,18
CLY-OS	9,854	330	
	10,185	348	
	12,292	263	
	12,168	264	
\bar{x}^-	11,125		19,72
CLY-CHPTAC	12,997	262	
	13,018	255	
	13,416	259	
	12,859	270	
\bar{x}^-	13,072		5,66

**Slika 19.** Udio adsorbiranog kationskog tenzida *N*-cetil piridinijeva klorida, *N*-CPC na liocelna vlakna

Tablica 10. Utrošeni volumen i udio adsorbiranog neionskog tenzida Triton x-100 na liocelna vlakna

Uzorci	Volumen titranta /ml	Napon, U/mV	udio adsorbiranog tenzida /%
Početni	15,969	46	0
CLY	31,00	59	
	31,60	57	
	30,28	54	
x ⁻	30,96		3,06
CLY-OS	30,05	92	
	31,39	76	
x ⁻	30,72	84	3,80
CLY-CHPTAC	30,20	52	
	30,58	49	
x ⁻	30,39		4,85

**Slika 20.** Udio adsorbiranog neionskog tenzida Triton x-100 na liocelna vlakna

U radu je istražena sposobnost adsorpcija tenzida na modificirani liocel u svrhu pročišćavanja te mogućnosti primjene kao filtar za pročišćavanje otpadnih voda. Iz rezultata se vidi da modificirani i nemodificirani liocel drugačije adsorbiraju različite vrste tenzida. Glavni razlog tome je razlika u zeta potencijalu (tab.3) kao i u kemijskoj strukturi modificiranog i neobrađenog liocelnog materijala.

Iz tablica i grafova se jasno vidi da modificirani liocel jako dobro adsorbira anionske tenzide, natrijev lauril sulfat i natrijev benzen sulfonat. Razlog tome je smanjenje barijere između vlakana i anionskih sredstava, razlika do koje je došlo nakon što je sredstvo za kationiziranje blokiralo negativne $-OH$ skupine na liocelu i na tim skupinama imamo pozitivan naboj. Time više ne dolazi do pojave odbojnih sila između materijala i tenzida, koje su bile prouzročene jednakim nabojem faza.

Uspoređujući anionske tenzide vidljivo je da se nisu jednako adsorbirali na materijal. NDBS se adsorbirao u nešto manjoj količini nego NLS na nemodificirani liocel (0,51% u odnosu na 2,28%). Za razliku od nemodificiranog, na oba modificirana liocela veća je adsorpcija NDBS. Valja istaknuti da je kod liocela obrađenog sa CHPTAC adsorpcija veća za čak 20%. Iz toga vidimo da oba uzorka modificiranog liocela jako dobro adsorbiraju anionske tenzide iz vode, no ipak se NDBS dosta bolje adsorbirao (i to čak za 5,7%-29,8% više). Razlog tomu leži u kemijskoj strukturi tenzida, iz koje vidimo da NDBS u sebi sadrži i benzenski prsten te ima više ugljikovih i vodikovih atoma koji se mogu vezati na molekule CHPTAC-a vezanog za liocel, te tako dolazi do stvaranja više veza nego što to stvara tenzid NLS.

Kod kationskih tenzida je pak potpuno drugačije. Zbog svoje kemijske strukture, kationski tenzidi su se jako slabo vezali za modificirani liocelni materijal. Razlog leži u jednakim nabojima tenzida i modificiranog liocela te dolazi do pojave odbojnih sila. Kod modificiranog liocela su se oba tenzida malo bolje adsorbirala na liocel modificiran sa Rewin OS. To je zato što molekule CHPTAC-a i kationskih tenzida koji su korišteni imaju jednak pozitivni ion dušika, N^+ . Zbog toga dolazi do pojave većih odbojnih sila sa liocelom koji je modificiran sa CHPTAC, nego sa liocelom modificiranim sa Rewin OS. No, adsorpcija tenzida N-CPC na liocel modificiran sa Rewin OS (CLY-OS) nije zanemariv i iznosi čak 19,7%, što je čak i izuzetno dobro kad se uzme u obzir kemizam i elektrokinetika. Može se zamijetiti da se tenzid HDTMAC na nemodificirani liocelni

materijal adsorbirao tek malo više nego tenzid N-CPC na modificirani liocel CLY-OS. I općenito se tenzid N-CPC bolje adsorbirao na liocel. Razlog tomu je prisustvo više vodikovih atoma u molekuli tenzida te također i do molekule vode u kemijskoj strukturi (monohidrat). Vodik i molekula vode omogućavaju tenzidu N-CPC da se bolje veže za molekule celuloze, no čak i za molekule sredstava za kationiziranje kod modificiranih uzoraka.

Neionski tenzid Triton X-100 bilo je teško odrediti. Zbog svoje kemijske strukture Triton X-100 nema naboja, te se za liocel isključivo vezao vodikovim i van der Waalsovima silama. Adsorpcija tenzida je bila jako mala na sva tri uzorka liocela. Adsorpcija je bila malo veća na modificiranim uzorcima liocela, no razlika je zanemariva. Adsorpcija na nemodificirani liocel je bila 3%, na CLY-OS 3,8% i na CLY-CHPTAC 4,8%. Vrijednosti su jako male te liocel, kako modificirani tako i nemodificirani, nisu prikladni za adsorpciju neionskih tenzida iz kupelji.

5. Zaključak

Cilj ovog rada je bio istražiti adsorpciju tenzida na modificirani liocel i ispitati mogućnost njegove primjene kao filtera za pročišćavanja otpadnih voda. Pokazalo se da je moguće izraditi filtar iz liocela kao pust, te da takav filtar od kationizirane celuloze ima potencijal za adsorbiranje anionskih sredstava. Navedeni filtri jako dobro adsorbiraju anionske tenzide, a samim time bi trebali dobro adsorbirati i druga sredstva za obradu, oplemenjivanje ili bojadisanje celuloze koja su također anionska.

Istraživanja su pokazala da kationizirani liocel adsorbira 38-67 % anionskog tenzida, što je odličan rezultat. No, ipak treba uzeti u obzir i kemijsku strukturu tenzida koji se uklanja, kao i kemijsku strukturu sredstva za kationiziranje. Treba naći najbolju kombinaciju kationiziranog materijala u ovisnosti o tenzidu, ili jednostavno staviti više filtera kationiziranog liocela kationiziranog na različite načine u seriju te tako maksimizirati adsorpciju anionskih tenzida iz otpadne vode. Uz podatak da se mehanička i fizikalna svojstva praktično ne mijenjaju u procesu kationiziranja, ovakva vrsta filtera je neophodna u procesima pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije. Osim što ovi filtri štede mnogo novca, u odnosu na aktivni ugljen ili elektrolite koji se moraju koristiti u procesima obrade celuloze, predstavljaju i veliki napredak u zaštiti okoliša.

6. Literatura

- [1] Čunko R., M. Andrassy: *Vlakna*, Zrinski d. Čakovec, Zagreb 2005.
- [2] Soljačić I., Grancarić A.M.: *Vježbe iz oplemenjivanja tekstila*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 1995.
- [3] Dinand E. *et al.*: Mercerization of Primary Wall Cellulose and its Implication for the Conversion of Cellulose I to cellulose II; *Cellulose* 9 (2002); 7-18
- [4] Soljačić, I., M. Žerdik: Osnovi mercerizacije pamuka, *Tekstil* 17 (1968) 6; 495-518
- [5] Borbely, E.: Lyocell, The New Generation of Regenerated Cellulose, *Acta Polytechnica Hungarica* 5 (2008) 3; 11-18
- [6] CIRFS: European Man-Made Fibres Association: Lyocell; URL: <http://www.cirfs.org/manmadefibres/fibrerange/Lyocell.aspx>, pristupljeno: 19.7.2017.
- [7] iTextiles - Rayon, Modal, and Lyocell; URL: http://www.itextiles.com/v30/itext/thumbnails/ai_1_4100.htm#, pristupljeno: 19.7.2017.
- [8] MicrolabNW Photomicrograph Gallery: Lyocell, Tencel Fiber Cross-section, URL: <http://www.microlabgallery.com/gallery/Lyocell15bXSecfixed.aspx>, pristupljeno: 19.7.2017.
- [9] Firgoa, H.K. *et al.*: The Functional Properties of Tencel® - a Current Update, *Lenzinger Berichte*, 85 (2006); 22-30
- [10] Kreže T., Jeler S., Strnad S.: Correlation between structure characteristics and adsorption properties of regenerated cellulose fibers, URL: <https://scholar.google.hr/scholar?hl=hr&q=Correlation+between+structure+characteristics+and+adsorption+properties+of+regenerated+cellulose+fibers&btnG>, pristupljeno: 28.3.2017.
- [11] Grancarić A.M., Tarbuk A., Pušić T.: Electrokinetic properties of textile fabrics, *Color. Technol.* 121(2005) 4; 221-227

- [12] Stana-Kleinschek K., Strnad S., Ribitsch V.: Surface characterization and adsorption abilities of cellulose fibers, *Polymer engineering and science* (1999)8; 1412-1424
- [13] Grancarić A.M., Tarbuk A., Dekanić T.: Elektropozitivan pamuk, *Tekstil* 53 (2004) 2;47-51
- [14] Tarbuk, A.; Grancarić, A. M., Leskovac, M.: Novel cotton cellulose by cationisation during mercerisation - Part 2: Interface phenomena, *Cellulose*21 (2014) 3; 2089-2099
- [15] Grancarić A.M., Tarbuk A., Bišćan J.: Modificirani pamuk pozitivnog električnog naboja, 1. Znanstveno-stručno savjetovanje tekstilna znanost i gospodarstvo, Zagreb 26.01.2008.
- [16] Tarbuk A. *i sur.*: Kationiziranje celuloznih materijala – Mogućnost primjene u sustavima za pročišćavanje vode, *Tekstil* 61 (2012) 7-12;346-348
- [17] Grancarić A.M. *et al.*: Electrokinetic Phenomena of Cationised Cotton and its Dyeability with Reactive Dyes, *FIBRES&TEXTILES in Eastern Europe* 102 (2013); 106-110
- [18] Tarbuk A. *et al.*: Interface phenomena and dyeability with reactive dyes of cationized cotton, *Industria textilia* 65(2014) 4; 220-227
- [19] Hashem A., El-Shishtawy R.M.: Preparation and characterization of cationized cellulose for the removal of anionic dyes, URL: <http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/0263617011494088>, pristupljeno: 26.3.2017.
- [20] Moral A., Aguado R., Tijero A.: Cationization of native and alkalized cellulose: Mechanism and kinetics, URL: [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1\(2016\)/p.109-115.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1(2016)/p.109-115.pdf), pristupljeno: 26.03.2017.
- [21] Ramasamy M. i Kandasamy P.V.: Effect of cationization of cotton on its dyeability, *Indian Journal of Fibre& Textile Research* 30 (2005.); 315-323
- [22] Ferrero F. i Periolatto M.: Dyes adsorption on functionalized fibrous materials, URL: <http://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/pres2011-and-icheap10/PRES11/176Ferrero.pdf> , pristupljeno: 26.03.2017.
- [23] Harding M.J. *i sur.*: Method for preparation of cationic cellulose, URL:

