

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO - METALURŠKI FAKULTET

Aleksandra M. Ivanovska

UTICAJ HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA NA
STRUKTURU I SVOJSTVA JUTE

doktorska disertacija

Beograd, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandra M. Ivanovska

THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL
MODIFICATION ON THE JUTE
STRUCTURE AND PROPERTIES

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

Mentor:

Dr Mirjana Kostić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet,

Članovi komisije:

Dr Koviļjka Asanović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet,

Dr sc. Leposava Pavun, docent
Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet,

Dr Dragana Cerović, viši naučni saradnik, profesor strukovnih studija
Visoka tekstilna strukovna škola za dizajn, tehnologiju i menadžment u Beogradu.

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Doktorska disertacija je urađena u laboratorijama Katedre za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Pojedine analize su urađene u saradnji sa Katedrom za fiziku kondenzovanih materijala Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Deo rada na doktorskoj disertaciji je proistekao iz rada na projektu (OII72029) koji je bio finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Ova doktorska disertacija je rezultat odlične saradnje sa timom sastavljenim od profesora, roditelja i prijatelja koji ni u jednom momentu nisu dozvolili da pomislim da na putu ka vrhu koračam sama. Zahvaljujući njihovoj безусловnoj podršci, poslednje četiri godine sam ponavljala jednu te istu rečenicu: “Ne odustajem, to nije moj stil”...

Posebnu i neprocenjivu zahvalnost dugujem mom mentoru, dr Mirjani Kostić, red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, na ukazanom poverenju, neprocenjivoj podršci i pomoći, stručnoj i prijateljskoj saradnji tokom svih faza izrade doktorske disertacije.

Veliko hvala dr Koviljki Asanović, van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, na razumevanju, poverenju, stručnim savetima, sugestijama, idejama, i nesebičnoj pomoći tokom svih faza izrade doktorske disertacije.

Veliko hvala dr sc. Leposavi Pavun, docentu Farmaceutskog fakulteta Univerziteta u Beogradu na iskrenoj podršci, pomoći, korisnim savetima i sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije.

Iskreno se zahvaljujem dr Dragani Cerović, višem naučnom saradniku, profesoru strukovnih studija Visoke tekstilne strukovne škole za dizajn, tehnologiju i menadžment u Beogradu, na izuzetnoj podršci, pomoći i savetima tokom eksperimentalnog rada i finalizacije doktorske disertacije.

Iskreno se zahvaljujem na prijateljskoj saradnji i stručnoj pomoći prilikom analiza dr Slavici Maletić, docentu Fizičkog fakulteta (ATR-FTIR), dr Ivoni Janković-Častvan, naučnom saradniku Tehnološko-metalurškog fakulteta (FESEM), dr Biljani Dojčinović, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (ICP-OES), dr Katarini Mihajlovski, naučnom saradniku Tehnološko-metalurškog fakulteta (ispitivanje antibakterijskih svojstava), dr Maji Jankoskoj, van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta “Sv. Kiril i Metodij” u Skoplju (ispitivanje mehaničkih svojstava), dr Nenadu

Tadiću, naučnom saradniku Fizičkog fakulteta (XRD). Veliko hvala tehničaru sa Katedre za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta, Nadi Tadić na pomoći tokom eksperimentalnog rada na doktorskoj disertaciji.

Veliku zahvalnost dugujem porodici i prijateljima na podršci, savetima i strpljenju koje su mi pružili tokom izrade ove doktorske disertacije. Dragim drugaricama Anđeli Simović, Milici Svetozarević i Aleksandri Mašulović na bezuslovnoj podršci i na lepim zajedničkim trenucima. Posebno zahvaljujem Milici Nedeljković, Bojani Radosavljević i “Cantina de Frida” za nezaboravne žurke, najlepše rođendanske proslave i trenutke predaha tokom izrade doktorske disertacije uz koje je sve bilo mnogo lakše i lepše. Na kraju, najveću zahvalnost dugujem mojim roditeljima, mami Lenče i tati Mirče na beskrajnoj ljubavi, neprocenjivoj pomoći i bezgraničnom strpljenju, divnom i srećnom detinjstvu i odrastanju, zahvaljujući kojima sam se formirala i profesionalno i kao ličnost.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem mami Lenče i tati Mirče!

UTICAJ HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA JUTE

-SAŽETAK-

U teorijskom delu doktorske disertacije sistematizovani su najnoviji i najrelevantniji literaturni podaci vezani za strukturu, svojstva, upotrebu i reaktivnost vlakna jute. Značajan deo teorijskih razmatranja je posvećen hemijskom modifikovanju lignoceluloznih materijala, sa akcentom na uticaje selektivnog uklanjanja neceluloznih komponenata na njihovu strukturu i svojstva, što predstavlja osnovu za eksperimentalni deo ovog rada. Kao posebne celine u okviru teorijskog dela doktorske disertacije obrađeni su rezultati drugih istraživačkih grupa dobijeni proučavanjem elektro-fizičkih svojstva celuloznih materijala. Takođe, proučeni su literaturni navodi i sistematizovani rezultati dobijeni proučavanjem mogućnosti primene lignoceluloznih materijala za izradu filtera za sorpciju jona teških metala, ali i za izradu antimikrobnih materijala.

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije proučavan je uticaj hemijskog modifikovanja (upotrebom natrijum-hidroksida i natrijum-hlorita), tj. selektivnog uklanjanja neceluloznih komponenata (hemiceluloze i lignin), na strukturu i svojstva tkanine od jute. Sirova i modifikovane tkanine od jute su okarakterisane sa aspekta hemijskog sastava, morfologije i hemije površine, indeksa kristalnosti i veličine kristala, strukturnih karakteristika, mehaničkih, sorpcionih i dielektričnih svojstava, specifične zapreminske električne otpornosti, biosorpcije jona metala, kao i antibakterijske aktivnosti.

Prilikom hemijskog modifikovanja sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom dolazi do selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina, respektivno. Selektivno uklanjanje hemiceluloza i lignina uticalo je na liberalizaciju elementarnih vlakana, kao i na povećanje aktivne površine i dostupnost funkcionalnih grupa na površini vlakana/tkanina, a samim tim i na poboljšanje njihovih sorpcionih svojstava. Povećane vrednosti sorpcionih svojstava kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama su uslovljene ne samo promenama hemijskog sastava, indeksa kristalnosti, već i konverzijom celuloze I_{β} u celulozu II. Kod tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, najmanju vrednost sadržaja vlage i najveću sposobnost zadržavanja vode ima tkanina sa najmanjim sadržajem lignina i najvećim

indeksom kristalnosti. Promene u strukturnim karakteristikama tkanina od jute su izraženije nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza, nego nakon selektivnog uklanjanja lignina. Primena 17,5% NaOH rezultuje povećanjem vrednosti prekidne sile i prekidnog izduženja, dok oksidacija tkanine od jute rezultuje smanjenjem prekidne sile i povećanjem prekidnog izduženja u odnosu na sirovu tkaninu.

Sirova tkanina od jute, ima, u poređenju sa tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, najveći sadržaj neceluloznih komponenata, najveću poroznost i najmanji sadržaj vlage, što sveukupno doprinosi nižoj vrednosti njenih dielektričnih svojstava (AC električna provodljivost, tangens dielektričnih gubitaka i dielektrična propustljivost) i višoj vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti. Selektivno uklanjanje hemiceluloza praćeno je smanjenjem indeksa krstalnosti i promenama strukturnih karakteristika tkanina od jute, ali i većom dostupnošću celuloznih hidroksilnih grupa, pa samim tim i povećanom sposobnošću za sorpciju vlage, što doprinosi znatnom povećanju vrednosti dielektričnih svojstava i uglavnom smanjenju vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti u odnosu na sirovu tkaninu. Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, u poređenju sa sirovom tkaninom, imaju veće vrednosti dielektričnih svojstava i niže vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti, što je posledica ne samo selektivnog uklanjanja lignina, nego i promena u sadržaju vlage. Znatno veće vrednosti dielektričnih svojstava pri 80% relative vlažnosti vazduha u odnosu na vrednosti dobijene pri 30% relativne vlažnosti vazduha su posledica prisustva molekula vode u tkaninama od jute, ali i povećanog sadržaja slobodne vode pri većoj vlažnosti.

Sirova tkanina i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom su se pokazali kao dobri biosorbenti teških metala (Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}), ali i jona srebra (Ag^+), što omogućava njihovo korišćenje za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda kontaminiranih teškim metalima, kao i za dobijanje tkanina sa antibakterijskim svojstvima. Antibakterijska aktivnost tkanina sa sorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^+ - jonima prema bakterijama Gram (+) *Staphylococcus aureus* i Gram (-) *Escherichia coli* potvrđena je *in vitro* eksperimentima.

Ključne reči: *tkanina od jute, alkalno modifikovanje, oksidacija, hemiceluloze, lignin, sorpciona, dielektrična svojstva, specifična zapreminska električna otpornost, joni teških metala, antibakterijska aktivnost*

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Tekstilno inženjerstvo

THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL MODIFICATION ON THE JUTE STRUCTURE AND PROPERTIES

-ABSTRACT-

In the theoretical part of the doctoral dissertation, the latest and the most relevant literature data concerning jute structure, properties, end-uses and reactivity have been systematically reviewed. A significant part of the theoretical considerations is dedicated to lignocellulosic material chemical modifications, with an emphasis on the influence of non-cellulosic components removal on their structure and properties, which represents a basis for the experimental part of this work. The literature data and results obtained by other research groups regarding cellulosic material electro-physical properties represent a significant part of the theoretical considerations. Furthermore, the possibilities of applying lignocellulosic materials as filters in the treatment of heavy metal contaminated industrial effluents and obtaining antimicrobial materials were studied systematically.

In the experimental part of the doctoral dissertation, the effects of chemical modifications (using sodium hydroxide and sodium chlorite), i.e. selective removal of non-cellulosic components (hemicelluloses and lignin) on the jute fabric structure and properties were investigated. The raw and chemically modified woven jute fabrics were characterized in terms of their chemical composition, surface morphology, fabric surface chemistry, crystallinity index and crystallite size, structural characteristics, mechanical, sorption and dielectric properties, volume electrical resistivity, biosorption of different metal ions as well as antibacterial activity.

The raw woven jute fabric was chemically modified with sodium hydroxide or sodium chlorite causing selective hemicelluloses or lignin removal, respectively. Selective hemicelluloses and lignin removal contributed to elementary fiber liberalization, increased effective surface area and availability of functional groups placed on the fiber/fabric surface, and therefore improved the sorption properties. Higher values of the sorption properties are caused not only by the changes in the chemical composition, crystallinity index but also by the conversion of cellulose I_β to cellulose II. In the case of the jute fabric with selective lignin

removal, the lowest moisture sorption value and the highest water retention power value has the fabric with the lowest lignin content, as well as the highest crystallinity index. The changes in the jute fabric structural characteristics are more pronounced after the selective hemicelluloses removal, then after the selective lignin removal. The chemical modifications with 17.5% NaOH result in a higher maximum force and elongation at maximum force, while the oxidations lead to decrease the maximum forces and increase the elongation at maximum force, compared to the raw jute fabric.

Raw jute fabric, compared to the jute fabric with selective hemicelluloses and lignin removal, has the highest content of non-cellulosic components and the highest porosity, as well as the lowest moisture sorption, which altogether contributes to lower values of dielectric properties (AC specific electrical conductivity, dielectric loss tangent and effective relative dielectric permeability). Selective hemicelluloses removal was followed by a decrease in the crystallinity index and changes in the jute fabric structural characteristics, but also with increased accessibility of the cellulose hydroxyl groups, hence the increased ability for moisture sorption, which altogether contributes to increased the values of dielectric properties and mostly decreased volume electrical resistivity values. The jute fabrics with selective lignin removal have higher values of dielectric properties and lower volume electrical resistivity values, compared to the raw jute fabric, which is a consequence of selective lignin removal as well as the changes in the moisture sorption. With increasing the humidity from 30% to 80%, the values of dielectric properties significantly increase as the result of the presence of water molecules in the jute fabrics, as well as the presence of higher content of bulk free water in the case of the higher humidity.

Raw jute fabric, as well as jute fabrics with selective hemicelluloses and lignin removal, have proved as good biosorbents for heavy metal ions (Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}), as well as for silver ions (Ag^+), which makes them possible to use as filters for purification of heavy metal contaminated effluents as well as to obtain fabrics with antibacterial properties. The antibacterial activity of jute fabrics with incorporated Cu^{2+} -, Zn^{2+} - and Ag^+ - ions against Gram (+) *Staphylococcus aureus* and Gram (-) *Escherichia coli* was confirmed by *in vitro* experiments.

Keywords: *jute fabric, alkali modification, oxidation, hemicelluloses, lignin, sorption, dielectric properties, volume electrical resistivity, heavy metal ions, antibacterial activity*

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Textile engineering

Nomenklatura

ATR-FTIR	<u>F</u> ourier <u>t</u> ransform <u>i</u> nfrared <u>s</u> pectroscopy - <u>a</u> ttenuated <u>t</u> otal <u>r</u> eflectance	infracrvena spektroskopija sa <i>Fourier</i> - ovom transformacijom-prigušena totalna refleksija
cell-I		celuloza I
cell-II		celuloza II
CHO		aldehidne grupe
COOH		karboksilne grupe
CrI		indeks kristalnosti
d		debljina tkanine, mm
DSC	<u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
FESEM	<u>f</u> ield <u>e</u> mission <u>s</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy	skenirajuća elektronska mikroskopija
GM		gubitak mase, %
h		visina penjanja tečnosti u tkaninama jute, mm
HC		sadržaj hemiceluloza, %
ICP-OES	<u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma- <u>o</u> ptical <u>e</u> mission <u>s</u> pectrometry	induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom
IEP		izoelektrična tačka
g_0 i g_p		gustine tkanine po osnovi i potki, respektivno, 1/dm
L		sadržaj lignina, %
m_{hem}		masa hemiceluloze, g
m_l		masa lignina, g
m_p		površinska masa tkanine, g/m ²
NMR	<u>N</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance	nuklearna magnetna rezonanca
OH		hidroksilne grupe

P	poroznost tkanina, %
q	biosorpcioni kapacitet tkanina jute u odnosu na jone metala, mg/g
r	koeficijent linerane korelacije
R	procenat bakterijske redukcije, %
R_x	zapreminska električna otpornost tkanine, $G\Omega$
R^2	koeficijent determinacije linearne regresije
SB	stepen bubrenja, %
SV	sadržaj vlage, %
SZV	sposobnost zadržavanja vode, %
$\tan\delta$	tangens dielektričnih gubitaka
u_o i u_p	utkanje po osnovi i potki, respektivno, %
XRD	rendgeno - strukturna analiza
ϵ'_m	dielektrična propustljivost
ζ	zeta potencijal, mV
ζ_{plato}	vrednosti zeta potencijala u baznom području pH, mV
ρ	specifična zapreminska električna otpornost tkanine, $G\Omega\cdot\text{cm}$
σ_{AC}	realni deo AC specifične električne provodljivosti, Sm^{-1}
τ	veličina kristala, nm

SADRŽAJ:

UVOD.....	1
1. STRUKTURA, SVOJSTVA I UPOTREBA VLAKANA JUTE.....	4
1.1. Odgajanje jute	4
1.2. Struktura vlakna jute	5
1.2.1. Celuloza.....	6
1.2.2. Hemiceluloze.....	15
1.2.3. Lignin	16
1.2.4. Ostale necelulozne komponente u vlaknima jute.....	16
1.3. Svojstva i upotreba vlakna jute	17
2. REAKTIVNOST VLAKANA JUTE	19
2.1. Hemijske interakcije između komponenti lignoceluloznih vlakana	19
2.2. Reaktivnost celuloze	20
2.3. Reaktivnost hemiceluloza	27
2.4. Reaktivnost lignina	28
3. UTICAJ HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA LIGNOCELULOZNIH VLAKANA.....	30
3.1. Uticaj hemijskog modifikovanja na elektro-fizička svojstva celuloznih materijala ..	43
3.2. Lignocelulozna vlakna kao biosorbenti jona teških metala	50
3.3. Antimikrobna celulozna vlakna	58
4. EKSPERIMENTALNI MATERIJAL	61
4.1. Tkanina od jute	61
4.2. Hemikalije.....	61
4.3. Indikatorski mikroorganizmi	62
4.4. Hranljive podloge	62
5. POSTUPCI MODIFIKOVANJA TKANINE OD JUTE	63
6. METODE	65
6.1. Dovođenje uzoraka u standardno stanje	65
6.2. Određivanje sadržaja vlage u uzorcima	65

6.3. Određivanje gubitka mase.....	65
6.4. Određivanje hemijskog sastava sirove tkanine od jute	65
6.5. Određivanje sadržaja hemiceluloze i lignina u modifikovanim tkaninama od jute...	66
6.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM)	67
6.7. Infracrvena spektroskopija sa <i>Fourier</i> - ovom transformacijom (ATR-FTIR)	68
6.8. Određivanje sadržaja karboksilnih (COOH) i aldehidnih (CHO) grupa	68
6.9. Određivanje elektrokinetičkih svojstava (određivanje zeta potencijala)	69
6.10. Rendgeno - strukturna analiza (XRD)	69
6.11. Određivanje strukturnih karakteristika tkanina od jute.....	70
6.12. Određivanje mehaničkih svojstava tkanina od jute	70
6.13. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode tkanina od jute	71
6.14. Određivanje kinetike bubrenja vlakana od jute	71
6.15. Određivanje kapilarnosti tkanina od jute	71
6.16. Određivanje dielektričnih svojstava tkanina od jute.....	72
6.17. Određivanje specifične zapreminske električne otpornosti tkanina od jute.....	73
6.18. Biosorpcija jona teških metala (Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}) i srebra (Ag^+).....	75
6.19. Određivanje parametara koji definišu adsorpciju kao fizičko-hemijski proces.....	76
6.20. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti tkanina od jute.....	79
7. REZULTATI I DISKUSIJA.....	81
7.1. Hemijski sastav sirove tkanine od jute	81
7.2. Uticaj hemijskog modifikovanja na hemijski sastav tkanine od jute.....	82
7.3. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na morfologiju površine vlakana jute	86
7.4. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na hemiju površine vlakana jute	88
7.4.1. ATR-FTIR analiza.....	89
7.4.2. Sadržaj karboksilnih (COOH) i aldehidnih (CHO) grupa u tkaninama od jute ..	90
7.4.3. Elektrokinetička svojstva tkanina od jute.....	92
7.5. Rendgeno - strukturna analiza (XRD)	95
7.6. Strukturne karakteristike tkanina od jute	101

7.7. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na mehanička svojstva tkanina od jute	103
7.8. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na sorpciona svojstva tkanina od jute	105
7.9. Dielektrična svojstava tkanina od jute	112
7.9.1. AC električna provodljivost tkanina od jute	113
7.9.2. Tangens dielektričnih gubitaka tkanina od jute.....	118
7.9.3. Dielektrična propustljivost tkanina od jute	121
7.10. Specifična zapreminska električna otpornost tkanina od jute.....	124
7.11. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na biosorpciju jona teških metala tkaninama od jute	127
7.11.1. Uticaj pH vrednosti početnog rastvora na biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute.....	128
7.11.2. Uticaj vremena kontakta i početne koncentracije jona na biosorpcioni kapacitet tkanina od jute	130
7.11.3. Kompetitivna biosorpcija Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona na tkaninama od jute	139
7.12. Biosorpcija Ag^{+} - jona na tkaninama od jute	143
7.13. Antibakterijska aktivnost tkanina od jute sa biosorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} - jonima	145
ZAKLJUČAK.....	148
LITERATURA.....	153

UVOD

U poslednje dve decenije, lignocelulozna vlakna su, imajući u vidu njihovu bioobnovljivost, takoreći neograničenu dostupnost (godišnja proizvodnja/biosinteza celuloze procenjuje se na $7,5 \times 10^{10}$ t [1]), biorazgradivost, ali i zbog njihovih jedinstvenih hemijskih i fizičko - mehaničkih svojstava, u fokusu interesovanja naučne i stručne javnosti. Među mnogobrojnim lignoceluloznim vlaknima (lan, konoplja, juta, ramija, kenaf, sizal i dr.), posebnu pažnju privlači juta, koja u pogledu upotrebe, globalne potrošnje, proizvodnje i dostupnosti predstavlja najznačajnije lignocelulozno vlakno, a drugo po značaju prirodno vlakno.

Juta se najviše gaji u Indiji, Bangladešu, Kini, Nepal, Uzbekistanu, Tajlandu i u nekoliko jugo-istočnih Azijskih zemalja [2]. Važno je istaći i njen pozitivan uticaj na životnu sredinu; juta kultivisana na 1 ha utroši procesima fotosinteze oko 15 t CO₂, dok u atmosferu oslobodi 11 t O₂ [3]. Vlakna jute su gruba, ali odličnih fizičko - mehaničkih svojstava, zbog čega se tradicionalno koriste za proizvodnju tkanina namenjenih za ambalažne materijale i podne prostirke [4]. Trenutno, vlakna jute predstavljaju važnu sirovinu u proizvodnji različitih kompozitnih materijala, ali i drugih industrijskih proizvoda, zahvaljujući njihovim izuzetnim svojstvima kao što su visoka vrednost prekidne jačine, veliki modul elastičnosti, odlična sorpciona svojstva, dobra toplotna i električna svojstva, biodegradabilnost, bioobnovljivost, i dr. [5].

Kao član familije lignoceluloznih vlakana, juta se odlikuje veoma izraženom heterogenošću hemijskog sastava i složenom strukturom. Hemijski sastav jute uključuje tri glavne komponente: α -celulozu, hemiceluloze i lignin [5]. Položaj neceluloznih komponenata (hemiceluloza i lignin) u vlaknima, kao i njihov tačan hemijski sastav, koji zavisi od uslova i geografske lokacije gajenja, načina izolovanja vlakana, su najvažniji faktori koji utiču na njihova svojstva. Visok sadržaj neceluloznih komponenata u vlaknima ima negativan uticaj na njihova svojstva i obradu, što dovodi do njihove ograničene upotrebe. S tim u vezi, neophodno je da se primene neki dodatni tretmani za smanjenje sadržaja neceluloznih komponenata i poboljšanje svojstava vlakana jute (mehanička, sorpciona, elektro - fizička, itd.) [6-17].

Hemijsko modifikovanje vlakana jute danas dobija na značaju pogotovu zbog toga što je, usled veoma rasprostranjene i raznovrsne primene vlakana i tekstilnog materijala, sve više prisutan zahtev za njihovim specifičnim svojstvima. Brojna područja primene jute se uz ove modifikacije mogu proširiti uz dobijanje proizvoda povećane dodate vrednosti. Imajući u vidu da su sorpciona i elektro - fizička svojstva jute veoma bitna i da dobrim delom utiču na njihovu krajnju upotrebu, proučavanje ovih svojstava, kao i poznavanje korelacije između strukture i svojstava vlakana je veoma važno. Pored toga, elektro - fizička svojstva tekstilnih materijala su indirektni indikatori tendencije materijala ka generisanju statičkog naleketriranja, što proučavanje ovih svojstava čini još značajnijim [18]. Tekstilni materijali sa poboljšanim elektro - fizičkim svojstvima, su pogodni za primenu u fleksibilnoj elektronici, kao i sredstva za zaštitu od električnog pražnjenja i elektromagnetnog zračenja, itd. [19, 20]. Osim navedenih proizvoda visokih performansi, tkanine od jute poboljšanih elektro - fizičkih svojstava se, takođe, mogu koristiti u proizvodnji zaštitne odeće, tekstilnih proizvoda koji se koriste u sredinama osetljivim na električna pražnjenja, zatim u proizvodnji podnih prostirki, filtera, ambalažnih materijala i sl. [5].

Imajući u vidu povećanu proizvodnju i potrošnju vlakana jute, povećava se i količina otpadnog materijala na bazi jute (prepotrošački - industrijski i postpotrošački tekstilni otpad). U cilju efikasnije i ekonomičnije proizvodnje i prerade ovih vlakana, a u skladu sa zahtevima cirkularne ekonomije, veoma je važno naći nove primene za iskorišćavanje otpadnog materijala. Poslednjih nekoliko godina lignocelulozni materijali kao što su konoplja [21-29], sizal [30], kenaf [31-33], lan [34], korišćeni su kao biosorbenti na osnovu čega se može zaključiti da bi tekstilni otpad na bazi vlakana jute, koja pripadaju istoj grupi materijala, mogao biti korišćen za prečišćavanje vode kontaminirane teškim metalima. Važno je istaći i da se efikasnost biosorbenta može poboljšati različitim procesima modifikovanja. Pored toga što vlakana jute mogu sorbovati jone teških metala, ona mogu sorbovati jone srebra u cilju dobijanja antimikrobnih vlakana širokog spektra dejstva i poboljšanih elektro - fizičkih svojstava.

Cilj ove doktorske disertacije je detaljno proučavanje uticaja različitih parametara hemijskog modifikovanja na strukturu vlakana, stepen uklanjanja neceluloznih komponenata (prvenstveno hemiceluloze i lignina), kao i mehanička, sorpciona i elektro - fizička svojstva

modifikovanih tkanina od jute. Dobijeni rezultati su omogućili uspostavljanje korelacije struktura - uslovi modifikovanja - svojstva, a samim tim i dobijanje materijala definisane strukture i svojstava. U tom cilju, sirova tkanina od jute je hemijski modifikovana natrijum-hidroksidom (NaOH) i natrijum-hloritom (NaClO₂), s obzirom da tretman alkalijama omogućava selektivno uklanjanje hemiceluloza i dovodi do poboljšanja fizičko-hemijskih svojstava vlakana, a tretman natrijum-hloritom za posledicu ima oksidaciju i selektivno uklanjanje lignina. Značajan deo eksperimentalnog rada ove disertacije obuhvata proučavanje promena elektro-fizičkih svojstava, imajući u vidu da se radi o svojstvima od posebnog značaja za primenu modifikovanih tkanina od jute u proizvodnji zaštitne odeće, tekstilnih proizvoda koji se koriste u sredinama osetljivim na električna pražnjenja i fleksibilnoj elektronici, kao i za izradu podnih prostirki, i sl. Radi potpunijeg iskorišćenja svih produkata nastalih u preradi vlakana i tkanina jute, u skladu sa načelima cirkularne ekonomije, deo istraživanja je bio usmeren na proučavanje ponašanja tekstilnog otpada na bazi jute u procesima biosorpcije jona srebra i jona teških metala (nikl, bakar i cink) iz otpadnih voda i mogućnost njihove primene kao jeftinih i biorazgradivih sorbenata za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda.

I TEORIJSKI DEO

1. STRUKTURA, SVOJSTVA I UPOTREBA VLAKANA JUTE

1.1. Odgajanje jute

Vlakna jute zajedno sa vlaknima lana, konoplje i ramije spadaju u grupu lignoceluloznih vlakana, čija ukupna godišnja proizvodnja na kraju 20. veka (prosek poslednje tri godine) je iznosila 4,37 miliona tona, što je oko 8% ukupne svetske proizvodnje vlakana. Unutar ove grupe vlakana, najviše su zastupljena vlakna jute sa 80%, zatim slede vlakna lana sa 14% [35].

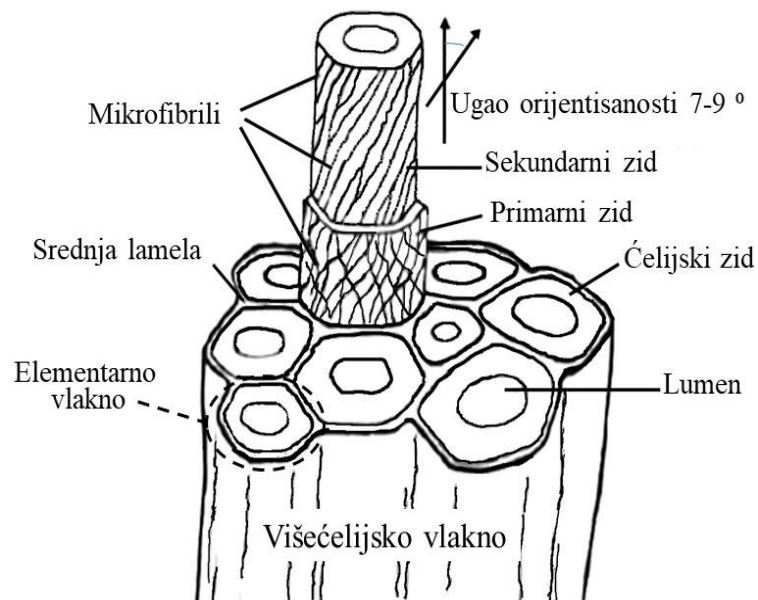
Indija je pradomovina jute, a Evropa je tu biljku upoznala tek u 19. veku [35]. Indija je i danas najveći proizvođač vlakana jute. Prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih nacija (*The Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations*), proizvodnja vlakana jute u 2016. godini je iznosila 1.897.570 t, dok je u 2017. godini iznosila 1.966.339 t [2]. Bangladeš je drugi po veličini proizvođač (godišnja proizvodnja je u 2017. godini iznosila 1.496.216 t) i predstavlja glavnog izvoznika jute. U Indiji i Bangladešu proizvodi se više od 93% od svetske proizvodnje vlakna jute. Pored Indije i Bangladeša, juta se gaji i u Kini, Nepal, Uzbekistanu, Tajlandu i u nekoliko jugo-istočnih Azijskih zemalja.

Juta je zajedničko ime za vlakna dobijena iz stabljike biljke koja pripada botaničkom rodu *Corchorus*, familije *Tiliaceae*. Poznato je preko 40 divljih tipova jute, ali samo dva tipa: *C. capsularis* (slatka juta) i *C. olitorius* (gorka juta) su kultivirani [5, 36, 37]. U okviru prerađivačke industrije jute, *C. capsularis* je poznata kao “bela juta”, a *C. olitorius* kao “tosa juta” [4, 5, 38]. *C. capsularis* i *C. olitorius* imaju duga ravna stabla, nerazgranata, osim pri vrhu. *C. capsularis* ima kremasto-belu boju, a *C. Olitorius* je zlatne boje. Glavna razlika između ova dva tipa jute je u njihovim plodovima: *C. capsularis* ima grubo, naborano i sferično seme sa prečnikom 0,75 cm, dok *C. olitorius* ima izduženu mahunu dužine oko 5 cm. *C. capsularis* gaji se na nižim nadmorskim visinama, dok se *C. olitorius* gaji na višim nadmorskim visinama i prepoznaje se po crvenim rebrima u listovima. Bela juta (*C. capsularis*) ima izraženu teksturu, veliki sjaj i nema fleka. Vlakna su gruba, njihov prečnik je oko 20-25 μm [5]. Uzdužni izgled “tosa jute” (*C. Olitorius*) pokazuje da se vlakna

uglavnom pridržavaju jedna za druga u snopovima. Vlakna imaju izbrazdanu površinu sa puno vidljivih čvorova.

1.2. Struktura vlakna jute

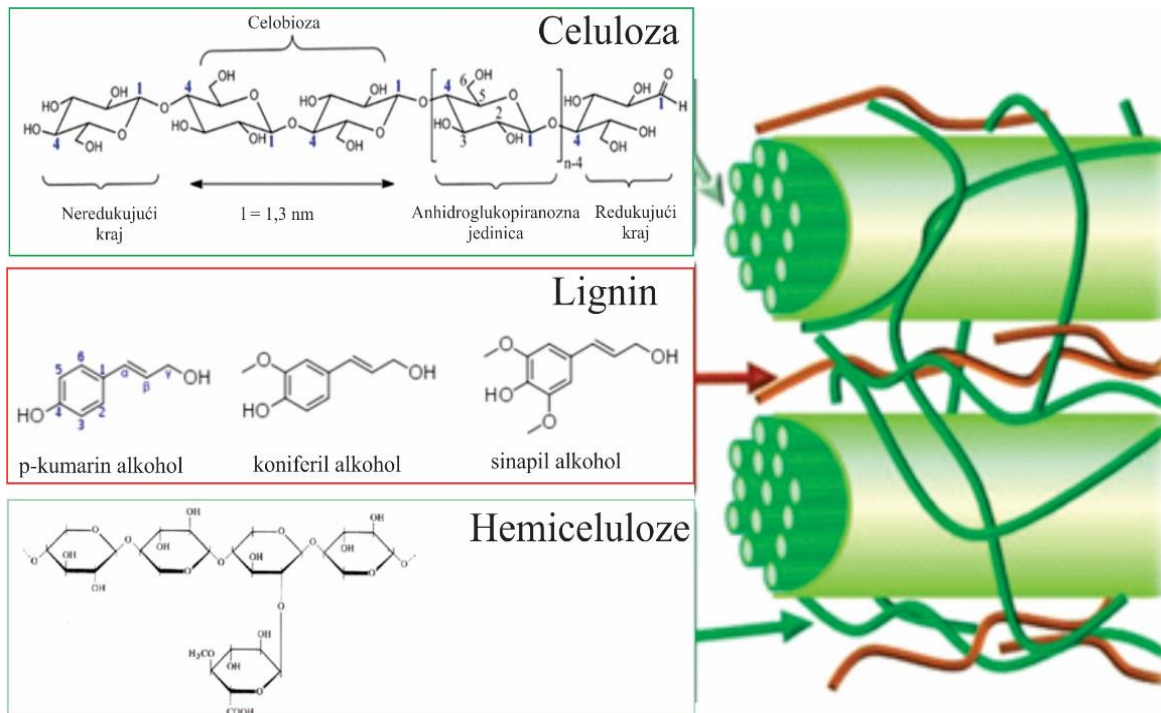
Vlakna jute su višćelijska vlakna i sastoje se iz 6-20 elementarnih vlakana (dužine 1-5 mm, prečnika 15-25 μm i finoće 2-3 dtex) [39], koja predstavljaju prozenhimske, izdužene ćelije sa zadebljalim zidovima, lumenom i zatvorena su sa oba kraja, *slika 1.1*. Elementarna vlakna su čvrsto bočno povezana jedna za druga pomoću matrice sačinjene od hemiceluloza i lignina, a region između dva elementarna vlakna se naziva “srednja lamela” [37].



Slika 1.1. Šematski prikaz modela tehničkog i elementarnog vlakna jute, modifikovano iz [40]

Kao član familije lignoceluloznih vlakana, juta se odlikuje veoma izraženom heterogenošću hemijskog sastava i složenom strukturom. Hemijski sastav jute uključuje tri glavne komponente: α -celulozu (61,0-71,5%), hemiceluloze (13,6-20,4%) i lignin (12,0-13,0%), čiji položaj u samom vlaknu je dobro poznat, *slika 1.2*. Naime, α -celuloza predstavlja osnovnu gradivnu komponentu ćelijskih zidova (primarni i sekundarni zid) vlakna jute, pri čemu su celulozni fibrili spiralno uvijeni oko ose vlakna. Visokokristalni celulozni fibrili, koji obezbeđuju krutost vlakana, se nalaze u matrici sastavljenoj od hemiceluloze i lignina.

Lignin je lociran u srednjoj lameli i u sekundarnom zidu, dok hemiceluloze zauzimaju prostor između fibrila u primarnom i sekundarnom zidu, *slika 1.2*.



Slika 1.2. Hemijski sastav vlakna jute, modifikovano iz [41]

1.2.1. Celuloza

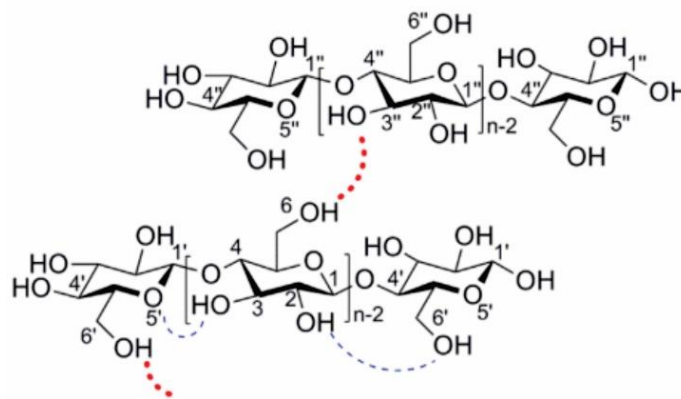
U cilju sagledavanja uticaja strukture vlakana jute na njihova svojstva, neophodno je poznavati strukturu celuloze, koja se analizira na sledećim nivoima organizovanosti: molekulskom, nadmolekulskom i morfološkom nivou [39, 42].

Molekulska struktura celuloze

Celuloza ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n je prirodni polimer čije su jedinice 1,5-anhidroglukopiranozni prstenovi povezani 1,4-β-D-glikozidnom vezom, *slika 1.2*. Ovakav način povezivanja omogućava linearno prostiranje makromolekula celuloze i određuje njenu konfiguraciju i svojstva. Svaki drugi glukozidni ostatak u celuloznom lancu je zarotiran za 180° u ravni. Na ovaj način, dve susedne strukturne jedinice definišu disaharid celobiozu [43].

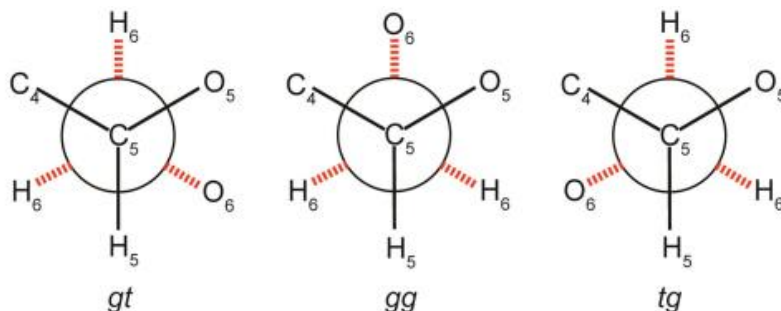
Glukozidni ostaci na krajevima lanca razlikuju se od onih unutar lanca. Glukozidni ostatak na desnom kraju naziva se redukujući kraj, jer ima aldehidnu grupu skrivenu u poluacetalnom obliku koja se može oksidisati do odgovarajuće aldonske kiseline. Glukozidni ostatak na levom kraju lanca je neredukujući kraj sa četiri hidroksilne grupe koje su po reaktivnosti identične sa hidroksilnim grupama na ostalim glukozidnim ostacima. Osim hidroksilnih i aldehidnih grupa, u celulozi se nalazi i izvesna količina keto, karboksilnih i metoksilnih grupa. Na glukozidnom ostatku celuloze nalaze se tri slobodne hidroksilne grupe, jedna primarna (na C6-atomu) i dve sekundarne (na C2- i C3-atomu), preko kojih je moguće formiranje različitih inter- i intramolekulskih vodoničnih veza. Smatra se da je sistem vodoničnih veza celuloze jedan od najznačajnijih faktora koji utiče na njene karakteristike [44, 45].

Monomerne jedinice celuloze imaju strukturu piranoznog prstena, koji može da zauzme osam energetski povoljnih konformacija oblika “stolica” i “kade”. Najstabilniji je konformacioni oblik stolice "C-1", tako da se CH₂OH i sve ostale OH grupe nalaze u ekvatorijalnom položaju. Torzioni (diedralni) uglovi φ i ψ iznose -25° , odnosno $+146^\circ$ (uz svaku glikozidnu vezu C1-O1 i O1-C4), što omogućava formiranje intramolekulskih vodoničnih veza i uvijanje makromolekula celuloze [45-47]. Intramolekulske vodonične veze uspostavljaju se na O(5)...HO(3') susednog prstena, *slika 1.3. Blackwell* i saradnici [48] pretpostavili su još jednu intramolekulsku vodoničnu vezu između hidroksilnih grupa sa C(6) i C(2') susednog prstena. Ove intramolekulske veze uslovljavaju relativnu krutost celuloznih makromolekula jer fiksiraju njihovu uvijenu “spiralnu” strukturu [41, 46].



Slika 1.3. Inter- (•••) i intramolekulske (---) vodonične veze u celulozi [49]

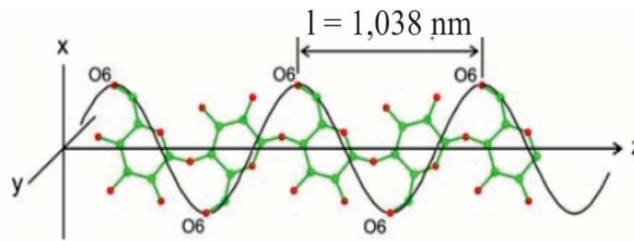
Na slici 1.4. prikazana su tri najverovatnija konformaciona položaja hidroksimetil grupe na C6-atomu piranoznog prstena: goš-trans (*gt*), goš-goš (*gg*) i trans-goš (*tg*), određena pomoću CP/MAS ^{13}C NMR analize [42, 50, 51].



Slika 1.4. Šematski prikaz hidroksimetil konformacija na C6-atomu, tj. orijentacija C6-O6 veze na celobioznoj jedinici [52]

U *gt* konformaciji hidroksilna grupa na C6-atomu smeštena je suprotno od OH grupe susednog C2- atoma i stoga se pretpostavlja da je moguće formiranje intermolekulskih vodoničnih veza sa susedima, dok je u *tg* konformaciji moguće formiranje intramolekulskih vodoničnih veza između OH grupa na C2- i C6-atomima, *slika 1.3*. Konformacija *gg* je karakteristična za amorfnu fazu [42].

Vlaknasta struktura celuloze objašnjena je “uvijenim” prostornim oblikom makromolekula celuloze. Ustanovljeno je postojanje zavojne ose simetrije drugog reda (2₁) koja rotacijom za 180° oko ose molekula i translacijom za ½ dužine perioda identičnosti duž ose molekula povezuje svaki sledeći glukozni ostatak u lancu sa njegovim prethodnikom [43], *slika 1.5*. Pored toga što su odgovorne za postojanje zavojne ose simetrije drugog reda, intramolekulske vodonične veze zajedno sa cikličnom strukturom osnovnog motiva i prisustvom jako polarnih hidroksilnih grupa su uzroci relativne krutosti makromolekula celuloze. Krutosti lanca doprinosi i β-glikozidna veza, koja određuje konformaciju stolice piranoznog prstena [44, 48, 53].



Slika 1.5. Fragment celulozne spirale sa prikazanom osom simetrije drugog reda i “spiralnom niti” koja spaja O6-atome [54]

Celuloza se sastoji od linearnih makromolekula različitog stepena polimerizovanja i različite molekulske mase [43]. Prema *Staudinger*-u, vrednost stepena polimerizovanja celuloze u biljnim vlaknima iznosi 2000-3000. Eksperimentalno određena molekulska masa celuloze se kreće od 300.000-2.500.000 za nativnu celulozu iz pamuka, lana i ramije [39]. Smatra se da se makromolekul celuloze sastoji iz 99% glukozidnih jedinica, a na pojedinim mestima u amorfim oblastima, mogu se naći ostaci ksiloze, manoze i glukuronske kiseline [44].

Karakteristična svojstva celuloze koja potiču od molekulske strukture su: hidrofilnost, hiralnost, degradabilnost i velika hemijska raznovrsnost koja potiče od visoke donorske reaktivnosti OH grupa. Molekulska struktura je takođe osnova za prostrane mreže vodoničnih veza, koje celulozi omogućavaju da formira različite elemente strukture [43].

Nadmolekulska struktura celuloze

U celulozi se mogu razlikovati oblasti veće središtenosti koji imaju kristalnu strukturu (ili strukturu blisku kristalnoj) i manje središene oblasti koje se smatraju amorfim. Intermolekulske vodonične veze između pojedinih OH grupa koje pripadaju ostacima glukoze različitih celuloznih lanaca doprinose efikasnom pakovanju spiralno formiranih makromolekulskih nizova, što vodi ka obrazovanju karakterističnih pravilnih kristalnih struktura. Do pojave amorfih oblasti u celulozi dolazi ukoliko u jednom ili više polisaharidnih nizova dođe do promene pravca niza, tako da već oformljena spirala izmeni karakteristike u jednom svom delu [39, 43].

Razlikuju se četiri glavna kristalna polimorfa celuloze: celuloza I, II, III i IV. Najrasprostranjenija kristalna forma celuloze, celuloza I se sreće u prirodnim vlaknima, kao

što su pamuk, lignocelulozna vlakna, u algama i bakterijama. Celuloza I može biti transformisana u druge polimorfe različitim obradama [55].

Celuloza I_α i I_β

Istraživanja koja su bazirana na detaljnoj analizi NMR spektara native celuloze iz različitih izvora, dovela su do zaključka da ona postoji u dve kristalne modifikacije: I_α i I_β [56], koje imaju istu konformaciju molekulskih lanaca [57], ali različite sisteme vodoničnih veza [58]. Kristalna modifikacija I_α je dominantna u celulozi algi i bakterija, dok je I_β dominantna u celulozi viših biljaka (drvo, lignocelulozna vlakna) i celulozi animalnog porekla [43, 45, 47, 59-61]. Postojanje I_α i I_β alomorfa u celulozi može uticati na reaktivnost native celuloze, s obzirom na to da je I_α metastabilna, a time i reaktivnija od I_β [62]. Prema prostornom rasporedu grupa i organizaciji lanaca, celulozi I_α odgovara triklična jedinična ćelija sa jednim lancem, a celuloza I_β ima monokličnu jediničnu ćeliju koja sadrži dva paralelna lanca [61, 63]. U tabeli 1.1. dati su parametri jedinične ćelije celuloze I_α i I_β .

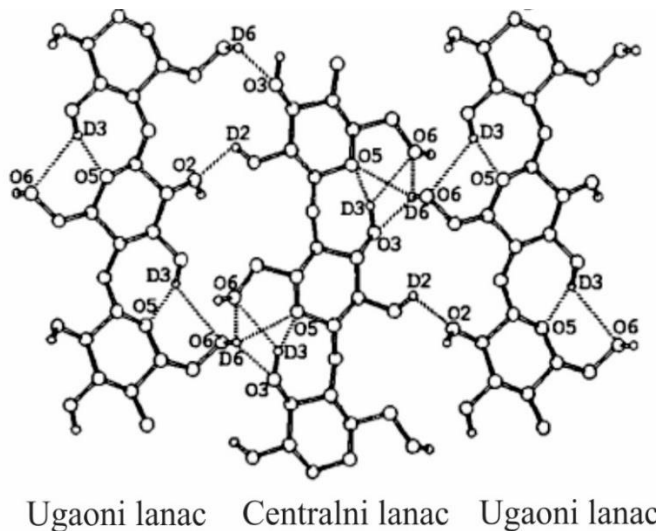
Tabela 1.1. Parametri jedinične ćelije celuloze I_α [64] i I_β [65]

Tip	Prostorna grupa	Broj lanaca	Dimenzija jedinične ćelije					
			a, nm	b, nm	c, nm	α , °	β , °	γ , °
I_α Triklična	P1	1	0,6717	0,5962	1,040	118,08	114,80	80,37
I_β Monoklična	P2 ₁	2	0,7784	0,8201	1,038	90,00	90,00	96,50

U celulozi I_α postoji jedan lanac u trikličnoj jediničnoj ćeliji, sve hidroksimetil grupe usvajaju *tg* konformaciju. Kada je u pitanju intermolekulska vodonična veza O6-H---O3, koja leži u ravni molekulskog sloja celuloze, kod oba alomorfa postoji izvesna neusklađenost sa ovom vezom. Naime, O6 može da deluje kao akceptor i, u nekim slučajevima, postoji sklonost ka obrazovanju O2-H---O6 intermolekulske vodonične veze. U celulozi I_β , dva lanca čije se konformacije neznatno razlikuju su u monokličnoj jediničnoj rešetki. Svaki lanac leži na osi simetrije P2₁ koja zahteva da susedni glukozni ostaci u istom lancu budu identični [43, 46].

Celuloza II

Polimorfni oblik celuloza II se dobija mercerizovanjem (alkalnim tretmanom) ili regenerisanjem (rastvaranjem i rekristalizacijom) drugih polimorfni oblika celuloze [66, 67]. Celuloza II ima monokliničnu jediničnu ćeliju od dva celulozna lanca sa $P2_1$ prostornom grupom [68, 69], pri čemu ova dva lanca imaju različite konformacije hidroksimetil grupa. Prema *Kolpak-u* i *Blackwell-u* [68], sve hidroksimetil grupe "up" lanca lociranog u uglu jedinične ćelije, su orijentisane blisko *gt* položaju, dok su hidroksimetil grupe "down" centralnog lanca orijentisane blizu *tg* položaja [42, 43], *slika 1.6*. Ovaj podatak ukazuje na to da duž ugaonog lanca postoji samo jedan tip intramolekulske vodonične veze, dok se dva različita tipa ove veze javljaju duž centralnog lanca [68].



Slika 1.6. Vodonične veze u celulozi II. Labilni atomi vodonika zamenjeni su atomima deuterijuma (D) [70]

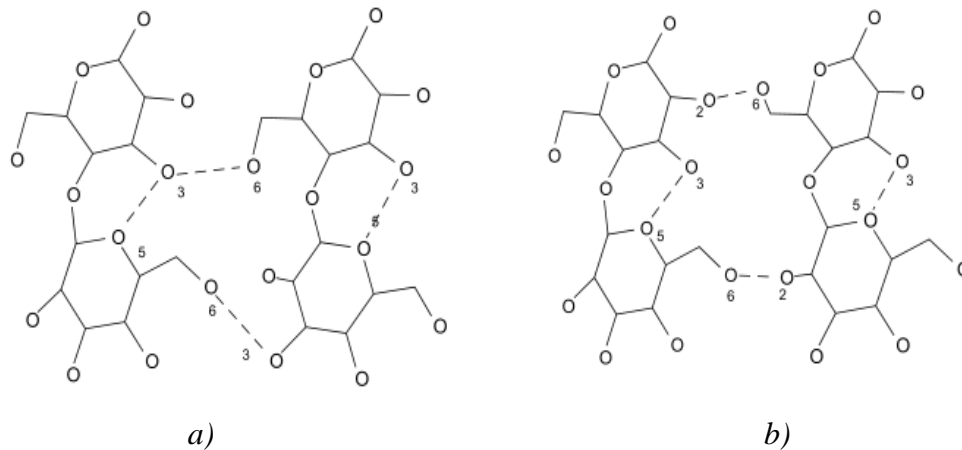
Razlike između celuloze I i celuloze II

Osnovne razlike u strukturi celuloze I i celuloze II su:

- celuloza I ima paralelni, dok celuloza II ima antiparalelni način pakovanja celuloznih lanaca [42, 43],
- u celulozi II postoji interakcija između susednih slojeva O2-H (ugaoni lanac)---O2 (centralni lanac), koja ne postoji u celulozi I [62]

- različite dimenzije jedinične kristalografske ćelije (za celulozu I dimenzije ćelije iznose $60 \times 10 \times 3 \text{ nm}^3$, dok za celulozu II iznose $30 \times 30 \times 3 \text{ nm}^3$) i veličine kristala,
- celuloza II je termodinamički stabilnija od celuloze I [47],
- piranozni prstenovi u makromolekulu celuloze I imaju vertikalni “cik-cak“ strukturni raspored, dok u makromolekulu celuloze II imaju strukturu sa vertikalno-horizontalnim rasporedom “cik-cak“ konformacijom; razlika između navedenih strukturnih modifikacija celuloze se sastoji u pomeranju nekih susednih slojeva molekulskih nizova poprečno na osu vlakna u toku obrade alkalijama [39, 43], i
- C-6 konformacija (CH_2OH grupe) je u *tg* položaju za celulozu I što omogućava formiranje dve intramolekulske vodonične veze, a za celulozu II karakterističan je *gt* položaj, kao i mešovita *gt* i *tg* konformacija, što omogućava formiranje samo jedne intramolekulske vodonične veze [39, 42, 47].

Prema *Fengel*-u i saradnicima [71], konverzija celuloze I u celulozu II određena je raskidanjem i ponovnim formiranjem intermolekulskih i intramolekulskih vodoničnih veza, *slika 1.7.*



Slika 1.7. Razlika u sistemu vodoničnih veza: a) celuloze I i b) celuloze II [62]

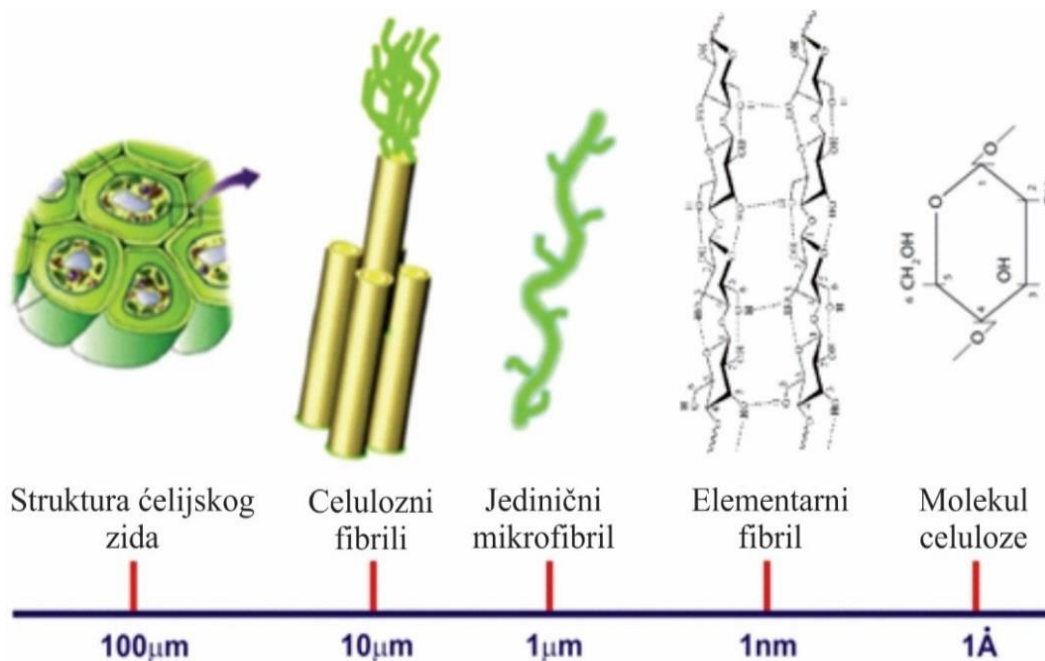
Amorfna celuloza

Kao posledica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijenih delova i krajeva makromolekula, unutar i između fibrila se nalaze manje sređena (amorfna) mesta, tzv. slaba mesta, kako u hemijskom, tako i u mehaničkom pogledu, jer ona najlakše bubre i hemijski

agensi u njih najlakše prodiru. Gipkost, jačina i elastičnost vlakana, vrsta i brzina odigravanja destruktivnih procesa, ponašanje pri bubrenju, kao i otpornost prema hemikalijama, takođe, zavise od udela amornih i kristalnih oblasti. Iz toga sledi da amorfne oblasti u celulozi imaju isto tako veliki uticaj na skoro sva fizička i hemijska svojstva celuloznih vlakana kao i kristalne oblasti. Interakcije između celuloznih materijala i vode, enzima ili drugih reaktivnih ili adsorptivnih komponenti pojavljuju se prvo u amornim oblastima i/ili na površini celuloznih kristala [39, 42, 47]. Lanci u amornim oblastima se drže zajedno pomoću izotropnih intermolekulskih vodoničnih veza, ostvarenih preko hidroksilnih grupa u položajima C2 i C3 [50]. Oni imaju savijen i uvijen skelet, a molekuli imaju konformaciju nasumičnog klupka [72].

Morfološka struktura celuloze

Morfološki nivo u strukturi celuloze odražava međusobni raspored fibrila i građu samih vlakana, tj. njihov geometrijski oblik i prisustvo slojevite strukture [43, 73]. Morfologija lignoceluloznih vlakna je određena uslovima rasta biljne ćelije. Kao osnovna gradivna komponenta lignoceluloznih vlakana, celuloza je organizovana u ćelijsku hierarhijsku strukturu, *slika 1.8*. Ćelijski zidovi su slojevito izgrađeni i u svakom od slojeva nalaze se celulozni mikrofibrili koji u procesu fotosinteze nastaju od ugljen-dioksida i vode, pod uticajem sunčeve svetlosti. Biosintetizovani molekuli celuloze, koji odgovaraju angstrom skali, udružuju se u elementarne fibrile, što odgovara nanoskali, a njihovim daljim udruživanjem nastaju mikrofibrili, koji se potom udružuju u snopove formirajući ćelijski zid, sve u mikro razmeri, dok se ukupni razmer povećava sa rastom biljke [48].



Slika 1.8. Hijerarhijska struktura celuloze, delovi slike preuzeti iz [74]

Celuloza u biljkama izgrađuje ćelijske zidove koji se sastoje iz dva sloja, primarnog i sekundarnog, i lumena, *slika 1.1*. Biosintetizovani celulozni mikrofibrili u ćelijama biljaka različito su organizovani u primarnom i sekundarnom zidu. U primarnom zidu mikrofibrili su stohastički isprepleteni u mrežu koja se sastoji od individualnih elemenata koji se povezuju u snopiće [42]. Primarni zid je međućelijskom supstancom povezan sa susednim ćelijama i on je u manjoj meri pristupačan za agense. Sekundarni zid je osnovni izvor celuloze. U zavisnosti od porekla, elementarni celulozni fibrili imaju prečnik od 2 nm do 20 nm, dok njihova dužina može da dostigne i nekoliko desetina mikrona. U sekundarnom zidu, mikrofibrili su paralelno raspoređeni. U svim biljkama princip građe ćelije je takav da fibrili u obliku traka obavijaju lumen ćelije [42, 43]. U sekundarnom ćelijskom zidu nalazi se mnogo veći broj takvih traka koje su često složene u tri sloja različite gustine i različitog smera uvijanja. U spoljašnjem sloju sekundarnog zida, fibrili se međusobno ukrštaju, u srednjem sloju, koji predstavlja glavnu masu ćelijskog zida, orijentisani su skoro paralelno sa osom ćelije, dok su u unutrašnjem sloju dosta nagnuti u odnosu na osu ćelije [73, 75].

Elektronskom mikroskopijom, rasipanjem X-zraka i porozimetrijom celuloznih vlakana jasno je pokazano prisustvo pora, kapilara, šupljina i pukotina na površini vlakana [43].

1.2.2. Hemiceluloze

Najrasprostranjeniji pratioci celuloze u svim biljnim vrstama su hemiceluloze koje predstavljaju heteropolisaharide. Najvažnija funkcija hemiceluloza je doprinos jačanju ćelijskog zida, što se postiže njihovom interakcijom sa celulozom i ligninom [76].

Hemiceluloze predstavljaju polioze, sličnog hemijskog sastava kao celuloza, koje od pentoza sadrže: ksiloze, arabinoze i raminoze; od heksoza: glukoze, manoze i galaktoze; od uronskih kiselina: 4-O-metil-glukouronsku i galaktouronsku kiselinu [42, 77]. Razlog zbog kojih je u industriji potrebno izolovati hemiceluloze od celuloze je taj što hemiceluloze imaju daleko manji stepen polimerizovanja (manji od 200) od celuloze, što je posledica njihove izuzetno razgranate strukture i prisustva acetil grupa kojima su povezane za osnovni lanac [78]. U zavisnosti od porekla, a na osnovu hemijskog sastava, hemiceluloze se uobičajeno dele na tri grupe: ksilane, glukomane i galaktane [76].

Ksilani kao jedna od grupa hemiceluloza predstavljaju niskomolekulsku frakciju. Utvrđeno je da srednja dužina osnovnog niza ksilana odgovara stepenu polimerizovanja od oko 170 ostataka ksiloze [76]. Ksilani se susreću kod jednogodišnjih biljaka i listopadnog drveća. Osnovni makromolekulski niz ksilana je izgrađen od D-ksilopiranoznih ostataka koji su međusebno povezani 1,4- β -glikozidnim vezama. Bočne nizove čini glukuronska kiselina ili njeni acetil derivati ili metil derivati, pri čemu se veza uspostavlja preko OH grupe na C2- i C3-atomu. Ostatak glukuronske kiseline uspostavlja α -glikozidnu vezu sa osnovnim makromolekulskim nizom. Kao komponente u sastav ksilana pored ksiloze i glukuronske kiseline ulaze i L-arabinofuranoza, D-galaktoze i L-galaktoze [46, 76].

Glukomani se najčešće pojavljuju u četinarima. Ova vrsta hemiceluloza sadrži glukozu i manozu u odnosu 1:3 koje su međusobno povezane 1,4- β -glikozidnim vezama, tako da izgrađuju linearne makromolekulske nizove [76, 79].

Galaktani kao i glukomanani pripadaju grupi neutralnih hemiceluloza rastvornih u vodi. Oni se susreću u četinarima. Ova vrsta hemiceluloza, osim D-galaktoze, sadrži i L-arabinozu i to tako što ostaci prve čine osnovni niz, pri čemu su međusobno povezani 1,3- β -glikozidnim i 1,6- β -glikozidnim vezama, dok se ostaci L-arabinoze pojavljuju uglavnom kao krajnje grupe u razgranatom sistemu [46, 76, 79].

1.2.3. Lignin

Lignin je drugi po zastupljenosti prirodni polimer na Zemlji. Molekul lignina je isprepletan i međusobno povezan sa drugim molekulima u ćelijskom zidu, uglavnom polisaharidima (celuloza i hemiceluloze) i strukturnim proteinima, tako da daje jačinu ćelijskom zidu [80]. Kompozicija monomera lignina je različita za različite biljne vrste i takođe zavisi i od tipa ćelije u biljci, kao i od mesta u samom ćelijskom zidu. Kod jednogodišnjih biljaka lignin se sastoji iz β -oksikoniferil i n-oksikoniferil alkohola [39, 45]. On je neravnomerno raspoređen od korena (najviše) prema vrhu (najmanje) stabljike [81].

U poređenju sa hemicelulozama i pektinima, struktura lignina je najmanje ispitana. Smatra se da se u osnovi lignina nalaze tri monomerne jedinice: p-kumaril alkohol, koniferil alkohol (najčešće prisutan u četinarima) i sinapil alkohol (najčešće prisutan u slačici), *slika 1.2.* [39, 45]. Monomerne jedinice se međusobno vezuju preko fenolnih krajnjih grupa u rastućem polimeru lignina, pri čemu se ne mešaju sa drugom vrstom bočnih funkcionalnih grupa, što ukazuje na to da se u strukturi lignina ne ponavljaju istovetne hemijske veze [82]. Ove veze čine lignin izuzetno otpornim prema hemijskoj i enzimskoj razgradnji [83].

Osim primarnih reakcija povezivanja monomernih jedinica u cilju formiranja lignina, postoje i sekundarne reakcije polimerizovanja koje se odnose na formiranje veza između lignina i hemiceluloza, tj. polisaharida, pri čemu se formiraju lignin-polisaharidni kompleksi.

1.2.4. Ostale necelulozne komponente u vlaknima jute

I pored toga što su prisutne u manjem obimu, supstance rastvorne u vodi, masti i voskovi i pektini spadaju u prateće supstance vlakana jute.

Voskovi deluju kao zaštitna prevlaka na površini vlakna jute. Oni su kompleksne smeše koje sačinjavaju viši jednovalentni alkoholi i njihovi etri, masne kiseline i čvrsti ugljovodonici. Ne rastvaraju se u vodi, u alkalijama i kiselinama, tope se na 60-80 °C, i u takvom stanju se emulguju u alkalnim vodenim rastvorima [39].

Pektinske komponente u građi lignoceluloznih vlakana imaju ulogu biljnog lepka ili matriksa koji drži na okupu elementarna vlakna i lignin u njima. Reč "pektinske supstance" predstavlja sveukupni naziv za smešu jedinjenja u kojoj je najviše zastupljen piranozni oblik

metil estra poligalakturonske (pektinske) kiseline [39, 45]. Pektini se dele na rastvorne i nerastvorne (protopektini). Lignocelulozna vlakna u najvećoj meri sadrže nerastvorne pektine i zbog toga je njihova elementarizacija uklanjanjem protopektina iz tehničkog vlakna složena. Neophodno je prvo prevesti protopektine u rastvorno stanje tretmanom razblaženim kiselinama ili kuvanjem u vodi, a potom ih ukloniti korišćenjem odgovarajućih hemijskih sredstava [79].

1.3. Svojstva i upotreba vlakna jute

Različiti literaturni izvori često daju različite vrednosti za fizičke i hemijske karakteristike vlakna jute. Razlozi za to su sledeći: ispitivana vlakna nisu dobijena iz iste biljne vrste, ispitivanja su možda sprovedena u različitim fazama zrelosti biljaka ili su upotrebljavane različite metode za analizu ili ispitivanje. Takođe, biljke iz koje su ekstrahovana vlakna možda ili najverojatnije su odgajane na različitom zemljištu i pri različitim klimatskim uslovima [5].

Pored toga što je juta jako vlakno (njena zatezna čvrstoća se kreće u intervalu od 0,22 do 0,53 GPa) i ima visoki početni modul, zbog njenog malog izduženja (1-2%), vlakna su krta i neelastična. Početni Jungov modul vlakna ima vrednost od 3 do 55 GPa [37]. Vlakna jute su jako odrvenjena, slabija su od vlakna lana i konoplje i lomljiva su pri pregibanju. Razlog manje jačine je u prosečno manjoj debljini ćelijskih zidova i većoj širini lumena [35].

Dugotrajnim izlaganjem sunčevoj svetlosti, vlakna jute potpuno menjaju boju (požute), što je posledica starenja koje se ogleda i u smanjenju čvrstoće, pa vlakna postaju krta i lomljiva. Vlakna jute ne oštećuju moljci niti drugi insekti, ali su osetljiva na mikroorganizme koji ih napadaju u nepovoljnim uslovima skladištenja i upotrebe [35].

Juta je biodegradabilni prirodni proizvod koji je ekološki prihvatljiv, ne zagađuje životnu sredinu u procesima poljoprivrednog odgajanja, formiranja proizvoda od jute, kao i u procesima transporta i upotrebe [5]. Juta se uglavnom koristi za proizvodnju vreća koje se koriste za pakovanje zrnastih proizvoda, šećera, kaka, kafe i drugih poljoprivrednih kultura, kao i za cement, đubriva, so, pamuk, itd. Za izradu ovih vreća trenutno se koristi oko 80% od ukupno proizvedenih vlakana jute. Jutane torbe i vreće mogu se ponovo koristiti, što ih

čini ne samo ekološki prihvatljivim, nego i jeftinijim od pakovanja za jednokratnu upotrebu. Ostala upotreba vlakana jute uključuje izradu tepiha (15% od svetske potrošnje vlakna jute), užadi, filca, dekorativnih tkanina, zavesa, ćebadi i izolacionih materijala [5]. Vlakna jute imaju potencijal za primenu u oblasti polimernih kompozitnih materijala, razvoj tehnologija omogućava korišćenje vlakna jute kao ojačavajuće komponente u matrici polipropilena. Proizvodi izrađeni od kompozitnih materijala gde se kao ojačavajuća komponenta koristi juta imaju nisku cenu, malu gustinu, biodegradabilna su i obnovljiva. Ovi kompozitni materijali se koriste u autoindustriji ili kao konstrukcioni materijali [36].

2. REAKTIVNOST VLAKANA JUTE

Reakcije hemijskog modifikovanja vlakana jute su i dalje dominantne kada je u pitanju modifikovanje svojstava i razvoj novih materijala na bazi ovih vlakana, pri čemu krajnji proizvod zavisi kako od korišćenog agensa, tako i od dostupnosti pojedinih komponenti (celuloza, hemiceluloze, lignin) za hemijske agense. Prema *Krüssing*-u [84], dostupnost celuloze uglavnom zavisi od njene strukture, broja i dimenzija pora, vrste rastvarača ili agensa i unutrašnje dostupne površine. Za merenje dostupnosti celuloze, a time i njene reaktivnosti, mogu se koristiti različite metode, kao što su sorpcija vlage, sposobnost zadržavanja vode, kapilarnost, sorpcija joda, itd. [84-86]. Dostupnost, kao faktor reaktivnosti igra veliku ulogu u nekim reakcijama hemiceluloze i lignina, i pored toga što su ovi polimeri amorfni [87].

2.1. Hemijske interakcije između komponenti lignoceluloznih vlakana

U lignoceluloznim vlaknima identifikovana su četiri osnovna tipa veza: etarske, estarske, C-C i vodonične veze [78]. Ove hemijske veze se javljaju unutar svake od komponenti (intrapolimerne veze) ali i na mestima gde se povezuju komponente međusobno (interpolimerne veze), *tabela 2.1.*

Tabela 2.1. *Intrapolimerne i interpolimerne veze u lignoceluloznim vlaknima [78]*

<i>Intrapolimerne veze</i>		<i>Interpolimerne veze</i>	
Etarske veze	Lignin, Hemiceluloza	Etarske veze	Celuloza – Lignin Hemiceluloza – Lignin
C – C veze	Lignin	Estarske veze	Hemiceluloza – Lignin
Vodonične veze	Celuloza	Vodonične veze	Celuloza – Hemiceluloza
Estarske veze	Hemiceluloza		Hemiceluloza – Lignin Celuloza – Lignin

Intrapolimernne veze

U ligninu se javljaju dva tipa veza (etarske i C-C) koje povezuju gradivne molekule unutar polimera. Etarske veze mogu se javiti između ugljenikovih atoma u okviru alilnih i arilnih grupa, ili između atoma ugljenika u okviru dve arilne grupe, ili čak između atoma ugljenika u okviru dve alilne grupe, *tabela 2.1*. Udeo etarskih veza u molekulu lignina je oko 70%, dok su veze tipa C-C zastupljene sa preostalih 30%. Ove veze, takođe mogu da se jave između jedne arilne i jedne alilne grupe, ili između atoma ugljenika iz dve alilne ili dve arilne gupe [78].

U polimeru celuloze, kao što je već pomenuto, zastupljene su dve osnovne veze: 1,4- β -glikozidna veza koja povezuje molekule glukoze (može se posmatrati i kao etarska veza jer povezuje dva atoma ugljenika preko atoma kiseonika) i vodonične veze koje su odgovorne za kristalnu strukturu celuloze [88].

Što se tiče hemiceluloza, najzastupljenije veze su etarske, ali postoji i značajna količina karboksilnih grupa koje mogu učestvovati u stvaranju estarskih veza [78].

Interpolimernne veze

Otkriveno je da vodonične veze povezuju lignin sa celulozom i sa hemicelulozom. Takođe, postoje kovalentne veze između lignina i polisaharida. Preciznije, hemiceluloze se povezuju sa ligninom preko estarskih veza. Između lignina i polisaharida postoje etarske veze, ali još uvek nije jasno da li etarske veze povezuju lignin sa celulozom ili sa hemicelulozama, *tabela 2.1*. [78].

2.2. Reaktivnost celuloze

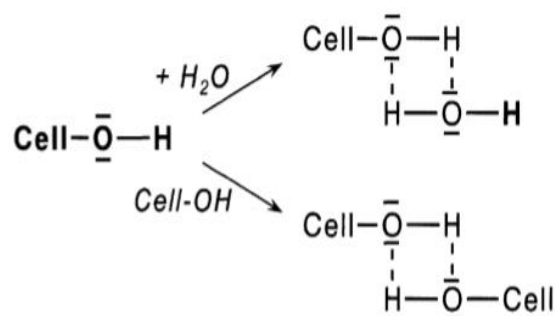
Na reaktivnost celuloze utiče niz faktora kao što su: njena složena struktura, konfiguracija i konformacija monomernih jedinica, raspored makromolekulskih lanaca, jačina i raspored interpolimernih i intrapolimernih veza i raspored i položaj funkcionalnih grupa [39, 45, 81]. Funkcionalne grupe celuloze ulaze u reakcije sa hemijskim agensima koji se koriste u procesima njene obrade. Nerastvorljivost celuloze u uobičajenim rastvaračima i u vodi, netopivost i njen visoki stepen kristalnosti limitiraju pristupačnost hidroksilnih grupa

raznim agensima [81]. Hidroksilne grupe locirane u amorfnim oblastima su veoma pristupačne i reaktivne, dok hidroksilne grupe locirane u oblastima sa visokim stepenom kristalnosti i jakim intermolekulskim vezama mogu biti potpuno nepristupačne za hemijske agente [73, 89].

Sve reakcije celuloze mogu se klasifikovati u dve grupe. Prvu grupu čine reakcije u koje su uključene hidroksilne grupe, koje se prema kiselosti mogu poređati u sledeći niz: C2-OH > C3-OH > C6-OH [43]. Kada su hidroksilne grupe na C2-atomu jonizovane ili supstituisane, kiselost C3-OH se smanjuje i hidroksilne grupe na C6-atomu će ispoljiti veći stepen kiselosti. Druga grupa obuhvata reakcije praćene destrukcijom molekulskih lanaca [90]. Uzimajući u obzir predmet ove doktorske disertacije u nastavku biće razmatrane reakcije celuloze sa vodom i alkalijama, kao i dejstvo oksidacionih sredstava na celulozu.

Dejstvo vode na celulozu

Nerastvorljivost celuloze u vodi posledica je njene velike molekulske mase, pravilnosti strukture makromolekulskog lanca i 1,4- β -D-glikozidne veze, konformacije C-O-C veze i uspostavljanja intermolekulskih veza između makromolekulskih lanaca [42, 43]. Interakcija celuloze sa vodom se odvija u amorfnim oblastima, na površini kristalita ili pomoću sistema pora i kapilara [44, 51]. Interakcija celuloza-voda se može posmatrati kao kompetitivna reakcija formiranja vodoničnih veza između hidroksilnih grupa u celulozi ili između hidroksilnih grupa celuloze i makromolekula vode, *slika 2.1.* [44].



Slika 2.1. Formiranje vodoničnih veza između hidroksilnih grupa u celulozi i između hidroksilnih grupa celuloze i makromolekula vode [44]

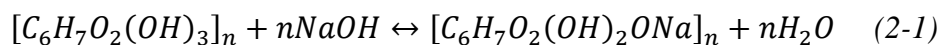
Potapanjem celuloznih vlakana u vodu formiraju se nove vodonične veze između molekula vode i hidroksilnih grupa u amorfnim oblastima celuloze. Pri tome, formiranje

vodoničnih veza može biti i reverzibilan i ireverzibilan proces. Molekuli vode, prodiranjem u interfibrilarna i intrafibrilarna područja celuloznih vlakana, vrše razmicanje makromolekulskih lanaca celuloze i dolazi do ograničenog anizotropnog bubrenja (izraženi je bubrenje po prečniku, dok su u longitudinalnom pravcu promene dimenzija vlakna veoma male [44, 50]) i zapreminske kontrakcije (što se objašnjava dipolnim poljem u kome negativno naelektrisane OH grupe celuloze privlače pozitivno naelektrisanu stranu molekula vode) [39]. Količina sorbovane vode u vlaknima, u slučaju sorpcije do potpunog zasićenja vlakna u velikoj meri zavisi od stepena kristalnosti i obrnuto mu je proporcionalna. Pri tome dolazi do pomeranja i prostornog preuređenja makromolekulskih lanaca celuloze, kao i do promene prostornog položaja funkcionalnih grupa [42, 46].

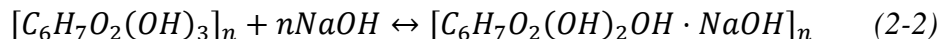
Dejstvo alkalija na celulozu

Obrada celuloze alkalijama poznata je pod nazivom mercerizovanje po engleskom hemičaru *John Mercer*-u. Pri obradi celuloze rastvorom natrijum-hidroksida, celuloza anizotropno bubri, menja se njena nadmolekulska i morfološka struktura i rastvaraju se niskomolekulske frakcije, tj. hemiceluloze [81]. Mercerizovanje dovodi do konverzije celuloze I u celulozu II, pri čemu se smanjuje veličina kristalita i ukupna kristalnost vlakana i povećava se sjaj i sadržaj vlage.

Efekti obrade celuloze alkalijama zavise od vrste i koncentracije alkalija, vremena tretmana i temperature na kojoj se ona izvodi. Tople alkalije oštećuju celulozu izazivajući gubitak mase, dok obrada hladnim alkalijama ne dovodi do destrukcije celuloze, ali izaziva niz fizičko-hemijskih promena [81]. Razblaženi rastvori natrijum-hidroksida na sobnoj temperaturi ne izazivaju oštećenje celuloze. Povećanjem temperature na 130-140 °C, stvaraju se uslovi za aktivno delovanje kiseonika na celulozu, a alkalna sredina samo ubrzava to dejstvo [42, 43]. Pri upotrebi koncentrovanih rastvora alkalija obrazuje se alkaliceluloza, koja sadrži 0,5-2,0, pa čak i tri mola alkalija po molu celuloze [50, 90]. Kada je u pitanju struktura alkaliceluloze, mišljenja su podeljena. Jedna grupa istraživača smatra da se celuloza ponaša u reakcijama sa alkalijama kao alkohol i da sa jonom natrijuma obrazuje alkoholat, odnosno natrijum-celulozat, zamenom jona vodonika u hidroksilnoj grupi. Alkaliceluloza je vrlo reaktivna i u mnogim reakcijama ponaša se kao natrijumova so celuloze, po *šemi (2-1)*:

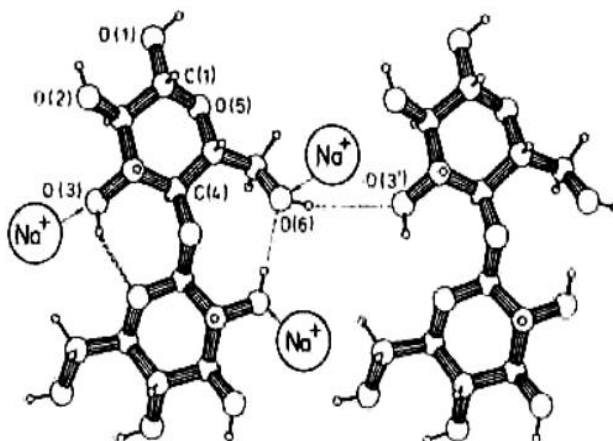


Prema mišljenju druge grupe istraživača, dejstvom alkalija na celulozu obrazuju se molekulska ili adiciona jedinjenja, po šemi (2-2):



Većina istraživača smatra da pri dejstvu natrijum-hidroksida koncentracije 12-18% nastaje alkaliceluloza sastava $(C_6H_7O_5)_2 \cdot NaOH$ ili $(C_6H_{10}O_5) \cdot C_6H_9O_4ONa$, a pri povećanju koncentracije NaOH na 20-40% dobija se jedinjenje $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ ili $C_6H_{10}O_4 \cdot ONa$ [39].

Pretpostavlja se da natrijum-hidroksid reaguje sa hidroksilnim grupama koje se nalaze na C2-atomu uz obrazovanje alkoholata celuloze, a da ostale hidroksilne grupe reaguju na način koji dovodi do molekuskog prisajedinjenja molekula natrijum-hidroksida [39]. Na slici 2.2. dat je šematski prikaz mogućih interakcija između celuloznih lanaca i Na^+ -jona. Praktično svi autori [91-93] se slažu da Na^+ raskida intermolekulske vodonične veze O2-H--O6' i da je najverovatnija lokacija Na^+ -jona na C2-OH. C3 pokazuje veću rezistentnost prema formiranju kompleksa sa natrijum-hidroksidom.



Slika 2.2. Interakcije između Na^+ i celuloznog lanca [92]

Obrada celuloze alkalijama je od velikog značaja za komercijalnu proizvodnju celuloze kao metod za povećanje njene reaktivnosti, kao i za mercerizaciju pamuka. Celulozu I je moguće konvertovati u razne kristalne alkalne forme, koje imaju različite kristalne strukture i promenljiv sadržaj NaOH i vode. Sve forme prelaze u kristalnu hidratcelulozu tokom ispiranja i u celulozu II putem sušenja [89]. Od svih modifikacija alkaliceluloze,

praktični značaj ima alkaliceluloza koja se dobija pri 10-12% NaOH i temperaturi 0-30 °C [39].

Ispitivanja su pokazala da se pod dejstvom alkalija koncentracije do 10% odigrava intermicelarno bubrenje, pri koncentracijama NaOH do 18% dolazi do intramicelnog bubrenja, dok pri koncentracijama iznad 30% dolazi do skupljanja vlakna [81]. Osnovni uzrok bubrenja je hemijska reakcija kao i promena hemijskog potencijala usled razlike energetskih stanja celuloze i alkaliceluloze. Energetske promene vezane su za promenu u kristalnoj rešetki. Takođe i toplota hidratacije ima određeni uticaj na taj proces [42, 43, 90].

Pored bubrenja celuloze u alkalijama, veoma je važna i količina tečnosti koju ona upije kapilarnim putem. Suštinska aktivacija celuloze alkalijama, prvenstveno se svodi na povećanje kapilarnog sistema (povećanje razmera bubrenja i razmicanje zbijenih kapilara pri sušenju) i dalje dovodi do rastvaranja monolitnih filmova, koji su obrazovani iz niskomolekulskih frakcija celuloze, a pokrivaju kapilare. Kapilarno usisavanje zavisi od površinskog napona i dimenzija pora. Pore rastu pri dejstvu rastvora NaOH usled čega se unutrašnja površina mercerizovane celuloze povećava od 8 m²/g na 300-400 m²/g [39, 43, 90].

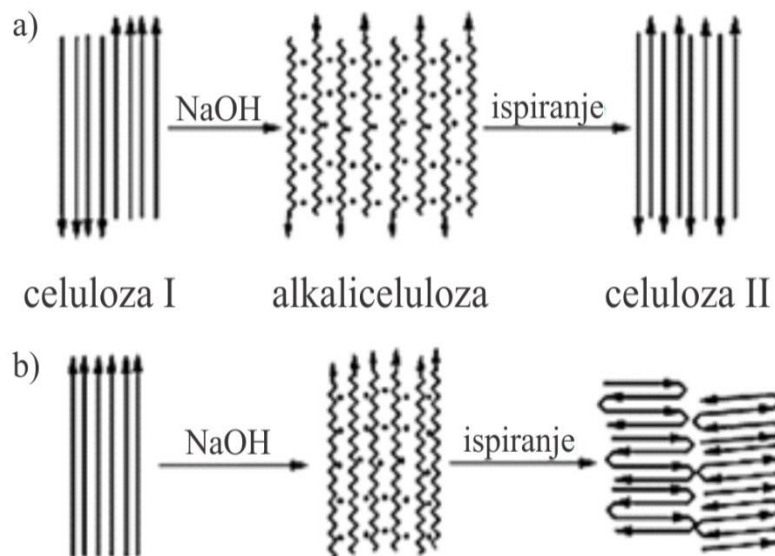
Alkaliceluloza je veoma nepostojano jedinjenje koje pri obradi vodom lako hidrolizuje uz obrazovanje celuloze koja se razlikuje od početne celuloze po fizičko-hemijskim svojstvima i strukturi [42, 43, 45]. Rušenje strukture native celuloze i nastajanje celuloznog hidrata posledica je prodiranja disosovanih molekula NaOH najpre u amorfne oblasti, a sa porastom koncentracije i u kristalnim oblastima [81]. Solvatisani dipolni hidrati i hidratizani jonski parovi mogu da prodru samo u amorfne oblasti, dok su dipolni hidrati sposobni da penetriraju u kristalne oblasti zbog svojih manjih dimenzija [90].

Strukturne promene Na-celuloze su ispitivane tokom stupnjevitih promena koncentracije NaOH. U zavisnosti od koncentracije NaOH dobijaju se Na-celuloza I ili Na-celuloza II. Nakon formiranja, obe strukture su stabilne i ne dolazi do konverzije jedne u drugu sa promenom koncentracije NaOH. Takva stabilnost ukazuje da se konverzija paralelno (celuloza I) - u - antiparalelno (celuloza II) verovatno ne odigrava u kristalnim oblastima Na-celuloze [43].

Da bi se objasnila promena polarnosti, odnosno prostornog rasporeda molekula celuloze unutar celuloznih kristala, iz paralelnog u celulozi I u antiparalelni u celulozi II tokom mercerizovanja postoje dve glavne ideje [94]:

(1) Fibrili celuloze I različite polarnosti leže blizu jedan do drugog, *slika 2.3. a*), što je moguće u različitim slojevima ćelijskog zida, gde se može pretpostaviti da su celulozni fibrili biosintetizovani u različitom smeru. Tokom mercerizovanja se dobija alkaliceluloza, tj. oblik celuloze visokog stepena nabubrelosti. Dva fibrila različite polarnosti mogu zatim bubrenjem prodirati jedan u drugi. Nakon uklanjanja alkalije, materijal je manjeg stepena nabubrelosti, ali sa lancima koji su usvojili antiparalelnu orijentaciju [43, 94].

(2) Antiparalelni način pakovanja lanaca u celulozi II je rezultat savijanja celuloznih lanaca, *slika 2.3. b*).



Slika 2.3. Konverzija celuloze I u celulozu II: a) Fibrili različite polarnosti bubre dajući Na-celulozu i difunduju jedan u drugi. Nakon ispiranja alkalije nastaje celuloza II i b) Paralelni celulozni lanci bubre u NaOH formirajući Na-celulozu. Nakon ispiranja alkalije nastaje cik-cak antiparalelna celulozna struktura [43, 94]

Pored opisanih procesa i pojava, prilikom obrade celuloze sa rastvorima NaOH, u zavisnosti od koncentracije rastvora, dolazi do rastvaranja jednog dela celuloze. Maksimum rastvorljivosti sulfitne i sulfatne celuloze dostiže se pri 10-15% NaOH [43]. Osim toga, rastvorljivost celuloze u alkalijama jako zavisi od temperature, pri čemu je ta zavisnost

obrnuto proporcionalna pri koncentracijama NaOH od 14-16%, dok za koncentrovanije rastvora NaOH ova zavisnost je proporcionalna [39]. Podvrgavanjem celuloze mehaničkim dejstvima dolazi do smanjenja njenog stepena polimerizovanja, a istovremeno i raskidanja intermolekulskih vodoničnih veza, što sveukupno može povećati rastvorljivost celuloze u rastvorima NaOH [76].

Dejstvo oksidacionih sredstava na celulozu

Oksidacija predstavlja jednu od najviše izučavanih reakcija kojima celuloza podleže. Uslovi za odvijanje oksidacije, kao i proizvodi oksidacije zavise od vrste oksidacionih sredstava, njihove koncentracije, pH, vremena obrade i temperature na kojoj se reakcija odvija. U zavisnosti od vrste oksidacionog sredstva i uslova u kojima se proces oksidacije odvija, u reakciji učestvuju različite funkcionalne grupe celuloze, pri čemu mogu nastati jedinjenja koja sadrže aldehidne, keto ili karboksilne grupe. Hidroksilne grupe mogu biti oksidisane do odgovarajuće karbonilne strukture, tj. aldehidne u položaju C-6 i keto u položaju C2 i C3, ili karboksilne u položaju C-6. Oksidacija može biti praćena i raskidanjem C-C veze između C2 i C3 i uvođenjem aldehidnih ili karboksilnih struktura u ovim položajima [43].

Dejstvom neselektivnih oksidacionih sredstava (kao što su KMnO_4 i H_2O_2) na celulozu, dolazi do istovremene oksidacije i primarnih i sekundarnih hidroksilnih grupa, uz obrazovanje aldehidnih, keto i karboksilnih grupa na raznim atomima piranoznog prstena duž makromolekula. Sekundarne hidroksilne grupe, na C2- i C3-atomu, mogu se oksidisati do keto grupa uz očuvanje strukture prstena, odnosno do aldehidnih grupa uz otvaranje glukopiranoznog prstena. Primarne hidroksilne grupe se oksiduju do karboksilnih, preko karbonilnih grupa kao intermedijera oksidacije [39, 45, 47].

Selektivna oksidaciona sredstva deluju na celulozu tako što oksiduju hidroksilne grupe na određenim C-atomima uz obrazovanje produkata oksidacije koji sadrže samo jedan tip funkcionalnih grupa. Oksidacija celuloze perjodatima (NaIO_4 ili KIO_4) je visoko selektivna reakcija koja dovodi do istovremene oksidacije obe sekundarne hidroksilne grupe do aldehidnih, uz otvaranje piranoznog prstena oksidisanog dela makromolekula celuloze [39, 43]. U poslednje vreme TEMPO-oksidacija, tj. sistem TEMPO/NaOCl/NaBr je kao

selektivnija, brža i bolje kontrolisana metoda u poređenju sa tradicionalnom procedurom, postala veoma značajna za prevođenje primarnih alkoholnih grupa iz oligosaharida i polisaharida u odgovarajuće aldehidne i karboksilne grupe [73].

Selektivna oksidacija celuloze natrijum-hloritom (NaClO_2) je posebno interesantna zato što ovaj agens u celulozi oksiduje samo krajnje aldehidne grupe, a ne deluje na hidroksilne grupe i glikozidnu vezu [39, 95]. Variranjem uslova oksidacije mogu se dobiti celulozna vlakna sa različitim sadržajem karboksilnih grupa [43].

Krajnji produkt dejstva oksidacionih sredstava na celulozu je oksiceluloza, heterogena kompleksna smeša makromolekula oksidisanih do različitog stepena, pri čemu su u najvećem stepenu oksidisana područja na površini vlakana [39, 43, 73].

Oksidaciona sredstva, pored uticaja na postojeće funkcionalne grupe, imaju uticaj i na glikozidne veze u celulozi. U zavisnosti od jačine primenjenog sredstva, može doći do kidanja celuloznih lanaca na više mesta, pri čemu se na krajevima, takođe, mogu formirati aldehidne grupe, uz smanjenje kristalnosti uzorka i stepena polimerizovanja. Svi ovi efekti oksidacije se, pored promene sadržaja funkcionalnih grupa, ispoljavaju i kroz promenu u sorpcionim svojstvima vlakana kao i afinitetu vlakana prema raznim sredstvima za doradu [47].

2.3. Reaktivnost hemiceluloza

Hemijska stabilnost hemiceluloza je manja u odnosu na stabilnosti celuloze, uglavnom usled njihove veće dostupnosti agensima i manjeg stepena polimerizovanja u odnosu na celulozu. I pored toga, potpuno uklanjanje hemiceluloza je jako teško postići jer su one vezane za celulozne fibrile uglavnom vodoničnim vezama [46].

Za razliku od celuloze, hemiceluloze pokazuju daleko veću rastvorljivost kao rezultat heterogenosti hemijskog sastava, prisustva kraćih makromolekulskih nizova i nepravilnosti makromolekulske građe [76]. Rastvorljivost hemiceluloza se povećava sa povećanjem temperature, a zavisi i od sadržaja vlage i pH vrednosti rastvora [96]. Ksilan iz hemiceluloza se može lako ekstrahovati u kiseloj ili baznoj sredini, dok glukomanani se ekstrahuju u jačoj

alkalnoj sredini [97, 98]. Ksilani su stabilniji od glukomanana u alkalnim uslovima, što je posledica jedinstvenog rasporeda krajnjih grupa i 4-O-metilglukuronskih kiselinskih grupa.

Schulz [99] je 1891. godine otkrio da hemiceluloze mogu lako da hidrolizuju do monosaharida pod uticajem toplih, razređenih mineralnih kiselina ili 5% NaOH. U literaturi se mogu pronaći podaci o modifikovanju vlakna konoplje [100], lana [101] i jute [7, 8, 14] različitim koncentracijama rastvora NaOH sa ciljem selektivnog uklanjanja hemiceluloza i praćenja uticaja sadržaja hemiceluloza na svojstva vlakana. Pri višim temperaturama dolazi do alkalne hidrolize. Zbog nižeg stepena polimerizovanja i velikog udela amorfne oblasti, hemiceluloze se lako rastvaraju u kiseloj sredini. Hemiceluloze se mogu rastvoriti i u 5% Na₂CO₃ i 2% HCl [99].

2.4. Reaktivnost lignina

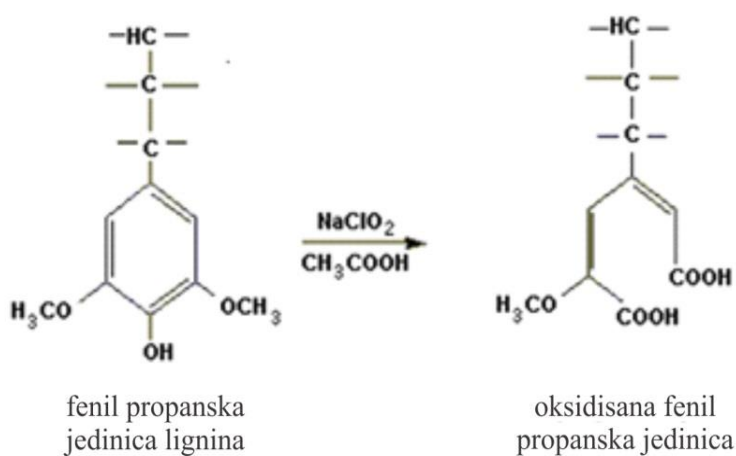
Lignin ima negativnu ulogu prilikom upotrebe lignoceluloznih vlakana i zbog toga je neophodno njegovo delimično ili potpuno uklanjanje u zavisnosti od krajnje namene. Uklanjanjem lignina vlakna postaju mekša, a unutrašnja površina postaje veća i dostupnija agensima. Reaktivnost lignina karakteriše se reakcijama sa jedinjenjima hlora, vodom, vodonik-peroksidom i toplim alkalnim rastvorima [42, 46].

Zbog složenosti građe lignina, ali i nemogućnosti njegovog izolovanja iz biljke u nepromenjenom obliku, njegova struktura nije precizno definisana, ali je poznat približni sadržaj njegovih glavnih veza (aril-aril, alkil-aril i alkil-alkil estarskih veza). C-C veze u ligninu su otporne na hemikalije, dok je njegova degradacija ili fragmentacija limitirana zbog kidanja estarskih jedinica u α i β položaju. Ove hidrolitičke reakcije su često praćene reakcijama kondenzacije što može znatno da utiče na reaktivnost dobijenog lignina [87]. Hidrolizujuće estarske jedinice u ligninu podložne hidrolizi su β -aril, α -aril i α -alkil estarske veze. Kompletnu delignifikaciju je veoma teško postići, pre svega, zbog njegove lokacije, hidrofobnosti, fizičke jačine i tvrdoće, jakih veza unutar prstena (C-O-C i C-C) i tendencije ka rekondenzaciji [102].

Eksperimentalno dobijeni rezultati vezani za rastvorljivost nativnog lignina u razblaženim alkalijama ukazuju na to da pri sobnim temperaturama, alkalije delimično

prodiru u dubinu ćelijskih zidova jednogodišnjih biljaka koje imaju rastresitiju strukturu. Za razliku od nativnog oblika, hlorovani i oksidisani produkti lignina se bolje rastvaraju u toplim alkalnim rastvorima [46, 82].

Lignin koji u osnovi sadrži fenilpropane, može biti oksidisan i sa natrijum-perjodatom i sa natrijum-hloritom, te se na ovom svojstvu zasniva proces beljenja. Kao rezultat oksidacije lignina natrijum-perjodatom, dolazi do dimetilovanja metoksi grupa lignina i OH grupa na fenolovom jezgru. S druge strane, oksidacija lignina sa natrijum-hloritom, dovodi do cepanja benzenovih prstenova i formiranja dve karboksilne grupe [46], *slika 2.4*.



Slika 2.4. Reakcija lignina sa natrijum-hloritom [46]

3. UTICAJ HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA LIGNOCELULOZNIH VLAKANA

Tretmani za hemijsko modifikovanje se tradicionalno koriste kao najdirektniji i najefikasniji tretmani za uklanjanje neceluloznih komponenata i poboljšanje kvaliteta lignoceluloznih vlakana. Takođe, ovi tretmani se mogu koristiti i kao važan metod za proučavanje strukture i svojstava lignoceluloznih vlakana i uspostavljanje korelacije između njih. Hemijsko modifikovanje lignoceluloznih vlakana, u zavisnosti od efekta koji se želi postići, može se izvesti alkalijama, oksidacionim sredstvima, kiselinama i alkoholima. Odabir sredstva za hemijsko modifikovanje zavisi od postojećih svojstava vlakana koja treba poboljšati ili dobijanja novih svojstava koja ona nemaju u sirovom obliku, a da pri tome ne dođe do narušavanja onih svojstava koja su pozitivna.

Mercerizovanje, tj. obrada lignoceluloznih vlakana u alkalnoj sredini upotrebom NaOH je najčešće korišćeni oblik modifikovanja. Različiti efekti se mogu postići zavisno od parametara modifikovanja: koncentracije NaOH, temperature i vremena modifikovanja [45, 46]. Modifikovanjem lignoceluloznih vlakana u alkalnoj sredini dolazi do smanjenja sadržaja pratećih komponenata na osnovu čega se povećava sadržaj α -celuloze u njima. Prilikom ovog tretmana dolazi do selektivnog uklanjanja hemiceluloza, masti i voskova koji se nalaze na površini vlakana, a u nekim slučajevima i do delimičnog uklanjanja lignina. Mercerizovanje lignoceluloznih vlakana, kao što je već rečeno, dovodi do strukturnih promena i u celuloznoj komponenti, tj. do konverzije celuloze I u celulozu II. Parametri modifikovanja direktno utiču na intenzitet ovih izmena, a samim tim se mogu očekivati i promene u nadmolekulskoj strukturi vlakana, što sveukupno utiče i na njihova fizičko-hemijska svojstva [46].

Prvi literaturni podaci o hemijskom modifikovanju vlakana jute sa natrijum-hidroksidom datiraju iz 1935. godine, kada je *Sarkar* [103] zaključio da je prekidna jačina modifikovanih vlakana jute (1 i 8% NaOH u toku 48 h na sobnoj temperaturi) veća u poređenju sa sirovim. Skoro dve decenije kasnije, *Roy* [104] je uočio kontinuirani pad jačine vlakna jute sa povećanjem koncentracije NaOH. Vlakna modifikovana sa 17,5% NaOH u toku 2 h na sobnoj temperaturi zadržala su samo 44% od njihove početne jačine. Takođe, zapaženo je i postepeno smanjenje prekidnog izduženja prilikom modifikovanja sa 1-9% NaOH, dok veća kocentracija alkalija dovodi do naglog povećanja prekidnog izduženja.

Samal i saradnici [105] su hemijski modifikovali vlakna jute sa 2% NaOH u toku 1 h na 35 °C. Njihovo istraživanje je pokazalo da modifikovana vlakna imaju za 13% veću jačinu i za 8% veći modul u poređenju sa sirovim vlaknima, što je u saglasnosti sa literaturnim izvorom [103]. *Ray* i saradnici [106] su, takođe, utvrdili povećanje modula savijanja vlakana jute za 12, 68 i 79% nakon modifikovanja sa 5% NaOH u toku 4, 6 i 8 h, respektivno. Prilikom modifikovanja u toku 30 min na 2 °C, *Lewin* i saradnici [107] su utvrdili da sa povećanjem koncentracije NaOH od 6 na 9% dolazi do povećanja kovrdžavosti vlakana jute, dok sa povećanjem temperature iznad 2 °C, kovrdžavost se smanjuje. *Sao* i saradnici [108] su povezali pojavu kovrdžavosti alkalno modifikovanih vlakana jute (sa koncentracijama NaOH iznad 12%) sa promenama u nadmolekulskoj strukturi celuloze, tj. sa smanjenjem indeksa kristalnosti i konverzijom celuloze I u celulozu II.

Ganguly i saradnici [109] su pokazali da mercerizacija tkanina od jute (tretman sa 18% NaOH) znatno utiče na njene strukturne karakteristike. Naime, nakon hemijskog modifikovanja zapaženo skupljanje tkanina je direktno rezultovalo sa povećanjem debljine, površinske mase, utkanja i gustine po osnovi i potki. Povećano utkanje zajedno sa profinjavanjem vlakana su glavni razlozi za pojavu smanjenja krutosti pri savijanju, prekidne jačine, početnog modula i znatno povećanog prekidnog izduženja.

Mali broj istraživača je koristio jutu u obliku pređa za ispitivanje uticaja hemijskog modifikovanja na njena svojstva. Jedni od njih su *Gassan* i *Bledzki* [110], koji su modifikovali pređe od jute sa NaOH koncentracije do 28% u toku maksimum 30 min, na 20 i 50 °C. Dobijeni rezultati jasno ukazuju da na skupljanje vlakna u toku modifikovanja značajan efekat imaju i vreme trajanja modifikovanja i temperatura na kojoj se vrši modifikovanje. Takođe su konstatovali da prilikom modifikovanja sa 25% NaOH u toku 20 min na 20 °C, dolazi do smanjenja prekidne jačine i povećanja elastičnosti pređe. Kristalnost pri ovim uslovima modifikovanja opada na 60% od vrednosti koju je pokazivala sirova pređa, za razliku od blažih uslova modifikovanja u zategnutom stanju gde se kristalnost povećava za 81-85%. Mnogo ranije, *Roy* [104] i *Zeronian* [111], su objasnili da su ove promene moguće kao rezultat interakcija sledećih faktora: (1) kidanje alkalno-senzitivnih veza koje se javljaju između različitih komponenata u vlaknu; kao rezultat bubrenja i selektivnog uklanjanja hemiceluloze, vlakna postaju homogenija, (2) formiranje

novih vodoničnih veza između određenih celulozних lanaca, (3) promene u kristalnim oblastima celuloze i (4) promena u orijentaciji molekulskih lanaca.

Imajući u vidu da vlakna jute sadrže veliku količinu necelulozних komponenata (13-20% hemiceluloze i 12-13% lignina), veliki je uticaj ovih komponenata na svojstva vlakana. To je razlog zašto u novijim literaturnim podacima [7-11] o hemijskom modifikovanju jute nije ispitivan samo uticaj hemijskog modifikovanja na svojstva jute, nego prvenstveno uticaj hemijskog modifikovanja na hemijski sastav jute i uticaj hemijskog sastava na svojstva jute.

U literaturnom izvoru [7] praćene su promene koje nastaju kao rezultat modifikovanja vlakna jute sa 5% NaOH u toku 2, 4, 6 i 8 h na 30 °C. Nakon 2 h modifikovanja zapažen je gubitak mase od 9,63%, dok se sadržaj hemiceluloze smanjuje od 22,0 na 12,9%. Prilikom svih modifikovanja sadržaj lignina i α -celuloze je ostao nepromenjen. Produženjem trajanja modifikovanja ne dolazi do značajnih promena u hemijskom sastavu vlakana jute. Prekidna jačina vlakna jute se smanjuje nakon 2 h tretmana; dalje produženje vremena modifikovanja dovodi do progresivnog povećanja prekidne jačine za oko 45%. Nakon 6 h tretmana finoća vlakana jute se smanjuje za 56%, dok prekidna jačina i modul vlakna se povećavaju za 45 i 79%, respektivno. Nakon 8 h tretmana prekidno izduženje se smanjuje od 1,16 na 0,89%, što ukazuje na to da vlakna postaju krtija u saglasnosti sa povećanjem njihove kristalnosti. Selektivno uklanjanje hemiceluloza, kao cementirajućeg materijala, doprinosi gušćem pakovanju celulozних lanaca, ostavljajući fibrile slobodne za ponovnu orijentaciju u smeru zatezne sile. Takođe, postoje i oblasti gde se kristalnost povećala. Kao rezultat selektivnog uklanjanja hemiceluloza, na SEM fotografijama modifikovanih vlakana jute jasno su se videla njihova elementarna vlakna. Istraživači su ATR-FTIR spektroskopijom utvrdili povećanje intenziteta trake u području od 3100 do 3800 cm^{-1} što ukazuje na formiranje većeg broja slobodnih i lako dostupnih hidroksilnih grupa na površini vlakna, čime se povećava hemijska reaktivnost modifikovanih vlakana [7].

Vlakana jute se u poslednje dve decenije intenzivno koriste kao ojačavajuća komponenta polimernih kompozita, s obzirom na njihove prednosti u odnosu na tradicionalne ojačavajuće materijale, kao što su niska cena, mala gustina, izuzetna mehanička svojstva, biorazgradivost, itd. Prema literaturnom izvoru [112], hemijsko modifikovanje vlakana jute rastvorima NaOH je korišćeno za poboljšanje adhezionih svojstava vlakana, što je dalje

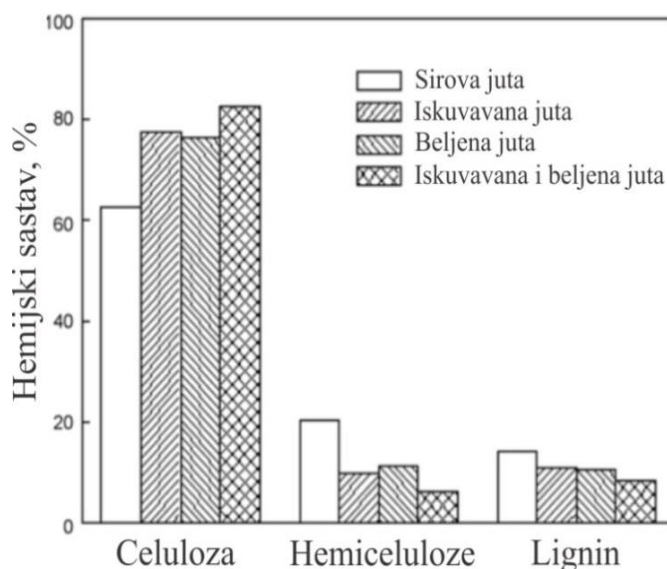
rezultovalo jačim kompozitima sa nižim stepenom poroznosti i većom gustinom. Poboljšanje adhezije između alkalno modifikovanih vlakana jute i polimerne matrice je takođe ispitivano od strane *Doan* i saradnika [113], dok u literaturnim izvorima [114-116] su kompoziti sa poboljšanim mehaničkim svojstvima dobijeni uvođenjem alkalno modifikovanih vlakana jute.

Pored modifikovanja alkalijama, lignocelulozna vlakna se često modifikuju oksidacionim sredstvima. Uticaj oksidacionih sredstava na svojstva lignoceluloznih vlakana, takođe zavisi od vrste oksidacionog sredstva, njegove koncentracije, vremena trajanja modifikovanja i temperature. Obrada lignocelulozih vlakana oksidacionim sredstvima dovodi do selektivnog uklanjanja lignina, a u nekim slučajevima i do smanjenja sadržaja hemiceluloze, pektina, masti i voskova. Selektivna oksidacija celuloze natrijum-hloritom je posebno interesantna zato što ovaj agens u celulozi oksiduje samo krajnje aldehidne grupe, a ne deluje na hidroksilne grupe i glikozidnu vezu [45, 46, 95]. Variranjem uslova oksidacije mogu se dobiti lignocelulozna vlakna sa različitim sadržajem lignina i različitim sadržajem karboksilnih grupa.

Grupa autora [8] istraživala je uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze (modifikovanje 1% NaOH u toku 1 h na 30 °C i na temperaturi ključanja i modifikovanje 18% NaOH u toku 30 min na 30 °C) i lignina (modifikovanje odmašćenih vlakna sa 0,7% NaClO₂ na pH 4,5 na temperaturi ključanja u toku 10, 40 i 120 min) na strukturu i mehanička svojstva vlakna jute. Kada je hemijska modifikacija vlakna jute izvršena sa 1% NaOH, uklanjanje 47,4% hemiceluloza praćeno je povećanjem prekidne sile, prekidnog izduženja i početnog modula za 26,4; 24,5 i 2,7%, respektivno. U slučaju mercerizacije (modifikovanje sa 18% NaOH), kada je sadržaj hemiceluloza u vlaknima jute dvostruko manji, prekidna sila i početni modul se smanjuju za 61,4 i 51,9%, respektivno. S druge strane, prekidno izduženje ovih vlakana je za 2,5 puta veće. Kada je lignin selektivno uklonjen modifikovanjem 0,7% NaClO₂ u toku 10 min, dolazi do postepenog povećanja prekidne sile, prekidnog izduženja i početnog modula. Produženjem vremena modifikovanja do momenta kada je delignifikacija skoro potpuna (zaostaje samo 1,8% lignina) dolazi do drastičnog smanjenja gore navedenih mehaničkih svojstava [8].

Ganguly i *Chanda* [9] su ispitivali obojivost vlakna jute nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza (modifikovanje sa 1 i 5% NaOH u toku 1 h na 25 °C i sa 7% NaOH u toku 30 min na temperaturi ključanja) i lignina (modifikovanje sa 0,7% NaClO₂ na temperaturi ključanja u toku 10, 40 i 120 min). Nakon hemijskog modifikovanja dolazi do gubitka mase kao rezultat selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina, što je direktna posledica intenzivnosti tretmana za hemijsko modifikovanje. Zapaženo je da se sadržaj karboksilnih grupa značajno povećava nakon modifikovanja sa 1% NaOH (kada je sadržaj hemiceluloze najveći), što se objašnjava kidanjem estarskih veza između lignina i hemiceluloze. Progresivnim uklanjanjem hemiceluloza, sadržaj karboksilnih grupa se smanjuje što se pripisuje odstranjivanju poliuronidne komponente iz hemiceluloze. Uklanjanjem hemiceluloze dolazi do smanjenja bakrovog broja (sadržaj -CHO grupa), što je posledica gubitka jedinjana koja imaju nisku molekulsku masu. Apsorpcija direktne boje se povećava uklanjanjem hemiceluloza. U slučaju apsorpcije kiselih boja, situacija je komplikovanija. Pri niskom uklanjanju hemiceluloza apsorpcija boje se smanjuje, a pri uklanjanju hemiceluloze iznad 70% apsorpcija boje se povećava. Selektivno uklanjanje lignina je dovelo do povećanja sadržaja funkcionalnih grupa (-CHO i -COOH) i smanjenja apsorpcije kiselih i direktnih boja.

Pored toga što se za modifikovanje vlakna jute često koristi selektivno oksidaciono sredstvo NaClO₂, postoji i literaturni podatak o korišćenju H₂O₂ koji predstavlja neselektivno oksidaciono sredstvo [10]. U ovom radu [10], juta je modifikovana na tri načina: iskuvavana sa 16 g/l NaOH na 95 °C u toku 120 min, beljena sa 12 g/l H₂O₂ na pH 10 na 90 °C u toku 90 min, i sukcesivno iskuvavana i beljena. Istraživači su utvrdili da se sadržaj celuloze povećava nakon različitih modifikovanja, dok se sadržaj hemiceluloze i lignina smanjuje, *slika 3.1*. Preciznije, iskuvavanje je efikasnije od beljenja što se tiče odstranjivanja hemiceluloza. Suprotno tome, beljenje je efikasnije u odstranjivanju lignina od iskuvavanja. Istraživači su zaključili da zaostale necelulozne komponente u iskuvanim vlaknima jute se mogu odstraniti sukcesivnim beljenjem sa H₂O₂ [10].



Slika 3.1. Hemijski sastav različito modifikovanih vlakana jute [10]

Prekidna jačina modifikovanih vlakana jute je znatno veća nego kod sirove jute. Prekidno izduženje nakon modifikovanja se smanjuje sa izuzetkom iskuvavane jute. Ove promene u mehaničkim svojstvima su povezane sa povećanjem kristalnosti i odstranjivanjem neceluloznih komponenata jute. Sirova juta ima kristalnost 68,89%, iskuvavana 71,23%, beljena 76,26%, dok sukcesivno iskuvavana i beljena 74,33%. Sposobnost zadržavanja vlage se smanjila za 9,9 i 21,0% nakon iskuvavanja i beljenja u poređenju sa sirovim vlaknima jute, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za kristalnost ovih vlakana [10].

U literaturnom izvoru [117], tkanine od jute su modifikovane sa 2, 4, 6, 8 i 10% NaOH na 120 °C u toku 90 min. Nakon modifikovanja sa 6% NaOH, sadržaj celuloze se povećao od 53,69 na 75,52%, dok se sadržaj hemiceluloza i lignina smanjio od 25,56 na 11,10% i od 10,43 na 9,05%, respektivno. FTIR spektri su potvrdili promene u hemijskom sastavu koje su nastale kao rezultat hemijskog modifikovanja. Naime, kod spektra sirove tkanine javljaju se trake na 1735 i 1235 cm^{-1} koje potiču od istežućih vibracija C=O veze, koja je prisutna u karboksilnim i esterskim grupama, koje se nalaze u hemicelulozama. S druge strane, trake na 1735 i 1245 cm^{-1} nisu prisutne u spektrima modifikovanih tkanina, što potvrđuje uklanjanje hemiceluloza. Upotrebom XRD analize određeni su kristalnost i veličina kristala, koji su kod sirovih vlakana iznosili 37,09% i 3,58 nm, respektivno.

Vrednosti ovih parametara se povećavaju sa povećanjem koncentracije NaOH (izuzetak je modifikovanje sa 4% NaOH) [117].

Sudha i *Thilagavathi* [12] su objavili da alkalno modifikovanje tkanina od jute (5% NaOH u toku 4 h na 30 °C) dovodi do značajnog smanjenja sadržaja hemiceluloza (od 21,5 na 13,83%), dok se sadržaj lignina malo promenio (od 15,33 na 13,50%). Upotrebom XRD analize utvrđeno je da nakon alkalnog modifikovanja dolazi do neznatnog povećanja indeksa kristalnosti. Rezultati dobijeni DSC su pokazali da je temperatura potrebna za degradaciju hemiceluloze i lignina manja za sirovu tkaninu nego za modifikovane tkanine, što ukazuje na uklanjanje ovih neceluloznih komponenata i poboljšanje hidrofobnosti modifikovanih vlakana. AFM mikroskopijom je utvrđena 2,3 puta veća hrapavost površine vlakana jute nakon modifikovanja [12].

Mwaikambo i *Ansell* su, u svom radu [118], proučavali uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom na svojstva vlakna jute i konoplje. Rezultati DSC su pokazali degradaciju celuloze kada su oba vlakna modifikovana sa 0,8-8,0% NaOH, dok iznad ove koncentracije degradacija celuloze je minimalna. Postoji neznatan pad indeksa kristalnosti vlakna konoplje, dok vlakna jute pokazuju blago povećanje kristalnosti kada su modifikovana sa 0,8-30% NaOH, što je u saglasnosti sa literaturnim izvorima [7, 10]. Rezultati XRD analize za modifikovana vlakna jute i konoplje pokazuju da se indeks kristalnosti povećao nakon modifikovanja sa nižim koncentracijama NaOH. Međutim, on se smanjuje sa daljim povećanjem koncentracije alkalija, kada dolazi do pojave oštećenja na ćelijskom zidu. Na SEM fotografijama alkalno modifikovanih vlakana konoplje i jute jasno se vide snopovi individualnih elementarnih vlakana koji su povezani slabim vezama, kao što je bio i slučaj u literaturnom izvoru [7].

S obzirom na to da i vlakna konoplje i lana, kao i vlakna jute spadaju u grupu vlakana iz like, rezultati dobijeni za ova vlakna mogu, u izvesnoj meri, poslužiti za postavljanje određenih hipoteza i analogija kada je u pitanju modifikovanje vlakana jute i njen uticaj na strukturu i svojstva modifikovanih vlakana, što je i razlog kraćeg pregleda literature o uticaju hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva vlakana konoplje i lana.

Ouajai i *Shanks* [119] su fokusirali istraživanja na uticaj hemijskog modifikovanja sa natrijum-hidroksidom (8 i 20% NaOH u toku 1 h na 30 °C) na strukturu vlakna konoplje.

Autori su utvrdili da se gubitak mase nakon modifikovanja povećava sa povećanjem koncentracije NaOH. Rezultati dobijeni XRD analizom ukazuju na konverziju celuloze I u celulozu II, tek pri višim koncentracijama NaOH. Kod uzoraka modifikovanih 8% NaOH uočeno je povećanje intenziteta pika (020) kristalografske ravni, dok su uzorci obrađeni 20% NaOH pokazivali smanjenje intenziteta pika koji odgovara ovoj ravni, a povećanje intenziteta pikova koji odgovaraju kristalografskim ravnima (1 $\bar{1}$ 0) i (012). Novi pik koji odgovara (1 $\bar{1}$ 0) kristalografskoj ravni potvrđuje postojenje celuloze II u alkalno modifikovanim vlaknima konoplje. Konverzija celuloze I u celulozu II pri većim koncentracijama NaOH direktno uslovljava smanjenje stepena kristalnosti vlakana konoplje. Nasuprot tome, vlakna konoplje modifikovana 8% NaOH imaju veći stepen kristalnosti u odnosu na sirova vlakna, što je takođe dokazano XRD analizom. SEM fotografije su pokazale da vlakna konoplje nakon alkalnog modifikovanja imaju čistiju površinu u odnosu na sirova vlakna [119].

U novijim literaturnim izvorima [100, 120, 121], takođe je ispitivan uticaj hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva vlakna konoplje. Hemijsko modifikovanje vlakna konoplje sa natrijum-hidroksidom ima veoma sličan efekat kao i na vlakna jute. Ovo se prvenstveno odnosi na uklanjanje hemiceluloza i poboljšanje prekidnih svojstava vlakana nakon modifikovanja.

Kostić i saradnici [120] su modifikovali vlakna konoplje sa 5 i 18% NaOH na sobnoj temperaturi i na temperaturi ključanja u toku 5, 10, 15 i 30 min, u slobodnom i zategnutom stanju. Dobijeni rezultati su pokazali da su modifikovana vlakna finija (oko 10 puta u slučaju kada su modifikovana sa 18% NaOH u toku 30 min u slobodnom stanju) i u nekim slučajevima imaju poboljšana prekidna svojstva u poređenju sa sirovim vlaknima. Gubitak mase u toku modifikovanja je rezultat znatnog uklanjanja hemiceluloza i delimičnog uklanjanja lignina u vlaknima. Smanjeni sadržaj hemiceluloza od 12,28 na 1,93% i lignina od 5,65 na 2,07% nakon modifikovanja sa 5% NaOH u toku 30 min na temperaturi ključanja, ukazuje na to da je uklonjen deo komponenti koje čine vlakna krutim i otežavaju njihovu preradu. Sadržaj zaostalih neceluloznih komponenata može se smanjiti sa povećanjem koncentracije NaOH, temperature i vremena trajanja modifikovanja. Alkalno modifikovanje povećava gipkost vlakana, osim u slučaju kada su ona modifikovana sa 18% NaOH u zategnutom stanju. U tom slučaju gipkost se smanjuje za 70% nakon 5 min tretmana.

Modifikovana vlakna imaju manju sposobnost zadržavanja vode nego sirova, što je najizraženije kod vlakana modifikovanih sa 5% NaOH na temperaturi ključanja. Ovo je najverovatnije rezultat uklanjanja lako dostupnih neceluloznih hidrofilnih komponenata, kao i promena u strukturi vlakna. Uklanjanje hemiceluloza dovodi do preuređenja fibrila, dok uklanjanje lignina dovodi do homogenizacije srednje lamele [120].

I kod vlakna konoplje modifikovanje sa natrijum-hloritom se koristi za oksidaciju lignina koja je praćena njegovom degradacijom, a samim tim i smanjenjem sadržaja ove komponente u izbeljenim vlaknima. Kao rezultat uklanjanja fenolnih komponenata i lignina iz vlakna konoplje prilikom modifikovanja sa NaClO₂ dolazi do razvlaknjenja. Grupa istraživača [100, 121] u svojim radovima uporedila je uticaj alkalnog i oksidacionog modifikovanja na svojstva vlakna konoplje. Interesantno je napomenuti da su oni ispitivali i neka svojstva koja nisu ispitivana u ranijim istraživanjima, kao što su: sposobnost zadržavanja vode, kapilarnost i zapreminska električna otpornost.

Vlakna konoplje [100, 121] su modifikovana 17,5% NaOH na sobnoj temperaturi pri čemu je zapaženo uklanjanje do oko 70% hemiceluloza i 15% lignina i sa 0,7% NaClO₂ na temperaturi ključanja pri čemu je zapaženo uklanjanje do približno 19% hemiceluloza i 50% lignina, *tabela 3.1.*

Tabela 3.1. Hemijski sastav i gubitak mase nakon modifikovanja vlakna konoplje, % [100]

Oznaka uzoraka	Uslovi modifikovanja		Gubitak mase	Sadržaj hemiceluloza	Sadržaj lignina
C	Kontrolni uzorak		/	10,72	6,06
H5		5 min	8,15	4,69	5,66
H10		10 min	7,78	4,19	5,12
H20	17,5% NaOH	20 min	9,43	4,38	5,27
H30		30 min	9,18	3,29	5,18
H45		45 min	9,90	3,59	5,41
L5		5 min	4,16	8,89	4,09
L15	0,7% NaClO ₂	15 min	5,47	9,78	3,74
L30		30 min	5,15	8,72	3,57
L60		60 min	6,17	8,99	3,09

Autori su došli do zaključka da oksidisana vlakna imaju veću sposobnost zadržavanja vode u odnosu na sirova i alkalno modifikovana vlakna, što su objasnili promenama broja, dimenzija i zapremine postojećih i novoformiranih pora i mikropukotina u strukturi vlakana, koje se dešavaju uklanjanjem lignina. U vlaknima konoplje modifikovanim na ovaj način, zaostaje i veća količina hemiceluloza u odnosu na vlakna modifikovana 17,5% NaOH, što takođe utiče na bolje zadržavanje vode. S druge strane, sposobnost zadržavanja vode alkalno modifikovanih vlakana je na nivou sirovih vlakana ili niža. U ovom radu [100], osim sposobnosti zadržavanja vode, ispitivana je i kapilarnost, kao važno sorpciono svojstvo vlakana konoplje. Prilikom ispitivanja kapilarnosti, dobijene su vrednosti za ravnotežnu visinu penjanja 0,1% eozina i transformatorskog ulja. Sva modifikovana vlakna imaju veće ravnotežne visine penjanja tečnosti u odnosu na sirova vlakna. Takođe, oksidisana vlakna su pokazala veće vrednosti ravnotežne visine penjanja 0,1% eozina i transformatorskog ulja, u odnosu na alkalno modifikovana. Postupno uklanjanje lignina u oksidisanim vlaknima konoplje imalo je uticaj na veće vrednosti ravnotežne visine penjanja tečnosti i brže širenje tečnosti u vlaknima, što prema autorima [100] je olakšano uskom uniformnom raspodelom i međusobnom povezanošću zaostalih pora i novoformiranih mikropukotina manjih prečnika

i zapremine. S druge strane u alkalno modifikovanim vlaknima, takođe su se javile promene u strukturi i mikroporoznosti, ali u smeru stvaranja šupljina većih dimenzija između elementarnih vlakana, kao i pora i mikropukotina većeg prečnika i zapremine na površini samih vlakana [121]. Modifikovanje vlakana konoplje dovelo je do povećanja vrednosti za zapreminske električne otpornosti, u odnosu na sirova vlakna. Smanjenje sadržaja hemiceluloze i sposobnosti zadržavanja vode u alkalno modifikovanim vlaknima konoplje dovelo je do povećanja njihove električne otpornosti. S druge strane, oksidisana vlakna imaju niže vrednosti zapreminske električne otpornosti u poređenju sa alkalno modifikovanim, što je uslovljeno promenama u njihovoj mikroporoznosti, usled čega imaju veću sposobnosti zadržavanja vode [121].

Najveći broj istraživača koji su se bavili proučavanjem modifikovanja vlakna lana koristili su natrijum-hidroksid kao sredstvo za modifikovanje. Istraživanja pokazuju da je najveća pažnja posvećena promenama u kristalnosti vlakna lana [122-124].

Borysiak i Garbarczyk u svom radu [122] su istraživali uticaj modifikovanja 10-25% NaOH u toku 1-30 min na nadmolekulsku strukturu vlakana lana. Prilikom XRD analize, na difraktogramu sirovog uzorka zapažena su tri pika (na 2θ oko 15° , 17° i $22,7^\circ$), što je ukazivalo na postojanje celulozne komponente u obliku celuloze I. Manje intenzivniji pikovi celuloze I, a znatno intenzivniji pikovi celuloze II (na 2θ oko $12,5^\circ$, 20° i 22°) nakon modifikovanja ukazivali su na znatnu konverziju celuloze I u celulozi II. Povećanje koncentracije NaOH sa 10 na 16% bilo je praćeno povećanjem sadržaja celuloze II u uzorcima vlakana modifikovanih tokom 7,5 min, pri čemu se maksimum dostigao nakon 10 min tretmana (sadržaj celuloze II se kretao u intervalu od 60 do 75%). Autori su naveli i podatak da je kristalnost sirovih vlakana iznosila 72%, dok je prilikom modifikovanja uzoraka sa 16% NaOH pala na oko 35%. Produženo vreme modifikovanja nije dovelo do nikakvih promena u sadržaju celuloze II. Međutim, povećanjem koncentracije NaOH na 25% došlo je do povratnog efekta za samo 2 min, što se može objasniti činjenicom da se alkaliceluloza najverovatnije nije transformisala u celulozu II. U tom slučaju je došlo i do parcijalne degradacije kristalne strukture celuloze.

Sharma i saradnici [123] su objavili da kada su vlakna lana mercerizovana sa NaOH, kristalnost se smanjuje što se objašnjava povećanjem sadržaja amorfne celuloze. Za isto

vreme modifikovanja i pri istoj koncentraciji alkalija, kristalnost se povećava sa povećanjem temperature. Kada su temperatura na kojoj se vrši modifikovanje i koncentracija upotrebljene alkalije konstantni, kristalnost se smanjuje produženjem vremena modifikovanja. XRD analiza je pokazala da se pri alkalnom modifikovanju povećava kristalnost vlakna lana od 72 na 77% kao rezultat odstranjivanja cementirajućih materijala što dovodi do boljeg pakovanja celuloznih lanaca.

Cao i saradnici [124] ispitivali su uticaj temperature, vremena modifikovanja i koncentracije NaOH na indeks kristalnosti vlakana lana. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključili su da modifikovanje 10% NaOH dovodi do smanjenja indeksa kristalnosti vlakana lana. Na istoj temperaturi i vremenu modifikovanja, indeks kristalnosti se smanjio se povećanjem koncentracije NaOH, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u literaturnom izvoru [123].

U najnovijim literaturnim izvorima [45, 101] modifikovanje vlakna lana sa rastvorima NaOH (5, 7, 10 i 18% na 20 °C; 5,7 i 10% na temperaturi ključanja u toku 30, 60 i 120 min), NaClO₂ (5, 10, 15 i 20 g/l na pH 4-4,5 na temperaturi ključanja u toku 30, 45 i 60 min) je izvršeno u cilju razjašnjavanja efekata uklanjanja hemiceluloza i lignina na njihovu strukturu i svojstva. Modifikovanje pri intenzivnijim alkalnim uslovima (rastvorima NaOH na temperaturi ključanja) rezultovalo je većim gubitkom mase (21,46-21,80%) u poređenju sa modifikovanjem na 20 °C (gubitak mase se kretao u rasponu 8,97-16,14%). U slučaju modifikovanja sa NaOH u toku 2 h na temperaturi ključanja oko 70% hemiceluloze je uklonjeno. Nakon modifikovanja sa NaClO₂ je došlo do gubitka mase od 6,24 do 9,39%. Najveće uklanjanje lignina (sadržaj zaostalog lignina < 0,15%) je postignuto prilikom modifikovanja sa 20 g/l NaClO₂ u toku 60 min. Visoki sadržaj α-celuloze u svim modifikovanim vlaknima zajedno sa smanjenjem bakrovog broja ukazuje na to da je celuloza ostala neoštećena nakon svih modifikacija. Modifikovanje sa NaClO₂ rezultuje fibrilacijom vlakna, dok modifikovanje sa NaOH na temperaturi ključanja rezultuje sa glatkom površinom vlakna. Vlakna lana [45, 101] modifikovana sa NaClO₂ imaju niže vrednosti jodnog broja (88,2-97,2) i veće vrednosti kristalnosti (76,4-78,6%) u poređenju sa sirovim (118,1 i 71,3%, respektivno). Ovo je posledica uklanjanja lakodostupnih neceluloznih komponenata (hemiceluloza i lignin), što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim prilikom

ispitivanja alkalno modifikovanih vlakana konoplje [121] i lana [124, 125]. Povećana vrednost jednog broja (do 154,6), tj. smanjenje kristalnosti (do 62,5%) prilikom modifikovanja sa većom koncentracijom NaOH (>10%), se mogu objasniti polimorfnom konverzijom celuloze I u celulozi II [101]. Sposobnost zadržavanja vode u vlaknima koja su modifikovana sa NaOH i NaClO₂ je manja u poređenju sa sirovim vlaknima (39,91%), sa izuzetkom vlakana koja su modifikovana 5% NaOH na sobnoj temperaturi u toku 30 min (42,23%) i 5g/l NaClO₂ u toku 30 min (40,41%). Slično smanjenje sposobnosti zadržavanja vode je dobijeno za alkalno modifikovana vlakna lana [126, 127] i konoplje [120]. Modifikovanje sa NaOH nije dovelo do značajnih promena u sadržaju funkcionalnih grupa i elektrokinetičkih svojstava vlakana lana, dok je modifikovanje sa NaClO₂ dovelo do povećanja sadržaja karboksilnih grupa i blagog pomeranja izoelektrične tačke ka nižim pH vrednostima, pri čemu se vrednost zeta potencijala u području pH 5-10 približavala nuli, kao posledica delimičnog oslobađanja elementarnih vlakana i većeg bubrenja vlakana pri ovim uslovima. Sirova i modifikovana vlakna lana su se pokazala i kao dobri biosorbenti, koji bi se mogli koristiti u prečišćavanju voda kontaminiranih jonima teških metala (Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ i Cr³⁺), što će biti diskutovano u *poglavlju 3.2*.

Vodonik-peroksid je izabran kao neselektivno oksidaciono sredstvo za modifikovanje vlakana lana zbog ekološke, ali i ekonomske prihvatljivosti. Prilikom modifikovanja vlakana lana sa H₂O₂ (1, 2 i 4% na 50 i 80 °C i temperaturi ključanja u toku 60 min), zapaženo je istovremeno uklanjanje i hemiceluloza i lignina, ali znatno manje u poređenju sa modifikovanjem sa NaOH i NaClO₂ [45, 101, 128]. Sa povećanjem intenziteta modifikovanja (koncentracija H₂O₂ i temperatura) uočen je porast gubitka mase koji se kreće od 7,76 do 13,37%. Modifikovanje uzoraka pri svim uslovima dovelo je do smanjenja sadržaja aldehidnih grupa u odnosu na sirova vlakna i do 40%, što se može objasniti uklanjanjem niskomolekulskih frakcija celuloze, ali i daljom oksidacijom aldehidnih grupa do karboksilnih grupa. Za sve modifikovane uzorke (izuzev uzorka modifikovanog sa 4% H₂O₂ na temperaturi ključanja) je zapažen manji sadržaj karboksilnih grupa nego kod sirovih vlakana lana, što se može objasniti uklanjanjem hemiceluloza, koje sadrže veliki broj karboksilnih grupa, ali i prelaskom delova visokooksidisane celuloze u rastvor. Uzorci oksidisani na 50 °C imaju veći sadržaj vlage u odnosu na sirova vlakna. Sposobnost

zadržavanja vode kod modifikovanih vlakana je za 16-43% manja u odnosu na sirova vlakna, pri čemu je najmanja sposobnost zadržavanja vode (22,60%) utvrđena kod vlakana modifikovanih pri najintenzivnijim uslovima. Povećanje koncentracije rastvora H_2O_2 i povećanje temperature uticalo je na dobijena vlakna veće finoće (2,84-4,54 tex) i manje prekidne jačine (6,72-13,72 cN/tex) u poređenju sa sirovim vlaknima (11,23 tex i 20,53 cN/tex, respektivno) [45].

Ramija je vlakno koje takođe spada u grupu vlakana iz like. S obzirom na njenu visoku cenu i malu godišnju proizvodnju, kao i mali sadržaj lignina (0,6-0,7%), malo radova je posvećeno ispitivanju modifikovanja vlakna ramije [129, 130].

3.1. Uticaj hemijskog modifikovanja na elektro-fizička svojstva celuloznih materijala

Imajući u vidu da elektro-fizička svojstva dobrim delom utiču na krajnju upotrebu celuloznih materijala, njihovo proučavanje, kao i poznavanje korelacije između njih i strukture i svojstava materijala, je veoma važno. Dielektrična svojstva (AC električna provodljivost, tangens dielektričnih gubitaka, dielektrična propustljivost i faktor dielektričnih gubitaka) zajedno sa površinskom i zapreminskom električnom otpornošću, predstavljaju indirektno pokazatelje tendencije materijala ka generisanju statičkog nalektrisanja [18, 131], što proučavanje ovih svojstava čini značajnijim. Tekstilni materijali sa poboljšanim elektro-fizičkim svojstvima su pogodni za primenu u fleksibilnoj elektronici, u proizvodnji zaštitne odeće, kao i za tekstilne proizvode koji se koriste u sredinama osetljivim na električna pražnjenja i elektromagnetno zračenje [20], zatim podne prostirke, filtere, ambalažne materijale i sl.

Raznovrsnost oblasti primene uslovljava neophodnost ispitivanja uticaja različitih eksternih i internih faktora na elektro-fizička svojstva tekstilnih materijala. Prema literaturnom izvoru [132], u grupu eksternih faktora spadaju: relativna vlažnost vazduha, temperatura, frekvencija spoljašnjeg električnog polja, dok hemijski sastav, sadržaj vlage, indeks kristalnosti i strukturne karakteristike materijala spadaju u grupu internih faktora. Mnogobrojnim eksperimentima [10, 18, 121, 133-138] je potvrđeno da elektro-fizička svojstva tekstilnih materijala značajno zavise od sadržaja vlage; sa povećanjem sadržaja

vlage dielektrična svojstva se povećavaju, dok se električna otpornost smanjuje (vlaga obrazuje provodne mostove po površini materijala). Veoma polarni molekuli vode u celuloznim materijalima su ili zarobljeni u strukturnim defektima ili vezani vodoničnim vezama. Zavisno od stepena vezivanja, molekuli vode se klasifikuju u slobodne, slabo vezane ili jako vezane [139]. Relativna vlažnost vazduha ima isti uticaj na elektro-fizička svojstva kao i sadržaj vlage u ispitivanim materijalima, što je naročito izraženo kod celuloznih materijala zbog njihove hidrofilnosti. S druge strane, pri konstantnom sadržaju vlage i relativnoj vlažnosti vazduha, temperatura na kojoj se vrši merenje ima veliki uticaj na elektro-fizička svojstva. Sa porastom temperature u polimerima nezavisno rotiraju različite grupe, svaka svojom frekvencijom, prvo manje grupe, a sa povećanjem temperature dolazi do pokretljivosti većih grupa i segmenata glavnog lanca. Međutim, povećanjem temperature iznad neke određene vrednosti za dati materijal, toplotno haotično kretanje dipola otežava mogućnost njihove orijentacije, usled čega se smanjuje vrednost dielektrične propustljivosti [140].

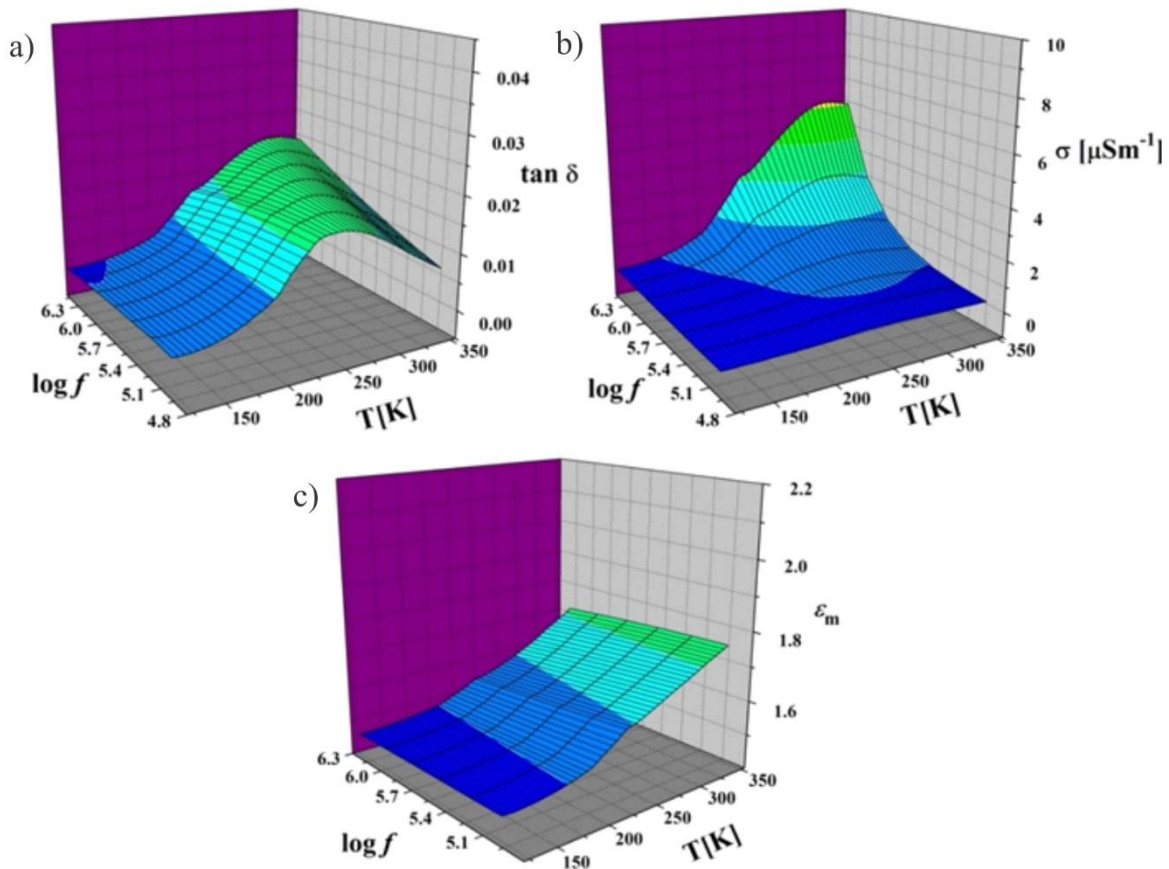
Polarizacija, dielektrična relaksacija, polimerna degradacija i provodljivost su četiri moguća procesa do kojih dolazi pri dejstvu električnog polja na dielektrik. Dielektrična propustljivost je mera polarizacije, dok tangens dielektričnih gubitaka određuje energetske gubitke do kojih dolazi usled kretanja ili rotacije atoma ili molekula unutar dielektrika [141]. Pri nižim frekvencijama spoljašnjeg električnog polja, promena dielektrične propustljivosti kod polarnih polimera, kao što su celulozni materijali, je intenzivnija, tj. molekuli mogu svojim kretanjima odnosno orijentacijom dipola da prate promene spoljašnjeg električnog polja. Vrednost dielektrične propustljivosti opada sa povećanjem frekvencije; kada frekvencija postane tako visoka da se promene polja nalaze u intervalu kompatibilnom relaksacionom vremenu, tada dipoli ne mogu da prate promene spoljašnjeg polja [140]. Vrednost tangensa dielektričnih gubitaka, tj. disipacionog faktora se kreće od 10^{-4} za polimere sa niskim dielektričnim gubicima do 1 za polimere sa visokom vrednošću dielektričnih gubitaka [139]. Električna provodljivost celuloznih materijala se ostvaruje kroz njihove amorfne oblasti koje su odgovorne za sorpciju vlage, zbog čega je jako važno poznavati nadmolekulsku strukturu ispitivanih materijala. Zajedno sa pomenutim dielektričnim svojstvima, električna otpornost predstavlja važno elektro-fizičko svojstvo

tekstilnih materijala. Tekstilni materijali obično imaju visoku vrednost električne otpornosti, što je uslovljeno malom koncentracijom i malom pokretljivošću slobodnih nosioca naelektrisanja (necelulozne komponente, voda, itd.). U zavisnosti od toga da li se nosioci naelektrisanja kreću kroz zapreminu ili po dielektriku, odnosno po graničnoj površini između posmatranog dielektrika i dielektričnog medijuma, razlikuju se unutrašnja (zapreminska) i površinska električna otpornost [140]. Smatra se da granična vrednost specifične zapreminske električne otpornosti tekstilnih materijala pri kojoj se još ne manifestuju fiziološke smetnje, iznosi 10^{11} - 10^{12} Ωm [135].

Dielektrična svojstva tekstilnih materijala su proučavana od strane mnogih istraživača. Ova svojstva su korišćena za kontrolu procesa i kvaliteta u odnosu na sadržaj vlage, sušenja, generisanja statičkog naelektrisanja, itd. *Shinouda* i *Hanna* [142] su utvrdili da sa povećanjem temperature od 0 na 70 °C dolazi do povećanja dielektrične propustljivosti (u intervalu frekvencije od 0,1 MHz do 12,0 MHz) pamuka. Oni su takođe zaključili da dielektrično ponašanje pamuka zavisi od prirode bočnih grupa i intermolekulskih vodoničnih veza između celuloznih lanaca i prisustva mikropora u vlaknima. U literaturnom izvoru [143] istraživači su merili temperaturne zavisnosti dielektrične propustljivosti pamuka pri frekvencijama od 0,2 MHz do 10,0 MHz. Na osnovu dobijenih rezultata, oni su takođe utvrdili da dolazi do povećanja dielektrične propustljivosti sa povećanjem temperature, što je posledica smanjenja dopol-dipol interakcija, što dalje omogućuje rotaciju i polarizaciju bočnih grupa.

Boutros i *Hanna* [144] su merili dielektričnu propustljivost i tangens dielektričnih gubitaka u zavisnosti od temperature (od -20 do 80 °C) i frekvencije (od 0,2 do 10,0 MHz), celuloznih materijala. Rezultati njihovih merenja su pokazali da se vrednost dielektrične propustljivosti povećava sa povećanjem frekvencije i temperature. Autori su ovo objasnili povećanom rotacijom i polarizacijom fleksibilnih delova u vlaknima. Snimajući temperaturnu zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka, snimili su pik koji odgovara β -relaksaciji. β -relaksacije u celulozi koje se povezuju sa lokalnim kretanjima segmenata lanaca preko glikozidnih veza, zapažene su i od strane *Rachocki*-ove istraživačke grupe [145] na temperaturama između -33 i 25 °C.

U radu [141] ispitivana je temperaturno frekventna zavisnost elektro-fizičkih svojstava (tangens dielektričnih gubitaka, dielektrična propustljivost i električna provodljivost) za pamučne tkanine u frekventnom intervalu od 90 kHz do 3,5 MHz i temperaturnom intervalu od 120 K do 355 K (slika 3.2.)



Slika 3.2. Temperaturno frekventna zavisnost: a) tangens dielektričnih gubitaka, b) električna provodljivost i c) dielektrična propustljivost za pamučnu tkaninu [141]

Na osnovu položaja maksimuma tangensa dielektričnih gubitaka, temperatura 250 K i frekvencija 90 kHz, snimljenog prelaza zaključeno je da je ovaj prelaz β -relaksacija do koje dolazi usled lokalnih segmentnih kretanja u celulozi, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za tkanine pamuka, jute i konoplje [146]. Relaksacioni prelaz do koga dolazi ispod sobne temperature Saad i saradnici [147] su povezali sa orijentacijom $-\text{CH}_2\text{OH}$ grupa na C5 atomu glukozidnog ostatka. Sa povećanjem frekvencije zapaženo je pomeranje maksimuma tangensa dielektričnih gubitaka ka višim temperaturama (315 K) dok se širina pika povećava ka višim temperaturama. Termalna energija aktivira proces naelektrisanja i povećava njihovu

pokretljivost što rezultuje povećanom provodnošću na temperaturama iznad 200 K i frekvencijama iznad 2,5 MHz (*slika 3.2. b*). Sledeće dielektrično svojstvo koje je ispitivano u ovom istraživanju je dielektrična propustljivost (*slika 3.2. c*), koja se takođe povećava sa povećanjem temperature. Ovaj fenomen je posledica smanjenja dipol-dipol interakcija, što omogućuje rotaciju i polarizaciju bočnih grupa i drugih fleksibilnih delova celuloznih lanaca.

Izvršena komparacija rezultata dobijenih za dielektrična svojstva dve pamučne tkanine sa različitim strukturnim karakteristikama i propustljivosti vazduha [141], pokazala je da se različite vrednosti dielektričnih svojstava mogu povezati sa njihovim različitim strukturnim karakteristikama. Za uzorak manje debljine, površinske mase i niže vrednosti propustljivosti vazduha dobijene su niže vrednosti dielektričnih svojstava, što znači da je ovaj uzorak bolji za primenu u uslovima kada je neophodan bolji izolator. Trend povećanja vrednosti električne provodljivosti pamučne tkanine [141] je zapažen sa povećanjem relativne vlažnosti vazduha od 50 na 70%.

Sa povećanjem relativne vlažnosti vazduha, vrednosti dielektričnih svojstava merenih pri konstantnoj temperaturi od 25 °C [144] se povećavaju usled prisustva polarnih molekula vode. Merenja dielektrične propustljivosti pri konstantnoj temperaturi [137] su pokazala da se sa povećanjem frekvencije spoljašnjeg električnog polja (od 90 kHz do 3,5 MHz), vrednost dielektrične propustljivosti snižava sa promenom relativne vlažnosti (0%, 35% i 65%), pri čemu je promena intenzivnija pri višim vrednostima relativne vlažnosti vazduha. U radu [146], istraživana je frekventna zavisnost dielektričnih svojstava (dielektrična propustljivost i tangens dielektričnih gubitaka) za tkanine od jute, konoplje, lana i pamuka. Merenja su izvršena pri konstantnoj temperaturi od 21 °C i frekvenciji od 1 MHz pri različitim relativnim vlažnostima vazduha (40, 60 i 80%). Kod svih ispitivanih tkanina, vrednosti dielektričnih svojstava se povećavaju sa povećanjem relativne vlažnosti vazduha. Najveće povećanje dielektrične propustljivosti je zapaženo kod tkanine od jute, dok se vrednost tangensa dielektričnih gubitaka najviše povećala kod tkanine od konoplje.

Poslednjih godina celulozna vlakna se intenzivno koriste kao ojačavajuća komponenta kompozita, s obzirom na njihove prednosti u odnosu na tradicionalne ojačavajuće materijale, kao što su niska cena, mala gustina, izuzetna mehanička svojstva, biološka razgradivost i niz specifičnih svojstava [45]. *Sudha* i *Thilagavathi* [12] su ispitivali

uticaj alkalnog modifikovanja (5% NaOH u toku 4 h na 30 °C) na zapreminsku i površinsku električnu otpornost kompozita na bazi tkanina od jute. Nakon alkalnog modifikovanja zapaženo je smanjenje sadržaja lignina i hemiceluloze za 11,9% i 35,7%, respektivno. Uklanjanje neceluloznih komponenata zajedno sa povećanjem indeksa kristalnosti dovelo je do povećanja otpornosti tkanina od jute i kompozita na bazi jute. Površinska električna otpornost modifikovanih tkanina od jute se povećala za 83,8% (od $1,05 \cdot 10^{12}$ na $1,93 \cdot 10^{12} \Omega$), dok se otpornost kompozita na bazi alkalno modifikovanih tkanina od jute povećala dva puta (od $2,03 \cdot 10^{12}$ na $4,31 \cdot 10^{12} \Omega$). Promene u zapreminskoj električnoj otpornosti su manje izražene nego promene u površinskoj električnoj otpornosti; nakon alkalnog modifikovanja zapreminska električna otpornost tkanina od jute se povećala za 18,6%, dok se otpornost kompozita na bazi alkalno modifikovanih tkanina od jute povećala za 92,4% [12].

Markiewicz i saradnici [19] su ispitivali frekventne zavisnosti dielektrične propustljivosti i AC električne provodljivosti kompozita napravljenih od izotaktnog polipropilena i lignoceluloznih materijala (konoplje i lana). Istraživači su uspostavili linearnu korelaciju između recipročne vrednosti dielektrične propustljivosti i zapreminskog udela lignoceluloznih materijala. Povećana dielektrična propustljivost se pripisuje povećanoj orijentacionoj polarizaciji polarnih grupa lignoceluloznih materijala, što je izraženije pri nižim frekvencijama. Konstantna vrednost dielektrične propustljivosti na frekvencijama iznad 1 MHz omogućava upotrebu ovih kompozita u širokom regionu frekvencija. Uvođenje lignoceluloznih materijala je dovelo i do smanjenja električne otpornosti kompozita. Kompoziti sa visokim vrednostima dielektrične propustljivosti mogu da se koriste kao materijali za skladištenje energije, jer je gustina energije direktno proporcionalna dielektričnoj propustljivosti i kvadratu jačine primenjenog električnog polja [19].

U literaturnom izvoru [13], pređe od polipropilena i jute su korišćene za dobijanje kompozita. Dielektrična svojstva kompozita su diskutovana u odnosu na sadržaj jute, primenjene različite hemijske tretmane, temperature i vlage. Istraživači su došli do zaključka da se dielektrična propustljivost, faktor dielektričnih gubitaka, tanges dielektričnih gubitaka i provodljivost povećavaju sa povećanjem sadržaja jute, jer je zbog velikog broja polarnih grupa koje ona sadrži došlo do veće orijentacione polarizacije. Međutim, kao rezultat različitih hemijskih tretmana hidrofilitet jute se smanjuje, što dovodi do smanjenja

orijentacione polarizacije, a time i do niže vrednosti dielektrične propustljivosti. S druge strane, zapreminska električna otpornost kompozita se smanjuje sa povećanjem sadržaja vlakana jute zato što oni imaju veliki afinitet ka vlazi, a prisustvo vlage favorizuje protok struje kroz amorfne oblasti u kompozitu. Pomenuti hemijski tretmani povećavaju zapreminsku električnu otpornost i smanjuju provodljivost kompozita. Sa povećanjem temperature, vrednosti dielektričnih svojstava se povećavaju do određene temperature (do 60 °C) a zatim se smanjuju kao rezultat smanjenja orijentacione polarizacije uzrokovane pojačanim molekulskim vibracijama. Takođe, iznad određene temperature, vlaga počinje da isparava što dovodi do smanjenja dielektrične propustljivosti. Mokri uzorci imaju mnogo veće vrednosti dielektrične propustljivosti i provodljivosti, a niže vrednosti zapreminske električne otpornosti u poređenju sa suvim uzorcima, što ukazuje na to da sadržaj vlage ima veliki uticaj na elektro-fizička svojstva ovih kompozita [13].

Prilikom pretraživanja dostupne literature, zapažen je samo jedan rad [121] u kome je ispitan uticaj neceluloznih komponenata na električnu otpornost vlakana konoplje. Modifikovanje vlakana konoplje sa 17,5% NaOH i 0,7% NaClO₂ je dovelo do selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina, respektivno. Obe hemijske modifikacije dovode do povećanja vrednosti zapreminske električne otpornosti, u odnosu na sirova vlakna konoplje. Smanjenje sadržaja hemiceluloze i strukturne promene u vlaknima konoplje modifikovanim 17,5% NaOH, su dovele do smanjene sposobnosti zadržavanja vode u njihovoj strukturi, što uslovljava porast vrednosti električne otpornosti. S druge strane, vlakna modifikovana 0,7% NaClO₂ imaju niže vrednosti zapreminske električne otpornosti od vlakana modifikovanih 17,5% NaOH, kako je već rečeno, uslovljeno promenama u njihovoj mikroporoznosti koje su dovele do veće sposobnosti zadržavanja vode [121].

Saukkonen i saradnici [148] su ispitivali uticaj sadržaja neceluloznih komponenata na dielektrična svojstva papira proizvedenog od beljene celuloze iz drveta breze dobijene po sulfatnom postupku, pri čemu su hemiceluloze uklanjane ekstrakcijom sa NaOH. Ispitivanje je pokazalo da sadržaj hemiceluloza, naročito sadržaj ksilana u celulozi utiče na dielektričnu propustljivost i tangens dielektričnih gubitaka. Realni deo dielektrične propustljivosti se povećava sa smanjenjem sadržaja hemiceluloze u papiru. Uklanjanje hemiceluloza alkalnim tretmanom takođe dovodi do promene u vrednostima tangensa dielektričnih gubitaka i

povećava DC i AC električne provodljivosti papira. Detaljna dielektrična spektroskopija papira sa različitim sadržajem hemiceluloza ukazuje na to da hemiceluloze ograničavaju slobodu molekula vode da učestvuju u procesu polarizacije, a samim tim dolazi i do povećanja otpornosti [148].

Kramar i saradnici [138] su ispitivali uticaj neselektivne oksidacije (upotrebom H_2O_2) i obrade srebro-nitratom na zapreminsku električnu otpornost pamučne pređe. Pokazano je da se oksidacijom i naknadnom sorpcijom srebra u jonskom obliku, zapreminska električna otpornost pamučnih pređa značajno snižava, što je izraženije pri nižim vlažnostima vazduha. Ispitivanje zavisnosti zapreminske električne otpornosti od sadržaja jona srebra u uzorcima pri 65% vlažnosti vazduha ukazalo je da dodatak srebra do 1,5 % snižava zapreminsku električnu otpornost, dok se daljim povećanjem sadržaja srebra zapreminska električna otpornost ne menja [138].

3.2. Lignocelulozna vlakna kao biosorbenti jona teških metala

Zagađenje životne sredine teškim metalima kao što su: olovo, cink, bakar, živa, arsen, hrom, nikal i kadmijum uglavnom je posledica ispuštanja neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih industrijskih otpadnih voda, iskopavanja ruda, površinske obrade metala, itd. [47]. Teški metali predstavljaju najopasnije neorganske zagađujuće materije životne sredine zbog nebiorazgradivosti, težnje ka bioakumulaciji i ispoljavanja toksičnog efekta čak i pri niskim koncentracijama [149]. Zbog toga, jednom ispušteni u životnu sredinu tu trajno i ostaju, te se nakupljaju u koncentracijama višim od dozvoljenih. Teški metali ulaze u lanac ishrane ljudi i životinja, akumuliraju se u tkivima živih organizama i na taj način izazivaju niz zdravstvenih problema kod ljudi, kao što su: kancer, anemija, bubrežna disfunkcija, neurološka oboljenja, itd. [22].

Najčešće primenjivane konvencionalne metode za uklanjanje jona teških metala su: hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, elektrohemijske metode, koagulacija, flokulacija i flotacija. Ove metode su vrlo često skupe, nedovoljno efikasne ili tehnički komplikovane kada je koncentracija jona metala manja od 100 mg/l, a postoji i mogućnost nastanka toksičnog mulja pri njihovom izvođenju. Navedene nedostatke, a

naročito visoku cenu tretmana otpadnih voda, mogu prevazići adsorpcioni procesi [149]. Prednosti adsorpcije u odnosu na druge konvencionalne metode za uklanjanje jona teških metala su višestruke: (1) jednostavnost, fleksibilnost i lakoća izvođenja, (2) adsorbensi su izuzetno jeftini i lako dostupni, a mogu biti i jon selektivni, (3) adsorpcija se može koristiti za prečišćavanje otpadnih voda u kojima je koncentracija jona teških metala ispod 100 mg/l, (4) visoka efikasnost uklanjanja jona metala, (5) moguća je regeneracija adsorbensa [150].

Najznačajniji faktori koji utiču na adsorpciju jona metala su: elektronegativnost, naelektrisanje i jonski radijus jona metala, kao i konstanta hidrolize jona metala [151, 152]. Kod procesnih parametara ključni faktor koji utiče, ne samo na ponašanje funkcionalnih grupa na površini adsorbensa, već i na ponašanje jona metala u rastvoru je pH vrednost rastvora. Sa promenom pH vrednosti rastvora, ponašanje funkcionalnih grupa se menja: u kiseloj sredini, one su protonovane i ponašaju se kao da su pozitivno naelektrisane dok se sa povećanjem pH vrednosti dešava suprotno - postaju deprotonovane [153]. U rastvoru dolazi do konkurencije između vodoničnih i pozitivno naelektrisanih jona metala.

Različiti tipovi lignoceluloznih vlakana sa različitim hemijskim sastavom i strukturom i dobrim sorpcionim svojstvima su već korišćeni kao jeftini, obnovljivi, biorazgradivi i lako dostupni biosorbenti za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda. Najčešće korišćeni vlaknasti lignocelulozni biosorbenti su vlakna konoplje [23, 46, 154-157], lana [32, 45, 156], jute [14-16], kenafa [34, 156], ramijske [158] i sizala [30], *tabela 3.2.*

Tabela 3.2. Biosorpcija jona teških metala na različitim lignoceluloznim vlaknima

Vrsta vlakna	Adsorbat	Adsorpcioni kapacitet, mg/g	Literatura
Konoplja	Cr ²⁺	4,01	[154]
	Cu ²⁺	9,07	
	Cd ²⁺	2,51	
Konoplja	Cd ²⁺	27,47	[23]
	Cu ²⁺	14,64	
	Zn ²⁺	10,59	
	Co ²⁺	7,99	
	Fe ²⁺	7,85	
	Ni ²⁺	7,87	
	Cr ²⁺	6,53	
	Al ²⁺	6,38	
	Mn ²⁺	4,55	
Konoplja	Pb ²⁺	15,54	[46, 159]
	Cd ²⁺	6,63	
	Zn ²⁺	3,86	
Konoplja	Zn ²⁺	4,75	[155]
Konoplja	Pb ²⁺	8,05-18,20	[157]
Konoplja	Cu ²⁺	9,50	[156]
Lan	Cu ²⁺	5,50	
Lan	Cu ²⁺	9,92	[34]
	Pb ²⁺	10,74	
	Zn ²⁺	8,45	
Lan	Zn ²⁺	6,41	[45]
	Cu ²⁺	5,58	
	Cr ³⁺	2,75	
	Ni ²⁺	4,87	
	Pb ²⁺	4,93	

Vrsta vlakna	Adsorbat	Adsorpcioni kapacitet, mg/g	Literatura
Juta	Cu ²⁺	~ 6	[14]
	Ni ²⁺	~ 11	
	Pb ²⁺	~ 4	
	Cd ²⁺	~ 4	
Juta	Cu ²⁺	4,23	[15]
	Ni ²⁺	3,37	
	Zn ²⁺	3,55	
Juta	Pb ²⁺	15,95	[16]
Kenaf	Cu ²⁺	8,50	[156]
Kenaf	Cr ⁶⁺	0,19	[32]
Ramija	Cu ²⁺	9,174	[158]
Sizal	Pb ²⁺	1,34	[30]
	Cd ²⁺	1,85	

Proces biosorpcije jona teških metala na lignoceluloznim vlaknima podrazumeva vezivanje jona za karboksilne grupe (prvenstveno prisutne u hemicelulozi, pektinu i ligninu), fenolne (lignin i ekstraktivi) i u izvesnoj meri hidroksilne grupe (celuloze, hemiceluloze, lignina, ekstraktivi i pektini) i karbonilne grupe (pektin) preko stvaranja kompleksa i jonske izmene [15, 160]. Biosorpcija je fizičko-hemijski proces koji nije ograničen samo na kompleksiranje i jonsku izmenu, nego sadrži i različite mehanizme kao što je sorpcija preko fizičkih sila i “zarobljavanje jona” u interfibrilarnim i intrafibrilarnim pukotinama i šupljinama u strukturi vlakna.

Kako bi se poboljšao biosorpcioni kapacitet lignoceluloznih vlakana, često se primenjuju različite modifikacije adsorbenasa. U tu svrhu se kao agensi mogu primeniti alkalije (NaOH), oksidaciona sredstva (NaClO₂, H₂O₂, NaOCl) i druga organska (organske boje, iminodisircetna kiselina, dietanolamin) i neorganska (FeO(OH)) jedinjenja, *tabela 3.3*.

Tabela 3.3. Biosorpcija jona teških metala na modifikovanim lignoceluloznim vlaknima

<i>Vrsta vlakna</i>	<i>Adsorbat</i>	<i>Adsorpcioni kapacitet, mg/g</i>	<i>Literatura</i>
Konoplja modifikovana NaClO ₂	Pb ²⁺	15,54-16,16	[46, 159]
	Cd ²⁺	8,43-8,77	
	Zn ²⁺	3,86-5,10	
Konoplja modifikovana NaOH	Pb ²⁺	15,54-16,16	
	Cd ²⁺	6,30-6,86	
	Zn ²⁺	3,73-3,92	
Lan modifikovan NaOH	Pb ²⁺	7,48-7,69	
	Cr ³⁺	4,84	
Lan modifikovan H ₂ O ₂	Pb ²⁺	4,1-9,30	[45]
	Cr ³⁺	5,00	
Lan modifikovan NaClO ₂	Pb ²⁺	8,53-8,97	
	Cr ³⁺	2,50	
Juta modifikovana NaOH	Cu ²⁺	~ 8	[14]
	Ni ²⁺	~ 12,5	
	Pb ²⁺	~ 13	
	Cd ²⁺	~ 8	
Juta modifikovana H ₂ O ₂	Cu ²⁺	7,73	[15]
	Ni ²⁺	5,57	
	Zn ²⁺	8,02	
Juta obojena CI Reactive Orange 13	Cu ²⁺	8,40	
	Ni ²⁺	5,60	
	Zn ²⁺	5,95	
Juta obojena CI Reactive Orange 13	Pb ²⁺	18,65	[16]
	Cr ⁴⁺	2,00	
Juta modifikovana dietanolaminom	Cd ²⁺	0,46	[17]
	Pb ²⁺	0,38	

<i>Vrsta vlakna</i>	<i>Adsorbat</i>	<i>Adsorpcioni kapacitet, mg/g</i>	<i>Literatura</i>
Juta modifikovana FeO(OH)	As ³⁺	12,66	[161]
Nanovlakna jute sukcesivno modifikovana NaOH i NaOCl	Hg ²⁺	31,02	[162]
Kenaf modifikovan iminodisircetnom kiselinom	Cu ²⁺	40,5	[33]

Grupa autora [14] ispitivala je biosorpcioni kapacitet modifikovanih vlakana jute (5, 7 i 10% NaOH pri pH 5,50 na $28 \pm 2^\circ\text{C}$ u toku 0 do 60 min) za Cu²⁺-, Ni²⁺-, Pb²⁺- i Cd²⁺-jone. Vlakna mase 0,05 g su potapana u 25 ml rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 100 mg/l. Na osnovu dobijenih rezultata autori su zaključili da najveći biosorpcioni kapacitet imaju vlakna modifikovana sa 10% NaOH. Stepenn biosorpcije jona teških metala na modifikovanim vlaknima jute se može prikazati sledećim nizom Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺ ~ Cd²⁺ (*tabela 3.3.*). Ravnotežni biosorpcioni kapacitet je postignut nakon 15 min kontakta, dok su ravnotežni eksperimentalni podaci pokazali dobro slaganje sa *Langmuir*-ovom adsorpcionom izotermom [14].

U literaturnom izvoru [15] vlakna jute su hemijski modifikovana sa H₂O₂ i nanošenjem monohlortriazinske boje (C. I. Reactive Orange) koja se kovalentno vezuje sa celulozom iz vlakana jute. Cilj oksidacionog modifikovanja je da se oksiduju hidroksilne grupe u celulozi do karboksilnih, na takav način da formiraju slab katjonski izmenjivač. Nakon obe modifikacije dolazi do povećane biosorpcije jona metala, pri čemu oksidisana vlakna pokazuju najveći afinitet prema Zn²⁺-jonima, dok obojena vlakna prema Cu²⁺-jonima (*tabela 3.3.*). Ravnotežni eksperimentalni podaci su pokazali najbolje slaganje ($R^2 \sim 0,99$) sa *Langmuir*-ovom adsorpcionom izotermom za sva tri metala (Cu²⁺, Ni²⁺ i Zn²⁺). Ovi autori [15] su takođe proučavali desorpcionu efikasnost modifikovanih vlakana jute, koja je procenjena na tri sukcesivna ciklusa adsorpcije-desorpcije. Efikasnost ponovne biosorpcije je zadržana samo kada su vlakna nakon desorpcije obrađena rastvorom 0,5 g/l NaOH u toku 60 min. Biosorpcioni kapaciteti oksidisanih vlakana jute za Cu²⁺-, Ni²⁺- i Zn²⁺-jone nakon tri sukcesivna ciklusa adsorpcije-desorpcije iznose 53,14; 56,43 i 45,57%, dok biosorpcioni

kapaciteti obojenih vlakana jute za iste jone metala iznose 81,20; 77,73 i 65,06%, u odnosu na vrednosti postignute u prvom ciklusu biosorpcije [15].

Veoma retko se u literaturnim izvorima nalaze podaci u kojima je juta u obliku nanovlakna korišćena kao biosorbent teških metala. *Baheti* i saradnici [162] su istraživali zavisnost biosorpcionog kapaciteta nanovlakna jute za Hg^{2+} - jone od pH vrednosti početnog rastvora (2-10), početne koncentracije rastvora (100-500 mg/l), koncentracije nanovlakna jute (0,1-5,0 g/l), vremena kontakta (5-120 min) i temperature (25-55 °C). Vlakna jute su sukcesivno tretirana sa 4% rastvorom NaOH na 80°C u toku 1h, 7 g/l NaOCl na sobnoj temperaturi u toku 2h na pH 10-11. Maksimalni biosorpcioni kapacitet je zapažen pri pH 6,00, dok se ravnotežna koncentracija postiže nakon 60 min kontakta. Dobijeni rezultati ukazuju da sa povećanjem koncentracije nanovlakna jute dolazi do povećanja biosorpcije. Efikasnost biosorpcije Hg^{2+} - jona se povećava sa $31,5 \pm 0,55\%$ na $95,6 \pm 1,85\%$, dok se biosorpcioni kapacitet nanovlakana jute smanjuje sa $31,0 \pm 0,25$ mg/g na $9,60 \pm 0,05$ mg/g kada se koncentracija nanovlakana jute povećava od 0,1 na 1,0 g/l. Takođe, efikasnost biosorpcije Hg^{2+} - jona se smanjuje sa $95,6 \pm 1,85\%$ na $80,5 \pm 0,45\%$ sa povećanjem temperature od 25 na 55 °C (vreme kontakta 60 min) [162].

Imajući u vidu predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, veoma interesantna istraživanja biosorpcije jona teških metala su prikazana u literaturnim izvorima [46, 159], s obzirom da su kao biosorbenti korišćena vlakna konoplje [46, 159] i lana [45] sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom. Vlakna konoplje su modifikovana 17,5% NaOH ili 0,7% $NaClO_2$, dok su vlakna lana modifikovana 18,5% NaOH, 20 g/l $NaClO_2$ ili 4% H_2O_2 . S obzirom na to da je prilikom hemijskog modifikovanja došlo do promena hemijskog sastava, strukture vlakana, a kod uzoraka koji su modifikovani sa $NaClO_2$ došlo je i do formiranja karboksilnih grupa, očekivalo se povećanje vrednosti ravnotežnog biosorpcionog kapaciteta modifikovanih vlakana u odnosu na sirova vlakna konoplje i lana. Imajući u vidu da pH vrednost početnog rastvora utiče na rastvorljivost jona metala i na jonizaciono stanje funkcionalnih grupa prisutnih u vlaknima, autori [45, 46] su proučavali uticaj pH vrednosti početnog rastvora na ravnotežni biosorpcioni kapacitet vlakana konoplje i lana, pri čemu je utvrđena optimalna vrednost pH 5,50. U oba istraživanja korišćeni su isti eksperimentlani uslovi (0,5 g adsorbensa je potapano u 200 ml rastvora jona različite početne

koncentracije, pH vrednost početnog rastvora je iznosila 5,50). Ravnotežni biosorpcioni kapaciteti modifikovanih vlakana konoplje za Cd^{2+} -, Pb^{2+} - i Zn^{2+} - jone se povećavaju proporcionalno sa povećanjem početne koncentracije rastvora. Najveća razlika u ravnotežnom biosorpcionom kapacitetu ispitivanih vlakana konoplje, primećena je u slučaju biosorpcije iz rastvora Cd^{2+} - i Zn^{2+} - jona, pri početnoj koncentraciji ~22,5 i 13,1 mg/l; ravnotežni biosorpcioni kapacitet je postignut nakon 1 h kontakta. Uzorci vlakana konoplje sa selektivno uklonjenim hemicelulozama pokazuju povećanje biosorpcionog kapaciteta za Cd^{2+} - i Zn^{2+} - jone (do 6,86 i 3,92 mg/g, respektivno) u odnosu na sirova vlakna (6,63 i 3,86 mg/g), ali su ove vrednosti znatno niže u odnosu na uzorke sa selektivno uklonjenim ligninom (do 8,77 i 5,10 mg/g) [46, 159]. Na osnovu matematičkog modela [163] utvrđeno je da je u početku proces biosorpcije Cd^{2+} -, Pb^{2+} - i Zn^{2+} - jona na modifikovanim vlaknima konoplje brz i određen uglavnom difuzijom jona kroz poroznu strukturu vlakna. Međutim, nakon određenog vremena proces se usporava zbog povećanja otpornosti daljeg transportovanja jona metala kroz vlakna [163]. Na istim uzorcima (modifikovana vlakna konoplje) vršena je biosorpcija Cd^{2+} -, Pb^{2+} - i Zn^{2+} - jona iz rastvora u kojima su se oni nalazili u smeši iste početne koncentracije, pri čemu su najkonkurentniji bili joni Pb^{2+} . Maksimalni biosorpcioni kapacitet ovih jona se povećavao približno dva puta za sve ispitivane uzorke, dok je maksimalni biosorpcioni kapacitet jona Cd^{2+} i Zn^{2+} ostao gotovo nepromenjen prilikom dvostrukog povećanja početne koncentracije. Vlakana konoplje sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom sorbovala su gotovo iste količine jona Pb^{2+} kao i sirova vlakna, tako da se može reći da selektivno uklanjanje hemiceluloza i lignina nije značajnije uticao na već odličan kapacitet sorpcije ovih jona [46, 159].

Ravnotežni biosorpcioni kapaciteti modifikovanih vlakana lana za Pb^{2+} - i Cr^{3+} - jone se postižu nakon 60 i 15 min, respektivno, nakon čega dolazi do zasićenja vlakana [45]. Oksidisana vlakna lana imaju veći biosorpcioni kapacitet za Pb^{2+} - i Cr^{3+} - jone u odnosu na sirova vlakna (*tabele 3.2. i 3.3.*). Vlakna modifikovana sa vodonik-peroksidom su pri početnoj koncentraciji od 25 mg/l sorbovala 20 i 10% više Pb^{2+} u odnosu na sirova vlakna i vlakna modifikovana natrijum-hloritom. Takođe, biosorpcija Cr^{3+} - jona iz rastvora početne koncentracije 25 mg/l je poboljšana modifikovanjem vlakana lana vodonik-peroksidom, pri čemu je maksimalan biosorpcioni kapacitet iznosio 5,0 mg/g (*tabela 3.3.*). Alkalno

modifikovana vlakna lana pokazala su veći biosorpcioni kapacitet za Pb^{2+} i Cr^{3+} jone u odnosu na sirova vlakna [45].

U radu [164] dat je sveobuhvatan i kritički pregled literature posvećene uklanjanju različitih kontaminanata iz vode korišćenjem sirovih i modifikovanih lignoceluloznih biosorbenata, pri čemu je posebna pažnja posvećena biosorpciji potencijalno toksičnih katjona i oksoaniona metala, radioaktivnih jona metala, elemenata retkih zemalja, katjonskih i anjonskih organskih boja, fosfata, fluorida i dr. iz vodenih rastvora. Pojedini pregledni radovi su fokusirani na biosorpciju određenih jona teških metala: kadmijuma [165-166], nikla [167], žive i olova [168], hrom (VI) jona [169], dok je pregledni rad [170] posvećen kompetitivnoj biosorpciji jona metala. U preglednom radu [171] uspostavljena je veza između eksperimentalnih uslova biosorpcije i biosorpcionog kapaciteta različitih materijala, uključujući lignocelulozne materijale. *Bashir* i saradnici [172] su analizirali tehničku izvodljivost biosorpcije i metod jonske izmene za uklanjanje jona teških metala (Cd, Hg, Pb, Zn, Cr, As i Cu) iz otpadnih voda koristeći sirove i hemijski modifikovane jeftine biosorbente. Interakcija između različito funkcionalizovane celuloze (npr. oksidacija, esterifikacija i kalemljenje) i teških metala sa fokusom na jone bakra je detaljno prikazana u preglednom radu [173]. U većini radova koji su obuhvaćeni preglednim radom [174] uklonjeno je između 70 i 100% teških metala iz otpadnih voda upotrebom različitih biomaterijala kao što su alge, bakterije, gljive, biljni derivati, poljoprivredni otpad, materijali na bazi hitin-hitozan i bio-nano-hibridni materijali. Upotreba materijala na bazi konoplje kao biosorbenta različitih jona metala je detaljno opisana u preglednom radu [175]. *Bădescu* i saradnici [176] su analizirali posebno važan aspekt primene različitih biosorbenata, dajući pregled literature koja se odnosi na mogućnosti valorizacije biosorbenta sa sorbovanim jonima metala, dok su *Reddy* i saradnici [177] analizirali mogućnosti, strategije i izazove valorizacije materijala nakon biosorpcije.

3.3. Antimikrobna celulozna vlakna

U poslednjih nekoliko godina značajan broj istraživanja je usmeren ka razvoju novih i unapređenju postojećih celuloznih tekstilnih materijala koja poseduju antimikrobna

svojstva. Antimikrobni materijali su materijali koji imaju sposobnost da suzbiju i inhibiraju razmnožavanje i aktivnost mikroorganizama, virusa, bakterija i gljivica [47]. Antimikrobni materijali su od velikog značaja za higijenu i sprečavanje prenošenja i širenja infekcije u zdravstvenim i drugim ustanovama. Od mnogobrojnih postupaka za dobijanje antimikrobnih celuloznih materijala, najjednostavniji postupak se zasniva na vezivanju antimikrobnog preparata jonskom vezom na prethodno modifikovana tj. funkcionalizovana celulozna vlakna. Metali poput Ag, Au, Pt, Cu, Zn, Ti, Fe itd., u obliku jona, nano i mikročestica metala i metalnih oksida se najčešće nanose na celulozni materijal nakon njihove funkcionalizacije i na taj način se dobijaju celulozni materijali sa antimikrobnim svojstvima [178-187].

U radu [128] je prikazano dobijanje antimikrobnih vlakana lana pomoću alkalnog i oksidativnog modifikovanja, nakon čega su sorbovani Ag^+ - joni iz rastvora srebro-nitrata. Sirova vlakna lana nisu pokazala antimikrobnost, dok je kod svih vlakana lana sa sorbovanim Ag^+ - jonima uočena antimikrobna aktivnost. Gljivice *C. albicans* su pokazale najmanju osetljivost na vlakna lana sa sorbovanim Ag^+ - jonima, dok su bakterije Gram (-) *E. coli* bile osetljivije na antimikrobno delovanje ispitivanih vlakana od Gram (+) *S. aureus*. Ovako modifikovana vlakna lana bi se mogla primeniti za izradu odeće za specijalne medicinske namene, bolničku posteljinu i druge tekstilne proizvode za zdravstvenu negu, kao i za izradu filtera za dezinfekciju vode.

Dobijanje antimikrobnih vlakana konoplje vezivanjem jona srebra bilo je predmet istraživanja autora *Milanović* i saradnika [188]. Naime, pomoću selektivne TEMPO- oksidacije dolazi do povećanja sadržaja karboksilnih grupa, koje putem jonske izmene mogu da vežu jone srebra iz rastvora srebro-nitrata. Vlakna konoplje sa vezanim jonima srebra su pokazala antimikrobnost prema bakterijama *S. aureus* i *E. coli*, kao i prema gljivici *C. albicans*.

Neselektivna oksidacija vlakna konoplje vodonik-peroksidom i kalijum-permanganatom [189] je još jedna uspešna metoda kojom je poboljšana biosorpcija Ag^+ - jona na oksidisanim vlakanima konoplje. Potvrđena je *in vitro* antimikrobna aktivnost oksidisanih vlakana konoplje sa sorbovanim srebrom protiv različitih patogena: Gram (+) *S. aureus*, Gram (-) *E. coli* i *C. albicans*.

Bakar se, poput srebra, može upotrebiti u obliku jona i nanočestica kao antimikrobni preparat [47]. *Nakashima* i saradnici [190] su istraživali antibakterijsku aktivnost pamučnih tkanina modifikovanih dikarboksilnom kiselinom koja su naknadno obrađena rastvorom bakra. Istraživači su zaključili da veća količina Cu^{2+} - jona u uzorcima uslovljava i veću antibakterijsku aktivnost prema *S. aureus*, dok prema *K. pneumoniae* i prema MRSA (*Methicillin resistant Staphylococcus aureus*) slična zavisnost nije primećena. Postojanost antimikrobne obrade je ispitana nakon 10 pranja i ustanovljeno je da nije narušena mokrom obradom. U istom radu [190], celulozne tkanine, predtretirane dikarboksilnom kiselinom, obrađene su rastvorom cink-sulfata i ispitana je njihova antimikrobna aktivnost prema *S. aureus*, *K.pneumoniae* i MRSA. Uzorci sa sorbovanim Zn^{2+} - jonima su pokazali dobru antimikrobnu aktivnost prema pomenutim mikroorganizmima, s tim što je aktivnost bila nešto niža u poređenju sa uzorcima koji su obrađeni jonima bakra.

Marković i saradnici [180] su *in situ* sintetisali nanočestice $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ na TEMPO-oksidisanim pamučnim tkaninama. Na osnovu dobijenih rezultata, autori su utvrdili postojanje zavisnosti između sadržaja karboksilnih grupa (odnosno vremena oksidacije) i količine deponovanih nanočestica $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Dobijeni nanokompoziti su pokazali odličnu antibakterijsku aktivnost prema Gram (+) *S. aureus* i Gram (-) *E. coli* i zadovoljavajuću antifungalnu aktivnost prema *C. albicans*. Sličan princip sinteze nanočestica bakra prikazan je u radu [178], s tim što su različite polikarboksilne kiseline (oksalna, ćilibarna, limunska i 1,2,3,4-butantetrakarbonsilna) korišćene za uvođenje karboksilnih grupa u pamučne tkanine. Rezultati su pokazali da što je veći broj karboksilnih grupa u molekulu polikarboksilnih kiselina, to je veći sadržaj slobodnih karboksilnih grupa na pamučnim vlaknima, a samim tim i veća količina nanočestica bakra deponovanih na pamučnoj tkanini. I u ovom slučaju dobijena je odlična antibakterijska aktivnost prema Gram (+) *S. aureus* i Gram (-) *E. coli*.

Grupa autora [149] je ispitivala antibakterijsku aktivnost celuloznih vlakana oksidisanih perjodatnom kiselinom i modifikovanih hitozanom i jonima i nanočesticama bakra. Kod uzoraka sa vezanim jonima bakra i kod uzoraka sa vezanim nanočesticama bakra zapažena je približno ista antibakterijska aktivnost prema Gram (-) *E. coli*.

O značaju dobijanja, karakterizacije i upotrebe antimikrobnih celuloznih materijala svedoči i veći broj preglednih radova [191-199]. Rad [191] je fokusiran na antimikrobne,

uglavnom celulozne materijale, kod kojih je antimikrobna aktivnost postignuta uvođenjem katjonskih polimera, dok je u radu [192] dat pregled antimikrobnih celuloznih materijala funkcionalizovanih nanočesticama srebra i zlata, kao i različitih oksida metala (npr. ZnO, TiO₂, SnO₂). Detaljan pregled istraživanja u oblasti funkcionalizacije polisaharidnih materijala (celuloza, hitozan, alginat) nanočesticama metala i oksida metala namenjenih za tretman rana dat je u radovima [193-196]. U radu [197] dat je sveobuhvatan pregled istraživanja u oblasti antimikrobnih ambalažnih biomaterijala, uključujući celulozu i njene derivate funkcionalizovane nanočesticama metala i oksida metala. U radovima [198, 199] dat je pregled trenutnog stanja i ukazano je na buduće pravce razvoja inovativnih antimikrobnih materijala na bazi celuloze, hitozana i njihovih derivata.

II EKSPERIMENTALNI DEO

4. EKSPERIMENTALNI MATERIJAL

4.1. Tkanina od jute

Kao eksperimentalni materijal u ovom istraživanju korišćena je sirova tkanina od jute u platno prepletaju sa sledećim strukturnim karakteristikama: debljina 0,762 mm, površinska masa 266 g/m², gustina u pravcu osnove i potke 46 dm⁻¹ i poroznost 61,0%.

4.2. Hemikalije

- Dihlorometan, CH₂Cl₂, p.a. M=84,93 g/mol, „Carlo Erba Reagents”, Francuska;
- Amonijum-oksalat monohidrat, (NH₄)₂C₂O₄·H₂O, p.a. M=142,11 g/mol, „Laborachemie Apolda”, Nemačka;
- Natrijum-hlorit, NaClO₂, 80%, M=90,44 g/mol, „Sigma-Aldrich”, Nemačka;
- Sirćetna kiselina, CH₃COOH, p.a. M=60,05 g/mol, „Lach-ner”, Češka;
- Natrijum-metabisulfit, Na₂S₂O₅, p.a. M=190,10 g/mol, „Kemika”, Hrvatska;
- Natrijum-hidroksid, NaOH, p.a. M=40,00 g/mol, „Hemos”, Srbija;
- Natrijum-bikarbonat, NaHCO₃, p.a. M=84,01 g/mol, „Kemika”, Hrvatska;
- Fenolftalein indikator, C₂H₁₄O₄, p.a. M=318,33 g/mol, „Kemika”, Hrvatska;
- Sumporna kiselina, H₂SO₄, 96%, M=98,08 g/mol, „Lach-ner”, Češka;
- Eozin, M=691,88 g/mol, „Fluka AG”, Švajcarska;
- Hlorovodonična kiselina, HCl, 0,1 M titrival, „Mol”, Srbija;
- Kalcijum-acetat monohidrat, (OOCCH₃)₂Ca·H₂O, p.a. M=158,17 g/mol, „Alfa Alsar”, Nemačka;
- Aceton, C₃H₆O, p.a. M=58,06 g/mol, „Sigma-Aldrich”, Nemačka;
- Natrijum-hidroksid, NaOH, 0,1 M titrival, „Mol”, Srbija;
- Nikl(II)-sulfat, NiSO₄, p.a. M=154,75 g/mol, „Sojuzchemexport”, Rusija;
- Bakar(II)-sulfat pentahidrat, CuSO₄·5H₂O, p.a. M=249,68 g/mol, „Zorka Pharma”, Srbija;
- Cink(II)-sulfat septahidrat, ZnSO₄·7H₂O, p.a. M=287,54 g/mol, „Kemika”, Hrvatska;

- Srebro-nitrat, AgNO₃, p.a. M=169,87 g/mol, „Carlo Erba Reagents”, Francuska;
- Azotna kiselina, HNO₃, 69-70%, M=63,01 g/mol, „Carlo Erba Reagents”, Francuska;
- Multi-element Plasma Standard Solutions 4, Specpure®, 1000 µg/mL, „Alfa Aesar GmbH & Co KG”, Nemačka;
- Vodonik-peroksid, H₂O₂, 25%, M=34,01 g/mol, „NRK Inženjering”, Srbija.

4.3. Indikatorski mikroorganizmi

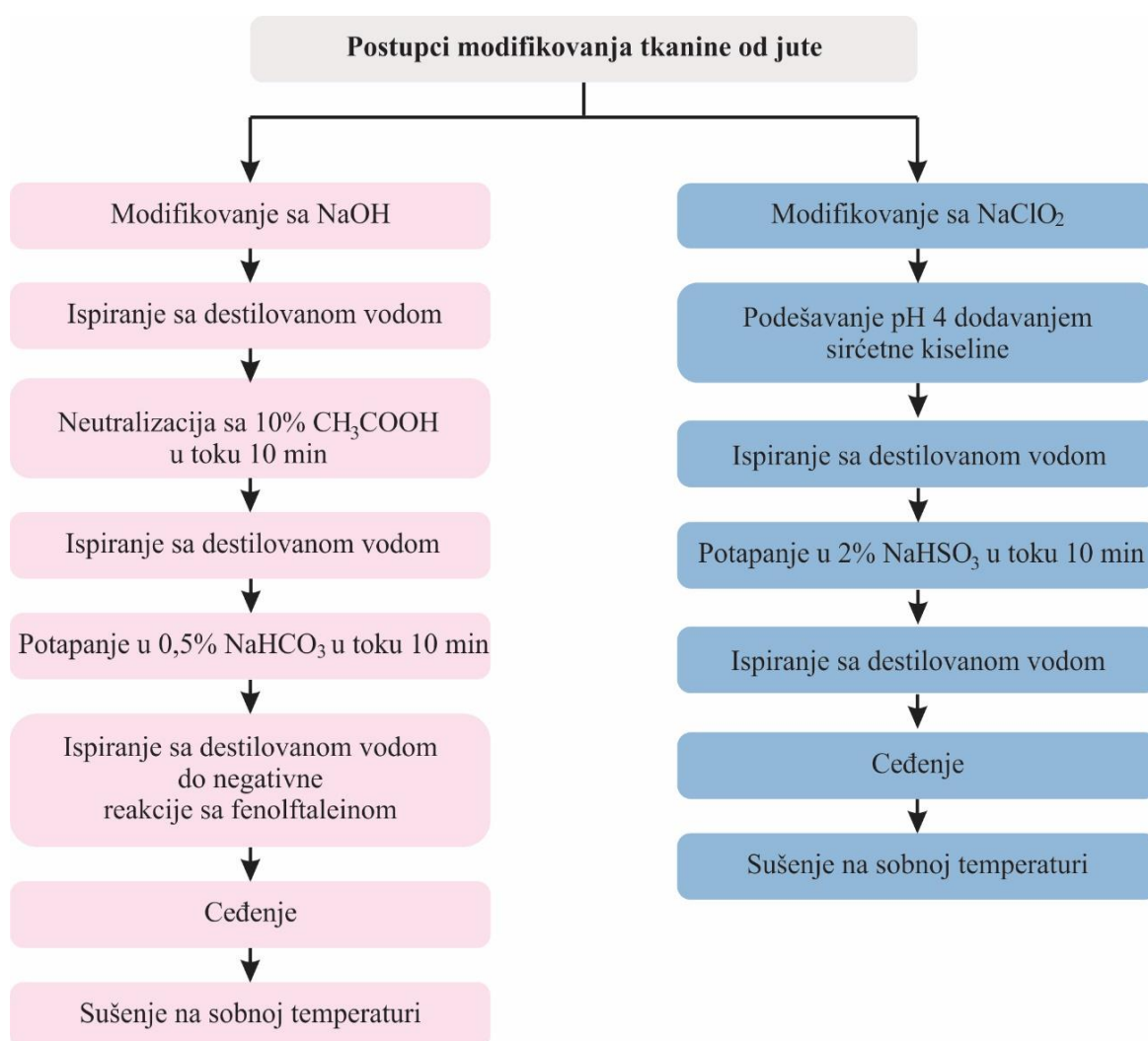
- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923;
- *Escherichia coli* ATCC 25922.

4.4. Hranljive podloge

- Tripton soja bujon, „Torlak”, Srbija;
- Ekstrakt kvasca MC001, „Torlak”, Srbija.

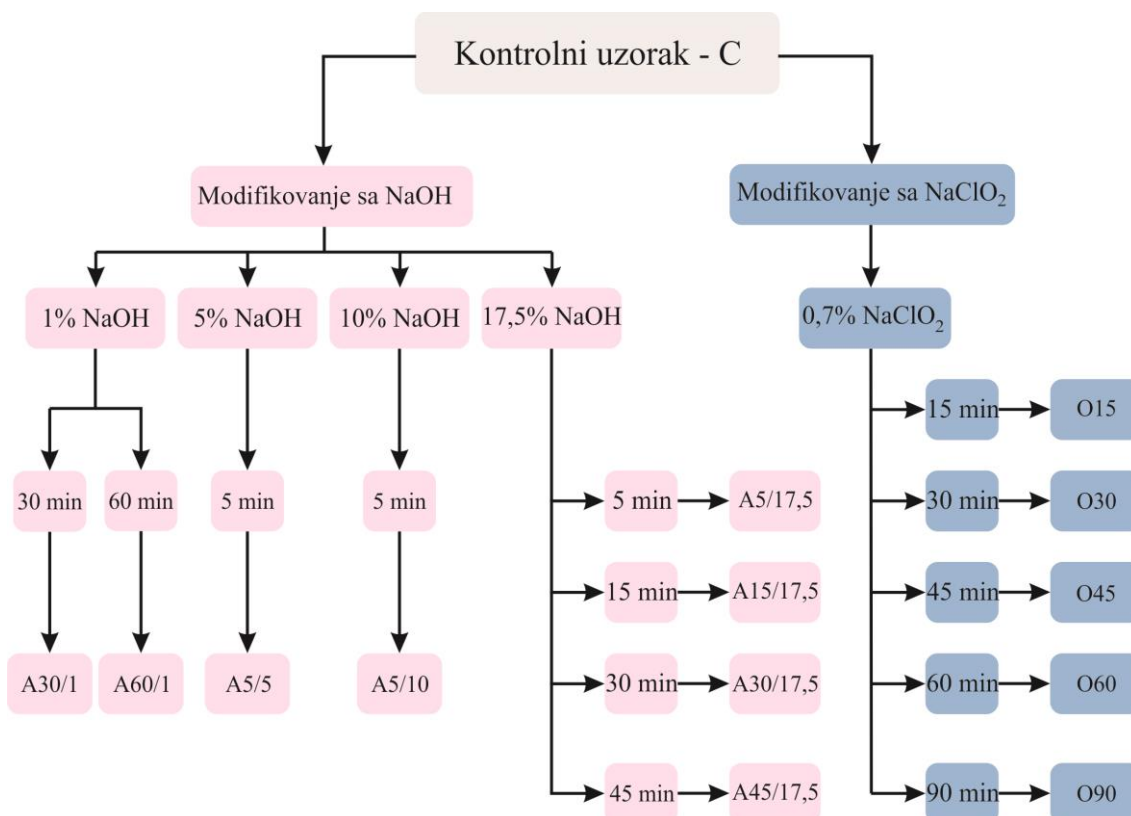
5. POSTUPCI MODIFIKOVANJA TKANINE OD JUTE

U cilju ispitivanja uticaja hemijskog sastava tkanina od jute na njenu strukturu i svojstva, tkanine od jute različitog hemijskog sastava su dobijene hemijskim modifikovanjem sirove tkanine alkalijom (natrijum-hidroksid) ili oksidacionim sredstvom (natrijum-hlorit) uz variranje parametara procesa modifikovanja. Šematski prikaz postupaka hemijskog modifikovanja tkanina od jute je dat na *slici 5.1.*, dok su uslovi modifikovanja i oznake svih uzoraka koji će biti korišćeni tokom analize i diskusije rezultata u ovom istraživanju dati na *slici 5.2.*



Slika 5.1. Šematski prikaz postupaka za hemijsko modifikovanje tkanina od jute

Modifikovanje tkanine od jute rastvorom natrijum-hidroksida različitih koncentracija (1%, 5%, 10% ili 17,5%) vršeno je na sobnoj temperaturi, u slobodnom stanju, u trajanju od: 5, 15, 30, 45 ili 60 min. Modifikovanje tkanine od jute rastvorom natrijum-hlorita (0,7%), pri konstantnom pH 4,0 vršeno je na temperaturi ključanja, dok je dužina modifikovanja varirana: 15, 30, 45, 60 ili 90 min. U oba slučaja modifikovanja, odnos kupatila je iznosio 1:50.



Slika 5.2. Uslovi modifikovanja i oznake uzoraka tkanina od jute

6. METODE

6.1. Dovođenje uzoraka u standardno stanje

Svim metodama za karakterizaciju tkanina od jute prethodi dovođenje uzoraka u standardno stanje prema standardu SRPS EN ISO 139:2007/A1:2014.

6.2. Određivanje sadržaja vlage u uzorcima

Sadržaj vlage u uzorcima određen je termogravimetrijski (*Sartorius - Infrared Moisture Analyzer MA35*). Za ispitivanje je izabran režim rada koji podrazumeva sušenje uzoraka na 105 °C do konstantne mase. Prikazane vrednosti sadržaja vlage predstavljaju srednju vrednost pet merenja po uzorku.

6.3. Određivanje gubitka mase

Gubitak mase (*GM*) koji nastaje kao posledica sukcesivnog uklanjanja neceluloznih komponenata ili hemijskog modifikovanja se određuje gravimetrijskom metodom [200] prema jednačini:

$$GM = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

gde je: m_p - masa apsolutno suvog početnog uzorka, g; m_k - masa apsolutno suvog uzorka nakon sukcesivnog uklanjanja neceluloznih komponenata ili modifikovanja, g.

6.4. Određivanje hemijskog sastava sirove tkanine od jute

Određivanje hemijskog sastava sirove tkanine od jute vršeno je prema modifikovanoj šemi koju su dali *Soutar* i *Bryden* [201] za lignocelulozna vlakna. Ovaj postupak se zasniva na sukcesivnom uklanjanju jedne po jedne necelulozne komponente: pratećih supstanci rastvornih u vodi (ekstrakcija sa ključalom destilovanom vodom u toku 30 min), masti i voskova (ekstrakcija sa CH_2Cl_2 u trajanju od 4 h tokom koje se vrši 6 refluksa rastvarača kroz *Soxhlet* aparaturu), pektini (obradom sa 1% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ na temperaturi ključanja; refluks u toku 1 h), lignin (obradom sa 0,7% NaClO_2 na temperaturi ključanja; refluks u toku

2 h pri pH 4,0, zatim se ispira destilovanom vodom, zatim sa 2% NaHSO₃ i ponovo destilovanom vodom; ostatak nakon uklanjanja lignina predstavlja holoceluloza) i hemiceluloze (3 g holoceluloze se tretira sa 35 ml 17,5% NaOH u toku 10 min na sobnoj temperaturi, zatim se dodaje još 40 ml od ovog rastvora i tretira se još 35 min, nakon čega se ispira destilovanom vodom, a zatim se neutralizuje sa 10% CH₃COOH; nakon neutralizacije vrši se ispiranje destilovanom vodom, zatim 0,5% NaHCO₃ i ponovo sa destilovanom vodom). Nakon sukcesivnog uklanjanja neceluloznih komponenata ostaje čvrst ostatak koji predstavlja α-celulozu.

Prilikom određivanja hemijskog sastava, pre i posle svake etape, uzorak se suši na sobnoj temperaturi u toku 72 h, meri se njegova masa i određuje se sadržaj vlage. Sadržaj svake komponente predstavlja srednju vrednost pet merenja po uzorku.

6.5. Određivanje sadržaja hemiceluloze i lignina u modifikovanim tkaninama od jute

Sadržaj supstanci rastvornih u vodi, masti, voskova i pektina nije određivan u modifikovanim tkaninama jer je prilikom određivanja hemijskog sastava sirove tkanine od jute utvrđeno da su ove komponente prisutne u daleko manjem procentu u odnosu na hemiceluloze i lignin. Pored toga, preliminarni eksperimenti su pokazali da su ove supstance skoro u potpunosti uklonjene u procesima hemijskog modifikovanja korišćenim u ovom istraživanju.

Da bi se odredio *sadržaj hemiceluloza* u modifikovanim tkaninama od jute, neophodno je prethodno ukloniti lignin (primenjeni postupak je isti kao i postupak za određivanje hemijskog sastava (*poglavlje 6.4.*), samo što se u ovom slučaju obrada sa 0,7% NaClO₂ se vrši u toku 30 min). Nakon toga, tkanina se suši, određuju se gubitak mase i sadržaj vlage, zatim se uzima uzorak mase 3 g koji se obrađuje sa 17,5% NaOH (primenjeni postupak je isti kao i postupak za određivanje sadržaja hemiceluloza pri određivanju hemijskog sastava, *poglavlje 6.4.*). Masa hemiceluloze (m_{hem}) u modifikovanim tkaninama se preračunava prema jednačini:

$$m_{hem} = m_{hol} - m_{\alpha-cell} [g] \quad (2)$$

gde je: m_{hol} - masa holoceluloze, g; $m_{\alpha-cell}$ - masa α-celuloze, g.

Sadržaj hemiceluloza (*HC*) u modifikovanim tkaninama se preračunava prema jednačini:

$$HC = \frac{m_{hem} \cdot (100 - GM_{mod} - GM_l)}{m_{mod}} [\%] \quad (3)$$

gde je: m_{hem} - masa hemiceluloze, g; GM_{mod} - gubitak mase nakon modifikovanja, %; GM_l - gubitak mase nakon obrade sa 0,7% NaClO₂, %; m_{mod} - masa apsolutno suve modifikovane tkanine od jute, g.

Sadržaj lignina u modifikovanim tkaninama od jute određivan je direktno prema metodi koju su dali Soutar i Bryden [201] za lignocelulozna vlakna. Usitnjen uzorak mase 2 g ostavi se da stoji u 25 ml 72% H₂SO₄ u toku 75 min na sobnoj temperaturi. Nakon toga dodaje se 600 ml destilovane vode, a zatim se sud povezuje sa povratnim hladnjakom. Obrada traje 2 h na temperaturi ključanja, nakon čega sledi ceđenje kroz guč i ispiranje sa ključalom destilovanom vodom. Guč u kome se nalazi lignin kao čvrst ostatak, se suši 2 h na 105 °C, zatim se hladi 1 h u eksikatoru i na kraju se određuje masa lignina. Sadržaj lignina (*L*) u modifikovanim uzorcima se preračunava prema jednačini:

$$L = \frac{m_l \cdot (100 - GM_{mod})}{m_{mod}} [\%] \quad (4)$$

gde je: m_l - masa čvrstog ostatka nakon sušenja, g; GM_{mod} - gubitak mase nakon modifikovanja, %; m_{mod} - masa apsolutno suve modifikovane tkanine od jute, g.

Prikazane vrednosti sadržaja hemiceluloze i lignina u modifikovanim tkaninama predstavljaju srednju vrednost tri merenja po uzorku.

6.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM)

Morfologija površine vlakana sirove i modifikovane jute snimljena je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (*FESEM*, *Tescan Mira 3 XMU*) na 20 kV. Pre snimanja uzorci su napareni legurom Au/Pd (u toku 30 s) na uređaju za katodno naparavanje, da bi se obezbedila provodljivost.

6.7. Infracrvena spektroskopija sa *Fourier* - ovom transformacijom (ATR-FTIR)

Hemija površine tkanina od jute je okarakterisana infracrvenom spektroskopijom sa *Fourier* - ovom transformacijom (FTIR). Transmisioni spektri su dobijeni upotrebom IR spektrometra (*Shimadzu IRAffinity-1*, FT-IR) opremljenim dodatkom za prigušenu totalnu refleksiju (ATR) sa kristalom dijamod/ZnSe. Svi spektri su snimljeni u spektralnom opsegu od 4000 do 600 cm^{-1} , pri rezoluciji od 2 cm^{-1} . Za svaki pojedinačni uzorak snimljen je spektar na tri različita mesta radi dobijanja usrednjenih rezultata.

6.8. Određivanje sadržaja karboksilnih (COOH) i aldehidnih (CHO) grupa

Određivanje sadržaja COOH grupa je urađeno korišćenjem Ca - acetatne metode [202]. Uzorci mase 0,5 g tretirani su sa 100 ml 0,01 M HCl u toku 1 h, a potom ispirani destilovanom vodom. Nakon toga, uzorci se potapaju u 30 ml 0,25 M $(\text{OOCCH}_3)_2\text{Ca}$ i 50 ml destilovane vode i ostaju u rastvoru 2 h uz mešanje. Od ukupnih 80 ml uzima se po 30 ml za titraciju sa 0,01 M NaOH uz fenolftalein kao indikator. Sadržaj COOH grupa određuje se prema jednačini:

$$\text{COOH} = \frac{80}{30} \cdot 0,01 \text{M} \cdot V(\text{NaOH}) \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \text{celuloze} \right] \quad (5)$$

gde je: 0,01 M - molaritet NaOH, $V(\text{NaOH})$ - zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, ml; m - masa apsolutno suve tkanine od jute, g.

Određivanje sadržaja CHO grupa je urađeno po metodi *Parks*-a i *Hebert*-a [203] prevođenjem aldehidnih grupa u karboksilne. U 50 ml destilovane vode dodaje se 10 ml 5 M CH_3COOH , uzorak tkanine od jute mase 1 g i 0,905 g NaClO_2 . Uzorci stoje u drmalici 48 h na sobnoj temperaturi, a potom se ispiraju destilovanom vodom i acetonom i suše na vazduhu do konstantne mase. Dalje se primenjuje Ca - acetatna metoda za određivanje sadržaja COOH grupa. Od ovako dobijenih vrednosti, koji predstavljaju sadržaj karboksilnih grupa uzoraka nastalih prevođenjem svih aldehidnih u karboksilne grupe, oduzima se sadržaj karboksilnih grupa prisutnih u uzorku pre oksidacije sa NaClO_2 u cilju dobijanja sadržaj aldehidnih grupa.

Dobijeni rezultati sadržaja COOH i CHO grupa predstavljaju srednju vrednost četiri merenja po uzorku.

6.9. Određivanje elektrokinetičkih svojstava (određivanje zeta potencijala)

Zeta potencijal tkanine od jute određen je metodom merenja potencijala strujanja u zavisnosti od pH vrednosti elektrolita. Merenja su vršena korišćenjem elektrokinetičkog analizatora (*SurPASS, Anton Paar GmbH*). Pre merenja raspredeni uzorci pređa koji su izvučeni iz tkanine mase oko 0,1 g, su potapani u destilovanu vodu u toku 30 min, da bi se uklonio uticaj bubrenja vlakana na vrednost zeta potencijala. Zatim su stavljeni u cilindričnu ćeliju instrumenta, dok je gustina pakovanja pređa kontrolisana praćenjem kompresije uzorka u ćeliji. Kao elektrolit je korišćen 0,001 M KCl, dok je početna vrednost pH 10 podešena sa NaOH. Za vreme automatske titracije, korišćen je 0,05 M HCl za podešavanje pH vrednosti (od 10 do 3) [45].

Izoelektrična tačka tkanine od jute je određena ekstrapolacijom eksperimentalno dobijenih podataka, pošto se njena vrednost nalazi u veoma niskom području pH vrednosti ($\text{pH} < 3$). Za svaki uzorak su izvršena dva merenja, pri čemu je koeficijent varijacije bio ispod 5%.

6.10. Rendgeno - strukturna analiza (XRD)

Rendgeno - strukturna analiza tkanina od jute je izvedena na difraktometru (*Rigaku Ultima IV*) u Bragg - Brentano geometriji upotrebom $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154178$ nm) zračenja. Merenje je vršeno u opsegu 2θ od 10° do 30° sa korakom od $0,05^\circ$ i brzinom 2° min^{-1} . Na dobijenim difrakcionim spektrima urađena je dekonvolucija upotrebom *Gaussian*-ove i *Lorentz*-ove raspodele, na osnovu kojih je određen udeo celuloze I_β i celuloze II [204], kao i udeo amorfnih oblasti. Fitovanje difrakcionih spektara i određivanje površine pikova je urađeno upotrebom komercijalnog softvera Peakfit v4.12.

Kao rezultat rendgeno - strukturne analize, mogu se dobiti podaci o indeksu kristalnosti, stepenu konverzije celuloze I_β u celulozu II i veličina kristala. Indeks kristalnosti (*CrI*) je preračunat iz odnosa površine kristalnih pikova i ukupne površine, a konverzija celuloze I_β u celulozu II iz odnosa površine pikova celuloze II i celuloze I_β . Veličina kristala (τ) određena normalno na kristalografsku ravan 020 za celulozu I_β i celulozu II preračunata je prema *Sherrer* - ovoj jednačini:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} [\text{nm}] \quad (6)$$

gde je: K - korekcionni faktor (0,9); λ - talasna dužina rendgenskog zračenja (0,154178 nm); β - puna širina na polovini visine pika, rad; θ - difrakcioni ugao pika, °.

6.11. Određivanje strukturnih karakteristika tkanina od jute

Različiti postupci hemijskog modifikovanja imaju različit uticaj na strukturne karakteristike tkanina od jute, zbog čega su ispitivana: površinska masa (ISO 3801:1977), debljina tkanine i prečnik pređa (mereno na debljinomeru *AMES 414-10* pri pritisku od 10 kPa), gustina tkanine po osnovi i potki (SRPS EN 1049-2:2016), dok je poroznost tkanine (P) [205] određena prema jednačini:

$$P = 100 - 100 \cdot (d_o g_o + d_p g_p - d_o g_o d_p g_p) [\%] \quad (7)$$

gde su: d_o i d_p - prečnici pređe osnove, odnosno potke, cm; g_o i g_p - gustine tkanine po osnovi, odnosno potki, 1/cm.

Utkanje po osnovi (u_o) i potki (u_p) [206] određeno je primenom jednačina (8) i (9), respektivno.

$$u_o = \frac{L_o - L_T}{L_o} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

$$u_p = \frac{L_p - B_T}{L_p} \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

gde su: L_o i L_p - prvobitna dužina osnove, odnosno potke, mm; L_T - dužina uzorka, tj. dužina žice osnove u tkanini, mm; B_T - širina uzorka, tj. dužina žice potke u tkanini, mm.

Prikazane vrednosti za površinsku masu i debljinu tkanine, gustinu po osnovi i potki, utkanje po osnovi i potki predstavljaju srednju vrednost tri, deset, pet i pet merenja po uzorku, respektivno.

6.12. Određivanje mehaničkih svojstava tkanina od jute

Za ispitivanje mehaničkih svojstava tkanine od jute, korišćen je dinamometar (*Tinius Olsen H5KT*). Određivanje prekidne sile tkanine u pravcu osnove vršeno je prema standardu SRPS EN ISO 13934-1:2015. Izduženje pri kidanju (u pravcu osnove) je očitano na samom

aparatu pri određivanju prekidne sile. Dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja po uzorku.

6.13. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode tkanina od jute

Određivanje sposobnosti zadržavanja vode (SZV) tkanina od jute izvršeno je prema standardu ASTM D 2402-78, a izračunava se prema jednačini:

$$SZV = \frac{m_c \cdot 100}{m} - 100[\%] \quad (10)$$

gde je: m_c - masa tkanine posle potapanja u vodu u toku 1 h na sobnoj temperaturi i centrifugiranja, g; m - masa apsolutno suve tkanine od jute, g.

Dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost šest merenja po uzorku.

6.14. Određivanje kinetike bubrenja vlakana od jute

Kinetika bubrenja vlakana od jute je određena merenjem njihovog prečnika pre i posle bubrenja u destilovanoj vodi u vremenskim intervalima od 5, 10, 15, 30, 60 i 120 min. Merenje prečnika vlakana od jute vršeno je sa svetlosnim mikroskopom (*Ergaval, Carl Zeiss - Jena*), opremljenim okularnim mikrometrom i kamerom (*Canon Power Shot G10*). Prečnik vlakana je određen upotrebom *Axio Vision 4* softvera. Stepen bubrenja (*SB*) se izračunava prema jednačini:

$$SB = \frac{d_s - d_0}{d_0} \cdot 100[\%] \quad (11)$$

gde je: d_s - prečnik vlakana posle bubrenja, μm ; d_0 - prečnik vlakana pre bubrenja, μm .

Merenje prečnika vlakna vršeno je na tri mesta po jednom vlaknu, pri čemu je svaka pločica na sebi imala po pet vlakana, tako da dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost 15 merenja.

6.15. Određivanje kapilarnosti tkanina od jute

Aparatura za određivanje kapilarnosti tkanine od jute je prikazana na slici 6.1. Tkanine od jute dimenzija 30 cm x 2 cm (u pravcu osnove) postavljene su u vertikalni položaj, opterećene tegom od 2 g i potopljene u 0,1 % rastvor eozina. Nivo eozina treba da

bude iznad postavljenog predopterećenja, i istovremeno da se poklapa sa nultim podeokom na lenjiru. Visina penjanja tečnosti je očitavana na lenjiru na vertikalnoj ploči koja se nalazi iza uzoraka, i koja je postavljena tako da nema kontakta sa uzorcima. Visina penjanja tečnosti je merena na svakih 60 s u prvih 10 min, zatim je očitavana na svakih 5 min do momenta kada se utvrdi da je tečnost dostigla ravnotežnu visinu. Korišćena je *GoPro Hero 4* kamera za automatsko praćenje i snimanje visine penjanja tečnosti, čime je izbegnuta mogućnost subjektivne greške tokom očitavanja. Dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja po uzorku.



Slika 6.1. Aparatura za određivanje kapilarnosti tkanine od jute

6.16. Određivanje dielektričnih svojstava tkanina od jute

Za merenje dielektričnih svojstava korišćen je merni most (*Precise LCR Hameg 8118*), kalibrisan prema Keithley 5155 standardima ($10^8 - 10^{13} \Omega$, $\Delta R/\Delta V = -0,03\%/V$). Most je direktno povezan sa kondenzatorskom ćelijom (*LD-3 Rigid Dielectric Cell 3 – terminal (guarded)*), čiji je efektivni dijametar elektrode 63,5 mm. Mikrometarskim zavrtnjem je kontrolisano da rastojanje između elektroda bude jednako debljini uzorka. Dielektrična merenja su vršena normalno u odnosu na pravac pređa u uzorku. Dvanaest merenja je

izvršeno u frekventnom intervalu od 30 Hz do 140 kHz, sa usrednjavanjem 90 po jednoj tački, na sobnoj temperaturi od 22 ± 2 °C. Korišćen je paralelni kapacitivni model merenja dok je primenjen napon bio 1,5 V. Tkanine od jute su kondicionirane u toku 24 h na temperaturi 22 ± 2 °C i relativnim vlažnostima vazduha od 30 i 80%, nakon čega su urađena tri seta merenja za svaki uzorak.

Prikupljanje podataka je realizovano specijalno programiranim softverom za ova merenja. Na osnovu eksperimentalnih podataka, kapacitet kondenzatora pre unošenja uzorka C_0 i nakon unošenja uzorka C_s , je preračunat korišćenjem jednačina (12) i (13) respektivno:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{l} \text{ [F]} \quad (12)$$

$$C_s = \frac{B - B_0 + 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot A \cdot l^{-1}}{2 \cdot \pi \cdot f} \text{ [F]} \quad (13)$$

gde je: ϵ_0 - dielektrična propustljivost vakuuma ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m); A - površina uzorka, m^2 ; l - rastojanje između elektroda, m; B - vrednost susceptanse nakon unošenja uzoraka, S; B_0 - vrednost susceptanse prazne ćelije, S; f - frekvencija, Hz, [141].

Realni deo AC specifične električne provodljivosti (σ_{AC}) je određen pomoću jednačine:

$$\sigma_{AC} = \frac{(G - G_0) \cdot l}{A} \text{ [Sm}^{-1}\text{]} \quad (14)$$

gde je: G - vrednost konduktanse nakon unošenje uzoraka, S; G_0 - vrednost konduktanse prazne ćelije, S [141].

Tangens dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) karakteriše gubitke energije u dielektriku. On je izračunat pomoću jednačine:

$$\tan \delta = \frac{G - G_0}{B - B_0 + 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot A \cdot l^{-1}} \quad (15)$$

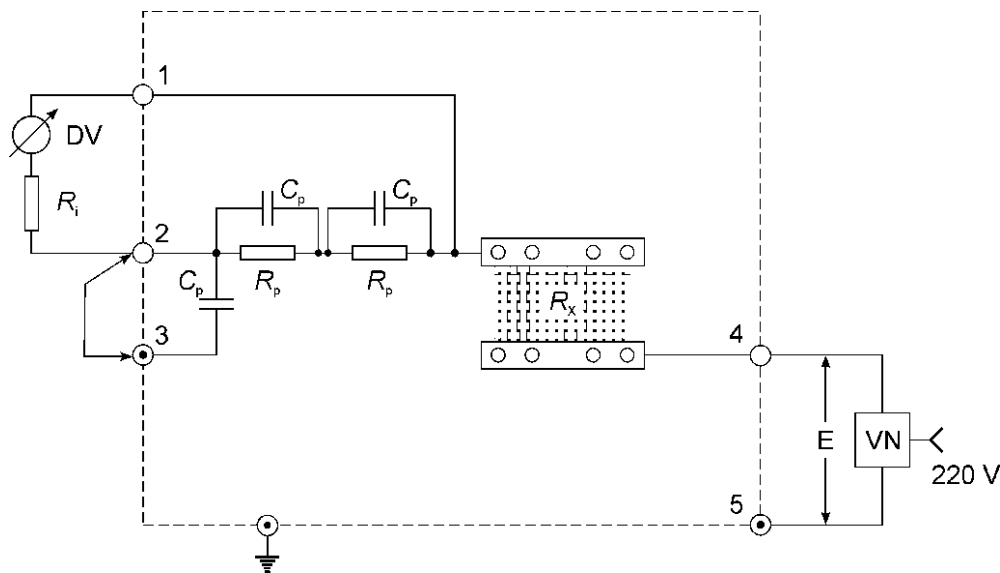
Dielektrična propustljivost (ϵ'_m) je određena prema jednačini:

$$\epsilon'_m = \frac{C_s}{C_0} \quad (16)$$

6.17. Određivanje specifične zapreminske električne otpornosti tkanina od jute

Zapreminska električna otpornost tkanina od jute određena je primenom uređaja koji je razvijen na Katedri za tekstilno inženjerstvo Tehnološko - metalurškog fakulteta

Univerziteta u Beogradu. Za određivanje električne otpornosti korišćena je stacionarna naponska metoda, koja se zasniva na merenju napona (U_m) na krajevima otpornika poznate električne otpornosti ($2R_p$), koji je redno vezan sa uzorkom tkanine zapreminske električne otpornosti (R_x) koju treba odrediti. Uzorak tkanine nepoznate zapreminske električne otpornosti je fiksiran između posrebnih pločica - elektroda, koje su priključene na izvor visokog napona VN (400 - 2000 V) (slika 6.2.), čija je unutrašnja otpornost daleko manja od merene zapreminske električne otpornosti tkanine R_x , tako da se može u odnosu na nju zanemariti [121, 135]. Ceo sistem za fiksiranje uzoraka smešten je u transparentnu komoru uređaja koja je sa spoljne strane obložena metalnom mrežom koja predstavlja Faraday-ev kavez. Sadržaj vlage u atmosferi uređaja kontrolisan je pomoću sistema ovlaživača i ventilatora. Digitalni milivoltmetar (DV) koji je korišćen za merenje napona u kolu, vezan je u kolo struje preko klem 1 i 2 kao što je prikazano na slici 6.2., pri čemu je klem 2, radi uzemljenja, kratko vezana jahačem za klemu 3.



Slika 6.2. Električna šema uređaja za određivanje nepoznate zapreminske električne otpornosti (R_x) tkanina pri korišćenju stacionarne naponske metode [47, 135]

Prema šemi predstavljenoj na slici 6.2. može se odrediti vrednost nepoznate zapreminske električne otpornosti tkanine (R_x) [135, 136]:

$$R_x = \frac{2R_p \cdot R_i}{2 \cdot R_p + R_i} \cdot \left(\frac{E}{U_m} - 1 \right) \approx \frac{2R_p \cdot R_i}{2 \cdot R_p + R_i} \cdot \frac{E}{U_m} \text{ [G}\Omega\text{]} \quad (17)$$

gde je: $E = 1200 \text{ V}$; $E \gg U_m$; $2R_p = 1,64 \text{ M}\Omega$; $R_i = 10 \text{ M}\Omega$.

Na osnovu određene zapreminske električne otpornosti tkanina od jute, izračunata je njihova specifična zapreminska električna otpornost (ρ) [136, 205] prema jednačini:

$$\rho = \frac{R_x \cdot S}{L} [\text{G}\Omega\text{cm}] \quad (18)$$

gde je: R_x - izmerena zapreminska električna otpornost tkanine, $\text{G}\Omega$; S - površina poprečnog preseka uzorka (određena kao proizvod širine uzorka i njegove debljine), cm^2 ; L - dužina uzorka, cm .

Imajući u vidu činjenicu da relativna vlažnost vazduha značajno utiče na električnu otpornost tekstilnih materijala, merenje zapreminske električne otpornosti tkanina je realizovano u uslovima desorpcije vlage sa uzoraka u intervalu vlažnosti od 55-40%. Za svaki uzorak izvršena su dva merenja, pri čemu su tokom svakog merenja dva uzorka tkanine istovremeno povezana sa elektrodama u cilju povećanja osetljivosti metode. Sva merenja su realizovana na sobnoj temperaturi ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Zapreminske električne otpornosti tkanina određene su u oba njena strukturna pravca, tj. i u pravcu osnove i u pravcu potke.

6.18. Biosorpcija jona teških metala (Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}) i srebra (Ag^+)

Biosorpcija jona teških metala (Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}) i srebra (Ag^+) je ispitana na kontrolnom uzorku (C), uzorcima sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (A30/1 i A5/17,5) i ligninom (O30 i O60). U tom cilju, biosorpcija jona metala je vršena iz odgovarajućih rastvora datih metala (NiSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i AgNO_3) na sobnoj temperaturi ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) uz konstantno mešanje. Tkanina mase 0,5 g je potapana u 200 ml rastvora određenog jona definisane koncentracije. U cilju određivanja adsorpcione kinetike i ravnotežnog biosorpcionog kapaciteta uzoraka, uzorci rastvora su uzimani u vremenskim intervalima od: 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 i 540 min. Početne koncentracije jona metala u rastvorima su iznosile 10 i 20 mg/l . U svrhu određivanja mehanizma biosorpcije Ni^{2+} - jona, biosorpcija je vršena iz rastvora početne koncentracije 10, 15, 20, 25 i 30 mg/l , pri pH 5,50 pri vremenu kontakta 540 min.

U cilju ispitivanja zavisnosti pH vrednosti rastvora odgovarajućeg jona na biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute, pH vrednost u monometalnim rastvorima je podešena na 3,00; 4,00; 5,00; 5,50 i 6,00 dodavanjem koncentrovanih rastvora HNO_3 ili

NH₄OH. Na osnovu preliminarnih ispitivanja utvrđena je optimalna pH vrednost od 5,50 za biosorpciju jona metala iz rastvora, koja je korišćena u daljim biosorpcionim ispitivanjima.

Imajući u vidu da se u realnim uslovima joni teških metala u otpadnim vodama uglavnom nalaze u smeši, vršena je simultana biosorpcija Ni²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ iz rastvora smeša jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 10 i 20 mg/l. Ostali parametri biosorpcije su isti kao i u slučaju biosorpcije iz monometalnih rastvora. Ispitani su ravnotežni biosorpcioni kapaciteti izabranih uzoraka tkanina od jute i međusobna konkurentnost jona Ni²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ po svakom uzorku.

Tokom procesa biosorpcije, koncentracija jona teških metala u rastvorima, određivana je pomoću analitičke tehnike induktivno spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom, *ICP-OES (iCAP 6500 Duo ICP, Thermo Fisher Scientific)*. Multi - elementarni standardni rastvor Specpure®, 1000 µg/mL je korišćen za pripremu kalibracionih rastvora. Kvantifikacija je rađena na emisionim linijama: Ni II 231.604 nm, Cu II 224.700 nm i Zn I 213.856 nm. Kontrola kvaliteta je vršena upotrebom slepe probe; sve analize su urađene u triplikatu. Pouzdanost rezultata je potvrđena standardnom devijacijom (RSD) < 0,5%. Detekcioni limiti (LOD) za Ni, Cu i Zn su 0,126; 0,156 i 0,068 µg/l, respektivno.

Biorpcioni kapacitet tkanine od jute (q) u odnosu na Ni²⁺-, Cu²⁺-, Zn²⁺- i Ag⁺- jona određen je prema jednačini:

$$q = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad (19)$$

gde je: c_0 - početna koncentracija jona metala u rastvoru, mg/l; c_t - koncentracija jona metala u rastvoru nakon definisanog vremena biosorpcije, mg/l; V - zapremina rastvora, l; m - masa apsolutno suve tkanine, g [45].

6.19. Određivanje parametara koji definišu adsorpciju kao fizičko-hemijski proces

U cilju razjašnjavanja mehanizma adsorpcije različitih jona iz vodenih rastvora na površini tkanine od jute potrebno je izvršiti testiranje procesa adsorpcije i predstaviti ga adsorpcionim izotermama i određenim kinetičkim modelom.

Adsorpcione izoterme

Osnovna uloga adsorpcionih izoterma je da se utvrdi mogućnost primene određenog adsorbensa za adsorpciju. U slučaju adsorpcije iz tečne faze, adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost adsorbovane količine jona od njihove ravnotežne koncentracije u rastvoru. Adsorpcija rastvorene supstance na čvrstom adsorbensu može se testirati velikim brojem adsorpcionih izoterma, a najčešće se primenjuju *Freundlich*-ova i *Langmuir*-ova adsorpciona izoterma.

Freundlich-ova izoterma je empirijski model koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini. *Freundlich*-ovom jednačinom se može prikazati adsorpcija kod koje postoji linearna zavisnost između logaritamskog oblika adsorpcionog kapaciteta i koncentracije adsorbata. Jednačina (20) predstavlja *Freundlich*-ovu adsorpcionu izotermu u osnovnom obliku, dok se njenim logaritmovanjem dobija jednačina (21):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (20)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (21)$$

gde je: q_e - ravnotežna koncentracija adsorbata po gramu adsorbensa, mg/g; K_f - *Freundlich*-ova konstanta, (mg/g)/(l/mg)^{1/n}; C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, mg/l; n - konstanta koja se vezuje za heterogenost površine [45].

Logaritamski oblik *Freundlich*-ove jednačine predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu, u kome je prikazana zavisnost $\ln q_e = f(\ln C_e)$. Koeficijenti K_f i n , predstavljaju odsečak na ordinatnoj osi ($\ln K_f$), odnosno nagib prave ($1/n$), pri čemu je odsečak pokazatelj adsorpcionog kapaciteta, a nagib intenziteta adsorpcije. Relativno mali nagib, tj. velika vrednost koeficijenta n ukazuje na dobru adsorpciju u celokupnom opsegu ispitivanih koncentracija, dok strmiji nagib kojim se dobija mala vrednost koeficijenta n pokazuje da je adsorpcija dobra pri velikim koncentracijama. S druge strane, velika vrednosti odsečka (konstante K_f) ukazuje na visok kapacitet adsorpcije, dok je niža vrednost odsečka pokazatelj malog kapaciteta adsorpcije [207].

Langmuir-ova adsorpciona izoterma je zasnovana na pretpostavkama da sva aktivna mesta imaju isti afinitet prema molekulima adsorbata i da je adsorpcija ograničena na formiranje samo jednog sloja adsorbata, te da adsorbovani molekuli ne reaguju međusobno.

Jednačina (22) predstavlja *Langmuir*-ovu adsorpcionu izotermu u osnovnom obliku, dok se njenim logaritmovanjem dobija jednačina (23):

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (22)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \cdot C_e \quad (23)$$

gde je: q_e - ravnotežna koncentracija adsorbata po gramu adsorbensa, mg/g; q_m - maksimum adsorbovanog adsorbata po gramu adsorbensa, mg/g; K_L – *Langmuir*-ova konstanta, l/mg; C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, mg/l, [45, 207].

Relacija (23) predstavlja jednačinu prave dobijene iz zavisnosti $C_e/q_e = f(C_e)$. Konstante q_m i K_L redom, mogu se dobiti iz vrednosti nagiba ($1/q_m$), odnosno odsečka na ordinatnoj osi ($1/q_m K_L$). Konstanta q_m se odnosi na celu površinu adsorbensa i predstavlja količinu adsorbovane supstance po gramu adsorbensa. *Langmuir*-ova konstanta, K_L , predstavlja energetska konstantu koja pokazuje adsorptivnost rastvora.

Slaganje određenog adsorpcionog procesa sa *Langmuir*-ovom ili *Freundlich*-ovom adsorpcionom izotermom direktno ukazuje na karakteristike površine korišćenog adsorbensa. Činjenica da se adsorpcioni proces može bolje opisati *Langmuir*-ovom jednačinom, ukazuje da se adsorpcija odvija na potpuno homegenoj površini. S druge strane, kada adsorpcioni proces pokazuje bolje slaganje sa *Freundlich*-ovom adsorpcionom izotermom, tada se adsorpcija odvija na heterogenoj površini, a vrednost $1/n$, predstavlja faktor heterogenosti; površina adsorbensa je heterogenija, kako se vrednost $1/n$ približava nuli [207].

Kinetika adsorpcije

U cilju boljeg razumevanja adsorpcionog mehanizma i dela adsorpcionog procesa koji kontroliše brzinu adsorpcije, mogu se primeniti različiti kinetički modeli. Model koji se najčešće koristi za opisivanje kinetike adsorpcije je *Lagergren*-ov model pseudo - prvog i pseudo - drugog reda [207, 208].

Za analizu adsorpcije, kao reakcije prvog reda, *Lagergren* je predložio jednačinu čija se linearna forma može predstaviti izrazom:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (24)$$

gde je: q_e - ravnotežna adsorbovana količina adsorbata, mg/g; q_t - količina adsorbata adsorbovana u vremenu t po gramu adsorbensa, mg/g; k_1 - konstanta brzine pseudo - prvog reda, 1/min; t - vreme, min.

Konstanta brzine pseudo - prvog reda se dobija iz nagiba linearne zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od vremena. Visoki korelacioni koeficijent adsorpcionog procesa sa ovom jednačinom pokazuje da se *Lagergren*-ovom jednačinom može opisati ispitivani proces adsorpcije.

Model pseudo - drugog reda zasniva se na pretpostavci *Coleman*-a i sardnika [209] da se na površini adsorbensa odigrava i adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Kinetika pseudo - drugog reda je predstavljena izrazom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (25)$$

gde je: k_2 - konstanta brzine adsorpcije, g/mg min; q_e - ravnotežna adsorbovana količina adsorbata, mg/g; q_t - količina adsorbata adsorbovana u vremenu t po gramu adsorbensa, mg/g; t - vreme, min.

Ravnotežni sorpcioni kapacitet (q_e) i konstanta brzine pseudo - drugog reda (k_2) mogu se odrediti sa grafika linearne zavisnosti $t/q_t - t$. Konstanta k_2 se dobija iz odsečka na ordinatnoj osi, dok se q_e može dobiti iz nagiba prave. U slučajevima kada je za određeni adsorpcioni proces, korelacioni koeficijent ove linearne zavisnosti dovoljno visok, smatra se da se taj proces pokorava kinetici pseudo - drugog reda.

6.20. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti tkanina od jute

Antibakterijska aktivnost sirove tkanine (uzorak C) i tkanine sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1 i A5/17,5) i ligninom (uzorci O30 i O60) sa sorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^+ - jona (uslovi biosorpcije: početna koncentracija jona 20 mg/l, pH 5,50, vreme 540 min) je ispitivana u odnosu na bakterije *Escherichia coli* ATCC 25922 (Gram - negativne) i *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram - pozitivne) prema standardu ASTM E 2149-01. Procenat bakterijske redukcije se određuje prema jednačini:

$$R = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100[\%] \quad (26)$$

gde je: K_0 - broj kolonija bakterija izraslih nakon kontakta sa kontrolom; K - broj kolonija bakterija izraslih nakon kontakta sa uzorcima sa biosorbovanim jonima.

III REZULTATI I DISKUSIJA

7. REZULTATI I DISKUSIJA

7.1. Hemijski sastav sirove tkanine od jute

Kao eksperimentalni materijal u ovom istraživanju korišćena je komercijalno proizvedena sirova tkanina od jute čiji hemijski sastav je prikazan u *tabeli 7.1.*

Tabela 7.1. Hemijski sastav sirove tkanine od jute, %

<i>Supstance rastvorljive u vodi</i>	<i>Masti i voskovi</i>	<i>Pektin</i>	<i>Lignin</i>	<i>Hemiceluloze</i>	<i>α-celuloza</i>
1,88	1,92	0,84	13,48	21,76	60,09

Kao član familije lignoceluloznih višecelijskih vlakana, juta se odlikuje sa veoma izraženom heterogenošću u hemijskom sastavu, koja uključuje tri glavne komponente: α -celulozu, hemiceluloze i lignin [5]. Visok sadržaj neceluloznih komponenata u lignoceluloznim vlaknima negativno utiče na njihova svojstva i često uzrokuje poteškoće u procesima dorade, što ograničava primenu ovih vlakana [101, 121, 133]. Negativni uticaj hemiceluloza se ogleda u njihovom malom stepenu polimerizacije i izuzetno razgranatoj strukturi [78]. Lignin se odlikuje veoma slabom reaktivnošću, daje vlaknima jačinu, ali istovremeno smanjuje njihovu elastičnost i hidrofilnost [5]. U poređenju sa hemicelulozama, a posebno ligninom, ostale necelulozne komponente (supstance rastvorljive u vodi, masti, voskovi i pektin) se lakše uklanjaju primenom odgovarajućih fizičko-hemijskih postupaka [210]. Takođe, ove komponente su u tkanini od jute zastupljene u daleko manjem procentu (ukupno 4,64%, *tabela 7.1.*), zbog čega je njihov uticaj na strukturu i svojstva jute gotovo neprimetan, pa u daljem tekstu neće biti razmatran.

Gore navedeno upućuje na neophodnost primene dodatnih postupaka u cilju smanjenja sadržaja neceluloznih komponenata i poboljšanja određenih svojstava tkanina od jute (sorpciona, mehanička, elektro-fizička, itd.). Od različitih postupaka koji se koriste, hemijski tretmani su dugi niz godina korišćeni za smanjenje sadržaja neceluloznih komponenata i dobijanje tkanine sa izmenjenom strukturom i poboljšanim svojstvima. Među njima, tretmani sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom su još uvek najdirektniji,

najekonomičniji i najefikasniji tretmani za selektivno uklanjanje hemiceluloze i lignina, respektivno. Takođe, ovi tretmani za hemijsko modifikovanje se mogu koristiti kao važan metod za proučavanje strukture i svojstava lignoceluloznih vlakana i uspostavljanje korelacije između njih. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na strukturu i svojstva drugih lignoceluloznih vlakana, kao što su konoplja [120, 100], lan [101, 128] i agava [211] detaljno je proučavan, dok je u slučaju vlakana jute, ispitan uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na njihova fizičko-mehanička svojstva [7, 8, 10], prekidnu jačinu, indeks kristalnosti, sposobnost zadržavanja vode [11] i sposobnost bojenja [9]. U ovom istraživanju sirova tkanina od jute je hemijski modifikovana sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom pri različitim uslovima, ne samo sa ciljem što efikasnijeg uklanjanja hemiceluloznih komponenata i poboljšanja svojstava, već i da bi se bolje objasnio uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na različita svojstva tkanine od jute.

7.2. Uticaj hemijskog modifikovanja na hemijski sastav tkanine od jute

Kako se može videti sa *slike 5.2.* i *tabele 7.2.*, izabrani su odgovarajući uslovi hemijskog modifikovanja (upotrebljenog sredstva, vremena i/ili koncentracije) u cilju dobijanja tkanina od jute sa različitim hemijskim sastavom.

Tabela 7.2. Gubitak mase i hemijski sastav tkanina od jute, %

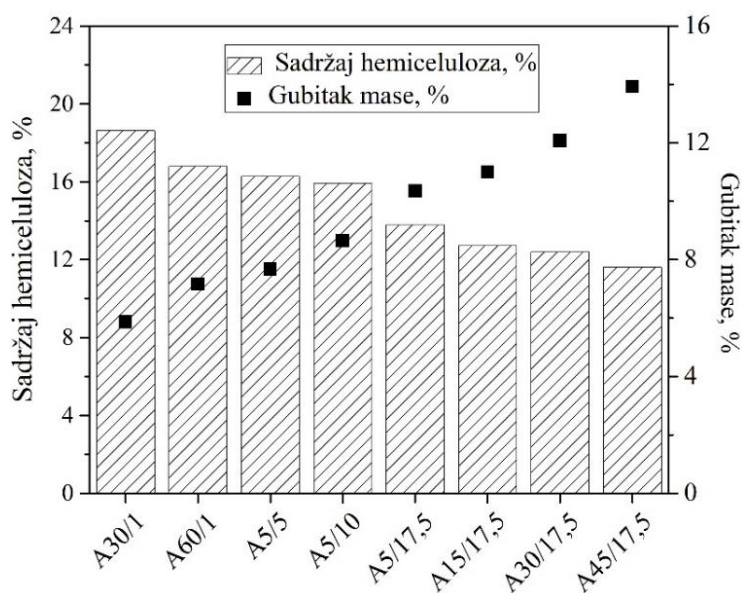
Uzorak	Gubitak mase	Hemiceluloze	Lignin	α -celuloze
C	/	21,76	13,48	60,09
A30/1	5,87	18,62	13,45	67,93
A60/1	7,16	16,79	12,86	70,35
A5/5	7,67	16,28	12,54	71,19
A5/10	8,65	15,93	13,63	70,44
A5/17,5	10,35	13,79	12,91	73,31
A15/17,5	11,00	12,72	13,02	74,26
A30/17,5	12,07	12,34	13,27	74,35
A45/17,5	13,92	11,60	12,52	75,88
O15	6,19	21,79	8,39	69,81
O30	7,17	21,29	8,25	70,45
O45	8,72	21,43	7,25	71,32
O60	10,00	24,93	4,96	70,11
O90	11,40	25,31	2,83	71,87

Prilikom različitih tretmana za hemijsko modifikovanje dolazi do gubitka mase, koji se može posmatrati kao mera intenzivnosti tretmana kojim su modifikovane tkanine. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7.2., može se zaključiti da koncentracija natrijum-hidroksida ima znatno veći uticaj na gubitak mase u odnosu na vreme trajanja modifikovanja. Naime, gubitak mase prilikom modifikovanja sa 17,5% NaOH u toku 30 min (uzorak A30/17,5) je za oko 2 puta veći u poređenju sa gubitkom mase koji se javlja prilikom modifikovanja sa 1% NaOH pri istom vremenu trajanja modifikovanja (uzorak A30/1). S druge strane, razlika između gubitaka mase prilikom modifikovanja sa 17,5% NaOH pri različitom vremenu trajanja (15 i 30 min, uzorci A15/17,5 i A30/17,5) je manja i iznosi 9,7%. Na osnovu ovih rezultata, modifikovanje sa natrijum-hidroksidom može se optimizirati u smislu skraćivanja vremena modifikovanja. Najveći gubitak mase (13,92%) je zapažen prilikom modifikovanja pri najintenzivnijim uslovima (17,5% NaOH u toku 45 min, uzorak

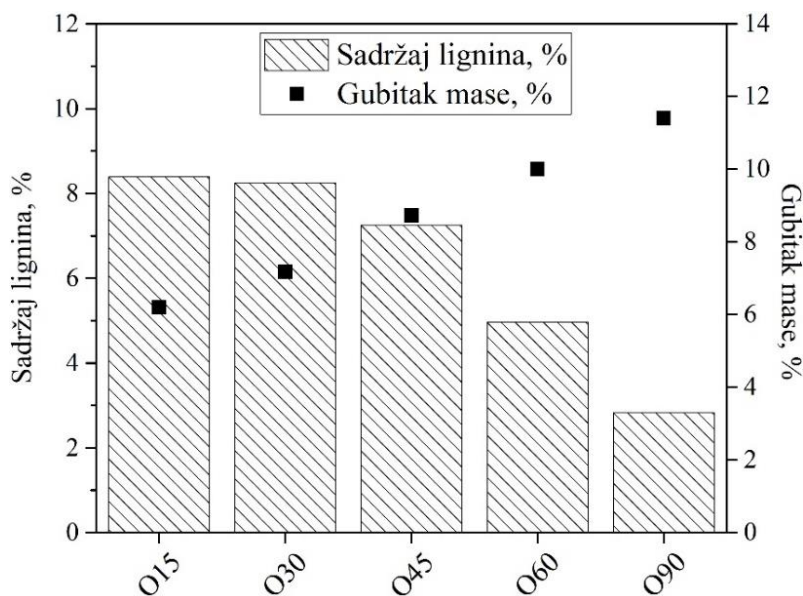
A45/17,5), dok je najmanji gubitak mase (5,87%) zapažen prilikom modifikovanja pri najblažijim uslovima (1% NaOH u toku 30 min, uzorak A30/1).

Prilikom modifikovanja sa natrijum-hloritom na temperaturi ključanja uočava se gubitak mase u opsegu od 6,19% do 11,40%, *tabela 7.2*. Jasno se vidi da produženjem vremena modifikovanja dolazi do ravnomernog povećanja gubitka mase (koeficijent linearne korelacije između vremena trajanja modifikovanja i gubitka mase, $r = 0,988$); najveći gubitak mase (11,4%) je zapažen nakon modifikovanja u toku 90 min (uzorak O90).

Posmatrajući paralelno rezultate dobijene za gubitak mase i hemijski sastav (*tabela 7.2.*), gubitak mase se može objasniti različitim stepenom uklanjanja neceluloznih komponenata u tkaninama od jute. Preciznije, gubitak mase nakon modifikovanja sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom se javlja uglavnom kao rezultat selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina, respektivno (*sluke 7.1. i 7.2.*), ali i kao rezultat uklanjanja ostalih neceluloznih komponenata (supstance rastvorljive u vodi, masti, voskovi i pektin). Važno je napomenuti da se gubitak mase povećava, dok se sadržaj hemiceluloza ili lignina smanjuje sa povećanjem intenziteta hemijskog modifikovanja.



Slika 7.1. Zavisnost sadržaja hemiceluloza od gubitka mase



Slika 7.2. Zavisnost sadržaja lignina od gubitka mase

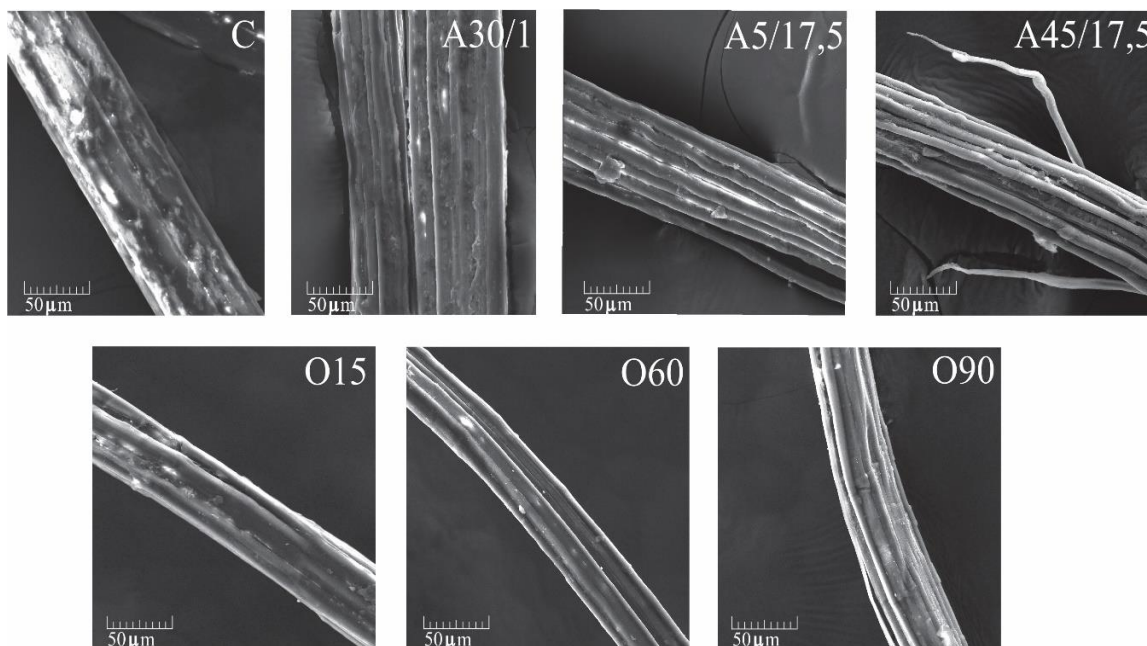
Na osnovu rezultata prikazanih u *tabeli 7.2.*, može se zapaziti značajan uticaj koncentracije natrijum-hidroksida na sadržaj hemiceluloze, pri čemu je smanjenje sadržaja hemiceluloze daleko više izraženo prilikom modifikovanja sa većim koncentracijama u odnosu na manje koncentracije alkalije. Takođe bi se moglo reći da koncentracija natrijum-hidroksida ima veći uticaj, kako na gubitak mase, tako i na sadržaj hemiceluloza, u odnosu na vreme trajanja modifikovanja. Prilikom modifikovanja 1% NaOH u toku 30 min (uzorak A30/1), 10% NaOH u toku 5 min (uzorak A5/10) i 17,5% NaOH u toku 15 min (uzorak A15/17,5) sadržaj hemiceluloza se smanjuje za 14,4, 26,8 i 41,5% u poređenju sa sirovom tkaninom, respektivno. I pored najintenzivnijih uslova modifikovanja (17,5% NaOH u toku 45 min, uzorak A45/17,5), uklanjanje hemiceluloza u potpunosti nije moguće (46,7% hemiceluloza je uklonjeno), jer su one vezane za celulozne fibrile, uglavnom intermolekulskim vodoničnim vezama [78, 101, 121]. Nezavisno od intenzivnosti alkalnog modifikovanja, kako se može videti u *tabeli 7.2.*, sadržaj lignina u alkalno modifikovanim tkaninama ostaje skoro nepromenjen (kreće se u opsegu od 13,63-12,52%, dok u sirovjoj tkanini iznosi 13,48%), zahvaljujući njegovoj aromatičnoj strukturi, kao i prisustvu jakih C-C veza, što ga sveukupno čini veoma otpornim na degradaciju ili fragmentaciju [79].

S druge strane, lignin može biti selektivno uklonjen modifikovanjem sa 0,7% NaClO₂ na temperaturi klučanja. Hemijske reakcije koje se odigravaju u tom slučaju prikazane su u

poglavlju 2.4. Poređenjem dobijenih vrednosti sadržaja lignina u modifikovanim tkaninama od jute sa sirovom tkaninom (*tabela 7.2.*), može se uočiti da je došlo do značajne delignifikacije prilikom modifikovanja sa natrijum-hloritom. Uočava se da je selektivno uklanjanje lignina u saglasnosti sa vremenom trajanja modifikovanja. Na primer, nakon 15, 45 i 60 min tretmana (uzorci O15, O45 i O60), sadržaj lignina se smanjuje za 37,8, 46,2, 63,2% u poređenju sa sirovom tkaninom, respektivno. Najveća delignifikacija (79,0% lignina je uklonjeno) je postignuta modifikovanjem u toku 90 min (uzorak O90). Potrebno je naglasiti da se prilikom modifikovanja sa natrijum-hloritom, sadržaj hemiceluloza prividno povećava do maksimalno 16,3% (uzorak O90), što je zapaženo kod vlakana lana, takođe, modifikovanih natrijum-hloritom [101]. U skladu sa literaturnim podacima [101], veće vrednosti sadržaja hemiceluloze mogle bi se objasniti time da modifikovanje sa natrijum-hloritom dovodi do uklanjanja lignina, ali i drugih neceluloznih komponenata (masti, voskova i pektina), tako da se procentualno učešće hemiceluloza u tkanini od jute prividno povećava. Kod svih modifikovanih tkanina od jute, kao rezultat uklanjanja neceluloznih komponenata, dolazi do povećanja sadržaja α -celuloze (za 13,0-26,3%) u odnosu na sirovu tkaninu, (*tabela 7.2.*). Ovo potvrđuje da prilikom modifikovanja pri navedenim uslovima ne dolazi do značajnijeg oštećenja makromolekula celuloze.

7.3. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na morfologiju površine vlakana jute

Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM) korišćena je za utvrđivanje promene u morfologiji površine koje nastaju kao rezultat hemijskog modifikovanja, tj. selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina. Na *slici 7.3.* date su fotografije sirovih vlakana (uzorak C), vlakana jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1, A5/17,5 i A45/17,5) i ligninom (O15, O60 i O90).



Slika 7.3. Morfologija površine vlakana jute: SEM fotografije sirovog vlakna jute (C), vlakana jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (A30/1, A5/17,5 i A45/17,5) i ligninom (O15, O60 i O90) [134]

Kao što se može uočiti na *slici* 7.3., sirova vlakna jute (uzorak C) se odlikuju relativno neravnomernom i grubom površinom koja je prekrivena voskovima i biljnim lepkom. Elementarna vlakna su povezana u snopiće pomoću matrice sačinjene od hemiceluloza i lignina, zbog čega se višecelijska priroda vlakana jute ne može videti na ovoj SEM fotografiji.

Prilikom modifikovanja sa natrijum-hidroksidom dolazi do značajnih promena u morfologiji površine koje su posledica uklanjanja hemiceluloze i neceluloznih komponenata lociranih na površini vlakna (masti, voskovi i pektin). Kao niskomolekulske celulozne frakcije, hemiceluloze zauzimaju prostor između fibrila u primarnom i sekundarnom zidu. Selektivno uklanjanje hemiceluloza dovodi do smanjenja gustine interfibrilarnih područja, omogućavajući prostorno preuređivanje fibrila i formiranje novih slobodnih mesta u strukturi vlakana, što rezultuje liberalizacijom elementarnih vlakana [128], što se jasno vidi na *slici* 7.3.: uzorci A30/1, A5/17,5 i A45/17,5. Čak i prilikom najblažeg alkalnog tretmana, koji dovodi do uklanjanja samo 14,4% hemiceluloze (uzorak A30/1), u određenim oblastima duž vlakna uočava se liberalizacija elementarnih vlakana, dok su necelulozne komponente na

površini vlakana delimično uklonjene. Ovi fenomeni su izraženiji nakon intenzivnijih alkalnih tretmana, pri čemu dolazi do značajnih promena u morfologiji površine vlakana jute. Primer, kada su hemiceluloze uklonjene u iznosu od 36,6% (uzorak A5/17,5), dolazi do boljeg razdvajanja elementarnih vlakana, a površina je glatkija u poređenju sa površinom uzorka A30/1, što ukazuje na to da je koncentrovana alkalija rastvorila većinu neceluloznih komponenata na površini vlakana. Veće smanjenje sadržaja hemiceluloza (uzorak A45/17,5) rezultuje sa jasno vidljivom višecelijskom prirodom vlakana jute, pri čemu dolazi do pojave “štrčecih” vlakana. Uočene promene u morfologiji površine su slične onim dobijenim za alkalno modifikovanu jutu [7], lan [128], kenaf [212] i sizal [118].

Da bi se u potpunosti objasnile promene koje se javljaju nakon selektivnog uklanjanja lignina, neophodno je imati u vidu činjenicu da je on lociran u srednjoj lameli i u sekundarnom zidu, i može biti povezan sa celuloznim mikrofibrilima jakim vezama. Nakon njegovog selektivnog uklanjanja, srednja lamela postaje homogenija kao rezultat eliminisanja mikropora i smanjene krutosti ćelijskog zida [128]. Na slici 7.3. dat je prikaz morfologije površine vlakana jute nakon selektivnog uklanjanja lignina (uzorci O15, O60 i O90). Površina vlakana sa 37,8% manjim sadržajem lignina (uzorak O15) je i dalje pokrivena sa kompaktnim slojem neceluloznih komponenata, ali je glatkija u poređenju sa sirovim vlaknima jute (uzorak C). Kod uzorka O60 zapažena je parcijalna liberalizacija elementarnih vlakana koja se javlja kao rezultat uklanjanja 63,2% lignina. Takođe, primećuje se da je površina čistija i glatkija. Produženjem vremena modifikovanja i znatnim uklanjanjem lignina iz srednje lamele dolazi do izraženije liberalizacije elementarnih vlakana (uzorak O90).

Generalno, može se zaključiti da uklanjanjem neceluloznih komponenti, dolazi do liberalizacije elementarnih vlakana jute, površina vlakana postaje čistija i glatka, što je izraženije nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza.

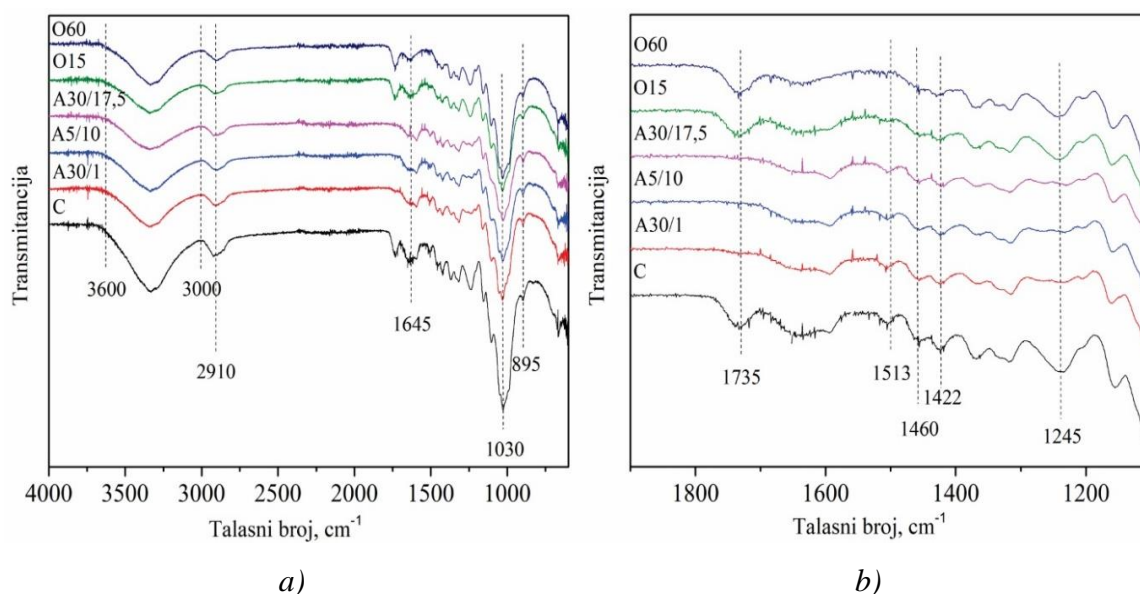
7.4. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloze i lignina na hemiju površine vlakana jute

Selektivnim uklanjanjem hemiceluloze i lignina, osim morfoloških promena koje se uočavaju na SEM fotografijama, dolazi i do promene u hemiji površine, tj. dostupnosti i sadržaju funkcionalnih grupa, što se može odrediti upotrebom ATR-FTIR spektroskopije,

određivanjem sadržaja karboksilnih i aldehidnih grupa, kao i određivanjem elektrokinetičkih svojstava (vrednosti zeta potencijala i izoelektrične tačke¹).

7.4.1. ATR-FTIR analiza

ATR-FTIR spektri (Slika 7.4.) potvrđuju promene u hemijskom sastavu koje su nastale kao rezultat hemijskog modifikovanja i dodatno daju značajne podatke u pogledu uticaja selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na hemiju površine tkanina od jute.



Slika 7.4. ATR-FTIR spektri tkanine od jute: a) 4000-600 cm^{-1} , b) 1900-1100 cm^{-1}

Kod spektra sirove tkanine od jute (uzorak C, slika 7.4.b)), javljaju se trake na 1735 cm^{-1} [7, 125] i 1245 cm^{-1} [118] koje potiču od istežućih vibracija C=O veze, koja je prisutna u karboksilnim i esterskim grupama, koje se nalaze u hemicelulozama [125]. Znatno manji intenzitet pomenutih traka je zapažen kod alkalno modifikovanih tkanina (uzorci A30/1, A5/10 i A30/17,5), potvrđujući uklanjanje hemiceluloza, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za hemijski sastav (tabela 7.2.). S druge strane, trake na 1735 i 1245 cm^{-1} su prisutne u spektrima oksidisanih tkanina od jute (uzorci O15 i O60), što ukazuje na to da prilikom tretmana nisu uklonjene karboksilne grupe koje potiču od hemiceluloza,

¹ Izoelektrična tačka (IEP) predstavlja pH vrednost na kojoj je vrednost zeta potencijala jednaka nuli, $\zeta = 0$ mV.

već se njihov sadržaj dodatno povećava oksidacijom dostupnih aldehidnih grupa [128]. Trake na 1513 i 1460 cm^{-1} [213] mogu se pripisati C=C vibraciji aromatičnog prstena fenilpropanske grupe lignina, dok traka na 1422 cm^{-1} [125], koja odgovara skeletnoj vibraciji aromatičnog prstena (istežućim simetričnim vibracijama u ravni prstena) i istežućoj C-O vibraciji lignina, postoji i u spektrima sirove tkanine (uzorak C) i tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1, A5/10 i A30/17,5). Ovo ukazuje na to da lignin ostaje gotovo nepromenjen nakon alkalnih modifikacija [213], zahvaljujući njegovoj već pomenutoj aromatičnoj strukturi, kao i prisustvu jakih C-C veza, što ga sveukupno čini veoma otpornim na degradaciju i fragmentaciju [79]. Nasuprot tome, izostanak traka na pomenutim talasnim brojevima u spektrima oksidisanih tkanina (uzorci O15 i O60) potvrđuje da dolazi do uklanjanja lignina.

Neophodno je napomenuti da se u spektrima svih tkanina od jute javljaju trake koje su karakteristične za molekul celuloze, kao što su trake na 1336, 1318, 1162 i 1110 cm^{-1} [214]. Pored njih, na 1030 cm^{-1} kod sirove tkanine i na 1025 cm^{-1} kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom (*slika 7.4. a*) se javljaju trake koje se pripisuju istezanju C-O veze [215]. Nepromenjen intenzitet trake na 895 cm^{-1} , koja se pripisuje vibraciji β -glukozidnog prstena u celulozi [118, 214], ukazuje na to da je celuloza nakon svih modifikovanja ostala neoštećena [7]. Traka na 2910 cm^{-1} se pripisuje asimetričnom istezanju -CH grupe iz metil i metilenske grupe (CH_3 , CH_2 , $\text{CH}_2\text{-OH}$) koje se nalaze u strukturi celuloze i hemiceluloza [125], kao i lignina [215]. U spektrima tkanina od jute zapaženo je prisustvo široke trake u području od 3600 do 3000 cm^{-1} , koja je karakteristična za apsorpciju hidroksilnih grupa [216]. Adsorbovana voda uzrokuje pojavu široke trake na 1645 cm^{-1} [214].

7.4.2. Sadržaj karboksilnih (COOH) i aldehidnih (CHO) grupa u tkaninama od jute

Na osnovu rezultata prikazanih u *tabeli 7.3.*, očigledno je da promene u hemijskom sastavu, tj. selektivno uklanjanje hemiceluloza i lignina, utiču na dostupnost i sadržaj karboksilnih i aldehidnih grupa prisutnih u tkaninama od jute. Sirova tkanina od jute ima nizak ukupni sadržaj karboksilnih i aldehidnih grupa (0,385 mmol/g), što je i očekivano, s

obzirom da je njena površina prekrivena voskovima i biljnim lepkom [134], koji smanjuju dostupnost prisutnih funkcionalnih grupa. Kao što je utvrđeno sa SEM fotografija, tretmani za hemijsko modifikovanje omogućavaju uklanjanje površinskih nečistoća, što zajedno sa uklanjanjem hemiceluloza i lignina dovodi do povećanja dostupnosti funkcionalnih grupa, prvenstveno prisutnih u celulozi [24].

Tabla 7.3. Sadržaj karboksilnih (COOH) i aldehidnih (CHO) grupa u tkaninama od jute,

Uzorak	mmol/g		
	COOH	CHO	COOH + CHO
C	0,207	0,178	0,385
A30/1	0,327	0,161	0,488
A5/5	0,342	0,147	0,489
A5/10	0,299	0,141	0,450
A5/17,5	0,284	0,140	0,424
A15/17,5	0,287	0,042	0,329
A30/17,5	0,284	0,030	0,314
O15	0,310	0,099	0,409
O30	0,345	0,109	0,454
O60	0,375	0,020	0,395
O90	0,339	0,019	0,358

Zapaženo je da se sadržaj karboksilnih grupa značajno povećava (za 58,0 i 65,2%) prilikom modifikovanja sa nižim koncentracijama natrijum-hidroksida (uzorci A30/1 i A5/5) kada je procenat uklonjenih hemiceluloza 14,4 i 25,2%, što se objašnjava kidanjem esterskih veza između lignina i hemiceluloze [9]. Međutim, sa povećanjem intenziteta hemijskog modifikovanja i progresivnim uklanjanjem hemiceluloza, sadržaj karboksilnih grupa se smanjuje, što se pripisuje odstranjivanju poliuronida iz hemiceluloze [9]. Takođe, zapaženo je da uzorci modifikovani sa 17,5% NaOH (uzorci A5/17,5, A15/17,5 i A30/17,5) imaju isti sadržaj karboksilnih grupa. Vrednosti sadržaja aldehidnih grupa kod tkanina sa selektivno uklonjenim hemicelulozama se kreću u opsegu od 0,030 do 0,161 mmol/g, (tabela 7.3). Dobijeni rezultati pokazuju da se sadržaj aldehidnih grupa smanjuje sa povećanjem

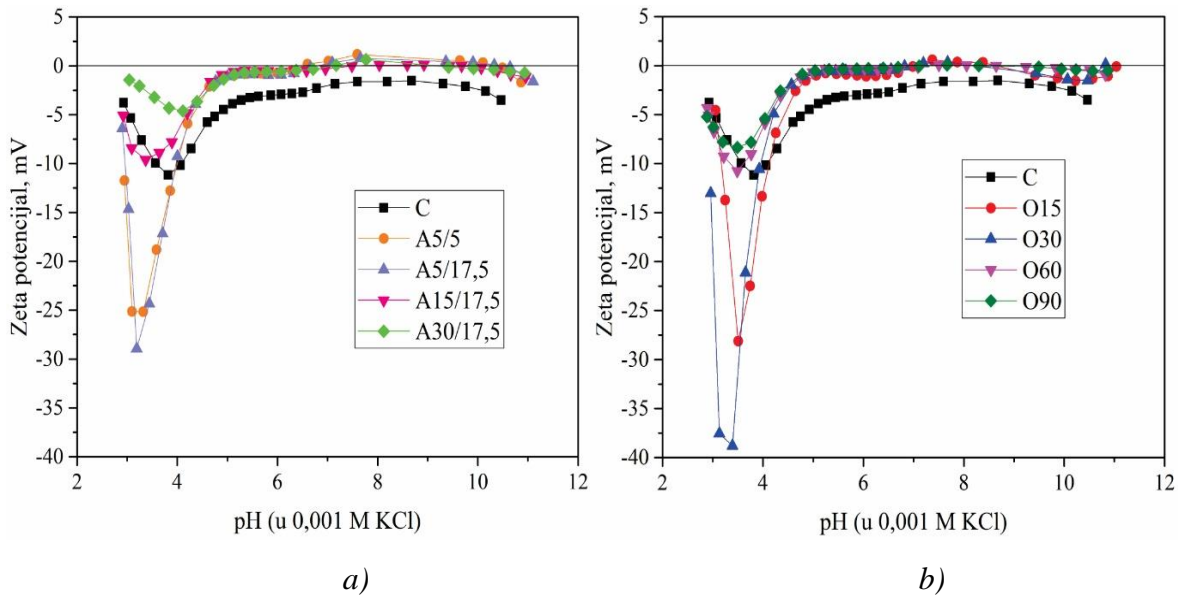
intenziteta hemijskog modifikovanja. S tim u vezi, sadržaj aldehidnih grupa kod tkanina modifikovanih sa 17,5% NaOH u toku 5, 15 i 30 min se smanjuje za 1,3; 4,2 i 5,9 puta u poređenju sa sirovom tkaninom, respektivno. Značajno smanjenje sadržaja aldehidnih grupa ukazuje na to da su se one nalazile u hemicelulozi.

Hemijsko modifikovanje sa jakim oksidacionim sredstvima kao što je natrijum-hlorit pored selektivnog uklanjanja lignina dovodi i do oksidacije aldehidnih grupa do karboksilnih grupa [217]. Prema tome, smanjenje sadržaja aldehidnih grupa je praćeno povećanjem sadržaja karboksilnih grupa u tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim ligninom (*tabela 7.3.*). Ovaj fenomen je najizraženiji kada je uklonjeno 63,2% lignina (uzorak O60); ovaj uzorak sadrži 0,375 mmol/g i 0,020 mmol/g karboksilnih i aldehidnih grupa, respektivno. Progresivnim uklanjanjem lignina (uzorak O90) dolazi do smanjenja sadržaja karboksilnih grupa za 9,6%, dok se sadržaj aldehidnih grupa smanjio za 5%. Kod svih tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom zapaženo je smanjenje sadržaja aldehidnih grupa (od 1,8 do 9,4 puta) sa povećanjem vremena modifikovanja, što je moguće objasniti uklanjanjem niskomolekulskih frakcija celuloze, ali takođe i prethodno pomenutom konverzijom aldehidnih grupa u karboksilne grupe usled procesa oksidacije. S obzirom da je sadržaj karboksilnih grupa veći od sadržaja aldehidnih grupa, može se zaključiti da je modifikovanjem tkanine od jute sa natrijum-hloritom dobijena oksiceluloza karboksilnog tipa [45].

7.4.3. Elektrokinetička svojstva tkanina od jute

Uticao hemijskog modifikovanja na elektrokinetička svojstva tkanina od jute postaje jasno vidljiv primenom analiza površinskog naelektrisanja. Predznak i količina površinskog naelektrisanja izražava se zeta potencijalom, koji je prilikom ove analize određivan u funkciji pH rastvora. Merenje zeta potencijala u širem području pH vrednosti omogućava praćenje promena koje nastaju u hemiji površine sa aspekta prisutnosti, dostupnosti i prirode funkcionalnih grupa [45], a koje su prouzrokovane različitim hemijskim modifikacijama [218]. Na *slici 7.5.* prikazana je promena zeta potencijala kod tkanina modifikovanih natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom, uporedo sa sirovom tkaninom. Dodatno, u *tabeli 7.4.*, prikazane su vrednosti pH pri kojoj je detektovana minimalna vrednost zeta potencijala

($pH_{\zeta, \min}$), izoelektrične tačke (IEP) dobijene ekstrapolacijom i minimalna vrednost zeta potencijala (ζ_{\min}).



Slika 7.5. Zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom

Sirova tkanina od jute ima negativnu vrednost zeta potencijala u baznom području pH vrednosti (ζ_{plato}) usled prisustva anjonskih funkcionalnih grupa (hidroksilnih, karboksilnih i aldehidnih) na njenoj površini. S druge strane, tkanine od jute modifikovane sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom imaju malu pozitivnu vrednost zeta potencijala u baznom području pH vrednosti (ζ_{plato}) (slika 7.5.), što može biti prouzrokovano prisustvom katjona koji su “čvrsto adsorbovani” na površini tkanine (moguće $-\text{CO}_2-\dots-\text{Na}^+$), [218, 219].

Tretmani za hemijsko modifikovanje povećavaju aktivnu površinu tkanina i dostupnost funkcionalnih grupa na površini, što je okarakterisano naglom promenom vrednosti zeta potencijala pri nižim pH vrednostima (slika 7.5.) i pomeranjem pH vrednosti na kojoj je zapažena minimalna vrednost zeta potencijala ($pH_{\zeta, \min}$, tabela 7.4.) ka nižim pH vrednostima (izuzev uzorka A30/17,5), što može biti posledica procesa protonizacije acetalnih ili etarskih veza u celulozi ili ostacima lignina [219]. Proces protonizacije dovodi do formiranja većeg pozitivnog naelektrisanja u dvostrukom električnom sloju, što može da izazove povećanu adsorpciju Cl^- jona, a samim tim da dovede do znatnog povećanja negativnog zeta potencijala pri nižim pH vrednostima [218]. Značajnije povećanje

negativnog potencijala pri nižim pH vrednostima i pomeranje pH vrednosti na kojoj je zapažena minimalna vrednost zeta potencijala uočeno je za uzorke kod kojih je uklonjeno do 36,6% hemiceluloza (uzorci A5/5 i A5/17,5) i do 38,8% lignina (uzorci O15 i O30) (tabela 7.4.). Ovo je posledica pomenutog procesa protonizacije, ali i povećane sposobnosti ovih uzoraka za zadržavanje vode, a stoga i bubrenje, što će biti diskutovano u poglavlju 7.8. Dobijeni rezultati su slični onima koji su dobijeni za alkalno modifikovana vlakna jute [219] i sizala [218]. S druge strane, uklanjanje više od 36,6% hemiceluloza (uzorci A15/17,5 i A30/17,5) i više od 38,8% lignina (uzorci O60 i O90) dovodi do smanjenja negativnosti zeta potencija u poređenju sa sirovom tkaninom. Mercerizovanje tkanine od jute (tretman sa 17,5% NaOH), kao i u slučaju mercerizovanja pamuka [220], rezultira manjim negativnim zeta potencijalima u poređenju sa sirovom tkaninom od jute; dostupnost površine je značajno povećana usled jačeg interfibrilarnog i intrafibrilarnog bubrenja vlakana. Kod uzorka A30/17,5 (najintenzivniji uslovi alkalnog modifikovanja), pH vrednost na kojoj se zeta potencijal drastično menja je pomerena ka višim vrednostima ($pH_{\zeta, \min} = 4,11$) u poređenju sa sirovom tkaninom (uzorak C, $pH_{\zeta, \min} = 3,82$), što ukazuje da proces protonizacije postaje otežan. Pri nižim vrednostima pH, tj. u jako kiseljoj sredini, dolazi do povećanja zeta potencijala kod svih tkanina od jute.

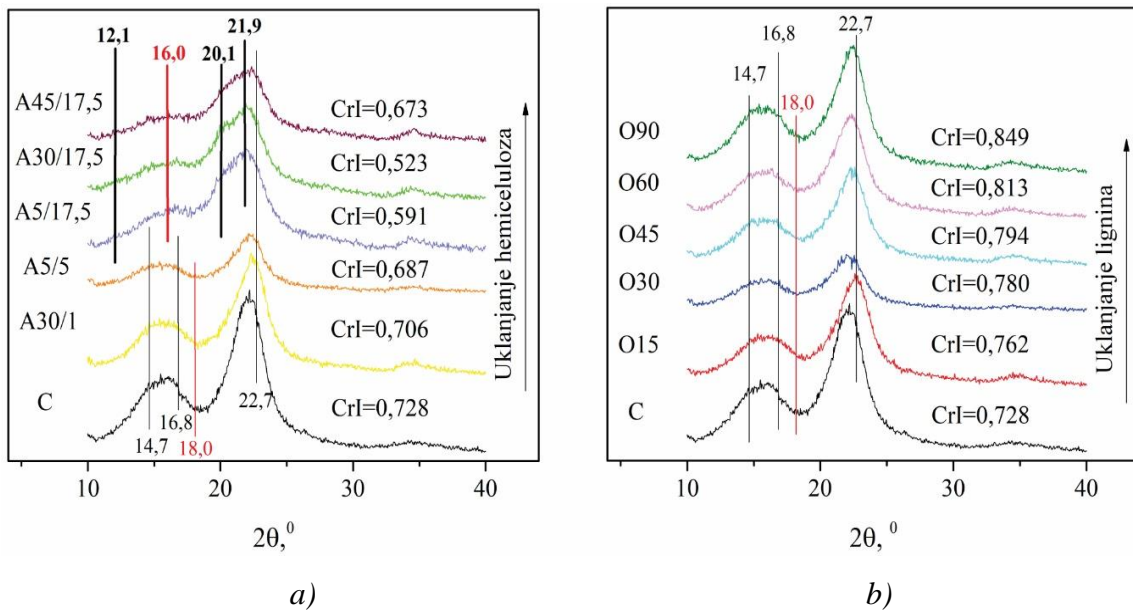
Tabela 7.4. Vrednosti pH pri kojoj je detektovana minimalna vrednost zeta potencijala ($pH_{\zeta, \min}$), izoelektrična tačka (IEP) i minimalne vrednosti zeta potencijala (ζ_{\min})

Uzorak	$pH_{\zeta, \min}$	IEP	ζ_{\min}, mV
C	3,82	2,52	-11,17
A5/5	3,32	2,84	-25,16
A5/17,5	3,19	2,83	-28,93
A15/17,5	3,37	2,44	-9,60
A30/17,5	4,11	2,67	-4,61
O15	3,51	2,98	-28,11
O30	3,39	2,74	-38,79
O60	3,49	2,46	-10,76
O90	3,49	2,24	-8,34

Izoelektrična tačka (IEP), kao pokazatelj prirode funkcionalnih grupa i površinskog naelektrisanja tkanina od jute je dobijena ekstrapolacijom, (*tabela 7.4.*). Pomeranje IEP ka višim pH vrednostima je zapaženo kod tkanina kod kojih je zapažen veći negativni zeta potencijal u poređenju sa sirovom tkaninom (uzorci A5/5, A5/17,5, O15 i O30) i kod uzorka A30/17,5 pokazujući da je doprinos kiselih grupa na površini tkanina niži [45]. Kod intenzivnijih uslova modifikovanja, prilikom uklanjanja više od 63,2% lignina (uzorci O60 i O90) uočeno je pomeranje IEP ka nižoj pH vrednosti (IEP je pomerena od pH 2,52 za sirovu tkaninu na 2,46 i 2,24, za tkanine O60 i O90, respektivno), pre svega zbog selektivnog uklanjanja lignina i povećanja sadržaja hemiceluloza [45] (*tabela 7.2.*). Pomeranje IEP ka nižim pH vrednostima je u saglasnosti sa činjenicom da prilikom modifikovanja natrijum-hloritom dolazi do formiranja novih karboksilnih grupa [220] (*tabela 7.3.*), uz istovremeno povećanje njihove dostupnosti na površini [221]. Izoelektrične tačke na pH 2,46 i 2,44 za tkanine O60 i A15/17,5, respektivno, ukazuju na vrlo sličnu hemiju površine, dok manja negativnost zeta potencijala tkanine A15/17,5 (*tabela 7.4.*) odražava njen povećan kapacitet bubrenja, što povećava dostupnost funkcionalnih grupa smeštenih u dubljim površinskim slojevima vlakana jute [222] u odnosu na uzorak O60.

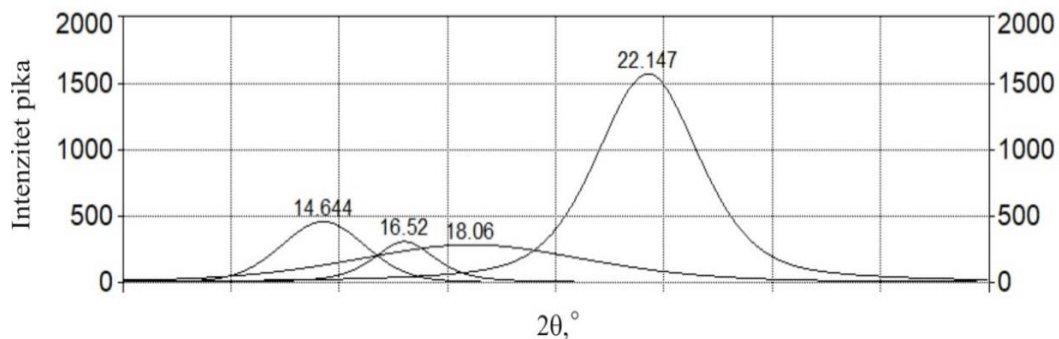
7.5. Rendgeno - strukturna analiza (XRD)

Selektivno uklanjanje hemiceluloza i lignina dovodi do preuređivanja celuloznih lanaca, što dalje utiče na promenu odnosa amornih i kristalnih oblasti, tj. indeksa kristalnosti, kao i veličine kristala. Među različitim komponentama vlakana jute, hemiceluloza i lignin su amorfni, dok su celulozni lanci raspoređeni u sređenim-kristalnim i manje sređenim-amornim oblastima [223]. Prema tome, difraktogrami tkanine od jute su kombinacija amornog hala i oštih pikova koji potiču od kristalnih oblasti. Karakteristični pikovi celuloze I_β se nalaze na 2 Θ oko 14,7°; 16,8° i 22,7° (gde je intenzitet pikova maksimalan) i odgovaraju refleksiji kristalografskih ravni (1-01), (110) i (020) [204], respektivno, *slika 7.6.* Pik na 2 Θ oko 18° (gde je intenzitet pika minimalan) odgovara difrakciji amornih oblasti [224].



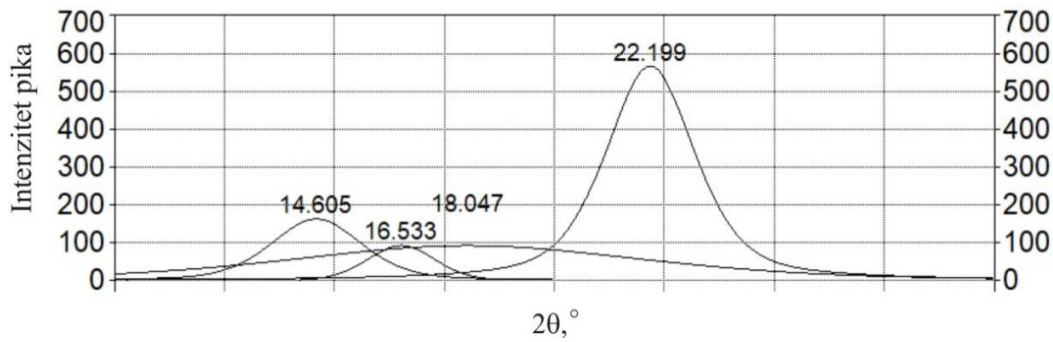
Slika 7.6. Difraktogrami tkanina od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom

Indeks kristalnosti koji je izračunat iz odnosa površine kristalnih pikova i ukupne površine difraktograma za sirovu tkaninu od jute (uzorak C) iznosi 0,728, *slika 7.7.* i *tabela 7.5.*



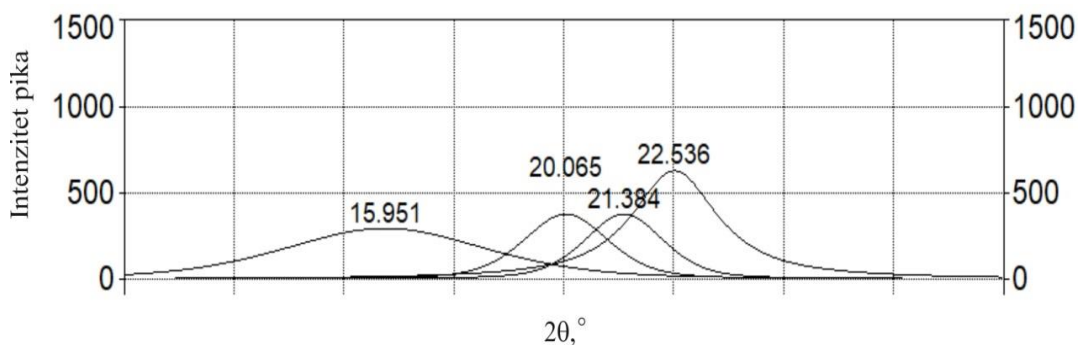
Slika 7.7. Difraktogram sirove tkanine od jute (uzorak C)

Prilikom modifikovanja tkanine od jute sa nižim koncentracijama natrijum-hidroksida (uzorci A30/1 i A5/5), selektivno uklanjanje hemiceluloza (*tabela 7.2.*) je praćeno umerenim opadanjem indeksa kristalnosti ($CrI = 0,706$ i $0,687$, respektivno), *slika 7.6.a*), dok polimorfna konverzija celuloze I_β u celuloze II nije zapažena, *slika 7.8.*, *tabela 7.5.*



Slika 7.8. Difraktogram uzorka A5/5

Kada je primenjena veća koncentracija natrijum-hidroksida (uzorci A5/17,5 i A30/17,5), paralelno sa znatnim smanjenjem sadržaja hemiceluloza (36,6 i 43,3%, respektivno) zapažena je polimorfna konverzija (45,8 i 57,7%) celuloze I_{β} (paralelni raspored lanaca) u celulozu II (antiparalelni raspored lanaca), *tabela 7.5*. Nepotpuna konverzija celuloze I_{β} u celulozu II se može potvrditi prisustvom pikova koji su karakteristični za oba polimorfa, *slika 7.9*. Prema literaturnom izvoru [204], pikovi karakteristični za celulozu II su pomereni na 2Θ oko $12,1^{\circ}$, $20,1^{\circ}$ i $21,9^{\circ}$, što odgovara refleksiji kristalografskih ravni (1-01) (110) i (020), dok je pik za amorfnu oblast pomeren na 2Θ oko 16° [224]. Pik koji odgovara refleksiji kristalografske ravni celuloze II (1-01), pojavljuje se kao rame pika (020) celuloze I_{β} , *slika 7.9*. Promene u rasporedu celuloznih lanaca su praćene smanjenjem udela kristalnih oblasti u strukturi vlakana na račun povećanja udela manje sredeh, amorfne oblasti [45, 46, 225] ($CrI = 0,591$ i $0,523$, respektivno), *tabela 7.5*.



Slika 7.9. Difraktogram uzorka A30/17,5

Tabela 7.5. XRD analiza za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama: I - intenzitet pika, %; A - površina pika, %; Cell-I - udeo celuloze I, %; Cell-II - udeo celuloze II, %; CrI - indeks kristalnosti, R^2 - koeficijent determinacije; τ - veličina kristala, nm [134]

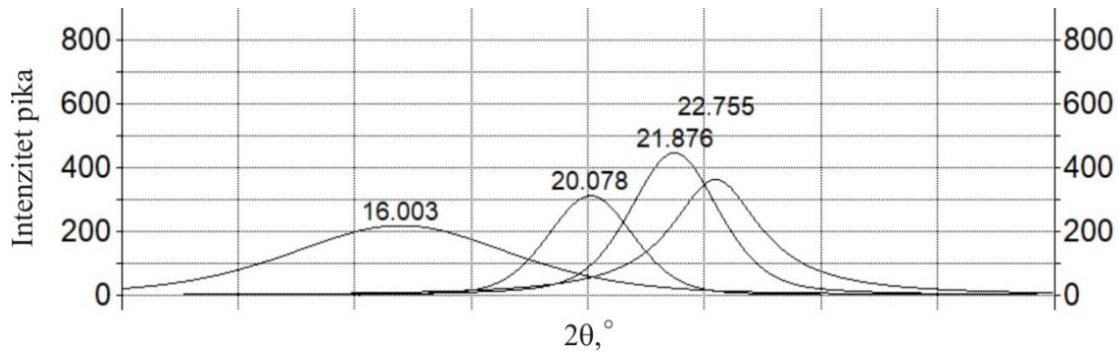
2θ ugao, °		C		A30/I		A5/5		A5/17,5		A30/17,5		A45/17,5	
Cell-I	Cell-II	I	A	I	A	I	A	I	A	I	A	I	A
	12,1												
	14,7	447,2	14,6	206,9	9,0	163,0	13,7						
	16,8	323,0	6,5	214,3	5,6	92,6	5,3						
	20,1							380,4	16,1	377,1	11,6	290,7	19,2
	21,9							434,8	16,0	370,3	10,5	408,1	27,2
	22,7	1534,2	51,7	1136,7	55,9	566,7	49,7	628,9	27,0	630,9	30,2	357,8	20,9
Cell-I, %		72,8		70,6		68,7		32,1		22,1		20,9	
Cell-II, %		/		/		/		27,0		30,2		46,4	
CrI		0,728		0,706		0,687		0,591		0,523		0,673	
R^2		0,9901		0,9854		0,9705		0,9894		0,9865		0,9834	
τ , nm		3,10		3,23		3,26		3,36		3,48		4,18	

Tabela 7.6. XRD analiza za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom: I - intenzitet pika, %; A - površina pika, %; Cell-I = ukupno celuloza I, %; CrI - indeks kristalnosti, R² - koeficijent determinacije; τ - veličina kristala, nm

[134]

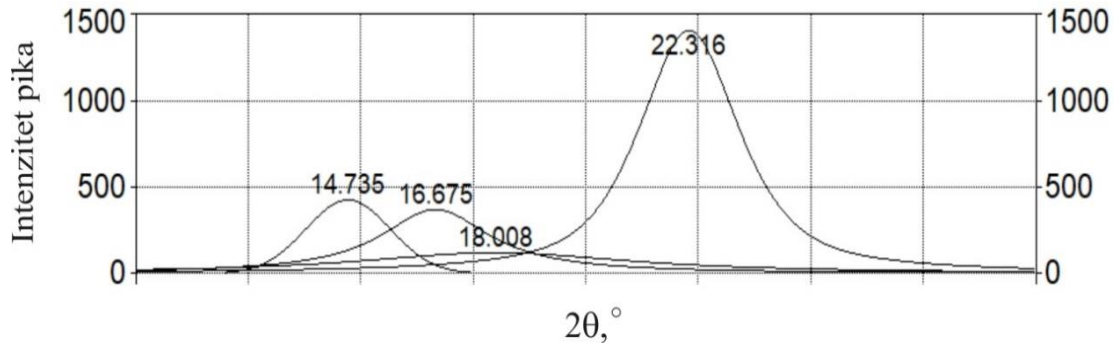
2θ ugao, °	C		O15		O60		O90	
Cell-I	I	A	I	A	I	A	I	A
14,7	447,2	14,6	316,8	15,6	344,7	17,4	503,1	19,6
16,8	323,0	6,5	223,6	8,45	195,7	7,1	326,1	8,2
22,7	1534,2	51,7	1136,7	52,2	1102,5	56,8	1378,9	57,1
Cell-I, %	72,8		76,2		81,3		84,9	
CrI	0,728		0,762		0,813		0,849	
R ²	0,9901		0,9877		0,9887		0,9812	
τ , nm	3,10		3,15		3,15		3,11	

Sa produženjem vremena trajanja modifikovanja (uzorak A45/17,5) i smanjenjem sadržaja hemiceluloza (46,7% hemiceluloza su uklonjene) dolazi do umerenog povećanja indeksa kristalnosti ($CrI = 0,673$, *slika 7.10. i tabela 7.5.*), što se može objasniti većom konverzijom celuloze I_{β} (68,9%) u celulozu II i činjenicom da je modifikovanje trajalo dovoljno dugo, te je došlo do preuređivanja postojećih celuloznih lanaca u lance sa bolje sredeonom strukturom.



Slika 7.10. Difraktogram uzorka A45/17,5

Difrakcioni spektri tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom su slični difrakcionom spektru sirove tkanine. Prilikom dekonvolucije spektra zapažena je skoro identična pozicija difrakcionih pikova pre i nakon uklanjanja lignina (*slika 7.6. b*). Ovi pikovi odgovaraju refleksiji kristalografskih ravni (1-10), (110) i (020) [204], što ukazuje na nepromenjenju strukturu celuloze I_{β} . Selektivno uklanjanje lignina iz srednje lamele i sekundarnog zida omogućava preuređivanje kristalnih oblasti, pri čemu dolazi do povećanja indeksa kristalnosti. Na primer, smanjenje sadržaja lignina od 13,48% (uzorak C) na 8,39 i 4,96% (uzorci O15 i O60) dovodi do povećanja indeksa kristalnosti od 0,728 na 0,762 i 0,813, respektivno, (*slika 7.6. b*), *tabela 7.6*). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za oksidisana vlakna konoplje [121] i lana [128]. Najveći indeks kristalnosti ($CrI = 0,849$, *slika 7.6. b*) i *slika 7.11.*) je zapažen kod tkanine od jute sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O90), što se takođe može objasniti formiranjem vodoničnih veza između novodostupnih hidroksilnih grupa celuloznih molekula koje se nalaze na površini kristala i u okolnim amorfim oblastima. Prema literaturnom izvoru [226], vodonične veze dovode do pomeranja celuloznih molekula iz amorfne oblasti bliže ka kristalnim oblastima, tako da oni postaju središnji, što rezultuje povećanjem indeksa kristalnosti.



Slika 7.11. Difraktogram uzorka O90

Primenom *Sherrer*-ove jednačine (6), dobijene su vrednosti za veličinu kristala, koja je glavni uzrok proširenja pika koji odgovara refleksiji ravni (020) [224]. Rezultati prikazani u *tabeli* 7.5. pokazuju određene razlike u veličini kristala koji se javljaju kao rezultat selektivnog uklanjanja hemiceluloza. Naime, u slučaju alkalnih modifikacija pri blažim uslovima (uzorci A30/1, A5/5), veličina kristala se neznatno menja ($\tau = 3,23$ i $3,26$ nm, respektivno), dok je polimorfna konverzija celuloze I_{β} u celulozu II (uzorci A5/17,5 i A30/17,5) praćena povećanjem veličine kristala ($\tau = 3,36$ i $3,48$ nm, respektivno). Najveće promene veličine kristala (povećanje za oko 34,8%) je zapaženo prilikom najintenzivnijeg alkalnog tretmana, kada je u tkanini od jute ostala najmanja količina hemiceluloza (uzorak A45/17,5), što se takođe može potvrditi širenjem pika koji odgovara refleksiji kristalografske ravni (020), (*slika* 7.10.). S druge strane, prilikom selektivnog uklanjanja lignina nije došlo do značajnih promena u veličini kristala, *tabela* 7.6.

7.6. Strukturne karakteristike tkanina od jute

Uticaj intenziteta tretmana za hemijsko modifikovanje na strukturne karakteristike tkanine od jute je prikazan u *tabeli* 7.7.

Tabela 7.7. Strukturne karakteristike tkanina od jute (m_p - površinska masa, g/m²; d - debljina tkanine, mm; g_o i g_p gustine tkanine po osnovi i potki, 1/dm; d_o i d_p - prečnici pređe osnove i potke, mm; P - poroznost tkanine, %; u_o i u_p - utkanje po osnovi i potki, %)

Uzorak	m_p	d	g_o	g_p	d_o	d_p	P	u_o	u_p
C	266	0,762	46	46	0,420	0,530	61,0	3,46	2,32
A30/1	313	1,274	50	52	0,540	0,552	52,1	17,26	12,28
A5/10	392	1,513	55	60	0,595	0,748	37,1	22,56	19,40
A5/17,5	495	1,773	63	67	0,685	0,721	29,4	21,15	20,15
A30/17,5	529	1,868	64	67	0,744	0,762	25,6	27,33	20,20
A45/17,5	523	1,751	64	69	0,622	0,640	33,6	21,80	21,07
O15	317	1,118	49	51	0,542	0,485	55,2	13,04	5,77
O60	270	1,221	50	51	0,528	0,501	57,8	16,75	7,58
O90	262	1,133	51	51	0,461	0,413	60,4	11,04	10,41

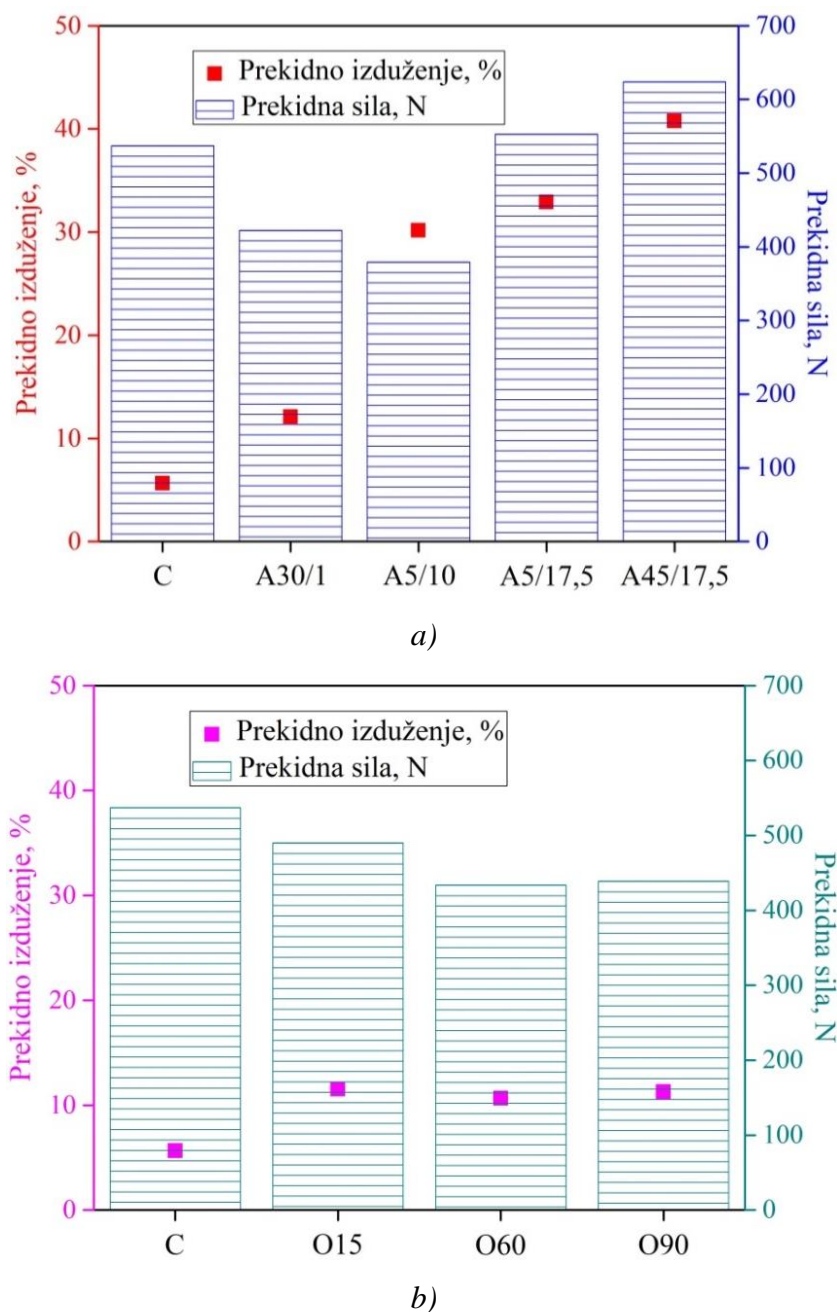
Utvrđeno je da kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, sa povećanjem intenziteta alkalnog modifikovanja (koncentracija NaOH i/ili vreme trajanja modifikovanja), prečnici pređe osnove i potke, debljina tkanine, površinska masa, gustina i utkanje se povećavaju, dok se poroznost tkanina smanjuje. Najveće promene navedenih karakteristika su zapažene prilikom modifikovanja u toku 30 min sa 17,5% NaOH (uzorak A30/17,5), pri čemu se gustina tkanine po osnovi i potki povećava za 39,1% i 45,7%, respektivno u poređenju sa sirovom tkaninom. Očekivano je da skupljanje po osnovi i potki dovodi do povećanja debljine i površinske mase tkanine. Za prethodno spomenuti uzorak (A30/17,5), nakon alkalnog modifikovanja, debljina tkanine se povećala za 2,5 puta, dok se površinska masa povećala za 98,9%. Ove značajne promene u strukturnim karakteristikama su posledica bubrenja vlakana u poprečnom pravcu i njegovom kontrakcijom u podužnom pravcu, što je za posledicu dovelo do 7,9 i 8,7 puta većeg utkanja po osnovi i potki, respektivno, izmerenog nakon alkalnog modifikovanja tkanina od jute u slobodnom stanju. Povećanje prečnika pređa osnove i potke, kao i povećanje gustina tkanina, debljina, površinskih masa i utkanja upućuje na to da je smanjeno rastojanje između pređa, a samim tim dolazi i do smanjenja poroznosti tkanine (tabela 7.7.).

Promene u strukturnim karakteristikama tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom nisu toliko izražene kao prilikom selektivnog uklanjanja hemiceluloza. Takođe, ove promene se

ne mogu direktno povezati sa intenzitetom oksidativnog modifikovanja. Generalno, prilikom selektivnog uklanjanja lignina, debljina tkanina i utkanje po osnovi i potki se povećavaju za 46,7-60,2%, 3,2-4,8 puta i 2,5-4,5 puta, respektivno, dok se poroznost smanjuje za 1,0-9,5%.

7.7. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na mehanička svojstva tkanina od jute

Na slici 7.12. je prikazan uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na mehanička svojstva tkanina od jute, tj. na prekidnu silu i prekidno izduženje (u pravcu osnove). Pad prekidne sile za 21,4% (uzorak A30/1) i 29,4% (uzorak A5/10) u poređenju sa sirovom tkaninom (uzorak C) (slika 7.12. a)) se može objasniti činjenicom da prilikom uklanjanja hemiceluloza dolazi do smanjenja gustine interfibrilarnih područja. Dodatno, manje vrednosti za prekidnu silu kod ovih uzoraka se mogu objasniti i manjim indeksom kristalnosti u poređenju sa sirovom tkaninom (slika 7.6. a)). S druge strane, uklanjanje 36,6% hemiceluloza kod uzorka A5/17,5 dovodi do znatnog povećanja prekidne sile (za 45,8%) u odnosu na uzorak A5/10. Najveće smanjenje sadržaja hemiceluloza (uzorak A45/17,5), doprinosi gušćem pakovanju celuloznih lanaca, ostavljajući fibrile slobodne za ponovnu orijentaciju u smeru zatezne sile [7], što se može potvrditi povećanim indeksom kristalnosti kod ovog uzorka (slika 7.6. a)). Ovaj uzorak (A45/17,5) takođe ima najveću površinsku masu i gustinu (tabela 7.7.). Promena navedenih parametara rezultuje sa najvećom prekidnom silom (624,0 N). Poređenjem tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, naglo povećanje prekidnog izduženja od 3,5 puta u odnosu na sirovu tkaninu, je zapaženo nakon uklanjanja 26,8% hemiceluloza (uzorak A5/10), dok je maksimalno povećanje prekidnog izduženja od 7,2 puta u odnosu na sirovu tkaninu registrovano kod tkanine sa 46,7% manjim sadržajem hemiceluloza (uzorak A45/17,5), (slika 7.12. a)).



Slika 7.12. Mehanička svojstva tkanina od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom

Kada je lignin selektivno uklonjen modifikovanjem natrijum-hloritom dolazi do postepenog smanjenja površinske mase (tabela 7.7.), što je praćeno postepenim smanjenjem prekidne sile, slika 7.12. b). Smanjena prekidna sila sa 537,3 N (uzorak C) na 433,9 N (uzorak O60) nakon modifikovanja sa natrijum-hloritom na temperaturi ključanja, ukazuje na to da je uklonjen deo lignina koji je uglavnom lociran u srednoj lameli i predstavlja odrvenjenu

komponentu koja daje vlaknima jačinu. Može se reći da su pomenute strukturne promene u vlaknima sa selektivno uklonjenim ligninom povoljno uticale na njihovu prekidnu silu, koja je, čak i kada je uklonjeno 79,0% lignina (uzorak O90) opala za samo 18,3% u poređenju sa sirovom tkaninom (uzorak C). Kod tkanina od jute sa 37,7% manjim sadržajem lignina (uzorak O15) dolazi do naglog povećanja prekidnog izduženja u odnosu na sirovu tkaninu, pri čemu je ta vrednost jako bliska vrednosti prekidnog izduženja koju imaju tkanine sa 63,2% (uzorak O60) i 79,0% (uzorak O90) manjim sadržajem lignina.

7.8. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na sorpciona svojstva tkanina od jute

Promene do kojih je došlo u toku selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina, kao što su promene u hemiji površine tkanina od jute, liberalizacija elementarnih vlakana, promene u kristalnim i amorfnim oblastima, polimorfne konverzije celuloze I_β u celulozu II, u značajnoj meri utiču na sorpciona svojstva tkanina od jute. U ovom istraživanju, sorpciona svojstva su praćena određivanjem sadržaja vlage, sposobnosti zadržavanja vode, stepena bubrenja vlakana jute i određivanjem kapilarnosti. Vrednosti sadržaja vlage i stepena bubrenja vlakana jute obezbeđuju informacije o dostupnosti ćelijskih komponenata za vodenu paru [100] i vodene rastvore [159] unutar vlakana, respektivno. S druge strane, sposobnost zadržavanje vode predstavlja ukupnu količinu zadržane vode, bilo da su molekuli vode apsorbovani (unutar amorfnih oblasti celuloze i u svim neceluloznim komponentama) ili zadržani kapilarnim silama na površinama ili u pukotinama i šupljinama vlakana [45, 120, 128, 159].

Kao rezultat prisustva slobodnih hidroksilnih, kao i drugih polarnih grupa, tj. aktivnih grupa važnih za sorpciju vlage unutar amorfnih oblasti vlakana jute i na površini kristala [121, 128], vrednost sorpcije vlage sirove tkanine od jute je velika ($SV = 7,41\%$), *tabela 7.8*. Vodonične veze se formiraju između hidroksilnih grupa celuloze i molekula vode, pri čemu, u početku dolazi do formiranja monoslojeva, a naknadno se formiraju multislojevi [45, 100]. U poređenju sa sirovom tkaninom, tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom imaju veću sposobnost sorpcije vlage, *tabela 7.8*.

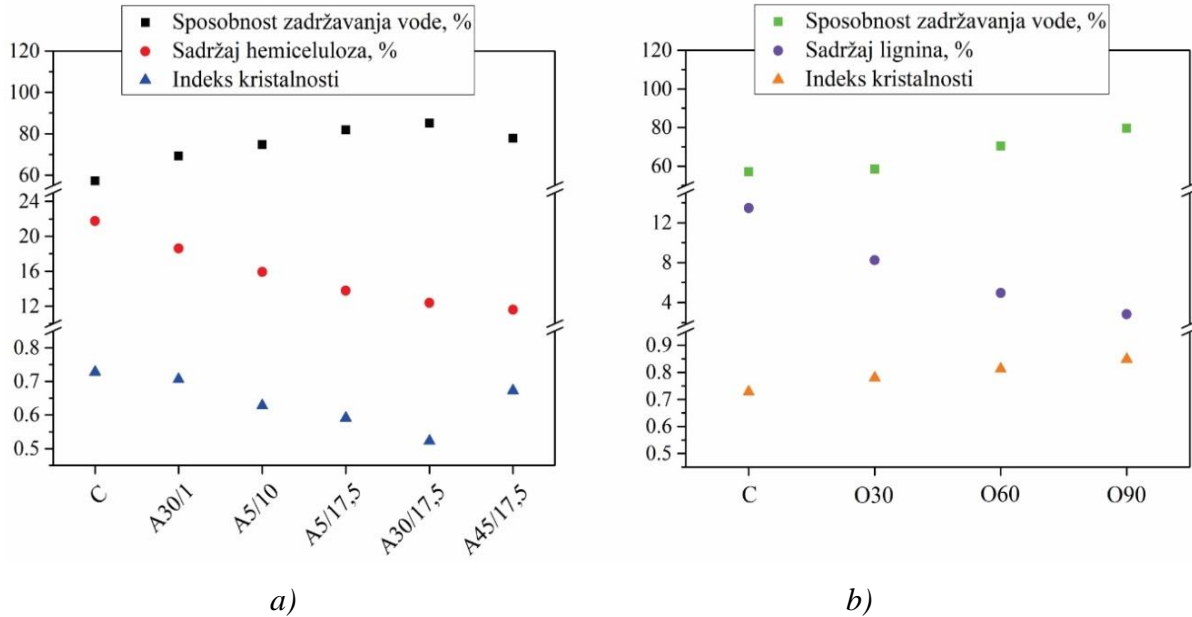
Tabela 7.8. Sadržaj vlage (SV) i sposobnost zadržavanja vode (SZV) tkaninama od jute, %

Uzorak	SV	SZV
C	7,41	57,23
A30/1	8,65	69,35
A5/10	8,71	74,76
A5/17,5	9,01	81,84
A30/17,5	9,38	85,16
A45/17,5	8,94	77,79
O30	7,86	58,54
O60	8,34	70,35
O90	7,67	79,67

Povećana sposobnost sorpcije vlage u tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama može se objasniti većom dostupnošću hidroksilnih grupa, što se javlja kao rezultat uklanjanja hemiceluloza iz interfibrilarnih područja. Paralelno, kao posledica ranije pomenute liberalizacije elementarnih vlakana (*slika 7.3.*), dolazi do povećanja efektivne površine [227] što omogućava skladištenje molekula vode unutar slobodne zapremine strukture [228]. Smanjenje sadržaja hemiceluloza za 14,4% (uzorak A30/1), 26,8% (uzorak A5/10) i 36,6% (uzorak A5/17,5), dovodi do povećanja sadržaja vlage za 16,7; 17,5 i 21,6%, respektivno. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za vlakna konoplje [100] i jute [229] koja su modifikovana sa različitim koncentracijama natrijum-hidroksida. Selektivno uklanjanje hemiceluloza dovodi do povećanja udela amorfnih oblasti (što je potvrđeno smanjenjem indeksa kristalnosti), što se može povezati sa većim vrednostima sadržaja sorbovane vlage koje se dobijaju za ove uzorke. Efekat konverzije celuloze I_β u celulozu II (pri koncentracijama NaOH ≥ 10%) na sadržaj vlage ne treba zanemariti. Najveća vrednost sadržaja vlage (SV = 9,38%, *tabela 7.8.*) dobijena je za tkaninu od jute u kojoj su hemiceluloze uklonjene u iznosu od 43,3% (uzorak A30/17,5). Ovaj uzorak ima i najmanji indeks kristalnosti (CrI = 0,523, *slika 7.6. a*)), dok konverzija celuloze I_β u celulozu II iznosi 57,7%, *poglavlje 7.5.* Dalje uklanjanje hemiceluloza (uzorak A45/17,5) dovodi do veće konverzije celuloze I_β u celulozu II (68,9%), ali i do povećanja indeksa kristalnosti (CrI = 0,673, *slika 7.6. a*)), što za posledicu ima manju sposobnost sorpcije vlage u poređenju sa uzorkom A30/17,5, (*tabela 7.8.*).

U slučaju tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, efekat indeksa kristalnosti i sadržaja lignina na sorpciju vlage ne može se jasno videti, obzirom da je smanjenje sadržaja lignina praćeno povećanjem indeksa kristalnosti, (*tabela 7.2. i slika 7.6. b*)). Na osnovu rezultata za sadržaj vlage (*tabela 7.8.*) u tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, najmanju vrednost sadržaja vlage ($SV = 7,67\%$) ima tkanina od jute sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O90) i najvećim indeksom kristalnosti ($CrI = 0,849$, *slika 7.6. b*)). Ovo se može objasniti činjenicom da lignin ima manji afinitet ka vlazi i zbog svoje hidrofobnosti deluje kao barijera za sorpciju vlage za celulozne mikrofibrile [230], srednja lamela postaje homogenija uklanjanjem lignina, što rezultuje otežanim prodiranjem molekula vode u ovaj region [121].

Imajući u vidu da su vlakana jute hidrofilna i da ispoljavaju veliki afinitet ka vodi, pored sadržaja vlage, određena je i sposobnost zadržavanja vode, kao značajnog pokazatelja sorpcionih svojstava tkanina od jute. Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata (*tabela 7.8. i slika 7.13.*) utvrđeno je da su vrednosti za sposobnost zadržavanja vode kod svih tkanina sa selektivno uklonjenim hemicelulozama veće u odnosu na sirovu tkaninu, kod koje vrednost za sposobnost zadržavanja vode iznosi 57,23%. Tkanine od jute sa 14,4% (uzorak A30/1), 26,8% (uzorka A5/10) i 36,6% (uzorak A5/17,5) manjim sadržajem hemiceluloza imaju za 21,2; 30,6 i 43,3% veće vrednosti za sposobnost zadržavanja vode, u poređenju sa sirovom tkaninom, respektivno (*slika 7.13. a*)). Uočene promene se mogu objasniti efektivnim uklanjanjem hemiceluloza, kao i hidrofobnog sloja (masti i voskovi) koji se nalazi na površini vlakana, čime se postiže bolja hidrofilnost površine tkanina [45, 127] i uspešno prodiranje molekula vode. Dodatno, uzorci A30/1, A5/10, A5/17,5 i A30/17,5 imaju manji indeks kristalnosti (*slika 7.13. a*) u poređenju sa sirovom tkaninom, što ukazuje na to da je uticaj indeksa kristalnosti na sposobnost zadržavanja vode veoma značajan. Na primer, smanjenjem indeksa kristalnosti od 0,728 (uzorak C) na 0,523 (uzorak A30/17,5) rezultuje u 48,8% većoj vrednosti za sposobnost zadržavanja vode u poređenju sa sirovom tkaninom. Dominantan uticaj indeksa kristalnosti na sposobnost zadržavanja vode se može zapaziti kod uzorka A45/17,5, kod koga, bez obzira na progresivno uklanjanje hemiceluloza, dolazi do smanjene sposobnosti zadržavanja vode (u poređenju sa uzorkom A30/17,5), što se može objasniti povećanjem indeksa kristalnosti (*slika 7.13. a*)).



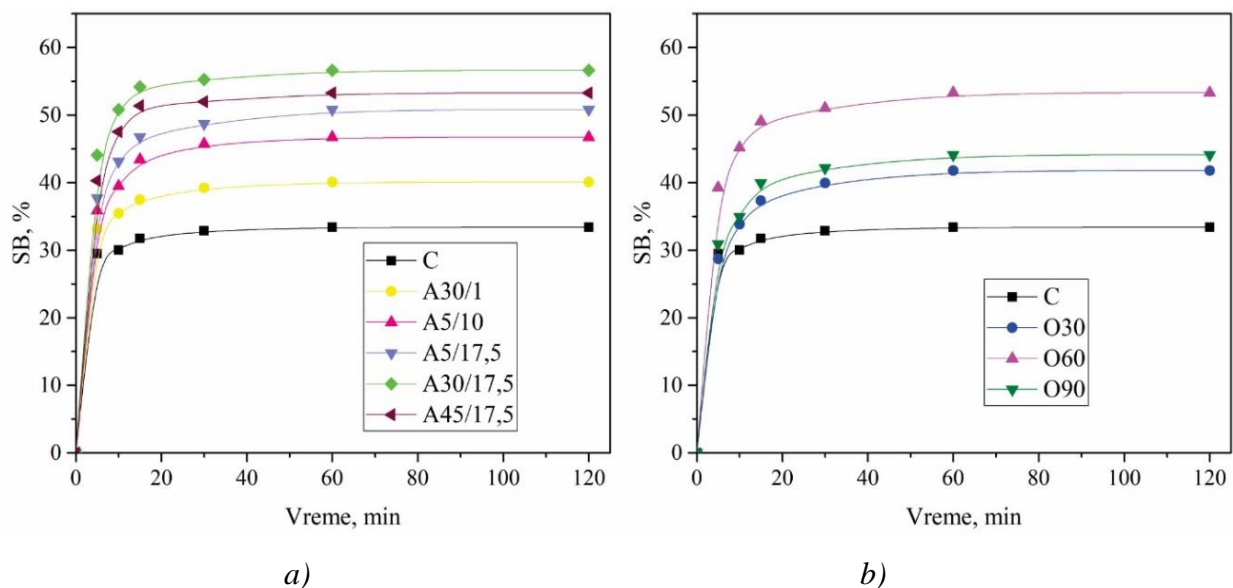
Slika 7.13. Veza između sposobnosti zadržavanja vode, indeksa kristalnosti i sadržaja:

a) hemiceluloza i b) lignina u tkaninama od jute

Paralelni uticaj promena hemijskog sastava i indeksa kristalnosti na sposobnosti zadržavanja vode nije zapažen kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom. Nakon uklanjanja 38,8% lignina (uzorak O30) ne dolazi do značajnijeg povećanja sposobnosti zadržavanja vode u odnosu na sirovu tkaninu (uzorak C), (slika 7.13. b)). Sa povećanjem stepena uklanjanja lignina dolazi do povećanja sposobnosti zadržavanja vode, pri čemu je najveća sposobnost zadržavanja vode ($SZV = 79,67\%$) utvrđena kod uzorka sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O90). U prilog dobijenih rezultata je i činjenica da prilikom modifikovanja sa natrijum-hloritom, sadržaj hemiceluloza ostaje skoro nepromenjen ili se blago povećava, (tabela 7.2.). Hemiceluloze sadrže veliki broj slobodnih hidroksilnih grupa koje vodoničnim vezama vezuju molekule vode i značajno utiču na sposobnost zadržavanja vode.

Veća sposobnost zadržavanja vode kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom nije samo posledica promena u hemijskom sastavu i strukturi vlakana, već je i posledica njihovog velikog stepena bubrenja u vodi. Interakcije između vlakana jute i vode mogu se objasniti kao posledica formiranja vodoničnih veza između hidroksilnih grupa polimera (uglavnom celuloze, ali i neceluloznih komponenata kao što su hemiceluloze i lignin) i molekula vode ili klastera vode [133]. Kada molekuli vode prodru u unutrašnjost i u međufibrilarni prostore vlakana, dolazi do prekida sekundarnih veza između makromolekula celuloze i razmicanja makromolekulskih lanaca celuloze, nakon čega putem vodoničnih veza dolazi do adsorpcije

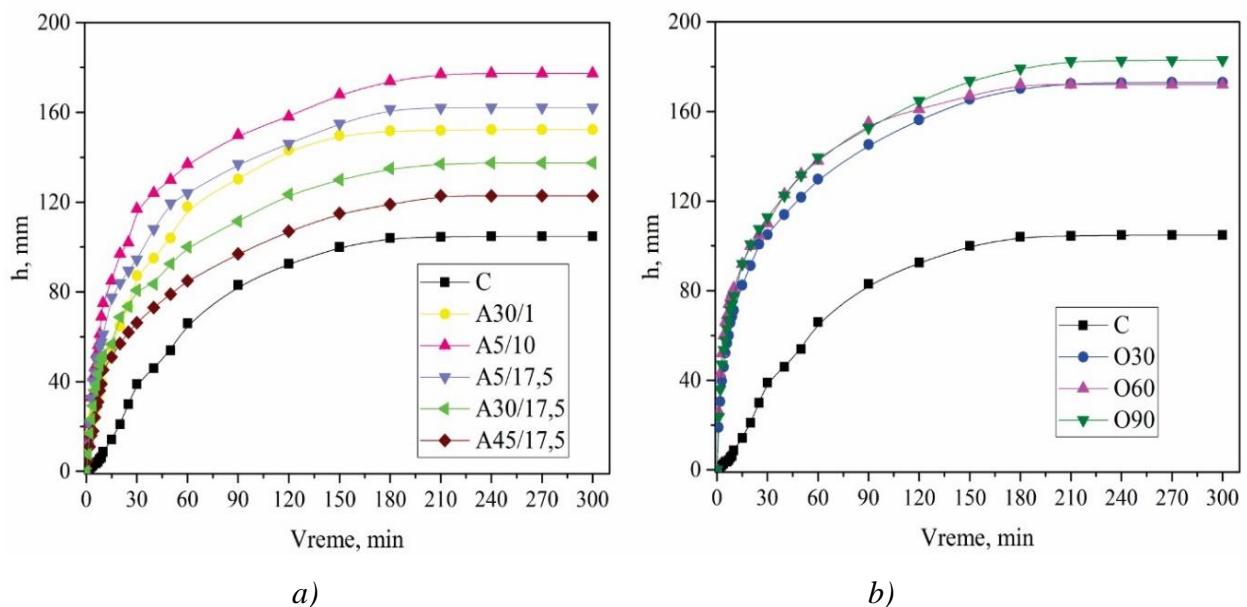
molekula vode u vlaknima, što dovodi do njihovog bubrenja. Rezultati prikazani na *slici 7.14. a)* jasno pokazuju da vlakna jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama imaju za 20,0-69,5% veći stepen bubrenja u poređenju sa sirovim vlaknima, koji se generalno povećava sa uklanjanjem hemiceluloza (izuzetak je uzorak A45/17,5). Selektivno uklanjanje hemiceluloza prilikom modifikovanja sa natrijum-hidroksidom rezultuje sa manje gustim i mnogo manje krutim interfibrilarnim područjima, što zajedno sa većim udelom amorfnih oblasti (tj. manji indeks kristalnosti) omogućavaju lakšu penetraciju veće količine molekula vode u strukturu vlakana jute i njihovo povećano bubrenje [121]. Slične rezultate su dobili *Pejić* i saradnici [159] za alkalno modifikovana vlakna konoplje. U pomenutom radu prikazano je da do najintenzivnijeg bubrenja dolazi u prvih 5 min, što se poklapa sa rezultatima dobijenim pri ispitivanju vlakana jute. Naime, nakon potapanja u vodu u toku 5 min, zapaženo je 82,7% (uzorak A30/1), 76,7% (uzorak A5/10), 74,3% (uzorak A5/17,5), 77,8% (uzorak A30/17,5) i 75,6% (uzorak A45/17,5) bubrenja od ukupnog stepena bubrenja vlakana jute, *slika 7.14. a)*. Vlakna jute nastavljaju da bubre i postižu maksimalni stepen bubrenja nakon 30 min; produženim posmatranjem zapažene su samo neznatne promene u prečniku vlakana. Potrebno je napomenuti da uzorak A45/17,5 pokazuje manji stepen bubrenja u odnosu na uzorak A30/17,5, što je u saglasnosti sa njegovim većim indeksom kristalnosti (*slika 7.6. a)*).



Slika 7.14. Stepen bubrenja (SB) vlakana jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom

Selektivno uklanjanje lignina uglavnom iz srednje lamele, kao što je bilo diskutovano ranije, dovodi do značajne promene u strukturi vlakana jute, koje utiču na povećanje njihovog stepena bubrenja u odnosu na sirova vlakna jute, *slika 7.14. b*). Najveći stepen bubrenja pokazuju vlakna jute sa 63,2% manjim sadržajem lignina (uzorak O60). Produženjem vremena modifikovanja i progresivnim uklanjanjem lignina (uzorak O90), stepen bubrenja se smanjuje za 17,2% u odnosu na uzorak O60. Kao i u slučaju vlakana jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, tako i kod vlakana jute sa selektivno uklonjenim ligninom, do najintenzivnijeg bubrenja dolazi u prvih 5 min od potapanja u vodu. Naime, za vlakna jute sa selektivno uklonjenim ligninom (uzorci O30, O60 i O90), u prvih 5 min od potapanja u vodu postiže se 68,7; 73,6 i 70,1% od ukupnog stepena bubrenja, respektivno.

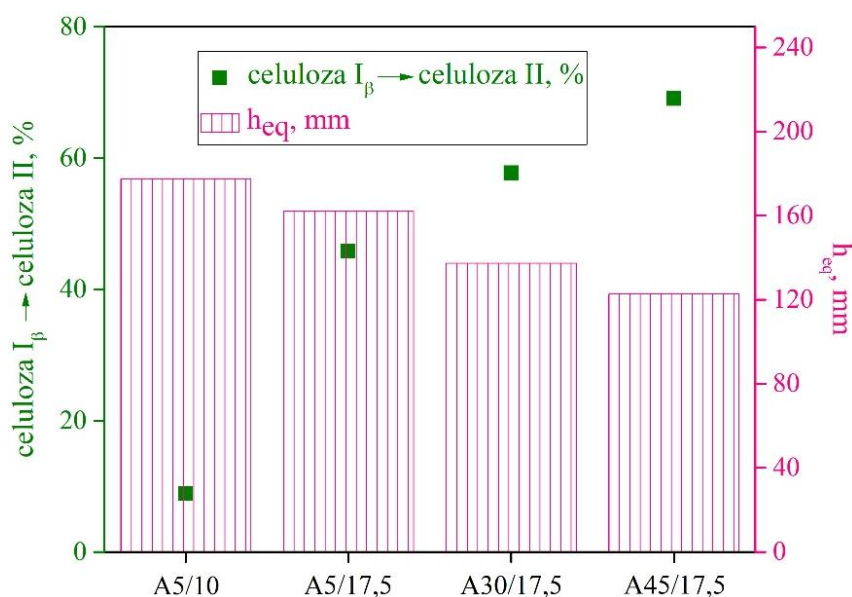
Od sorpcionih svojstava, pored sadržaja vlage, sposobnosti zadržavanja vode i bubrenja, ispitana je i kapilarnost. Rezultati kinetike kapilarnog penjanja 0,1% rastvora eozina za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom kao zavisnost visine penjanja tečnosti u tkaninama (h) od vremena penjanja tečnosti prikazani su na *slici 7.15*.



Slika 7.15. Kapilarnost tkanina od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom

Na osnovu prikazanih rezultata (*slika 7.15. a*)), može se zaključiti da tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama imaju od 17,2 do 69,3% veće ravnotežne vrednosti visina kapilarnog penjanja tečnosti u odnosu na sirovu tkaninu. Uklanjanje 14,4% (uzorak A30/1) i 26,8% (uzorak A5/10) hemiceluloza značajno utiče na povećanje visine kapilarnog penjanja

tečnosti, pri čemu je u slučaju oba uzorka ravnoteža postignuta nakon 210 min. Progressivnim uklanjanjem hemiceluloza (uzorak A5/17,5; A30/17,5 i A45/17,5) dolazi do smanjenja visine ravnotežnog kapilarnog penjanja tečnosti, koja se u slučaju uzorka A45/17,5 približava vrednosti kapilarnog penjanja tečnosti u sirovoj tkanini (uzorak C). Dobijene vrednosti nisu u direktnoj korelaciji sa sadržajem hemiceluloza, što ukazuje na to da je kapilarnost uslovljena ne samo hemijskim sastavom tkanina, već i strukturom vlakana. Tako se može reći da je trend pada vrednosti ravnotežnih visina penjanja tečnosti u korelaciji sa konverzijom celuloze I_β u celulozu II; povećanjem konverzije celuloze I_β u celulozu II dolazi do smanjenja ravnotežne visine penjanja tečnosti, *slika 7.16*.



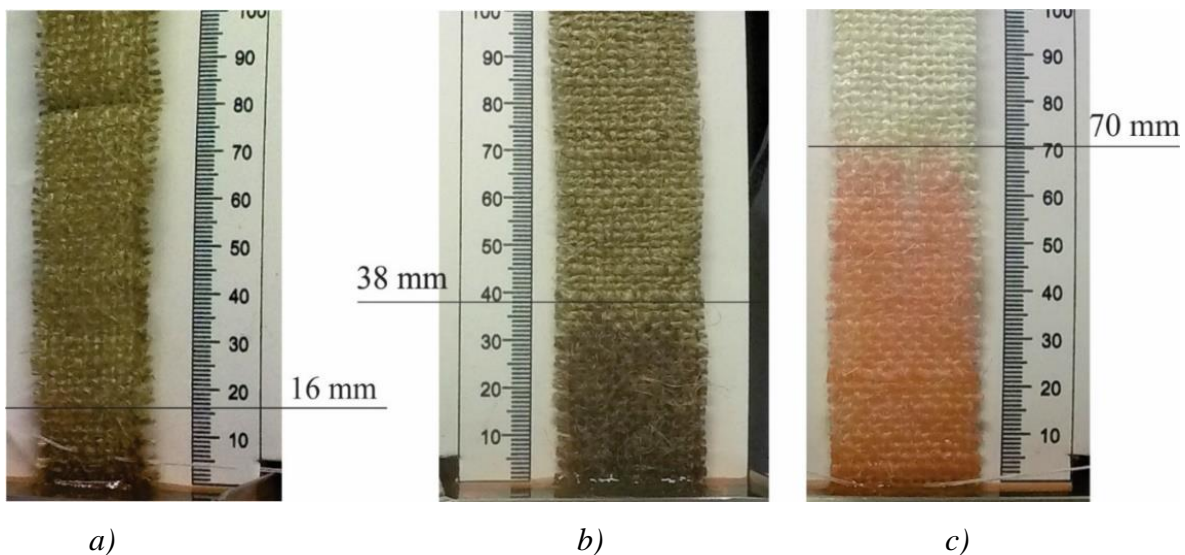
Slika 7.16. Zavisnost ravnotežne visine penjanja tečnosti (h_{eq}) od konverzije celuloze I_β u celulozu II

S druge strane, prema osnovnim načelima kapilarnosti, dužina napredovanja tečnosti veća je u prisustvu manjih pora, jer se one pri većem pritisku prve pune tečnošću i postaju odgovorne za pomeranje fronta tečnosti [231]. Prilikom modifikovanja sa 17,5% NaOH stvorile su se nove kapilarne oblasti većih dimenzija u prostoru između kompletno ili delimično razdvojenih elementarnih vlakana kako se može videti sa SEM fotografija (*slika 7.3.*), što je dodatno uticalo na smanjenje ravnotežne visine kapilarnog penjanja tečnosti.

Povećane vrednosti ravnotežnog kapilarnog penjanja tečnosti prisutne su i kod tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, (*slika 7.15. b*). Naime, u slučaju uklanjanja 79,0% lignina (uzorak O90), ravnotežna visina penjanja tečnosti se povećava za 74,6% u odnosu na vrednost za

sirovu tkaninu, dok u slučaju uklanjanja 38,8% (uzorak O30) i 63,2% (uzorak O60) lignina zapaženo je nešto manje povećanje koje iznosi 65,1%.

Potrebno je naglasiti da je vreme za koje se eozin u tkanini popne do određene visine mnogo kraće kod tkanina sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, odnosno brzina kapilarnog penjanja je mnogo veća kod ovih uzoraka nego kod sirove tkanine, što se može videti na slici 7.17. Ovo je najverovatnije posledica hemijskih modifikacija, koje, pored toga što dovode do selektivnog uklanjanja hemiceluloza ili lignina, dovode i do uklanjanja neceluloznih komponenata lociranih na površini vlakna (masti, voskovi i pektin), koji daju vlaknima određenu hidrofobnost.



Slika 7.17. Visina penjanja 0,1% eozina nakon 10 min: a) uzorak C, b) uzorak A30/1 i c) uzorak O90

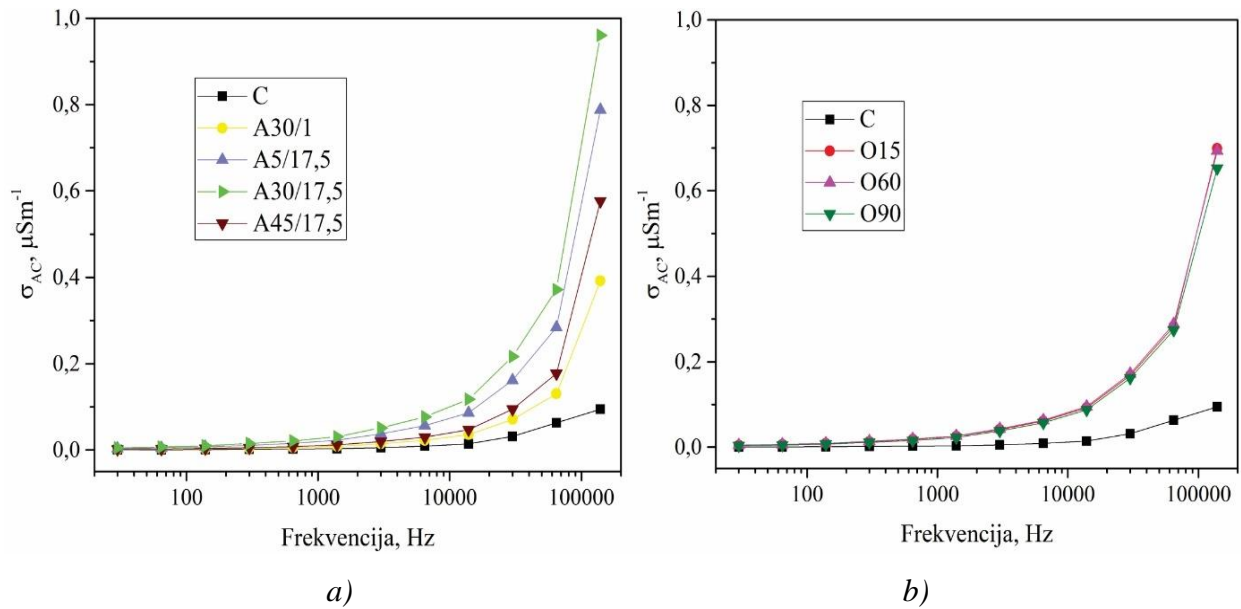
7.9. Dielektrična svojstava tkanina od jute

Imajući u vidu da sorpciona svojstva (diskutovana u poglavlju 7.8.) i dielektrična svojstva dobrim delom utiču na krajnju upotrebu tkanina od jute, proučavanje dielektričnih svojstava, kao i poznavanje korelacije između njih i strukture i svojstava tkanina je veoma važno. Ispitivanjem frekventne zavisnosti dielektričnih svojstava (AC električna provodljivost, tangens dielektričnih gubitaka i dielektrična propustljivost) materijala u promenljivom električnom polju, moguće je pratiti kako njihovo ponašanje pri tim uslovima, tako i njihove strukturne promene.

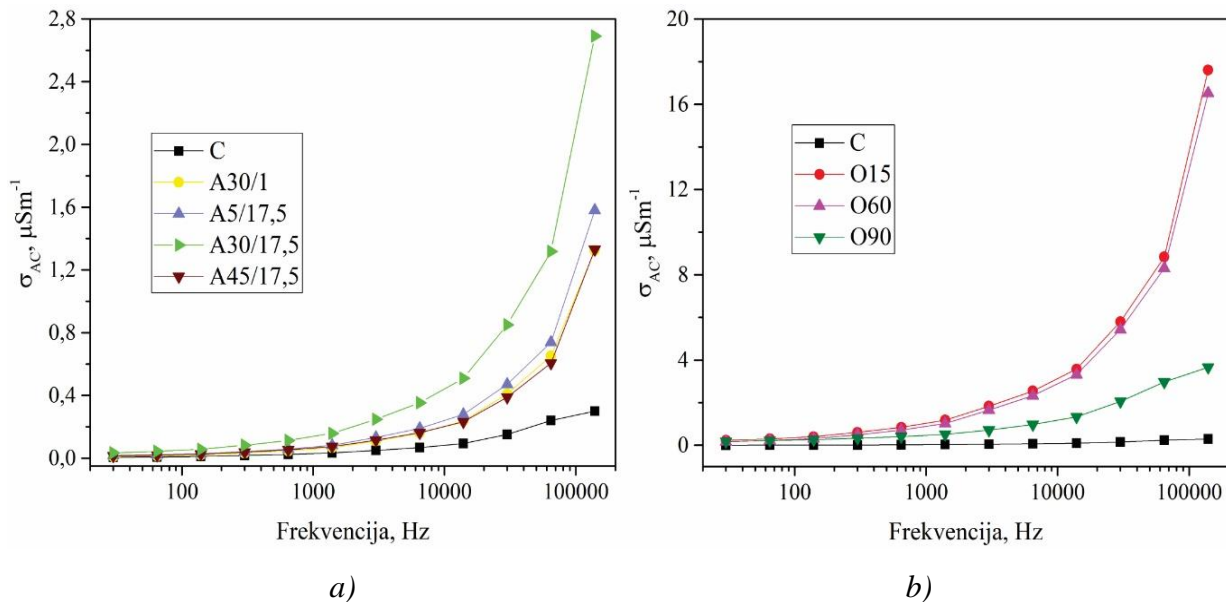
U ovom poglavlju biće diskutovan uticaj različitih faktora (internih i eksternih) na dielektrična svojstva tkanina od jute. Prema *Bal i Kothari* [132], u grupu eksternih faktora spadaju uslovi pri kojima je vršeno merenje kao što su: relativna vlažnost vazduha, temperatura, frekvencija spoljašnjeg polja, dok hemijski sastav, sadržaj vlage, indeks kristalnosti i strukturne karakteristike tkanina spadaju u grupu internih faktora. Frekventne zavisnosti (u intervalu od 30 Hz do 140 kHz) AC električne provodljivosti, tangensa dielektričnih gubitaka i dielektrične propustljivosti za sirovu tkaninu (uzorak C), tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1, A5/17,5, A30/17,5 i A45/17,5) i ligninom (uzorci O15, O60 i O90) merene su pri 30 i 80% relativnoj vlažnosti vazduha (u daljem tekstu: vlažnost), na sobnoj temperaturi od 22 ± 2 °C.

7.9.1. AC električna provodljivost tkanina od jute

Rasprostranjena upotreba tekstilnih materijala za izradu zaštitne odeće, proizvoda za zaštitu od električnog pražnjenja i elektromagnetnog zračenja zahteva merenje električne provodljivosti u širokom frekventnom intervalu, kako bi se utvrdila optimalna frekvencija pri kojoj materijal ima željenu električnu provodljivost (u daljem tekstu: σ_{AC}) neophodnu za određenu primenu. Na osnovu prikazanih rezultata frekventne zavisnosti σ_{AC} za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom (*slike 7.18. i 7.19.*), najniže vrednosti σ_{AC} na obe vlažnosti (30 i 80%) su zapažene pri najnižoj frekvenciji (30 Hz). U frekventnom intervalu od 30 do 1500 Hz (za sirovu tkaninu) i od 30 do 300 Hz (za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom), σ_{AC} ne zavisi od frekvencije; uočava se plato kao rezultat polarizacije elektroda. Na frekvencijama iznad 1500 Hz (za sirovu tkaninu) i iznad 300 Hz (za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom), vrednost σ_{AC} se povećava sa povećanjem frekvencije. Dobijeni rezultati za frekventne zavisnosti σ_{AC} su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za kompozite na bazi lignoceluloznih materijala i polipropilena [19], netkane tekstilne materijale na bazi viskoza/polipropilen [18] i tkanine od polietilen tereftalata [131].



Slika 7.18. Frekventna zavisnost električne provodljivosti (σ_{AC}) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom pri 30% vlažnosti



Slika 7.19. Frekventna zavisnost električne provodljivosti (σ_{AC}) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom pri 80% vlažnosti

Upoređivanjem rezultata dobijenih za σ_{AC} tkanine od jute (slike 7.18. i 7.19.), očigledno je da sirova tkanina od jute (uzorak C) ima najniže vrednosti σ_{AC} , pri obe vlažnosti. Kao što je ranije diskutovano u poglavlju 7.3., elementarna vlakna su povezana u snopiće pomoću matrice sačinjene od hemiceluloza i lignina, koja ograničava slobodu ovih polarizabilnih neceluloznih komponenata, što rezultuje niskom vrednosti σ_{AC} sirove tkanine. Imajući u vidu da su ispitivani uzorci tkanine,

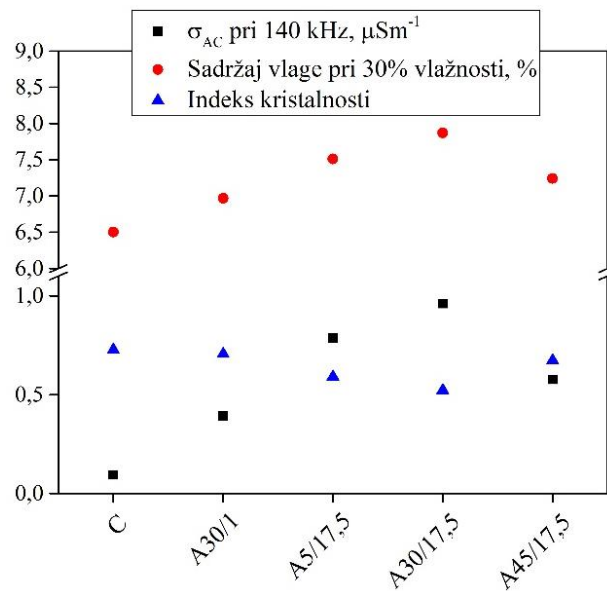
dobijene vrednosti σ_{AC} se odnose na trofazni sistem koji čine vlakno, vlaga i vazduh [132]. U tom kontekstu, σ_{AC} uzoraka je veoma osetljiva na promene u strukturnim karakteristikama tkanina od jute, hemijskom sastavu, indeksu kristalnosti i sadržaju vlage. Naime, sirova tkanina od jute ima najveću poroznost (*tabela 7.7.*), najveći sadržaj neceluloznih komponenata (*tabela 7.2.*), najmanju debljinu, površinsku masu, gustinu po osnovi i potki i utkanje po osnovi i potki (*tabela 7.7.*), i najmanji sadržaj vlage pri 30 i 80% vlažnosti (*tabela 7.9.*), u poređenju sa tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, što sveukupno doprinosi nižoj vrednosti σ_{AC} .

Tabela 7.9. Sadržaj vlage u tkaninama od jute pri 30 i 80% vlažnosti, %

Uzorak	Sadržaj vlage pri 30% vlažnosti	Sadržaj vlage pri 80% vlažnosti
C	6,50	14,80
A30/1	6,97	16,18
A5/17,5	7,51	16,56
A30/17,5	7,87	16,38
A45/17,5	7,24	15,86
O15	6,93	15,54
O60	6,98	15,48
O90	5,94	15,04

Analizirajući rezultate prikazane na *slici 6.18. a)* može se zaključiti da nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza dolazi do znatnog povećanja σ_{AC} tkanina od jute. Smanjenje sadržaja hemiceluloza za 14,4% (uzorak A30/1), 36,6% (uzorak A5/17,5), i 43,3% (uzorak A30/17,5) dovodi do povećanja σ_{AC} za 4,1; 8,3 i 10,1 puta (pri 140 kHz), u poređenju sa sirovom tkaninom, respektivno. Kao što je ranije diskutovano, kao rezultat selektivnog uklanjanja hemiceluloza dolazi do izraženije liberalizacije elementarnih vlakana (*poglavlje 7.3.*). Elektroni se oslobađaju iz potencijalnih barijera duž celuloznih lanaca, segmenti zaostale hemiceluloze i lignina su pokretljiviji, što rezultuje povećanjem σ_{AC} . Smanjenjem sadržaja hemiceluloza, indeks kristalnosti se takođe smanjuje, dok se sadržaj vlage povećava, što dodatno doprinosi povećanju σ_{AC} , (*slika 7.20*). Prema *Saukkonen* [148], ove promene se mogu objasniti činjenicom da hemiceluloze ne samo što ograničavaju mobilnost jona u električnom polju, one takođe ograničavaju i slobodu molekula vode da učestvuju u procesu polarizacije. Izuzetak predstavlja tkanina od jute

modifikovana pri najintenzivnijim uslovima (uzorak A45/17,5), koja u poređenju sa tkaninama A5/17,5 i A30/17,5 ima manji sadržaj hemiceluloza, ali i manju vrednost σ_{AC} (pri 140 kHz). Ovakva promena σ_{AC} tkanine A45/17,5 se može povezati sa njenim većim indeksom kristalnosti i manjom sposobnosti za sorpciju vlage, (slika 7.20.). Veća kristalnost dovodi do smanjenja ugla spirala i bolje orijentacije fibrila duž centralne ose vlakna [12]. Ovakvo paralelno pakovanje može dovesti do formiranja kontinuiranog provodnog puta za kretanje naelektrisanja kroz strukturu tkanine. Međutim, hidroksilne grupe susednih celuloznih molekula su povezane ili umrežene i ne postoje slobodne lokacije koje bi bile dostupne za adsorpciju vlage, pa se kontinuitet provodnog puta kroz strukturu tkanine A45/17,5 narušava.



Slika 7.20. Veza između električne provodljivosti (σ_{AC}), sadržaja vlage pri 30% vlažnosti i indeksa kristalnosti tkanina od jute

Potrebno je napomenuti da usled selektivnog uklanjanja hemiceluloza i bubrenja vlakana, u toku modifikovanja sa natrijum-hidroksidom dolazi do promene u strukturnim karakteristikama tkanine koje, takođe, utiču na σ_{AC} . Na primer, 2,3 puta veća debljina, 1,9 puta veća površinska masa i 2,1 puta manja poroznost uzorka A5/17,5 (tabela 7.7.) u poređenju sa sirovom tkaninom (uzorak C) rezultuje u 8,2 puta većoj σ_{AC} (pri 140 kHz) (slika 7.20.).

Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom imaju veću σ_{AC} pri obe relativne vlažnosti u poređenju sa sirovom tkaninom, (slike 7.18. b) i 7.19. b)). Upoređivanjem uzoraka sa 37,8% (uzorak O15) i 63,2% (uzorak O60) manjim sadržajem lignina, može se uočiti da ovi uzorci imaju slične σ_{AC} pri 30% vlažnosti (slika 7.18. b)), što ukazuje na to da neki drugi faktori, osim

sadržaja lignina utiču na σ_{AC} . Imajući u vidu da ova dva uzoraka imaju slične vrednosti sadržaja vlage (*tabela 7.9.*), može se zaključiti da ovaj parametar ima značajan uticaj na njihovu σ_{AC} . Još jedna potvrda ovog zaključka leži u malo nižoj vrednosti σ_{AC} uzorka O90 u poređenju sa ostalim uzorcima sa selektivno uklonjenim ligninom i većim sadržajem vlage (*slika 7.18. b*) i *tabela 7.9.*). S druge strane, niska vrednost σ_{AC} ukazuje na visoku kristalnost uzoraka, jer se joni lakše kreću u amorfim nego u kristalnim oblastima. Prema tome, najniža vrednost σ_{AC} za uzorak O90 se može povezati i sa njegovim najvećim indeksom kristalnosti (*slika 7.6. b*)), koji se javlja kao rezultat intenzivnog uklanjanja lignina iz srednje lamele, što dovodi do boljeg pakovanja celuloznih lanaca. Ove promene u nadmolekulskoj strukturi zajedno sa promenama u sadržaju vlage dovode do ometanja provodnog puta naelektrisanih čestica prilikom prolaženja kroz tkanine, i rezultuju sa nižim vrednostima σ_{AC} .

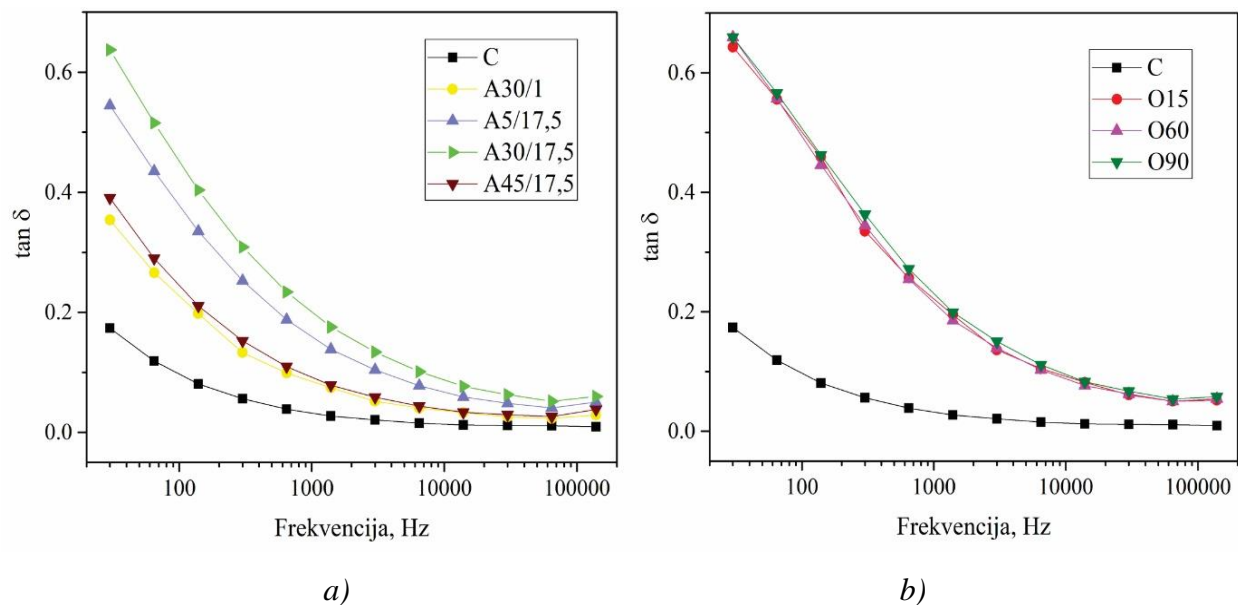
Kao što je bilo očekivano, vlažnost ima izražen efekat na σ_{AC} tkanina od jute. σ_{AC} sirove tkanine i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom se povećava sa povećanjem vlažnosti pri svim frekvencijama; najveća razlika između vrednosti σ_{AC} je zapažena pri najvećoj frekvenciji, *slika 7.19.* Naime, σ_{AC} (pri 140 kHz) sirove tkanine (uzorak C) pri 80% vlažnosti je 3,2 puta veća u poređenju sa njenom σ_{AC} pri 30% vlažnosti. Rezultati dobijeni za σ_{AC} tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama pri 80% vlažnosti (*slika 7.19. a*)) prate isti trend kao i oni dobijeni pri 30% vlažnosti (*slika 7.18. a*)); vrednosti σ_{AC} pri 80 % vlažnosti su 2,0 do 3,4 puta veće u poređenju sa vrednostima σ_{AC} pri 30 % vlažnosti, respektivno. Prisustvo molekula vode u tkaninama od jute povećava broj polarnih grupa koje olakšavaju protok naelektrisanja i takođe omekšavaju strukturu polimera [228], što dovodi do promene njihove mobilnosti. Gore pomenuto rezultuje povećanjem σ_{AC} i smanjenjem tendencije za akumulaciju statičkog elektriciteta [18].

U uslovima povećane vlažnosti (tj. pri 80% vlažnosti), sadržaj vlage u tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim ligninom značajno utiče na njihovu σ_{AC} . Regresiona analiza pokazuje veliki koeficijent linerane korelacije ($r = 0,999$) između σ_{AC} pri 140 kHz tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom i njihovog sadržaja vlage pri 80% vlažnosti. Iako je sadržaj vlage pri 80% vlažnosti za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom manji u poređenju sa sadržajem vlage u tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (*tabela 7.9.*), σ_{AC} tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom je veća, (*slike 7.18. b*) i *7.19. b*)). Imajući u vidu da je deo absorbovane vode u tkaninama lociran kao vezana voda, a drugi deo kao slobodna voda

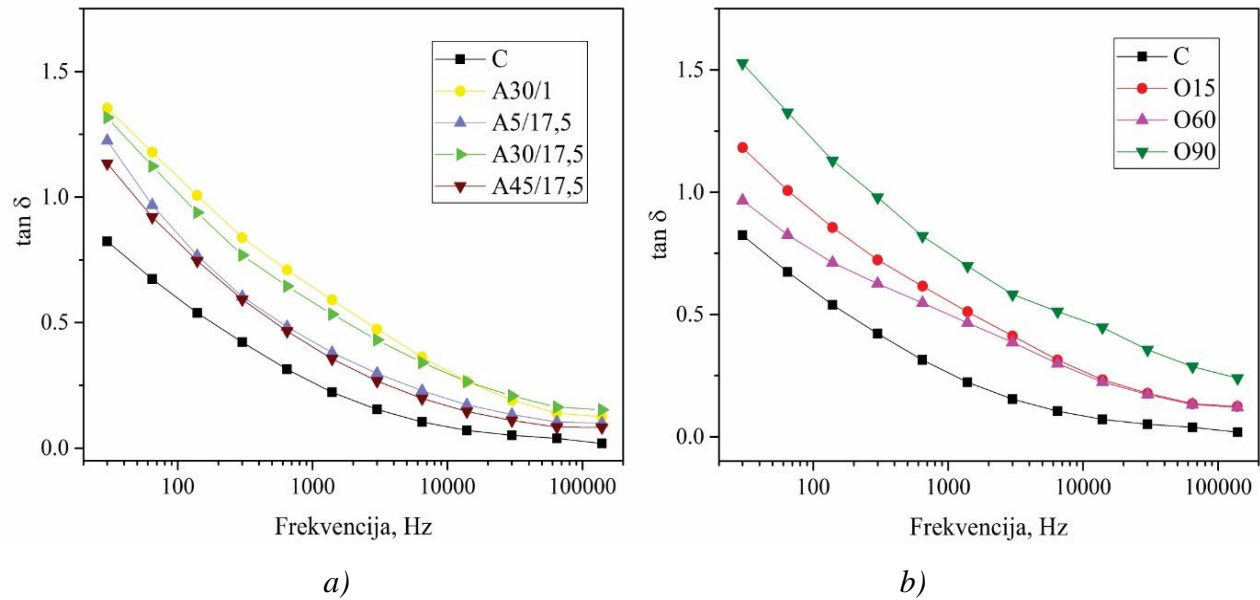
[18], u slučaju tkanina od jute sa manjim sadržajem lignina, slobodna voda ima dominantan uticaj na σ_{AC} , tj. dovodi do povećanja σ_{AC} .

7.9.2. Tangens dielektričnih gubitaka tkanina od jute

Imajući u vidu efekat hemijskog sastava, sadržaja vlage, indeksa kristalnosti, kao i strukturne karakteristike tkanina od jute na električnu provodljivost, rezultati dobijeni za tangens dielektričnih gubitaka (u daljem tekstu: $\tan \delta$) su diskutovani u funkciji ovih parametara. Frekventne zavisnosti $\tan \delta$ (pri 30 i 80% vlažnosti) za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom prikazani su na slikama 7.21. i 7.22, respektivno.



Slika 7.21. Frekventna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom pri 30% vlažnosti



Slika 7.22. Frekventna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom pri 80% vlažnosti

Norimoto i Yamada [232] apsorpciju na niskim frekvencijama povezuju sa orijentacionom polarizacijom odnosno kretanjem segmenata molekula tj. celuloze, hemiceluloza i lignina ili polarizacijom na granici između kristalnih i amorfni oblasti u celulozi. Najniže vrednosti $\tan \delta$ dobijene su za sirovu tkaninu od jute (uzorak C, slike 7.21. i 7.22.). Smanjenjem sadržaja hemiceluloza od 21,76% (uzorak C) na 18,62% (uzorak A30/1), 13,79% (uzorak A5/17,5) i 12,34% (uzorak A30/17,5), vrednost $\tan \delta$ (pri 30 Hz i 30% vlažnosti) se povećava sa 0,174 (uzorak C) na 0,354; 0,545 i 0,637, respektivno, (slika 7.21. a)). Dobijeni rezultati se mogu objasniti slabim interakcijama između dipolnih struktura uključujući i hemiceluloze [148]. Pri frekvencijama većim od 100 Hz, orijentaciona polarizacija molekula ne odvija se u potpunosti i stoga se vrednosti $\tan \delta$ smanjuju sa povećanjem frekvencije, (slika 7.21. a)). Rezultati dobijeni za $\tan \delta$ za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (pri 30% vlažnosti) su u korelaciji sa rezultatima dobijenim za sorpciju vlage i indeksa kristalnosti. Tako, uzorak A45/17,5 koji ima najmanji sadržaj hemiceluloza ima vrednosti za $\tan \delta$, sadržaj vlage i indeks kristalnosti između vrednosti koje imaju uzorci A5/17,5 i A30/1, (slika 7.21. a), tabela 7.9. i slika 7.6. a)). Kako se strukturne karakteristike tkanina od jute menjaju u zavisnosti od intenziteta alkalnog modifikovanja (tabela 7.7.), njihov uticaj na $\tan \delta$ se ne sme zanemariti. Cerović i saradnici [131, 146] su uspostavili relaciju između dielektričnih svojstava i strukturnih karakteristika tkanina od jute, lana, konoplje i pamuka [146] i polietilen tereftalata [131]. U okviru ovog rada, veće vrednosti

$\tan \delta$ su dobijene za tkanine od jute sa većom površinskom masom, debljinom, gustinom po osnovi i potki i manjom poroznošću (izuzev uzorka A45/17,5). Na primer, uzorak A30/1 ima 17,7% veću površinsku masu, 67,2% veću debljinu, 8,7% i 13,0% veću gustinu po osnovi i potki, 14,6% manju poroznost u poređenju sa sirovom tkaninom (uzorak C), (tabela 7.7.). Ove promene u strukturnim karakteristikama tkanine zajedno sa prethodno diskutovanim promenama u hemijskom sastavu, sadržaju vlage i indeksa kristalnosti dovode do dva puta većih vrednosti $\tan \delta$ tkanine A30/1 u poređenju sa sirovom tkaninom (pri 30 Hz), (slika 7.21. a)).

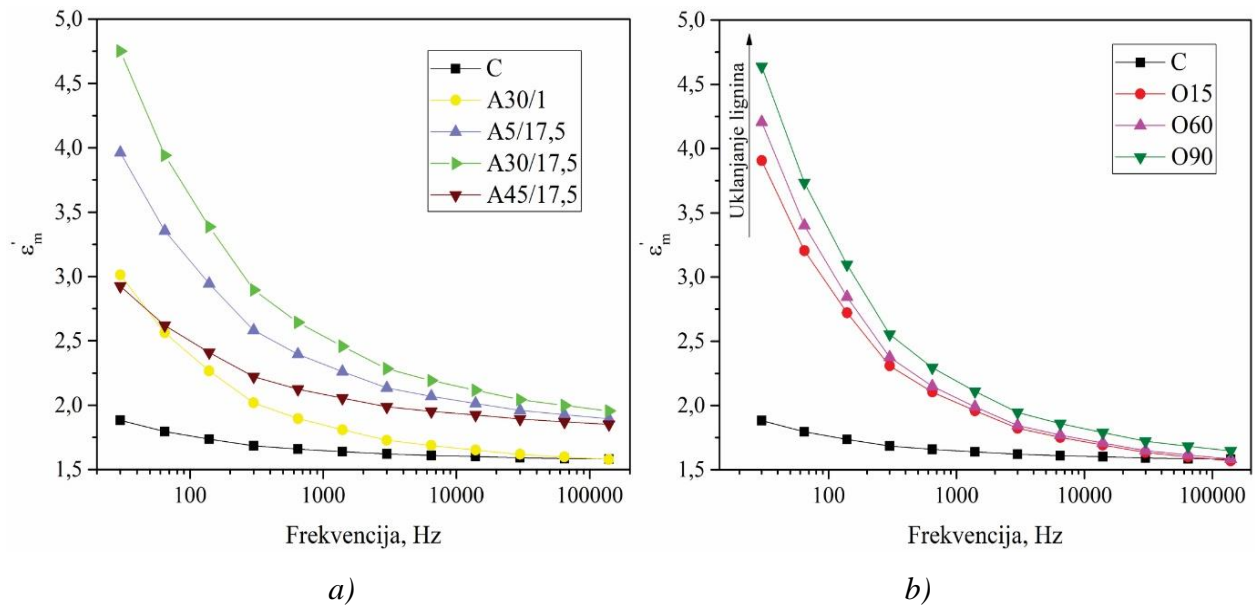
Prilikom merenja frekventne zavisnosti $\tan \delta$ (pri 30% vlažnosti) za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom (slika 7.21. b)) nisu zapažene značajne razlike u vrednostima $\tan \delta$; dobijeni rezultati se kreću u opsegu od 0,653 do 0,699 (pri 30 Hz). Te vrednosti su oko 4 puta veće nego vrednost $\tan \delta$ dobijene za sirovu tkaninu (uzorak C). Uzimajući u obzir rezultate dobijene za hemijski sastav, sadržaj vlage i indeks kristalnosti za tkanine O15, O60 i O90, jasno je da nijedan od ovih parametara ne utiče na vrednost $\tan \delta$. S druge strane, ove tkanine imaju približne debljine, gustine po osnovi i potki i poroznosti (tabela 7.7.). Ovo ukazuje na činjenicu da navedene strukturne karakteristike tkanina imaju značajan uticaj na vrednosti $\tan \delta$ (pri 30% vlažnosti) tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom. U literaturnom izvoru [141], utvrđeno je da polipropilenski tkani filteri sa približnim vrednostima debljine pokazuju iste frekventne zavisnosti $\tan \delta$.

Rezultati dobijeni za frekventne zavisnosti $\tan \delta$ za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama u uslovima povećane vlažnosti (80%, slika 7.22. a)) nisu pokazali isti trend kao rezultati dobijeni za frekventne zavisnosti $\tan \delta$ pri 30% vlažnosti (slika 7.21. a)). Vrednosti $\tan \delta$ za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama se kreću u opsegu od 1,134 do 1,354 (pri 30 Hz); najveću vrednost $\tan \delta$ ima uzorak sa najvećim sadržajem hemiceluloza (uzorak A30/1), dok najmanju vrednost $\tan \delta$ ima uzorak sa najmanjim sadržajem hemiceluloza (uzorak A45/17,5), (slika 7.22. a)). Ovo ukazuje na to da svi gore navedeni faktori (hemijski sastav, sadržaj vlage, indeks kristalnosti i strukturne karakteristike tkanina) uključujući i međufaznu polarizaciju i/ili polarizaciju elektroda utiču na vrednosti $\tan \delta$ [233] pri većem sadržaju vlage. Znatno veće vrednosti $\tan \delta$ (2,0-3,8 puta, pri 30 Hz) pri 80% vlažnosti u odnosu na vrednosti dobijene pri 30% vlažnosti su posledica povećanog sadržaja slobodne vode pri većoj relativnoj vlažnosti.

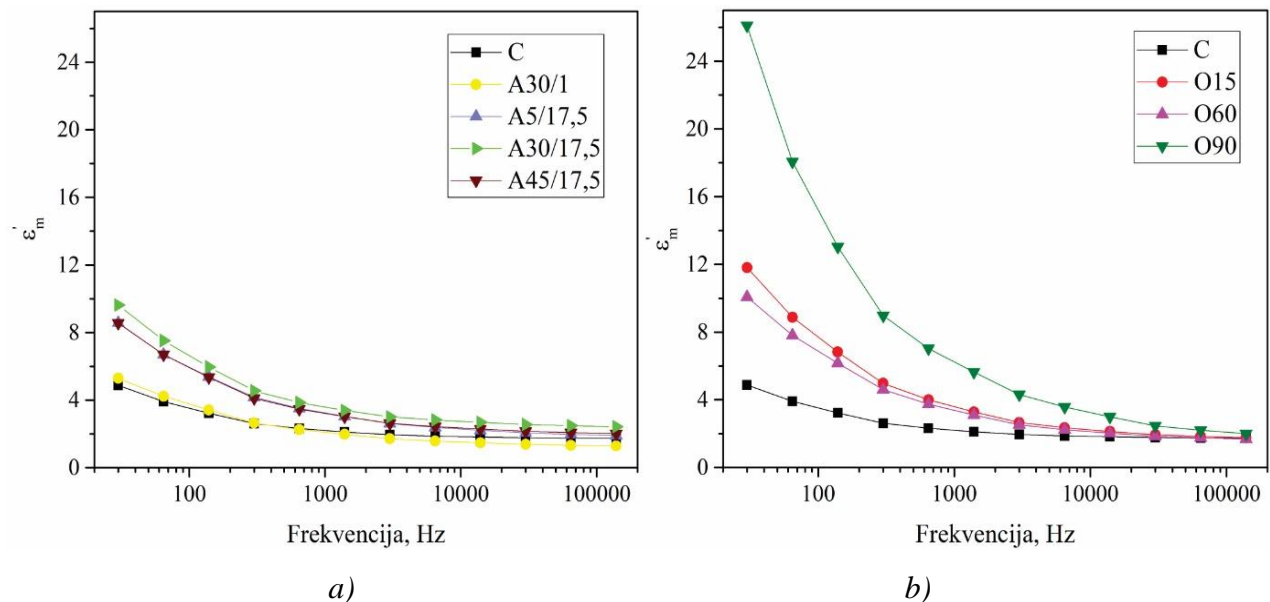
Kao i kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, tako i kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, zapaženo je povećanje vrednosti $\tan \delta$ (za 31,7-52,9% pri 30 Hz) sa povećanjem vlažnosti od 30 na 80% (slika 7.2. b)). Imajući u vidu da $\tan \delta$ zavisi od specifičnosti molekularnih kretanja u materijalu pod dejstvom električnog polja [141], najveća vrednost $\tan \delta$ za uzorak sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O90) se može objasniti činjenicom da nakon uklanjanja 79,0% lignina (tabela 7.2.), molekuli celuloze i hemiceluloza, ali i zaostali lignin imaju više prostora za kretanje u okviru vlakna, usled čega dolazi do energentskih gubitaka, odnosno rasejavanja energije u materijalu.

7.9.3. Dielektrična propustljivost tkanina od jute

Na slikama 7.23. i 7.24. prikazana je frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti (u daljem tekstu: ϵ'_m) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom merene pri 30 i 80% vlažnosti, respektivno. Za sve tkanine od jute, najveća ϵ'_m je zapažena pri najnižoj frekvenciji (30 Hz). Nakon znatnog smanjenja vrednosti ϵ'_m sa povećanjem frekvencije (između 30 Hz i 3 kHz), ϵ'_m se neznatno menja u regionu frekvencija iznad 3 kHz, (slike 7.23. i 7.24.). Zapaženo smanjenje ϵ'_m sa povećanjem frekvencije se može objasniti činjenicom da kada se frekvencija povećava, dipoli imaju manje vremena da se orijentišu u pravcu naizmeničnog polja, što dovodi do manje polarizacije [18, 234]. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za ϵ'_m za kompozite na bazi lignoceluloznih materijala i polipropilena [19], tkanine od jute, lana, konoplje i pamuka [137, 146].



Slika 7.23. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti (ϵ'_m) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom pri 30% vlažnosti



Slika 7.24. Frekventna zavisnost dielektrične propustljivosti (ϵ'_m) za sirovu tkaninu i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom pri 80% vlažnosti

Uzimajući u vidu činjenicu da su ispitivani uzorci tkanine, izmerene vrednosti ϵ'_m se odnose na trofazni sistem koji čine vlakno, vlaga i vazduh. Na osnovu toga, povećane vrednosti ϵ'_m zapažene kod alkalno modifikovanih tkanina, u odnosu na sirovu tkaninu, se mogu pripisati promenama u strukturnim karakteristikama, kao i smanjenjem sadržaja hemiceluloza, što dovodi

do smanjenja indeksa kristalnosti, veće dostupnosti celuloznih hidroksilnih grupa, a samim tim i povećane sposobnosti za sorpciju vlage. Upporedna analiza rezultata prikazanih u *tabelama* 7.2. i 7.9. i na *slikama* 7.6. a) i 7.23. a) pokazuje da sirova tkanina od jute (uzorak C) koja ima najveći sadržaj hemiceluloza (21,76%) i indeks kristalnosti ($CrI = 0,728$) i najmanji sadržaj vlage (6,50%) ima najmanju ϵ'_m , dok tkanina od jute modifikovana sa 17,5% NaOH u toku 30 min (uzorak A30/17,5) koja sadrži 12,34% hemiceluloza, 7,87% vlage i ima vrednost indeksa kristalnosti od 0,523, ima najveću vrednost ϵ'_m . *Asanović* i saradnici [18] su došli do slične zavisnosti između sorpcionih svojstva i ϵ'_m netkanog materijala na bazi viskoza/polipropilen. *George* sa saradnicima [13] i *Markiewicz* sa saradnicima [19] su istraživali dielektrična svojstva kompozita na bazi lignoceluloznih materijala i zaključili su da se ϵ'_m povećava sa povećanjem sadržaja vlage. Štaviše, *Fraga* i saradnici [235] koristili su dielektrična svojstva za praćenje sorpcije vode u kompozitnim materijalima na bazi prirodnih vlakana. Naime, vrednost dielektrične propustljivosti se povećava sa sorpcijom vode u kompozitnim materijalima. Vrednosti ϵ'_m (iznad 100 Hz) za uzorke sa selektivno uklonjenim hemicelulozama su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za električnu provodljivost i tangens dielektričnih gubitaka. Naime, uzorak A45/17,5 pokazuje vrednosti dielektričnih svojstava koje su mnogo bliže vrednostima za sirovu tkaninu, nego za uzorak A30/17,5 koji ima samo 6,4% veći sadržaj hemiceluloza (*tabela* 7.2.) i 8,0% veći sadržaj vlage (*tabela* 7.9.). Istovremeno, ovaj uzorak (A45/17,5) ima za 22,3% veći indeks kristalnosti u poređenju sa uzorkom A30/17,5 što najverojatnije predstavlja dominantan faktor koji utiče na promenu dielektričnih svojstava.

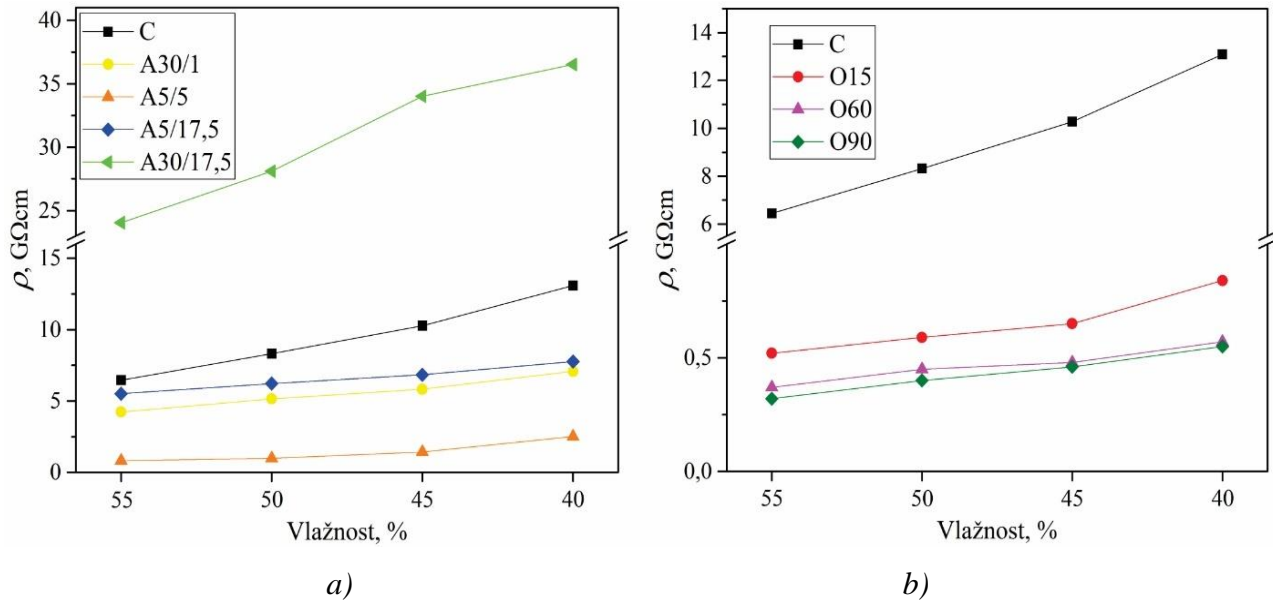
Sa *slike* 7.23. b) može se videti da dolazi do konstantnog rasta ϵ'_m sa smanjenjem sadržaja lignina u tkaninama od jute modifikovanim 0,7 % NaClO₂. Ova pojava se može objasniti kako zaostajanjem veće količine hemiceluloza (hidrofilna komponenta) u vlaknima (*tabela* 7.2.), tako i uticajem strukture vlakana. Strukturne promene do kojih je došlo uklanjanjem lignina iz srednje lamele i u manjem obimu iz elementarnih vlakana, odnose se na prostorno preuređenje fibrila, čime vlakno postaje homogenije, što omogućava veću ϵ'_m . Regresiona analiza pokazuje značajnu linearnu korelaciju između sadržaja lignina i vrednosti ϵ'_m (pri 30 kHz) za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, na šta ukazuje i visoka vrednost koeficijenta korelacije ($r = -0,971$).

Značajan porast ϵ'_m (pri 80% vlažnosti) kod tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom (*slika* 7.24.) je posledica prisustva polarnih molekula vode koji su se

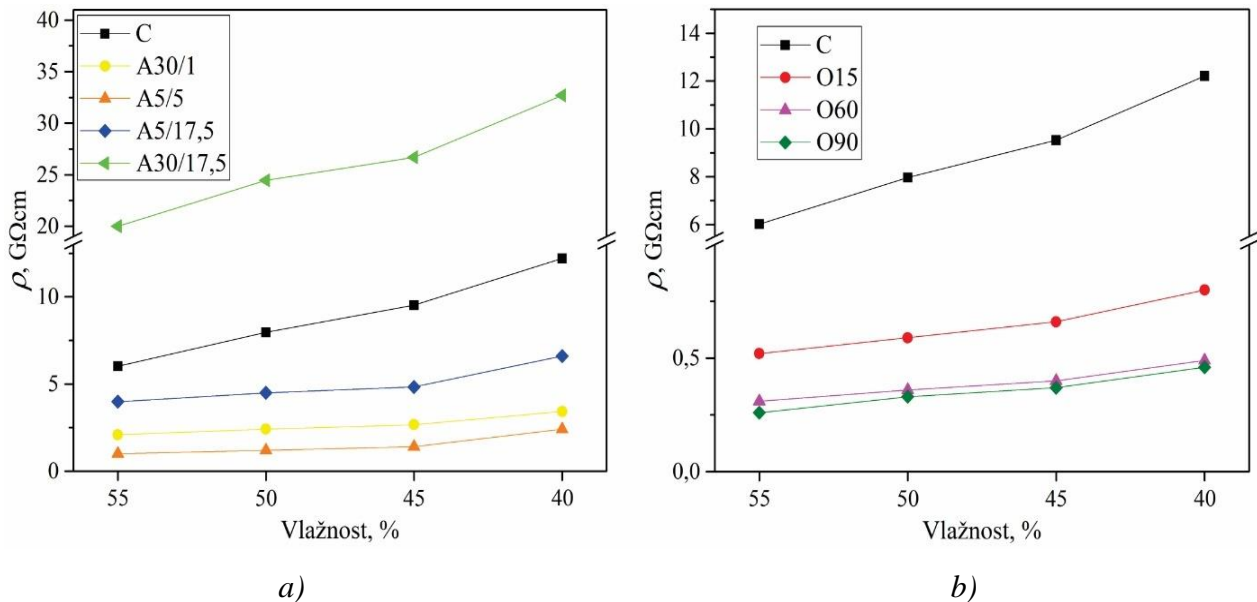
pri 80% vlažnosti našli u praznom prostoru između pređa u tkaninama. Osim toga što voda ima mnogo veću ϵ'_m ($\epsilon'_m = 81$) nego samo vlakno jute, njeni molekuli izazivaju bubrenje vlakana stvarajući povoljne uslove za premeštanje i rotaciju dipola, tj. pospešuju proces električne polarizacije [141]. Molekuli vode deluju kao plastifikatori, raskidaju međumolekulske vodonične veze koje postoje u vlaknu čime je omogućena veća pokretljivost celuloznih lanaca. Odgovarajući rezultat je dobio i *Hearle* [236] koji je pokazao da ϵ'_m raste sa porastom sadržaja vlage u vlaknastim materijalima.

7.10. Specifična zapreminska električna otpornost tkanina od jute

Od svih elektro-fizičkih svojstava, specifična zapreminska električna otpornost (u daljem tekstu: ρ) je najčešće korišćena kao indikator za rasipanje statičkog naelektrisanja sa površine materijala. Imajući u vidu činjenicu da ρ tekstilnih materijala u velikoj meri zavisi od relativne vlažnosti sredine, a samim tim i od sadržaja vlage u uzorku, merenje ρ tkanina od jute vršeno je pri različitim vrednostima relativne vlažnosti vazduha u komori (u daljem tekstu: vlažnost). Selektivno uklanjanje hemiceluloze i lignina ima za posledicu promenu u strukturi i sorpcionim svojstvima tkanina od jute, a ρ u velikoj meri zavisi od ovih svojstava i od vlažnosti, zbog čega je veoma važno pratiti uticaj ovih parametara na ρ tkanina od jute. Rezultati određivanja ρ tkanina od jute u pravcu osnove i potke, u uslovima desorpcije vlage sa uzoraka, u intervalu vlažnosti od 55-40%, prikazani su na *slikama* 7.25. i 7.26., respektivno.



Slika 7.25. Specifična zapreminska električna otpornost (ρ) sirove tkanine i tkanina od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom u pravcu osnove



Slika 7.26. Specifična zapreminska električna otpornost (ρ) sirove tkanine i tkanina od jute sa selektivno uklonjenim: a) hemicelulozama i b) ligninom u pravcu potke

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 7.25. i 7.26., može se uočiti povećanje ρ svih ispitivanih tkanina sa smanjenjem vlažnosti, što je direktna posledica manjeg vezivanja molekula vode iz okolne sredine [121, 136, 137, 205, 237]. Najveću ρ , kako u pravcu osnove, tako i u pravcu potke pokazuje uzorak sa najmanjim sadržajem hemiceluloza (uzorak A30/17,5), a najnižu ρ uzorak sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O90). Pri 40% vlažnosti, kada su razlike u ρ

najizraženije, ρ tkanine A30/17,5 je u odnosu na sirovu tkaninu veća 2,8 puta u pravcu osnove (slika 7.25. a)), odnosno 2,7 puta u pravcu potke (slika 7.26. a)), dok ρ tkanine O90 je u odnosu na sirovu tkaninu manja 23,8 puta u pravcu osnove (slika 7.25. b)), odnosno 26,5 puta u pravcu potke (slika 7.26. b)). Na osnovu ovoga se može zaključiti da tkanina A30/17,5 ima mnogo veću sklonost ka statičkom naelektrisanju površine u poređenju sa tkaninom O90. U ranijim radovima [137, 205, 237, 238] je pokazano da je ρ uzoraka niža u strukturnom pravcu tkanine sa većom gustinom tj. sa većim brojem paralelnih niti-prenosilaca usmerenog naelektrisanja. Navedeni uticaj gustine (tabela 7.7.) je ujedno i razlog zbog koga ispitivane tkanine od jute imaju malo veće ρ u pravcu osnove, nego u pravcu potke, (slike 7.25. i 7.26.).

Za tkanine od jute sa 14,4% i 25,2% manjim sadržajem hemiceluloza (uzorci A30/1 i A5/5), vrednosti ρ se smanjuju sa smanjenjem sadržaja hemiceluloza, (tabela 7.2., slike 7.25. a) i 7.26. a)). Ova pojava je očekivana s obzirom na to da uklanjanjem hemiceluloza iz međufibrilarnih područja, one postaju manje guste i mnogo manje krute, što sveukupno utiče na otvaranje strukture vlakana. Istovremeno dolazi i do smanjenja indeksa kristalnosti (slika 7.6. a)), tj. povećanja udela amorfne oblasti, koje su prema Morton-u i saradnicima [239] podložnija interakcijama sa vodom. Stoga, manji indeks kristalnosti i povećan broj dostupnih hidroksilnih grupa koje su sklone kako da sorbuju, tako i da zadrže vlagu usled njihove interakcije sa molekulima vode iz vazduha, doprinose manjoj ρ uzorcima A30/1 i A5/5 u poređenju sa sirovom tkaninom. Na osnovu gore navedenih činjenica, očekivalo bi se da uzorci A5/17,5 i A30/17,5 koji se odlikuju manjim sadržajem hemiceluloza (tabela 7.2.) i većim udelom amorfne oblasti (slika 7.6. a)) u odnosu na uzorke A30/1 i A5/5 imaju nižu ρ . Međutim, dobijeni rezultati (slike 7.25. a) i 7.26. a)) ukazuju na to da neki drugi faktori, osim sadržaja hemiceluloza i udela amorfne oblasti, utiču na ρ mercerizovanih tkanina. Naime, prilikom mercerizacije (modifikovanje sa 17,5% NaOH, uzorci A5/17,5 i A30/17,5), paralelno sa znatnim smanjenjem sadržaja hemiceluloza (36,6% i 43,3%, respektivno) zapažena je i polimorfna konverzija (45,8% i 57,7%, respektivno) celuloze I β (paralelni raspored lanaca) u celulozu II (antiparalelni raspored lanaca), (tabela 7.5.). Antiparalelni raspored celuloznih lanaca, kao i izrazita neravnomernost površine tkanine prouzrokovana velikim utkanjem osnove i potke (tabela 7.7.) remeti pravolinijski tok naelektrisanja kroz tkanine od jute što, sveobuhvatno doprinosi većim vrednostima ρ .

Specifična zapreminska električna otpornost tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom je u oba njena strukturna pravca, i bez obzira na vlažnosti, manja nego kod tkanina od

jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, (*slike 7.25. b*) i *7.26. b*)). Ova pojava se može objasniti kako zaostajanjem veće količine hemiceluloza (hidrofilna komponenta) u vlaknima, tako i uticajem strukture vlakana na njihovu ρ . Strukturne promene do kojih je došlo uklanjanjem lignina iz srednje lamele i u manjem obimu iz elementarnih vlakana, odnose se na prostorno preuređenje fibrila, čime vlakno postaje homogenije. Obzirom na to da su ove strukturne promene u suprotnosti sa promenama nastalim prilikom uklanjanja hemiceluloza, može se očekivati da su te strukturne promene takođe u odgovarajućoj meri uticale na niže vrednosti ρ tkanina modifikovanih 0,7% NaClO₂. Sa *slika 7.25. b*) i *7.26. b*) može se videti da dolazi do konstantnog opadanja otpornosti sa smanjenjem sadržaja lignina u tkaninama od jute modifikovanim 0,7% NaClO₂. Ovo se može objasniti činjenicom da uklanjanje izvesne količine lignina utiče na uklanjanje određenog broja fenolnih prstenova i raskidanje alifatičnih nizova, koji čine njegovu strukturu, a samim tim i porast broja hidrofilnih funkcionalnih grupa koje za sebe mogu vezivati vlagu i time smanjiti ρ tkanina. Kao dodatan razlog se može navesti i veća gustina (veći broj pređa u oba strukturna pravca) tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom u odnosu na sirovu tkaninu (*tabela 7.7.*). Upoređivanjem dobijenih rezultata za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom potvrđuju se pravilnosti u odnosu specifične zapreminske električnih otpornosti i dielektričnih svojstava. Na osnovu rezultata dielektričnih svojstava dobijenih za ove uzorke u *poglavlju 7.9.*, vidi se da uzorci sa manjom električnom otpornošću imaju veće vrednosti dielektričnih svojstava i obrnuto. Na kraju se može zaključiti da sirova tkanina od jute i sve modifikovane tkanine imaju vrednosti ρ koje su ispod onih koje pokazuju materijali izrađeni od sintetičkih vlakana, što ove uzorke svrstava u grupu materijala sa smanjenom sklonošću ka generisanju statičkog naelektrisanja.

7.11. Uticaj selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina na biosorpciju jona teških metala tkaninama od jute

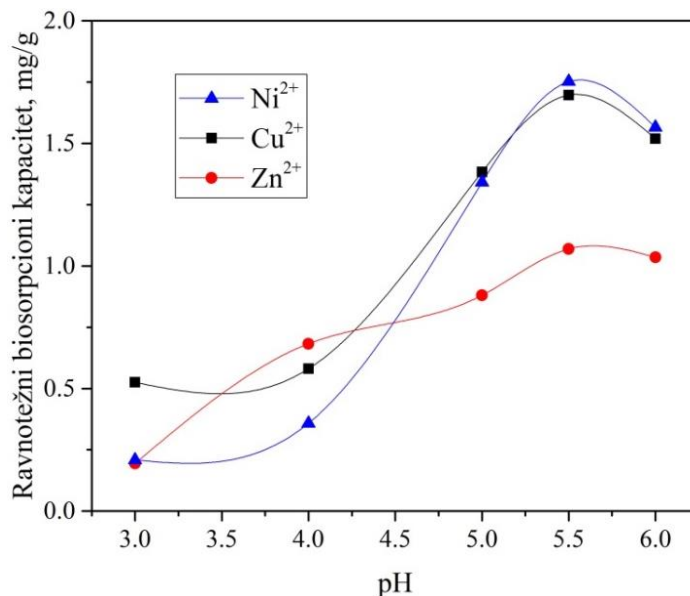
Povećana proizvodnja uobičajenih proizvoda od jute (podne prostirke, ambalažni materijal), kao i proizvoda visokih performansi (tekstilni proizvodi koji se koriste u sredinama osetljivim na električna pražnjenja i elektromagnetno zračenje) ima za posledicu veliku količinu otpada u obliku tkanina. Radi potpunijeg iskorišćenja svih produkata nastalih u preradi vlakana i tkanina od jute i povećanja ekonomske isplativosti gajenja i prerade vlakana jute, ovaj deo istraživanja je usmeren na proučavanje ponašanja tekstilnog otpada na bazi jute u procesima

biosorpcije jona teških metala iz otpadnih voda i mogućnost njihove primene kao jeftinih i biorazgradivih filtera za prečišćavanje otpadnih voda.

U skladu sa tim, ispitivana je mogućnost biosorpcije jona teških metala na tkaninama od jute iz vodenih rastvora nikla, bakra i cinka, koji su prisutni u otpadnim vodama različitih industrija. Biosorpcija jona teških metala na lignoceluloznim vlaknima je uslovljena nizom faktora kao što su: pH vrednost početnog rastvora, temperatura, vreme kontakata vlakana sa rastvorom, početna koncentracija rastvora jona teških metala, vrsta tretmana kojim su vlakna prethodno modifikovana, itd. [24]. Prilikom ispitivanja biosorpcije korišćena je sirova tkanina (uzorak C) i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1, A5/17,5) i ligninom (uzorci O30 i O60). Promene hemijskog sastava, sadržaja funkcionalnih grupa i promene u hemiji površine, nastale nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza i lignina direktno se mogu povezati sa fenomenima koji se javljaju prilikom biosorpcije jona teških metala iz rastvora.

7.11.1. Uticaj pH vrednosti početnog rastvora na biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute

Dosadašnja istraživanja [26, 28, 29, 33, 189, 240-242] su pokazala da pH vrednost početnog rastvora predstavlja jedan od najznačajnijih parametara koji utiču na proces biosorpcije jona teških metala iz rastvora. Naime, pH vrednost rastvora utiče na rastvorljivost jona metala, na jonizaciono stanje funkcionalnih grupa na površini adsorbensa [189], kao i na konkurenciju između jona metala i koegzistirajućih jona u rastvoru [83]. Da bi se utvrdila optimalna pH vrednost rastvora pri kojoj se postiže maksimalni biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute u odnosu na Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona pH vrednost početnog rastvora metala varirana je u opsegu od 3,00 do 6,00 (*slika 7.27.*). Rastvori teških metala (zapremine 200 ml), početnih koncentracija 10 mg/l, bili su u kontaktu sa 0,5 g sirove tkanine od jute u periodu od 24 h na sobnoj temperaturi.



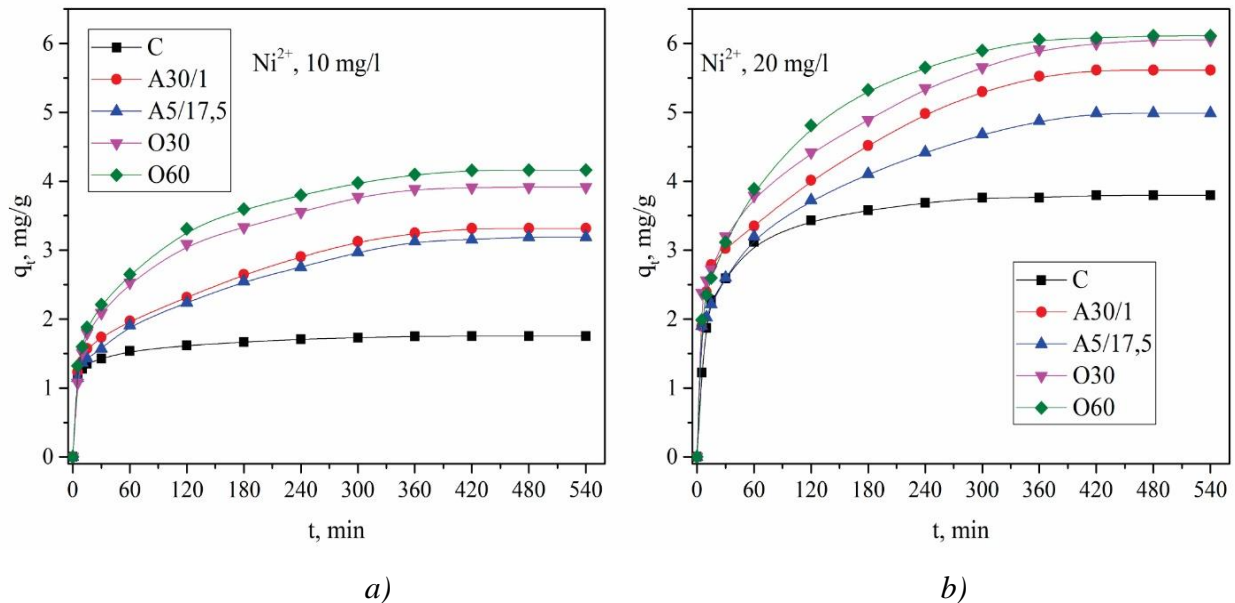
Slika 7.27. Uticaj pH vrednosti rastvora na biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute (uzorak C) u odnosu na Ni²⁺-, Cu²⁺- i Zn²⁺- jone ($t=25\pm 2$ °C)

Rezultati prikazani na slici 7.27. ukazuju na veliku zavisnost biosorpcije Ni²⁺-, Cu²⁺- i Zn²⁺- jona od pH vrednosti početnog rastvora. Kao što se može videti, za sve ispitivane jone zapažen je isti trend biosorpcionog kapaciteta u zavisnosti od pH rastvora. Najmanji biosorpcioni kapacitet je zapažen za najnižu ispitivanu pH vrednost (pH = 3,00), tj. tkanina od jute ima mali afinitet prema jonima teških metala u veoma kiseljoj sredini. Ovo se može objasniti činjenicom da je pri nižim pH vrednostima površina tkanine od jute manje negativna, što je posledica potisnute disocijacije karboksilnih grupa u prisustvu visoke koncentracije H⁺ u rastvoru. Odbijanje između H⁺- jona iz rastvora i pozitivno naelektrisanih jona teških metala kao i konkurencija za ista aktivna mesta na površini tkanine od jute [15] se ne smeju zanemariti. Prilikom povećanja pH vrednosti rastvora (pH > 3,00), jonizacija funkcionalnih grupa i povećanje negativnog naelektrisanja na površini tkanina od jute dovodi do povećane interakcije sa jonima metala, a samim tim i povećanje biosorpcionog kapaciteta [25], tj. joni metala postaju daleko konkurentniji u procesu vezivanja na površinu tkanine. Biosorpcioni kapacitet za Ni²⁺-, Cu²⁺- i Zn²⁺- jone raste sa porastom pH vrednosti rastvora i dostiže maksimalne vrednosti od 1,752; 1,696 i 1,069 mg/g, respektivno, pri pH 5,50. Kada je pH vrednost početnog rastvora iznad 5,50, biosorpcioni kapacitet se smanjuje jer dolazi do taloženja metala usled visoke koncentracije OH⁻ jona u rastvoru [159]. Imajući u vidu uticaj pH vrednosti početnog rastvora na biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute, ostali

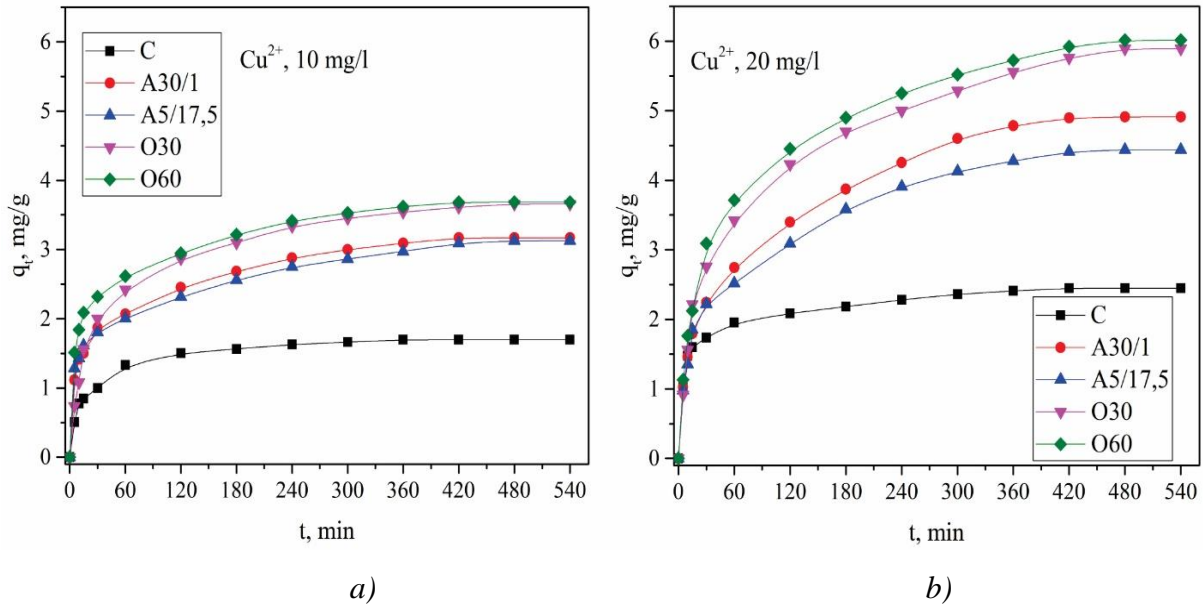
eksperimenti biosorpcije rađeni su pri pH vrednosti početnog rastvora od 5,50, koja je određena kao optimalna vrednost.

7.11.2. Uticaj vremena kontakta i početne koncentracije jona na biosorpcioni kapacitet tkanina od jute

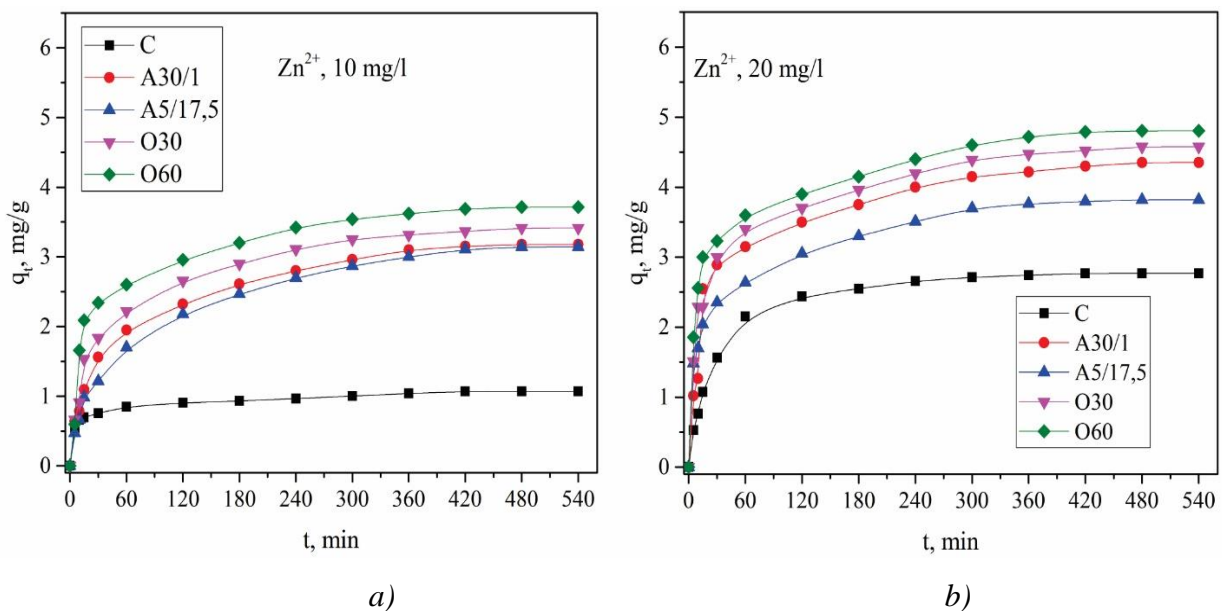
Preliminarni eksperimenti su pokazali da biosorpcioni kapacitet tkanina od jute zavisi od pH vrednosti početnog rastvora, kao i od različitih parametara procesa kao što su vreme kontakta, početna koncentracija jona i temperatura. Definisane biosorpcionog kapaciteta ispitivanih tkanina i brzine biosorpcije do momenta postizanja ravnotežnog biosorpcionog kapaciteta, podrazumevalo je poznavanje kinetike biosorpcije. Kinetika biosorpcije Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona iz rastvora koncentracija 10 i 20 mg/l, pri pH 5,50 na sobnoj temperaturi na sirovoj tkanini i na tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom prikazane su na slikama 7.28.-7.30.



Slika 7.28. Kinetika biosorpcije Ni^{2+} iz rastvora jona koncentracije: a) 10 mg/l i b) 20 mg/l ($\text{pH}=5,50$; $t=25\pm 2$ °C)



Slika 7.29. Kinetika biosorpcije Cu^{2+} iz rastvora jona koncentracije: a) 10 mg/l i b) 20 mg/l ($\text{pH}=5,50$; $t=25\pm 2$ °C)



Slika 7.30. Kinetika biosorpcije Zn^{2+} iz rastvora jona koncentracije: a) 10 mg/l i b) 20 mg/l ($\text{pH} = 5,50$; $t = 25\pm 2$ °C)

U slučaju sirove tkanine, tj. tkanine od jute sa najvećim sadržajem hemiceluloza i lignina, najveća količina sorbovanih jona je postignuta nakon 1 h kontakta (biosorpcioni kapacitet je iznad 72,4% od ukupnog biosorpcionog kapaciteta za Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jone, nezavisno od početne koncentracije jona). Nakon toga, promene biosorpcionog kapaciteta su neznatne, dok je ravnotežni

biosorpcioni kapacitet postignut nakon 5 h kontakata. Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom se ponašaju drugačije u poređenju sa sirovom tkaninom. Na prikazanim slikama 7.28.-7.30. se može uočiti da se biosorpcija jona teških metala na ovim tkaninama može podeliti u tri različita regiona. Prvi region (do 3 h kontakta) ukazuje na znatnu biosorpciju Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jone (nezavisno od početne koncentracije); 72,6-85,3% od ukupnog biosorpcionog kapaciteta je postignuto u ovom periodu. U drugom regionu (3-7 h kontakta), biosorpcija se odvija mnogo manjom brzinom, odnosno vreme kontakta ima manji uticaj na biosorpcioni kapacitet, a ravnoteža se postiže nakon 7 h kontakta, nakon čega vreme kontakta više nema nikakav uticaj na biosorpcioni kapacitet.

Postignuti ravnotežni biosorpcioni kapacitet za ispitivane jone metala u zavisnosti od njihove početne koncentracije u rastvoru je prikazan u tabeli 7.10. Viši biosorpcioni kapacitet tkanina od jute je utvrđen prilikom sorpcije jona iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l nego prilikom sorpcije jona iz rastvora početne koncentracije 10 mg/l, za sve metale. Na primer, dvostruko povećanje početne koncentracije jona metala rezultuje povećanjem ravnotežnog biosorpcionog kapaciteta sirove tkanine od jute (uzorak C) za Ni^{2+} - i Zn^{2+} - jona za 2,2 i 2,6 puta, respektivno (tabela 7.10.). U slučaju tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, zapažene su manje razlike između ravnotežnih biosorpcionih kapaciteta (21,6-69,3% za Ni^{2+} - i Zn^{2+} - jona) nakon dvostrukog povećanja početne koncentracije jona metala. S druge strane, za sve ispitivane tkanine, ravnotežni biosorpcioni kapaciteti za Cu^{2+} iz rastvora početne koncentracije 10 mg/l je oko 41,9-63,3% manji u poređenju sa biosorpcionim kapacitetima iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l (tabela 7.10.).

Tabela 7.10. Uticaj početne koncentracije jona metala na ravnotežni biosorpcioni kapacitet tkanina od jute

Uzorak	Ni^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
	$c_0 = 10 \text{ mg/l}$	$c_0 = 20 \text{ mg/l}$	$c_0 = 10 \text{ mg/l}$	$c_0 = 20 \text{ mg/l}$	$c_0 = 10 \text{ mg/l}$	$c_0 = 20 \text{ mg/l}$
Ravnotežni biosorpcioni kapacitet, mg/g						
C	1,752	3,796	1,697	2,449	1,070	2,768
A30/1	3,315	5,612	3,171	4,912	3,177	4,353
A5/17,5	3,192	4,987	3,128	4,439	3,141	3,821
O30	3,916	6,051	3,659	5,893	3,414	4,578
O60	4,164	6,112	3,683	6,015	3,716	4,805

Najmanji biosorpcioni kapacitet (iz rastvora početnih koncentracija 10 i 20 mg/l) sirove tkanine od jute se može objasniti njenim najmanjim sadržajem α -celuloza, kao i najvećim ukupnim sadržajem neceluloznih komponenata (*tabela 7.2.*), što sprečava difuziju Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona i njihovu biosorpciju. Pored toga, sirova tkanina od jute ima najmanji ukupni sadržaj karboksilnih i aldehidnih grupa (*tabela 7.3.*), koje predstavljaju aktivna mesta za vezivanje jona metala. S obzirom na to da je prilikom hemijskog modifikovanja došlo do promena u sadržaju komponenata u hemijskom sastavu (*tabela 7.2.*) i sadržaju funkcionalnih grupa (*tabela 7.3.*) kod uzoraka A30/1, A5/17,5, O30 i O60, za očekivati je da se vrednosti za ravnotežni biosorpcioni kapacitet ovih tkanina povećaju u odnosu na biosorpcioni kapacitet sirove tkanine od jute.

Nakon uklanjanja 14,4% hemiceluloza (uzorak A30/1), ukupni biosorpcioni kapaciteti (iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l) za Ni^{2+} i Zn^{2+} jone su poboljšani za 47,8 i 57,3%, respektivno, dok su ukupni biosorpcioni kapaciteti za Cu^{2+} oko dva puta veći u poređenju sa sirovom tkaninom (*tabela 7.10.*). Progresivno uklanjanje hemiceluloza (uzorak A5/17,5), dovodi do smanjenja biosorpcionog kapaciteta tkanina od jute. Ovo se može objasniti smanjenjem ukupnog sadržaja karboksilnih i aldehidnih grupa nakon intenzivnijeg alkalnog modifikovanja (17,5% NaOH u toku 5 min) u poređenju sa ukupnim sadržajem ovih grupa nakon alkalnog modifikovanja pri blažim uslovima (1% NaOH u toku 30 min) (*tabela 7.3.*). Uzorak A5/17,5 se može izdvojiti i prema ujednačenosti biosorpcionog kapaciteta sva tri jona iz rastvora početne koncentracije 10 mg/l.

Oksidisane tkanine od jute (uzorci O30 i O60) imaju veći biosorpcioni kapacitet u poređenju sa alkalno modifikovanim tkaninama. Kao što je bilo diskutovano ranije, oksidacija dovodi do uklanjanja lignina i drugih neceluloznih komponenata prisutnih u tkaninama od jute, što je najverovatnije rezultovalo sa većom dostupnošću karboksilnih funkcionalnih grupa hidrofilnih komponenata (celuloza i hemiceluloze) za biosorpciju jona. Osim toga, ovi uzorci (O30 i O60) imaju veći sadržaj karboksilnih grupa kao rezultat neselektivne oksidacije zaostalog lignina natrijum-hloritom, što je rezultiralo cepanjem benzenskih prstenova i formiranjem karboksilnih grupa [159, 217], kao i konverzijom aldehidnih u karboksilne grupe (*tabela 7.3.*). Sve gore navedeno doprinelo je povećanju ukupnog biosorpcionog kapaciteta tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom. Eksperimentalno dobijeni podaci su, kroz odnos količine karboksilnih grupa i količine sorbovanih jona, pokazali da tkanine sa većim sadržajem karboksilnih grupa bolje

sorbujaju jone metala, što ukazuje na to da jonska interakcija predstavlja osnovni mehanizam vezivanja jona metala na tkaninama od jute. Ovo je takođe ustanovljeno pri biosorpciji Cr^{3+} - i Pb^{2+} - jona vlaknima lana [45].

Stepen biosorpcije jona teških metala iz rastvora početnih koncentracija 20 mg/l na svim tkaninama od jute može se prikazati sledećim nizom: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Kod sorpcije iz rastvora Ni^{2+} početne koncentracije 10 mg/l, ravnotežni biosorpcioni kapacitet tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom se kretao u opsegu od 3,192 do 4,164 mg/g, dok se kod biosorpcije iz rastvora jona početne koncentracije 20 mg/l ravnotežni biosorpcioni kapacitet kretao u opsegu od 4,987 do 6,112 mg/g, (tabela 7.10.). Najniži ravnotežni biosorpcioni kapacitet tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom pri biosorpciji iz rastvora početne koncentracije 10 i 20 mg/l je uočen za Zn^{2+} i kretao se u opsegu od 3,141 do 3,716 mg/g, odnosno od 3,821 do 4,805 mg/g, respektivno. Različiti biosorpcioni kapacitet za Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jone iz rastvora istih početnih koncentracija ukazuje na značaj zavisnosti biosorpcionog kapaciteta od fizičko-hemijskih karakteristika jona metala [45, 243, 244]. Rezultati prikazani u tabeli 7.11. potvrđuju da je afinitet jona metala prema tkaninama od jute u korelaciji sa fizičko-hemijskim karakteristikama jona metala, odnosno što je manja molarna masa i što je manji jonski radijus metala, to je veći biosorpcioni kapacitet za dati jon metala (tabele 7.10. i 7.11.).

Tabela 7.11. Fizičko-hemijske karakteristike jona metala [23]

Fizičko-hemijske karakteristike	Joni metala		
	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Molarna masa, g/mol	58,71	63,54	65,37
Jonski radijus, pm	69	72	74
Allred-Rochow elektronegativnost	1,75	1,75	1,66

Veoma je teško uporediti rezultate dobijene za biosorpcioni kapacitet tkanina od jute sa rezultatima koji su dobijeni za ostala lignocelulozna vlakna, zato što su tokom istraživanja korišćeni različiti eksperimentalni uslovi (pH vrednost početnog rastvora, vreme kontakta vlakna sa rastvorom, početna koncentracija rastvora jona teških metala, temperatura, vrsta tretmana kojim su vlakna perthodno modifikovana, itd.). Međutim, u ovom istraživanju korišćeni su slični eksperimentalni uslovi kao i u literaturnom izvoru [22], što omogućava upoređivanje ravnotežnih biosorpcionih kapaciteta oksidisanih tkanina od jute sa ravnotežnim biosorpcionim kapacitetima

oksidisanih vlakana konoplje. Oksidisana tkanina od jute (uzorak O60) ima veoma sličan ravnotežni biosorpcioni kapacitet za Zn^{2+} ($q_e = 4,805$ mg/g, $c_0 = 20$ mg/l) kao i oksidisana vlakana konoplje ($q_e \sim 4,912$ mg/g, $c_0 = 19,6$ mg/l) [22]. Ravnotežni biosorpcioni kapacitet alkalno modifikovanih tkanina od jute za Cu^{2+} ($q_e = 4,912$ mg/g, $c_0 = 20$ mg/l) je veći nego biosorpcioni kapacitet pozdera i zamršenih vlakana konoplje ($q_e = 4,450$ mg/g, $c_0 = 50$ mg/l, [245]). Shukla i saradnici [15] su utvrdili da ukupni biosorpcioni kapacitet vodonik-peroksidom oksidisanih vlakana jute za Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jone iznose 7,73, 5,57 i 8,02 mg/g, respektivno. Upoređivanjem ovih rezultata sa rezultatima prezentovanim u tabeli 7.10., može se zaključiti da su tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom (uzorci O30 i O60) bolji biosorbenti s obzirom na to da su istraživači [15] koristili oko četiri puta veće početne koncentracije jona nego što je korišćeno u ovom istraživanju.

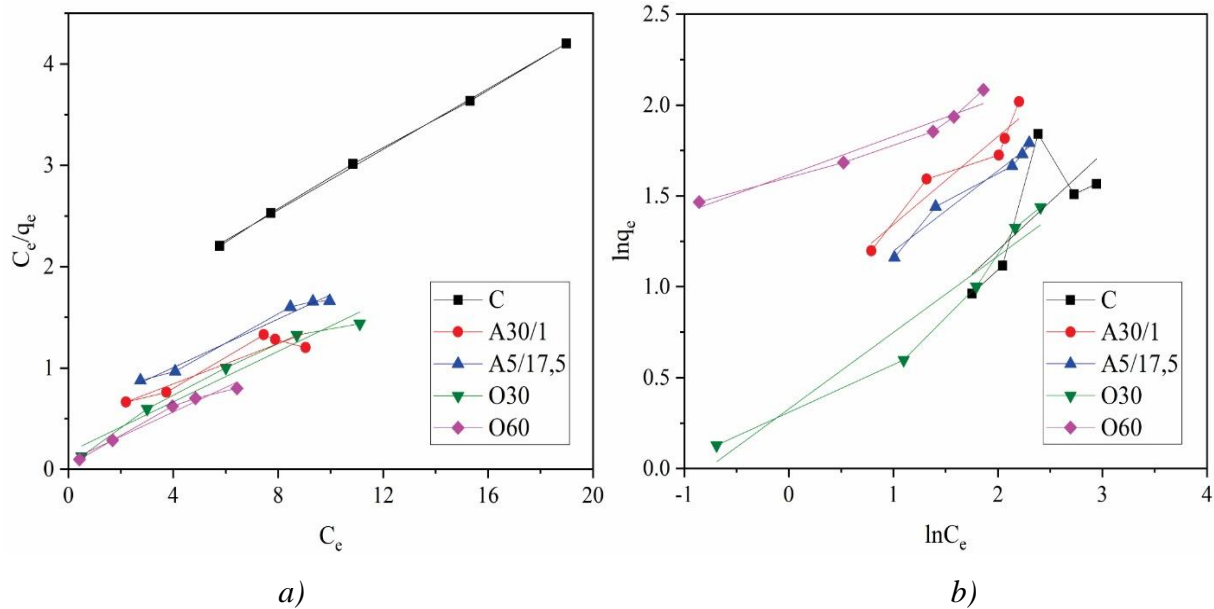
Adsorpcione izoterme

Da bi se dobio jasniji uvid u proces biosorpcije i odredio maksimalni kapacitet biosorbenta za dati jon metala, različiti modeli adsorpcionih izotermi su primenjeni na dobijene podatke za ravnotežne biosorpcione kapacitete tkanina od jute. Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom su pokazale veoma dobar biosorpcioni kapacitet u odnosu na Ni^{2+} - jone (slika 7.28.), pri čemu je količina sorbovanih jona zavisila od sadržaja karboksilnih grupa u tkaninama. U svrhu određivanja mehanizma biosorpcije, biosorpcija Ni^{2+} - jona je vršena iz rastvora početne koncentracije 10, 15, 20, 25 i 30 mg/l pri pH 5,50 i vreme kontakta 9 h (tabela 7.12.).

7.12. Ravnotežni biosorpcioni kapacitet Ni^{2+} na tkaninama od jute

Uzorak	$c_0 = 10$ mg/l	$c_0 = 15$ mg/l	$c_0 = 20$ mg/l	$c_0 = 25$ mg/l	$c_0 = 30$ mg/l
Ravnotežni biosorpcioni kapacitet, mg/g					
C	1,752	3,0531	3,796	4,519	4,790
A30/1	3,315	4,9164	5,612	6,149	7,531
A5/17,5	3,192	4,8035	4,987	5,633	5,996
O30	3,916	5,0766	6,051	6,574	7,727
O60	4,164	5,7323	6,112	7,397	8,036

Na osnovu ravnotežnih vrednosti biosorpcionog kapaciteta (*tabela 7.12.*), dobijenih za biosorpciju Ni^{2+} na sirovoj tkanini od jute, kao i na tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, konstruisane su adsorpcione izoterme. Slaganje ravnotežnih eksperimentalnih podataka sa *Langmuir*-ovom i *Freundlich*-ovom izotermom prikazani su na *slici 7.31.*, dok su parametri ovih izotermi dati u *tabeli 7.13.*



Slika 7.31. Slaganje ravnotežnih eksperimentalnih podataka biosorpcije sa: a) Langmuir-ovom i b) Freundlich-ovom adsorpcionom izotermom za Ni^{2+} na tkaninama od jute

Tabela 7.13. Parametri Langmuir-ove i Freundlich-ove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti za adsorpciju Ni^{2+} na tkaninama od jute

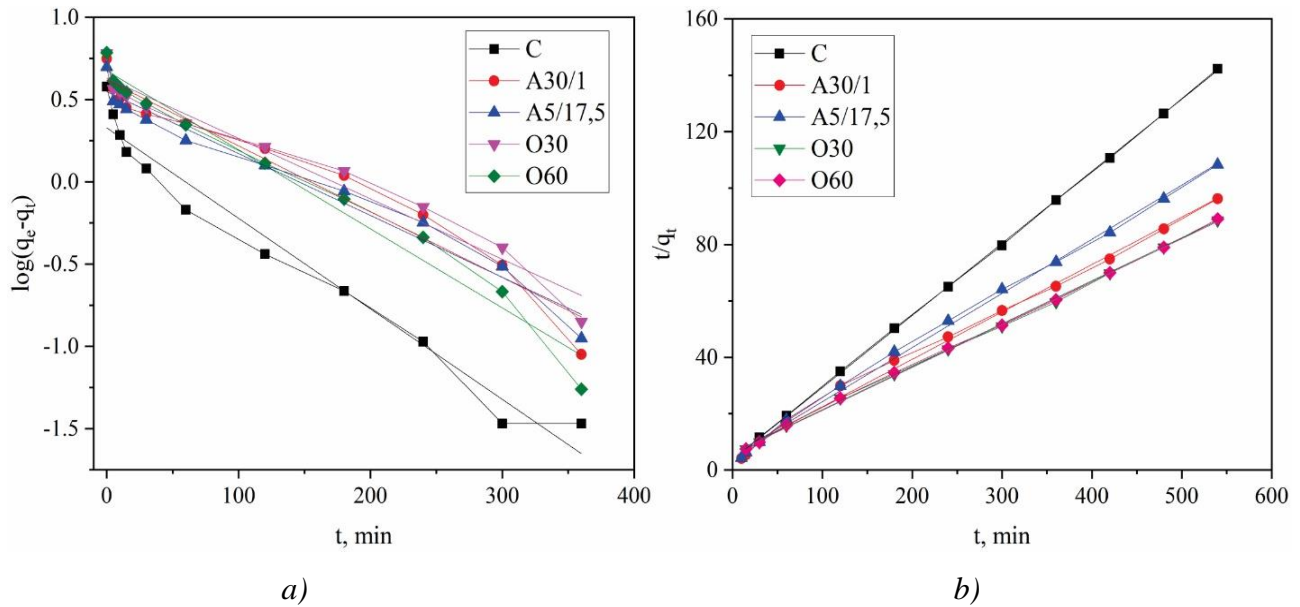
Uzorak	Langmuir-ova izoterma			Freundlich-ova izoterma		
	R^2	b	$Q_0, \text{mg/g}$	R^2	$\ln K_f$	$1/n$
C	0,9993	1,3634	6,69	0,5295	0,1373	0,5321
A30/1	0,8792	0,4445	10,06	0,9125	0,8572	0,4849
A5/17,5	0,9833	0,5249	8,35	0,9714	0,7549	0,4416
O30	0,9665	0,1667	8,02	0,9412	0,3281	0,4207
O60	0,9735	0,0812	8,26	0,9495	1,6161	0,2106

Dobijene vrednosti korelacionih koeficijenata (R^2) pokazuju da se ravnotežne vrednosti dobijene biosorpcijom Ni^{2+} na svim uzorcima dobro slažu sa obe adsorpcione izoterme (izuzev uzorka C), pri čemu se rezultati za uzorke C, A5/17,5, O30 i O60 bolje slažu sa *Langmuir*-ovom

adsorpcionom izotermom što je u saglasnosti sa literaturom [22, 45], dok je kod uzorka A30/1 primećeno bolje slaganje sa *Freundlich*-ovom adsorpcionom izotermom (*tabela 7.13.*). Vrednosti parametra Q_0 pokazuju da se maksimalni biosorpcioni kapaciteti kreću u opsegu od 6,69 mg/g za sirovu tkaninu do 8,35 mg/g, za uzorak A5/17,5. Od svih modifikovanih tkanina, uzorak A30/1 ima najveću vrednost parametra $1/n$, na osnovu čega se može zaključiti da ovaj uzorak ima homogeniju raspodelu aktivnih mesta za adsorpciju jona metala. Na osnovu dobijenih vrednosti adsorpcionih kapaciteta može se zaključiti da tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom pokazuju dobre biosorpcione karakteristike prema Ni^{2+} i da se kao takve mogu koristiti kao filteri za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.

Kinetika adsorpcije

Pored biosorpcionog kapaciteta i ostalih parametara koji su dobijeni testiranjem procesa adsorpcionim izotermama, kinetika adsorpcije predstavlja veoma značajan parametar koji omogućava detaljno opisivanje biosorpcionih karakteristika adsorbensa, kao i boljeg definisanja adsorpcionog mehanizma. Kinetika adsorpcije (na uzorcima C, A30/1, A5/17,5, O30 i O60) ispitivana je upoređivanjem eksperimentalno dobijenih podataka, za adsorpciju Ni^{2+} (koji je pokazao najveći biosorpcioni kapacitet na tkaninama od jute) iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l, sa podacima dobijenim testiranjem procesa adsorpcije kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Na *slici 7.32.*, dati su grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za Ni^{2+} .



Slika 7.32. Slaganje eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom: a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda za adsorpciju Ni^{2+} iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l

Parametri kinetike za oba kinetička modela ispitivanog adsorpcionog procesa određeni su iz nagiba i odsečka odgovarajućih linearinih zavisnosti. Korelacioni koeficijenti koji pokazuju slaganje sa kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i konstanta brzine pseudo-drugog reda i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti (izračunati prema modelu pseudo-drugog reda i eksperimentalno) ispitivanih uzoraka, za početne koncentracije Ni^{2+} 20 mg/l, prikazani su u tabeli 7.14.

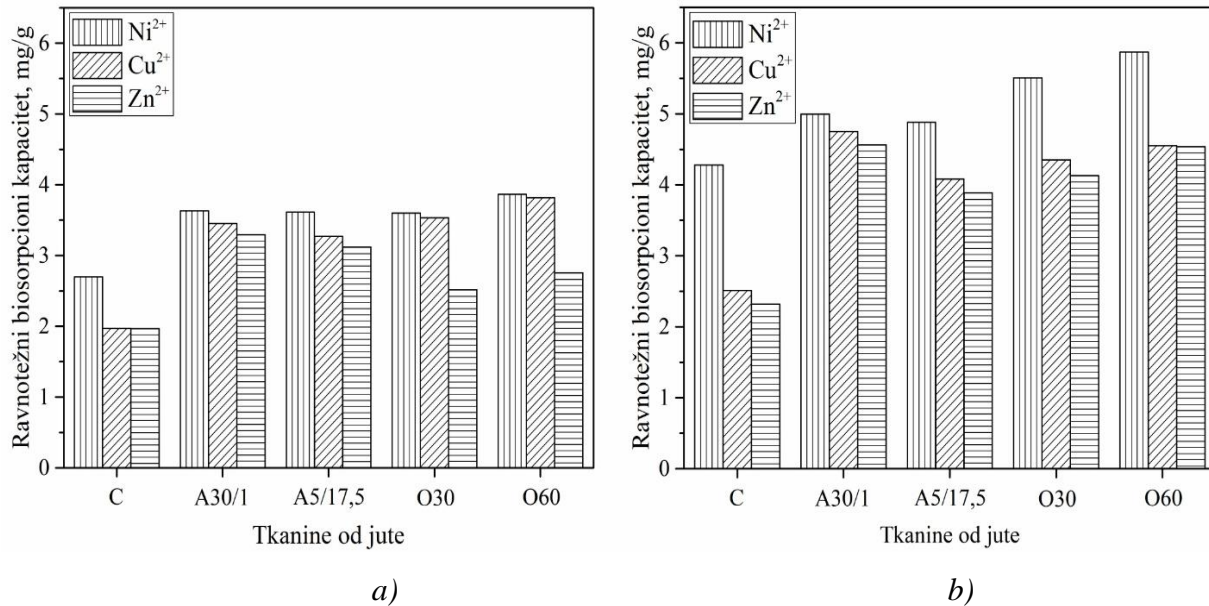
Tabela 7.14. Korelacioni koeficijenti ispitivanih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i parametri kinetike adsorpcije pseudo-drugog reda za Ni^{2+} na tkaninama od jute iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l

Uzorak	Pseudo-prvi red		Pseudo-drugi red		$q_{e, exp}, mg/g$
	R^2	R^2	$q_{e, cal}, mg/g$	$k_2, g/mg \text{ min}$	
C	0,9622	0,9999	3,7397	0,2556	3,7960
A30/1	0,9443	0,9954	5,6856	0,1680	5,6124
A5/17,5	0,9648	0,9980	5,0772	0,1920	4,9871
O30	0,9559	0,9993	5,9767	0,1521	6,0512
O60	0,9797	0,9992	6,1692	0,1525	6,1120

Vrednosti korelacionih koeficijenata (R^2) za kinetiku adsorpcije pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i naročito dobro slaganje vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta izračunatih preko kinetičkog modela pseudo-drugog reda ($q_{e,cal}$) i eksperimentalno dobijenih vrednosti ($q_{e,exp}$), potvrđuju da biosorpcioni proces Ni^{2+} prati kinetiku pseudo-drugog reda. Du i saradnici [246] su takođe utvrdili da se adsorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Cu^{2+} - jona na modifikovanim vlaknima jute najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Model pseudo-drugog reda karakterističan je za opisivanje kinetike adsorpcije i na ostalim lignoceluloznim vlaknima: lana [45], konoplje [21, 22, 247] i ramijske [248, 249]. Ovaj model se zasniva na pretpostavci Coleman-a i sar. [209] da se na površini adsorbensa odigrava istovremeno adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta. Zhong i saradnici [250] navode da slaganje sa ovim modelom pretpostavlja da je vezivanje za aktivna mesta proporcionalno kvadratu broja slobodnih mesta. Potrebno je istaći da vrednosti konstanti brzine pseudo-drugog reda (k_2) pokazuju da je brzina izdvajanja jona najveća kod sirove tkanine (uzorak C). Primećen je i pad vrednosti konstante brzine za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, što je verovatno posledica kako otežanog transporta molekula adsorbata usled učestalijih sudara, tako i veće konkurencije za aktivna mesta na površini adsorbensa.

7.11.3. Kompetitivna biosorpcija Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona na tkaninama od jute

U industrijskim otpadnim vodama ispuštenim u životnu sredinu mogu se naći istovremeno i u velikom rasponu koncentracija Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona. Sklonost tkanina od jute ka biosorpciji jona ovih metala može se lako proceniti u slučaju simultane biosorpcije iz rastvora smeša jona metala u kome se svaki jon takmiči za ograničeni broj adsorpcionih mesta. U cilju stvaranja realnih uslova, napravljen je rastvor smeše Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona i ispitani su ravnotežni biosorpcioni kapaciteti tkanina od jute i međusobna konkurentnost jona po svakom uzorku, slika 7.33.

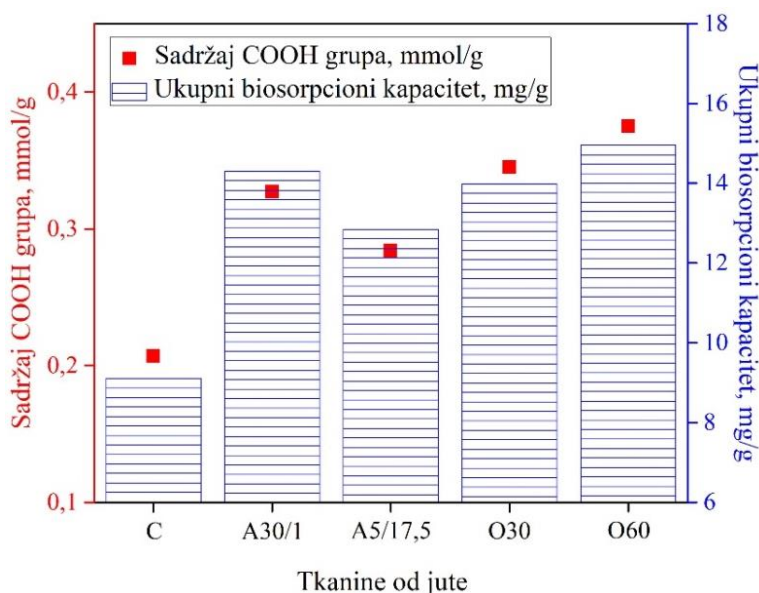


Slika 7.33. Ravnotežni biosorpcioni kapacitet Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona: a) 10 mg/l i b) 20 mg/l ($\text{pH}=5,50$; $t=25\pm 2$ °C)

Na osnovu dobijenih rezultata, konstatovano je da sve ispitivane tkanine pokazuju isto ponašanje prema jonima metala: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, tj. da sve tkanine imaju najveći afinitet prema Ni^{2+} , a najmanji prema Zn^{2+} - jonu. Prilikom biosorpcije iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 20 mg/l, ravnotežni biosorpcioni kapacitet za Ni^{2+} se kreće u opsegu od 4,280 do 5,872 mg/g, dok se ravnotežni biosorpcioni kapacitet za Zn^{2+} kreće u opsegu od 2,318 do 4,536 mg/g. Jedan gram sirove tkanine od jute (uzorak C) može da sorbuje 9,11 mg metala (4,28 mg (Ni^{2+}) + 2,51 mg (Cu^{2+}) + 2,32 mg (Zn^{2+})) iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona od 20 mg/l, slika 7.33. U poređenju sa podacima koje su prezentovali *Loiacono* i saradnici [26] jedan gram netkanog tekstilnog materijala na bazi konoplje može da sorbuje 7,4 mg metala (2,14 mg (Cu^{2+}) + 1,69 mg (Cd^{2+}) + 1,30 mg (Zn^{2+}) + 0,93 mg (Ni^{2+}) + 0,84 mg (Co^{2+}) + 0,50 mg (Mn^{2+})) iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 20 mg/l. Saglasno sa literaturnim izvorom [24], različiti afinitet jona metala prema aktivnim mestima na tkanini od jute se može pripisati različitim fizičko-hemijskim karakteristikama jona metala. Rezultati prikazani u tabeli 7.11. i slici 7.33. ukazuju na to da što je veća gustina naelektrisanja, manja molarna masa i efektivni jonski radijus, to je jači afinitet jona prema tkanini od jute.

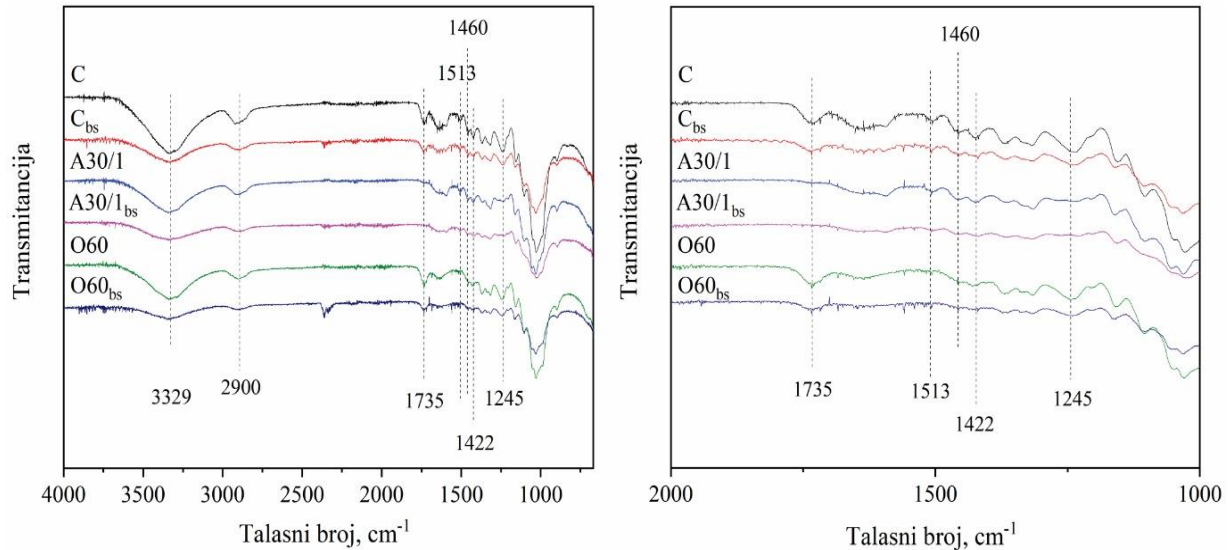
Međutim, fizičko-hemijske karakteristike jona metala nisu jedini parametri od kojih zavisi proces kompetitivne biosorpcije. Dobijeni rezultati (slika 7.33.) pokazuju da se ravnotežni

biosorpcioni kapacitet za Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jone povećava za sve ispitivane tkanine sa povećanjem početne koncentracije rastvora smeše jona. Preciznije, povećanje početne koncentracije rastvora smeše jona od 10 na 20 mg/l rezultuje sa 35,2-58,6% većim ravnotežnim biosorpcionim kapacitetima za Ni^{2+} , dok se ravnotežni biosorpcioni kapaciteti za Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona povećavaju za 19,3-37,6% i 17,9-64,8%, respektivno. Na *slici 7.34.* se može primetiti da postoji zavisnost između ukupnog biosorpcionog kapaciteta i sadržaja karboksilnih grupa u tkaninama od jute, tj. da dolazi do povećanja vrednosti ukupnog biosorpcionog kapaciteta sa porastom sadržaja karboksilnih grupa, što je takođe bilo zapaženo i u slučaju biosorpcije jona metala iz monometalnih rastvora (*poglavlje 7.11.2.*).



Slika 7.34. Veza između ukupnog biosorpcionog kapaciteta tkanina od jute iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 20 mg/l i sadržaja karboksilnih grupa

Rezultati prikazani na *slici 7.34.* ukazuju na to da jonska interakcija predstavlja osnovni mehanizam vezivanja Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona na tkaninama od jute. Naime, joni metala reaguju sa celulozom i neceluloznim komponentama u kiselo-neutralnoj sredini, pri čemu dolazi do jon-dipolne reakcije sa hidroksilnim grupama [251] ili interakcije sa karboksilnim grupama [128, 252, 253], što se može potvrditi ATR-FTIR spektrima. ATR-FTIR spektri sirove tkanine (uzorak C), kao i tkanina od jute koje su pokazale najbolji biosorpcioni kapacitet (uzorci A30/1 i O60), pre i nakon biosorpcije Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 20 mg/l su prikazani na *slici 7.35.*



Slika 7.35. ATR-FTIR spektri tkanina od jute pre (C, A30/1 i O60) i nakon biosorpcije (C_{bs} , $A30/1_{bs}$ i $O60_{bs}$) Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 20 mg/l: a) 4000-2000 cm^{-1} , b) 2000-1000 cm^{-1}

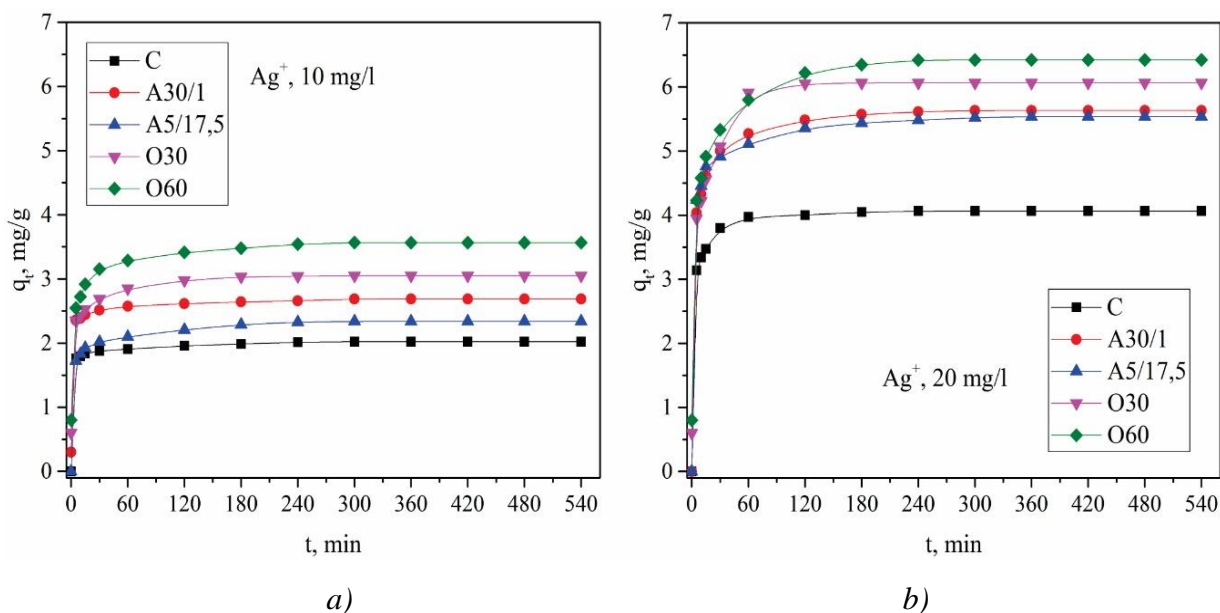
Sa slike 7.35. a), jasno se vidi da je kod svih tkanina od jute zapaženo smanjenje intenziteta i proširenje trake na 3329 cm^{-1} (karakteristična za apsorpciju hidroksilnih grupa) nakon biosorpcije, što potvrđuje da se biosorpcija jona metala odvija preko jon-dipolnih interakcija jona teških metala i hidroksilnih grupa. Nakon biosorpcije, intenzitet trake koje se nalaze na 1735 i 1245 cm^{-1} (slika 7.35. b)) (koje potiču od istežućih vibracija C=O veze, koja je prisutna u karboksilnim i esterskim grupama), koje se nalaze u hemicelulozama [125] se smanjuje (smanjenje je najizraženije za uzorak O60 koji ima najveći biosorpcioni kapacitet), što ukazuje na važnost sadržaja karboksilnih grupa u procesu biosorpcije jona metala. Takođe, zapaženo je da nakon biosorpcije, intenzitet trake na 1513 i 1460 cm^{-1} (slika 7.35. b)) (koje se pripisuju C=C vibraciji aromatičnog prstena fenilpropanske grupe lignina, [213]) i trake na 1422 cm^{-1} (koja odgovara skeletnoj vibraciji aromatičnog prstena (istežućim simetričnim vibracijama u ravni prstena i istežućoj C-O vibraciji lignina, [125]) se smanjuje, što ukazuje na interakciju jona metala i funkcionalnih grupa lociranih na površini tkanine od jute, koja je rezultat hemijske reakcije [158]. Na kraju, smanjenje intenziteta trake na 2900 cm^{-1} (slika 7.35. a)) (asimetrično istezanje -CH grupa iz metil i metilenske grupe [CH_3 , CH_2 , CH_2-OH] koje se nalaze u strukturi celuloze i hemiceluloza [125], kao i lignina [215, 254, 255]) je najverovatnije posledica vezivanja jona metala.

Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom imaju veći biosorpcioni kapacitet u poređenju sa tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, kao što je dobijeno i u

slučaju biosorpcije iz monometalnih rastvora jona. Maksimalni biosorpcioni kapaciteti su postignuti za tkaninu od jute sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O60) kao i sa najvećim sadržajem karboksilnih grupa, pri čemu su biosorpcioni kapaciteti za Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jone iz rastvora smeše jona početne koncentracije svakog pojedinačnog jona 20 mg/l iznosile 5,872; 4,552 i 4,536 mg/g, respektivno. Dobijeni biosorpcioni kapaciteti, kao što je bilo i očekivano, su manji u poređenju sa biosorpcionim kapacitetima za jon ovih metala iz monometalnih rastvora početne koncentracije 20 mg/l (tabela 7.10. i slika 7.33.).

7.12. Biosorpcija Ag^+ - jona na tkaninama od jute

Biosorpcija Ag^+ - jona vršena je iz rastvora AgNO_3 početne koncentracije 10 i 20 mg/l, pri $\text{pH} = 5,5$ u toku 9 h. Sirova tkanina od jute (uzorak C) i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1 i A5/17,5) i ligninom (uzorci O30 i O60) su korišćene kao biosorbenti. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 7.36.



Slika 7.36. Kinetika biosorpcije Ag^+ iz rastvora jona koncentracije: a) 10 mg/l i b) 20 mg/l

Sa slike 7.36. se može uočiti da je kod svih ispitivanih tkanina od jute najveća količina biosorbovanih Ag^+ postignuta nakon 30 min kontakta (biosorpcioni kapacitet je iznad 79,6% od ukupnog biosorpcionog kapaciteta, nezavisno od početne koncentracije jona). Nakon toga, promene u biosorpcionom kapacitetu su nezatne, dok je ravnotežni biosorpcioni kapacitet postignut nakon 4 h kontakata. Kao što je bilo i očekivano, veći biosorpcioni kapacitet tkanina od

jute je utvrđen kod sorpcije Ag^+ iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l nego iz rastvora početne koncentracije 10 mg/l. Dvostruko povećanje početne koncentracije jona metala rezultuje povećanjem ravnotežnog biosorpcionog kapaciteta sirove tkanine od jute (uzorak C) za dva puta, a kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1 i A5/17,5) za 2,1 i 2,4 puta, respektivno. U slučaju tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, zapažene su nešto manje razlike između ravnotežnih biosorpcionih kapaciteta; 98,7 i 80,0% za uzorke O30 i O60, nakon dvostrukog povećanja početne koncentracije jona metala.

Kao i u slučaju biosorpcije Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} - jona (*poglavlje 7.11.2.*), najmanji biosorpcioni kapacitet (iz rastvora početne koncentracije 10 mg/l i 20 mg/l) je zapažen za sirovu tkaninu, tj. tkaninu sa najmanjim sadržajem α -celuloze, najvećim ukupnim sadržajem neceluloznih komponenata (*tabela 7.2.*) i najmanjim ukupnim sadržajem karboksilnih i aldehidnih grupa (*tabela 7.3.*) koje predstavljaju aktivna mesta za vezivanje jona metala. Vrednosti ravnotežnog biosorpcionog kapaciteta tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom su veći u odnosu na sirovu tkaninu, što je bilo i očekivano, s obzirom na to da je prilikom hemijskog modifikovanja došlo do promena u sadržaju komponenata hemijskog sastava i sadržaju funkcionalnih grupa. Nakon uklanjanja 14,4% i 36,6% hemiceluloza (uzorci A30/1 i A5/17,5), ukupni biosorpcioni kapaciteti (iz rastvora početne koncentracije 20 mg/l) su u odnosu na sirovu tkaninu poboljšani za 38,6 i 36,4%, respektivno (*slika 7.36.*). Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom (uzorci O30 i O60) imaju veći biosorpcioni kapacitet u poređenju sa tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama. Uklanjanje lignina i drugih neceluloznih komponenata prilikom modifikovanja sa natrijum-hloritom rezultovalo je većom dostupnošću karboksilnih grupa hidrofилnih komponenata (celuloza i hemiceluloze) i većim sadržajem karboksilnih grupa kao rezultat neselektivne oksidacije zaostalog lignina, kao i konverzije aldehidnih u karboksilne grupe, (*tabela 7.3.*). Sveukupno je doprinelo povećanju ukupnog biosorpcionog kapaciteta tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom. Najveći biosorpcioni kapacitet pokazuje tkanina od jute sa najmanjim sadržajem lignina (uzorak O60), kao i najvećim sadržajem karboksilnih grupa, pri čemu su biosorpcioni kapaciteti za Ag^+ - jone iz rastvora početne koncentracije 10 i 20 mg/l iznosili 3,5658 i 6,4213 mg/g, respektivno. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim izvorom [45]. Kao i u slučaju biosorpcije jona teških metala, tako i u ovom slučaju, može se zaključiti da jonska interakcija predstavlja osnovni

mehanizam vezivanja jona srebra sa tkaninama od jute, s obzirom na to da tkanine sa većim sadržajem karboksilnih grupa bolje sorbuju jone metala.

7.13. Antibakterijska aktivnost tkanina od jute sa biosorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} -jonima

Metali u formi jona, soli, oksida i nanočestica čine posebnu grupu antibakterijskih preparata koji se u poslednje vreme sve više istražuju. U savremenim istraživanjima na polju tekstila, bakar postaje sve zastupljeniji kao alternativa srebru u antibakterijskim doradama tekstilnih materijala [190]. Značajno mesto u oblasti dorade tekstilnih materijala zauzimaju i jedinjenja cinka zbog svojih veoma dobrih svojstava, što ovu problematiku čini interesantnom za dalja istraživanja [256].

Antibakterijska aktivnost sirove tkanine (uzorak C) i tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama (uzorci A30/1 i A5/17,5) i ligninom (uzorci O30 i O60) sa sorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} - jonima su ispitivane kvantitativno pomoću standardne metode (ASTM E 2149-0). Antibakterijska aktivnost je ispitivana prema bakterijama Gram (+) *Staphylococcus aureus* i Gram (-) *Escherichia coli*, (tabela 7.15.).

Tabela 7.15. Antibakterijska aktivnost tkanina od jute sa biosorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} -jonima prema bakterijama *Escherichia coli* (*E. coli*) i *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)

	<i>E. coli</i> , CFU	<i>E. coli</i> , %	<i>S. aureus</i> , CFU	<i>S. aureus</i> , %
K ₀	$2,26 \cdot 10^7$		$7,00 \cdot 10^5$	
C	$2 \cdot 10^5$	99,11	$5 \cdot 10^3$	99,28
Cu^{2+}				
K ₀	$2,26 \cdot 10^7$		$7,00 \cdot 10^5$	
C + Cu^{2+}	$9,3 \cdot 10^6$	58,85	$5,5 \cdot 10^4$	92,14
A30/1 + Cu^{2+}	0	99,99	0	99,99
A5/17,5 + Cu^{2+}	0	99,99	0	99,99
O30 + Cu^{2+}	0	99,99	0	99,99
O60 + Cu^{2+}	0	99,99	0	99,99
Zn^{2+}				
K ₀	$1,44 \cdot 10^7$		$6,90 \cdot 10^7$	
C + Zn^{2+}	$2,1 \cdot 10^3$	99,98	0	99,99
A30/1 + Zn^{2+}	$2,8 \cdot 10^5$	98,06	4,0	99,99
A5/17,5 + Zn^{2+}	0	99,99	0	99,99
O30 + Zn^{2+}	0	99,99	0	99,99
O60 + Zn^{2+}	0	99,99	0	99,99
Ag^{+}				
K ₀	$2,1 \cdot 10^7$		$1,90 \cdot 10^6$	
C + Ag^{+}	0	99,99	$5,0 \cdot 10^1$	99,99
A30/1 + Ag^{+}	0	99,99	$3,6 \cdot 10^1$	99,99
A5/17,5 + Ag^{+}	0	99,99	$1,2 \cdot 10^1$	99,99
O30 + Ag^{+}	0	99,99	$3,1 \cdot 10^1$	99,99
O60 + Ag^{+}	0	99,99	0	99,99

Na osnovu prikazanih rezultata (tabela 7.15.), može se zaključiti da je Gram (-) *E. coli* pokazala najmanju osetljivost na sirovu tkaninu od jute sa sorbovanim Cu^{2+} (uzorak C + Cu^{2+}), dok je Gram (+) *S. aureus* znatno osetljivija na antibakterijsko delovanje sirove tkanine. Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom sa sorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} -

jonima imaju izuzetno dobru antibakterijsku aktivnost prema obe testirane bakterije. Dobijeni rezultati su očekivani s obzirom na to da su ove tkanine sorbovale veću količinu Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^+ - jona u odnosu na sirovu tkaninu. Ove tkanine su pokazale bolja sorpciona svojstva (*tabela 7.8.*) i veći stepen bubrenja (*slika 7.14.*), što doprinosi povećanom oslobađanju Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^+ - jona, a samim tim se ostvaruje i bolje antibakterijsko dejstvo.

ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitan je uticaj hemijskog modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na strukturu i svojstva tkanina od jute. Na osnovu teorijskih razmatranja i rezultata eksperimentalnih istraživanja predstavljenih u okviru ove doktorske disertacije, proistekli su sledeći zaključci:

- Hemijsko modifikovanje tkanina od jute dovelo je do promena u hemijskom sastavu, ali i strukturi vlakana jute, što je direktno uticalo na promenu strukturnih karakteristika tkanina od jute, mehaničkih, elektrokinetičkih, sorpcionih i dielektričnih svojstava i specifične zapreminske električne otpornosti tkanina od jute, a samim tim i na kvalitet tkanina od jute.
- Prilikom hemijskog modifikovanja sa natrijum-hidroksidom dolazi do gubitka mase koji se uglavnom javlja kao rezultat selektivnog uklanjanja hemiceluloza, dok se sadržaj lignina neznatno menja. Gubitak mase prilikom modifikovanja sa natrijum-hloritom se uglavnom javlja kao rezultat selektivnog uklanjanja lignina, dok sadržaj hemiceluloza ostaje gotovo nepromenjen. U oba slučaja modifikovanja, gubitak mase i procenat uklonjenih neceluloznih komponenata je u saglasnosti sa intenzitetom tretmana.
- Selektivno uklanjanje hemiceluloza i lignina dovodi do promene u morfologiji površine vlakana jute. Naime, selektivno uklanjanje hemiceluloza dovodi do smanjenja gustine interfibrilarnih područja, omogućavajući prostorno preuređivanje fibrila i formiranje novih slobodnih mesta u strukturi vlakana, što rezultuje liberalizacijom elementarnih vlakana. Prilikom selektivnog uklanjanja lignina, srednja lamela postaje homogenija kao rezultat eliminisanja mikropora i smanjene krutosti ćelijskog zida, što dovodi do manje ili više izražene fibrilacije vlakana jute.
- Promene u hemiji površine odnose se na promenu dostupnosti i sadržaja funkcionalnih grupa, kao i elektrokinetičkih svojstava. Sadržaj karboksilnih grupa se značajno povećava prilikom modifikovanja sa nižim koncentracijama natrijum-hidroksida, što se objašnjava kidanjem esterskih veza između lignina i hemiceluloze. Međutim, sa povećanjem intenziteta alkalnog modifikovanja, sadržaj karboksilnih grupa se smanjuje, što se pripisuje odstranjivanju poliuronida iz hemiceluloze. Hemijsko modifikovanje sa natrijum-hloritom dovodi do oksidacije aldehidnih grupa do karboksilnih grupa. Smanjenje sadržaja aldehidnih grupa kod tkanina sa selektivno uklonjenim ligninom se pripisuju uklanjanju niskomolekulskih frakcija celuloze, ali i konverziji aldehidnih u karboksilne grupe usled

procesa oksidacije. Tretmani za hemijsko modifikovanje povećavaju aktivnu površinu vlakana, samim tim i tkanina, kao i dostupnost funkcionalnih grupa na njihovoj površini, što je okarakterisano naglim padom u vrednosti zeta potencijala na nižim pH vrednostima. Pomeranje izoelektrične tačke ka višim pH vrednostima je zapaženo kod modifikovanih tkanina koje imaju veći negativni zeta potencijal u poređenju sa sirovom tkaninom, pokazujući da je doprinos kiselih grupa na površini tkanina niži. Kod intenzivnijih uslova oksidacije uočeno je pomeranje izoelektrične tačke ka nižoj pH vrednosti, pre svega zbog selektivnog uklanjanja lignina i povećanja sadržaja hemiceluloza na površini modifikovanih vlakana jute.

- Selektivno uklanjanje hemiceluloza i lignina dovodi do preuređivanja celuloznih lanaca, što dalje utiče na promene u indeksu kristalnosti i veličini kristala. Primećeno je da se indeks kristalnosti smanjuje nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza. Primenom veće koncentracije natrijum-hidroksida (17,5%), zapažena je i polimorfna konverzija celuloze I_β u celulozu II i povećanje veličine kristala. Prilikom selektivnog uklanjanja lignina dolazi do povećanja indeksa kristalnosti, dok veličina kristala nije se značajno promenila.
- Sa povećanjem intenziteta alkalnog modifikovanja, debljina, površinska masa, gustina i utkanje se povećavaju, dok se poroznost tkanina od jute smanjuje. Promene u strukturnim karakteristikama tkanina od jute nakon oksidacije nisu toliko izražene kao prilikom alkalnog modifikovanja. Vrednosti prekidne sile se smanjuju prilikom modifikovanja sa manjim koncentracijama natrijum-hidroksida (1% i 5%), dok primena 17,5% natrijum-hidroksida rezultuje povećanjem vrednosti prekidne sile. Alkalno modifikovane tkanine od jute imaju veće vrednosti prekidnog izduženja u poređenju sa sirovom tkaninom. Oksidacija tkanine od jute rezultuje postepenim smanjenjem prekidne sile i povećanjem prekidnog izduženja u odnosu na sirovu tkaninu.
- Sorpciona svojstva tkanina od jute su praćena određivanjem sadržaja vlage, sposobnosti zadržavanja vode, stepena bubrenja vlakana jute i kapilarnosti. Povećane vrednosti navedenih sorpcionih svojstava tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama nisu u direktnoj korelaciji sa sadržajem hemiceluloza, što ukazuje na to da su ova svojstva uslovljena ne samo hemijskim sastavom, već i indeksom kristalnosti i konverzijom celuloze I_β u celulozu II. Kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom, najmanju vrednost sadržaja vlage i najveću sposobnost zadržavanja vode ima tkanina sa najmanjim

sadržajem lignina i najvećim indeksom kristalnosti. Povećane vrednosti bubrenja vlakana i ravnotežnog kapilarnog penjanja tečnosti zapažene su i kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom.

- Ispitivanjem frekventne zavisnosti dielektričnih svojstava (AC električna provodljivost, tangens dielektričnih gubitaka i dielektrična propustljivost) tkanina od jute u promenljivom električnom polju, moguće je pratiti kako njihovo ponašanje pri tim uslovima, tako i njihove strukturne promene. Sirova tkanina od jute ima najveći sadržaj neceluloznih komponenata, najveću poroznost, najmanju debljinu, površinsku masu, gustinu, utkanje i najmanji sadržaj vlage u poređenju sa tkaninama od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom, što sveukupno doprinosi nižoj vrednosti njenih dielektričnih svojstava. Selektivnim uklanjanjem hemiceluloza dolazi do smanjenja indeksa kristalnosti, povećanja sadržaja vlage, ali i do promene strukturnih karakteristika tkanina od jute, što doprinosi znatnom povećanju AC električne provodljivosti u odnosu na sirovu tkaninu. Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom imaju veće vrednosti AC električne provodljivosti u poređenju sa sirovom tkaninom što je posledica ne samo selektivnog uklanjanja lignina, nego i promena u sadržaju vlage i indeksa kristalnosti. Rezultati dobijeni za tangens dielektričnih gubitaka (pri 30% relativne vlažnosti vazduha) za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama su u korelaciji sa rezultatima dobijenim za sorpciju vlage i indeksa kristalnosti. Prilikom merenja frekventne zavisnosti tangensa dielektričnih gubitaka za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom nisu zapažene značajne razlike tangensa dielektričnih gubitaka između oksidisanih tkanina. Povećane vrednosti dielektrične propustljivosti dobijene za alkalno modifikovane tkanine, u odnosu na sirovu tkaninu, se mogu pripisati promenama u strukturnim karakteristikama, kao i smanjenju sadržaja hemiceluloza, što dovodi do smanjenja indeksa kristalnosti, veće dostupnosti hidroksilnih grupa celuloze, a samim tim i povećanoj sposobnosti za sorpciju vlage. Regresiona analiza pokazala je značajnu linearnu korelaciju između sadržaja lignina i vrednosti dielektrične propustljivosti za tkanine od jute sa selektivno uklonjenim ligninom. Znatno veće vrednosti dielektričnih svojstava pri 80% vlažnosti u odnosu na vrednosti dobijene pri 30% vlažnosti su posledica prisustva molekula vode u tkaninama od jute, ali i povećanog sadržaja slobodne vode pri većoj relativnoj vlažnosti vazduha.

- Povećanje specifične zapreminske električne otpornosti tkanina od jute u uslovima desorpcije vlage sa uzoraka, direktna je posledica udaljavanja molekula vode iz uzoraka, odnosno smanjenje sadržaja vlage u uzorcima sorbovane iz spoljašnje sredine. Generalno, nakon selektivnog uklanjanja hemiceluloza dolazi do smanjenja specifične zapreminske električne otpornosti što se može objasniti činjenicom da međufibrilarna područja postaju manje gusta i mnogo manje kruta, što utiče na otvaranje strukture vlakana, a istovremeno dolazi i do smanjenja indeksa kristalnosti. Izuzetak predstavlja uzorak modifikovan pri najintenzivnijim uslovima, kod kog je registrovana konverzija celuloze I_β u celulozu II, kao i izrazita neravnomernost površine tkanine prouzrokovana velikim utkanjem osnove i potke, što sveukupno remeti pravolinijski tok naelektrisanja kroz tkaninu i rezultuje sa većim vrednostima specifične zapreminske električne otpornosti. Specifična zapreminska električna otpornost tkanina od jute sa selektivno uklonjenim ligninom je manja nego kod tkanina od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama, što se može objasniti kako zaostajanjem veće količine hemiceluloza u vlaknima, tako i uticajem strukturnih promena do kojih je došlo uklanjanjem lignina.
- Sirova tkanina i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom su se pokazale kao dobri biosorbenti, koji bi se mogli koristiti za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda kontaminiranih Ni²⁺-, Cu²⁺- i Zn²⁺ - jonima. Biosorpcioni kapacitet ispitivanih tkanina od jute se povećava sa povećanjem vremena kontakta i početne koncentracije jona metala u rastvoru. Ispitivanjem biosorpcionog kapaciteta tkanina jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom u odnosu na Ni²⁺-, Cu²⁺- i Zn²⁺ - jone, dobijeni su rezultati koji ukazuju da tkanine sa većim sadržajem karboksilnih grupa u većoj količini sorbuju ove jone, tj. da jonska interakcija predstavlja osnovni mehanizam vezivanja jona metala za tkanine od jute. Step en biosorpcije jona teških metala iz monometalnih rastvora i iz rastvora smeše jona se može prikazati sledećim nizom: Ni²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺, na osnovu čega može da se zaključi da je afinitet jona metala prema tkaninama od jute u korelaciji sa fizičko-hemijskim karakteristikama jona metala. Da bi se dobio jasniji uvid u proces biosorpcije i odredio maksimalni kapacitet biosorbenta za Ni²⁺- jone, različiti modeli adsorpcionih izoterma su primenjeni na dobijene podatke za ravnotežne biosorpcione kapacitete tkanina od jute. Dobijene vrednosti korelacionih koeficijenata pokazuju da se ravnotežne vrednosti dobijene biosorpcijom Ni²⁺- jona na svim uzorcima

generalno bolje slažu sa *Langmuir*-ovom adsorpcionom izotermom i da se proces biosorpcije može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

- Antibakterijska aktivnost sirove tkanine i tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom sa sorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} - jonima je ispitivana prema bakterijama Gram (+) *S. aureus* i Gram (-) *E. coli*. Gram (-) *E. coli* je pokazala najmanju osetljivost na sirovu tkaninu od jute sa sorbovanim Cu^{2+} - jonima, dok je Gram (+) *S. aureus* znatno osetljivija na antibakterijsko delovanje sirove tkanine. Tkanine od jute sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom sa sorbovanim Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ag^{+} - jonima imaju izuzetno dobru antibakterijsku aktivnost prema obe testirane bakterije.
- Dobijeni rezultati su omogućili uspostavljanje korelacije između parametara procesa modifikovanja, dobijene strukture i svojstava modifikovanih tkanina od jute, a samim tim i utvrđivanje optimalnih uslova modifikovanja za postizanje željenog hemijskog sastava, a u zavisnosti od projektovanih svojstava, odnosno namene. Unapređena su fundamentalna znanja koja se odnose na reaktivnost celuloze i njenih pratećih komponenata (hemiceluloze i lignin), kao i njihov uticaj na reaktivnost vlakana i tekstilnih materijala od jute. Rezultati ovog istraživanja doprinose proširenju područja primene vlakana jute u oblasti sredstava za zaštitu od električnog pražnjenja i elektromagnetnog zračenja, u fleksibilnoj elektronici, podnim prostirkama značajno unapređenih svojstava, ali i za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda, korišćenjem otpadnih vlakana jute čime se povećava stepen iskorišćenja i ekonomska isplativost gajenja i prerade vlakana jute.

LITERATURA

- [1]. T. Lindström, C. Aulin, A. Naderi, M. Ankerfors, "Microfibrillated cellulose" u "Encyclopedia of polymer science and technology", Fourth edition, Editor: H. F. Mark, Bremen, John Wiley and Sons Ltd, 2014.
- [2] The Food and Agriculture Organization of the United Nations 2013. <http://faostat3.fao.org/home/E> (pristupljeno: 03.01.2020)
- [3] <https://www.purejute.com/en/logo/> (pristupljeno: 03.01.2020)
- [4] M. S. Rahman, "Jute - a versatile natural fibre. Cultivation, extraction and processing" u "Industrial applications of natural fibers", First edition, Editor: J. Müssig, Bremen, John Wiley and Sons Ltd, 2010, pp. 135-163.
- [5] K. B. Krishnan, I. Doraiswamy, K. P. Chellamani, "Jute" u "Bast and other plant fibers", First edition, Editor: R. R. Franck, Cambridge, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LCR, Cambridge, 2005, pp. 24-94.
- [6] K. Wong, X. Tao, C. Yuen, K. Yeung, "Modification of bast fibers", *Textile Asia*, vol. 28, no. 3, pp. 47-52, 1997.
- [7] D. Ray, B. K. Sarkar, "Characterization of alkali - treated jute fibers for physical and mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, no. 7, pp. 1013-1020, 2001.
- [8] A. Mukherjee, P. K. Ganguly, D. Sur, "Structural mechanics of jute: The effects of hemicelluloses or lignin removal", *Journal of the Textile Institute*, vol. 84, no. 3, pp. 348-353, 1993.
- [9] P. K. Ganguly, S. Chanda, "Dyeing of jute: Effect of progressive removal of hemicelluloses and lignin", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 19, no. 1, pp. 38-41, 1994.
- [10] W. Wang, Z. Cai, J. Yu, Z. Xia, "Changes in composition, structure, and properties of jute fibers after chemical treatments", *Fibers and Polymers*, vol. 10, no. 6, pp. 776-780, 2009.
- [11] L. Duan, W. Yu, Z. Li, "Analysis of structural changes in jute fibers after peracetic acid treatment", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 2, no. 1, pp. 33-42, 2017.
- [12] S. Sudha, G. Thilagavathi, "Analysis of electrical, thermal and compressive properties of alkali-treated jute fabric reinforced composites", *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, no. 6, pp. 1-17, 2017.
- [13] G. George, K. Joseph, E. R. Nagarajan, E. T. Jose, K. C. George, "Dielectric behavior of PP/jute yarn commingled composites: Effect of fiber content, chemical treatments, temperature

- and moisture", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 47, no.1, pp. 12-21, 2013.
- [14] D. de Quadros Melo, C. B. Vidal, A. L. da Silva, G. S. C. Raulino, A. D. de Luz, C. da Luz, P. B. A. Fechine, S. E. Mazzeto, R. F. do Nascimento, "Removal of toxic metal ions using modified lignocellulosic fibers as eco-friendly biosorbents: Mathematical modeling and numerical simulation", *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, vol. 15, no. 6, pp. 14-25, 2015.
- [15] S. R. Shukla, R. S. Pai, "Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibers", *Bioresource Technology*, vol. 96, no. 13, pp. 1430-1438, 2005.
- [16] S. R. Shukla, R. S. Pai, "Removal of Pb(II) from solution using cellulose-containing materials", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 80, no. 2, pp. 176-183, 2005.
- [17] M. Yari, M. A. Mohsen, F. Khojasteh, O. Moradi, "Heavy metals (Cr (VI), Cd (II) and Pb (II)) ions removal by modified jute: Characterization and modeling", *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 163-168, 2007.
- [18] K. A. Asanović, D. D. Cerović, M. M. Kostić, S. B. Maletić, A. D. Kramar, "Multipurpose nonwoven viscose/polypropylene fabrics: Effect of fabric characteristics on sorption and dielectric properties", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 56, no. 15, pp. 947-957, 2018.
- [19] E. Markiewicz, D. Paukszta, S. Borysiak, "Dielectric properties of lignocellulosic materials-polypropylene composites", *Mater Science-Poland*, vol. 27, no. 2, pp. 581-594, 2009.
- [20] S. Nurmi, T. Hammi, B. Demoulin, "Protection against electrostatic and electromagnetic phenomena" u "Multifunctional barriers for flexible structure", Editors: S. Duquesne, C. Magniez, G. Camino, *Springer Series in Materials Science*, 2007, pp. 63-83.
- [21] L. Tofan, C. Teodosiu, C. Paduraru, R. Wenkert, "Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies", *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 33-39, 2019.
- [22] M. Vukčević, B. Pejić, M. Laušević, I. Pajić-Lijaković, M. Kostić, "Influence of chemically modified short hemp fiber structure on biosorption process of Zn²⁺ ions from waste water", *Fibers and Polymers* vol. 15, no. 4, pp. 687-697, 2014.

- [23] S. Loiacono, G. Crini, G. Chanet, M. Raschetti, V. Placet, N. M. Crini, "Metals in aqueous solutions and real effluents: biosorption behavior of a hemp-based felt", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 93, no. 9, 2592-2601, 2018.
- [24] M. Kostic, B. Pejic, M. Vukcevic, "Waste hemp (*cannabis sativa*) fibers as a biosorbent and a precursor for biocarbon sorbents: Influence of their chemical composition on Pb(II) removal" u "Chemistry of lignocellulosic: Current trends", Editor: T. Stefanovic, Boca Raton, CRC Press, pp. 3-21, 2018.
- [25] L. Tofan, C. Paduraru, C. Teodosiu, O. Toma, "Fixed bed column study on the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions by using hemp fibers with improved sorption performance", *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 49, no. 2, pp. 219-229, 2015.
- [26] S. Loiacono, G. Crini, B. Martel, G. Chanet, C. Cosentino, M. Raschetti, V. Placet, G. Torri, N. Morin-Crini, "Simultaneous removal of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, and Zn from synthetic solutions on a hemp-based felt. II. Chemical modification", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 32, 45138, 2017.
- [27] S. Loiacono, N. Morin-Crini, C. Cosentino, G. Torri, G. Chanet, P. Winterton, G. Crini, "Simultaneous removal of Cd, Co, Cu, Mn, Ni and Zn from synthetic solutions on a hemp-based felt: Experimental design", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 5, 44422, 2017.
- [28] J. Bugnet, N. Morin-Crini, C. Cosentino, G. Chanet, P. Winterton, G. Crini, "Hemp decontamination of poly-metallic aqueous solutions", *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 16, no. 3, 535-542, 2017.
- [29] G. Z. Kyzas, Z. Terzopoulou, V. Nikolaidis, E. Alexopoulou, D. N. Bikiaris, "New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 209, pp. 87-93, 2015.
- [30] W. N. L. Santos, D. D. Cavalcante, E. G. P. Silva, C. F. Virgens, F. S. Dias, "Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber)", *Microchemical Journal* vol. 97, no. 2, pp. 269-273, 2011.
- [31] C. M. Hasfalina, R. Z. Maryam, C. A. Luqman, M. Rashid, "Adsorption of Copper (II) from aqueous medium in fixed-bed column by kenaf fibres", *APCBEE Procedia*, 3, pp. 255-263, 2012.
- [32] M. O. Borna, M. Pirsahab, M. V. Niri, R. K. Mashizie, B. Kakavandi, M. R. Zare, A. Asadi, "Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost *Hibiscus Cannabinus*

- kenaf, a green adsorbent", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 80-89, 2016.
- [33] M. R. Razak, N. A. Jusof, M. J. Haron, N. Ibrahim, F. Mohhamed, S. Kamaruzaman, H. A. Al-Lohedan, "Iminodiacetic acid modified kenaf fiber for waste water treatment, *International Journal of Biological Macromolecules*", vol. 112, pp. 754-760, 2018.
- [34] B. Abbara, A. Alem, S. Marcotte, A. Panteta, N. D. Ahfir, L. Bizeta, D. Duriatic, "Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by flax fibres", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 109, pp. 639-647, 2017.
- [35] R. Čunko, M. Andrassy, "Vlakna", Zrinski d.d., Zagreb, 2007.
- [36] R. Kozłowski, P. Baraniecki, J. Barriga-Bedoya, "Bast fibers" u "Biodegradable and sustainable fibres", Editor: R. S. Blackburn, Woodhead Publishing Limited, 2005, pp. 36-89.
- [37] R. M. Rowell, H. P. Stout, "Jute and Kenaf" u "Handbook of fiber chemistry", Third edition, Editor: M. Lewin, London, Taylor & Francis Group, 2007, pp. 405-453.
- [38] M. A. Khan, M. S. Rahaman, A. A. Jubayer, J. M. M. Islam, "Modification of jute fibers by radiation-induced graft copolymerization and their applications" u "Cellulose-Based Graft Copolymers", Editor: V. K. Thakur, Taylor & Francis Group, 2015, pp. 209-235.
- [39] R. Jovanović, Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, "Celulozna prirodna i hemijska vlakna", Građevinska knjiga, Beograd, 1989.
- [40] <https://textilestudycenter.com/jute-fibre-properties-and-end-uses/> (pristupljeno 05.01.2020)
- [41] B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, W. Y. Chen, "Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review", *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, no. 7, pp. 777-815, 2018.
- [42] J. Praskalo, Doktorska disertacija: "Dobijanje celuloznih vlakana specijalnih svojstava metodama hemijskog modifikovanja", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [43] T. Nikolić, Doktorska disertacija: "Dobijanje biološki aktivnih vlakana na bazi selektivno oksidisane celuloze", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [44] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, "Comprehensive Cellulose Chemistry", Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

- [45] B. Lazić, Doktorska disertacija: "Uticaj različitih postupaka fizičko-hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva vlakana lana", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2018.
- [46] B. Pejić, Doktorska disertacija: "Uticaj različitih faktora fizičko - hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva vlakana konoplje", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2009.
- [47] A. Kramar, Doktorska disertacija: "Modifikovanje površine celuloznih vlakana primenom dielektričnog barijernog pražnjenja", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [48] T. Kondo, "Hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives", u "Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility", Ed. S. Dumitriu, Marcel Dekker, New York, pp. 69-99, 2005.
- [49] H. Liu, L. S. Taylor, K. J. Edgar, "The role of polymers in oral bioavailability enhancement: A review", *Polymer*, vol. 77, pp. 399-415, 2015.
- [50] T. Kondo, C. Sawatari, "A Fourier transform Infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose", *Polymer*, vol. 37, no. 3, pp. 393-399, 1996.
- [51] T. Kondo, E. Togawa, R. M. Brown, "Nematic ordered cellulose: A concept of glucan chain association", *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 4, pp. 1324-1330, 2001.
- [52] U. P. Agarwal, "1064 nm FT-Raman spectroscopy investigations of plant cell walls and other biomass materials", *Frontiers in Plant Science*, vol. 5, Article 490, 2014.
- [53] H. A. Krässig, "Cellulose: structure, accessibility and reactivity", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1996.
- [54] A. D. French, G. P. Johnson, "Cellulose and the twofold screw axis: modeling and experimental arguments", *Cellulose*, vol. 16, pp. 959-973, 2009.
- [55] R. H. Atalla, D. L. VanderHart, "Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms", *American Association for the Advancement of Science*, vol. 223, no. 4633, pp. 283-285, 1984.
- [56] F. Horri, "Structure of Cellulose: Recent Developments and its Characterization" u "Wood and Cellulosic Chemistry", Second edition, Editors: N. S. David, N. Shiraishi, Koyoto, Marcel Dekker, 2001.

- [57] R. H. Atalla, "Polymorphism in native cellulose: recent developments", u "Structure, function and biosynthesis of plant cell walls", Editors: W. M. Dugger, S. Bartinicki-Garcia, Rockville, American Society of Plant Physiologists, 1984, pp. 381-391.
- [58] J. H. Wiley, R. H. Atalla, "Raman spectra of celluloses" in "The structures of cellulose", Editor: R. H. Atalla, Washington DC, American Chemical Society, 1987, pp. 151-168.
- [59] B. J. Hardy, A. Sarko, "Molecular dynamics simulations and diffraction-based analysis of the native cellulose fiber: structural modeling of the I_{α} and I_{β} phases and their interconversion", *Polymer*, vol. 37, no. 10, pp. 1833-1839, 1996.
- [60] M. Wada, "Lateral thermal expansion of cellulose I_{β} and III I polymorphs", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, no. 11, pp. 1095-1102, 2002.
- [61] J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall", *Macromolecules*, vol. 24, no. 14, pp. 4168-4175, 1991.
- [62] A. C. O'Sullivan, "Cellulose: the structure slowly unravels", *Cellulose*, vol. 4, no. 3, pp. 173-207, 1997.
- [63] J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, F. Horii, "Transformation of Valonia cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment", *Macromolecules*, vol. 23, no. 12, pp. 3196-3198, 1990.
- [64] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, "Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I_{α} from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction", *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, no. 47, pp. 14300-14306, 2003.
- [65] Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, "Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I_{β} from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction", *Journal of American Chemical Society*, vol. 124, no. 31, pp. 9074-9082, 2002.
- [66] S. Pérez, K. Mazeau, "Conformations, structures, and morphologies of celluloses" u "Polysaccharides: structural diversity and functional versatility", Editor: S. Dumitriu, New York, Marcel Dekker, 2005, pp. 41-68.
- [67] A. Isogai, "Allomorphs of Cellulose and Other Polysaccharides" u "Cellulosic Polymers, Blends and Composites", Editor: R. D. Gilbert, Munich Vienna, New York, Care Hauser Verlag, 1994, pp. 1-19.
- [68] F. J. Kolpak, J. Blackwell, "Determination of the Structure of Cellulose II", *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 273-278, 1976.

- [69] A. J. Stipanovich, A. Sarko, "Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II" u "Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides", *Macromolecules*, vol. 9, no. 5, pp. 851-857, 1976.
- [70] P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, "A revised structure and hydrogen bonding system in Cellulose II from a Neutron fiber diffraction analysis", *Journal of American Chemical Society*, vol. 121, no. 43, pp. 9940-9946, 1999.
- [71] D. Fengel, H. Jacob, C. Strobel, "Influence of the alkali concentration on the formation of cellulose II - Study by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy", vol. 49, no. 6, pp. 505-511, 1995.
- [72] R. H. Newman, J. A. Hemmingson, "Carbon-13 NMR distinction between categories of molecular order and disorder in cellulose", *Cellulose*, vol. 2, no. 2, pp. 95-110, 1995.
- [73] T. Heinze, T. Liebert, "Unconventional Methods in Cellulose Functionalization", *Progress in Polymer Science*, vol. 26, no. 9, pp. 1689-1762, 2001.
- [74] R. Mohammadinejad, S. Karimi, S. Irvani, R. S. Varma, "Plant-derived nanostructures: types and applications", *Green Chemistry*, vol. 18, pp. 20-52, 2016.
- [75] L. Berglund, "Cellulose-Based Nanocomposites", u "Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites", Editors: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, Boca Raton, Taylor & Francis Group LLC, 2005.
- [76] O. Stojanović, N. Stojanović, "Hemija ugljenih hidrata", Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1979.
- [77] T. Ishii, K. Shimizu, "Chemistry of Cell Wall Polysaccharides" u "Wood and Cellulosic Chemistry", Second edition, Editors: D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, New York – Basel, Marcel Dekker, 2001, pp. 175-212.
- [78] P. F. H. Harmsen, W. J. J. Huijgen, L. M. Bermúdez López, R. R. C. Bakker, "Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass", *Food & Biobased Research*, Wageningen, 2010.
- [79] H. M. Wang, R. Postle, R. W. Kessler, "Removing pectin and lignin during chemical processing of hemp for textile applications", *Textile Research Journal*, vol. 73, no. 8, pp. 664-669, 2003.
- [80] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, "Lignin biosynthesis", *Annual Review of Plant Biology*, vol. 54, pp. 519-546, 2003.
- [81] R. Jovanović, "Struktura i svojstva vlakana", Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981.

- [82] M. Tuomela, Doktorska disertacija: "Degradation of lignin and other ^{14}C -labelled compounds in compost and soil with an emphasis on white-rot fungi", Helsinki, Faculty of Agriculture and Forestry, University of Helsinki, 2002.
- [83] D. Kukić, Doktorska disertacija: "Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe", Novi Sad, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, 2016.
- [84] H. A. Krässig, "Effect of structure and morphology on accessibility and reactivity" u "Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity", Vol. 11, Editor: H. A. Krässig, Yverdon Gordon and Breach Science Publishers, 1993, pp. 167-324.
- [85] M. S. Bertran, B. E. Dale, "Determination of cellulose accessibility by differential scanning calorimetry", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 32, no. 3, pp. 4241-4253, 2003.
- [86] M. K. Inglesby, S. H. Zeronian, "The accessibility of cellulose as determined by dye adsorption", *Cellulose*, vol. 3, no. 1, pp. 165-181, 1996.
- [87] Y. Z. Lai, "Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins" u "Chemical modification of lignocellulosic materials", Editor: N. S. D. Hon, New York, Marcel Dekker, 1996.
- [88] H. Krässig, J. Schurz, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Sixth edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [89] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material" u "Cellulose: Chemistry and Application", *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 44, pp. 3358-3393, 2005.
- [90] S. P. Mishra, "A text book of fibre science and technology", New Age International, New Delhi, 2000.
- [91] M. Takahashi, M. Ookubo, H. Takenaka, "Solid state ^{13}C NMR spectra analysis of alkaliceullose", *Polymer Journal*, vol. 23, no. 8, pp. 1009-1014, 1991.
- [92] H. P. Fink, E. Walenta, J. Kunze, G. Mann, "Wide angle X-Ray and solid state CNMR studies of cellulose alkalization" u "Cellulose and cellulose derivatives: Physicochemical aspects and industrial applications", Editors: J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Woodhead publishing Ltd, 1995.
- [93] A. Isogai, "NMR Analysis of cellulose dissolved in aqueous NaOH solutions", *Cellulose*, vol. 4, no. 2, pp. 99-107, 1997.

- [94] G. Henriksson, H. Lennholm, "Cellulose and carbohydrate chemistry" u "Wood Chemistry and Wood Biotechnology", Editors: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009, pp. 71-101.
- [95] D. Džokić, "Hemijska dorada tekstilnog materijala", Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1976.
- [96] T. Šošarić, Doktorska disertacija: "Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštica kajsija kao otpadne biomase", Beograd, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [97] M. Balaban, G. Ucar, "The effect of the duration of alkali treatment on the solubility of polyoses", Turkish Journal of Agriculture and Forestry, vol. 23, pp. 667- 671, 1999.
- [98] D. Fengel, G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", De Gruyter, Berlin, 1984.
- [99] H. Chen, "Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose" u "Biotechnology of Lignocellulose", 2014 pp. 25-71.
- [100] B. M. Pejic, M. M. Kostic, P. D. Skundric, J. Z. Praskalo, "The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior for for hemp fibers", Bioresource Technology, vol. 99, no. 15, pp. 7152-7159, 2008.
- [101] B. D. Lazić, S. D. Janjić, T. Rijavec, M. M. Kostić, "Effect of chemical treatments on the chemical composition and properties of flax fibers", Journal of the Serbian Chemical Society, vol. 82, no. 1, pp. 83-97, 2017.
- [102] T. H. Kim, J. S. Kim, C. Sunwoo, Y. Y. Lee, "Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia", Bioresource Technology, vol. 90, no. 1, pp. 39-47, 2003.
- [103] P. B. Sarkar, "On tensile strength of jute fibers", Indian Journal of Chemical Society, vol. 12, pp. 23, 1935.
- [104] M. M. Roy, "Mechanical properties of jute II: The study of chemically treated fibres", Journal of Textile Institute, vol. 44, no. 1, pp. T44 - T52, 1953.
- [105] R. K. Samal, M. Mohanty, B. B. Panda, "Effect of chemical modification on FTIR spectra; Physical and chemical behavior of jute-II", Journal of Polymer Materials, vol. 12, no. 3, pp. 235-240, 1995.
- [106] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, N. R. Bose, "Effect of alkali treated jute fibres on composite properties", Bulletin of Materials, vol. 24, no. 2, pp. 129-135, 2001.

- [107] M. Lewin, M. Shiloh, J. Banbaji, "The Crimp of Alkali Treated Jute Fibers", *Textile Research Journal*, vol. 29, no. 5, pp. 373-385, 1959.
- [108] K. P. Sao, A. K Jain, "Mercerization and crimp formation in jute", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 20, no. 4, pp. 185-191, 1995.
- [109] P. K. Ganguly, A. Mukherjee, D. Sur, "Mechanical behaviour of chemically texturized jute fabric", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 20, no. 2, pp. 86-91, 1995.
- [110] J. Gassan, A. K. Bledzki, "Alkali treatment of jute fibers: relationship between structure and mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, no. 4, pp. 623-629, 1999.
- [111] H. Kressig, "Cellulose Chemistry and Its Applications" Editors: T. P. Nevell, S. H. Zeronian, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 87-88, 1987.
- [112] E. T. N. Bisanda, "The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibres", *Applied Composite Materials*, vol. 7, no. 5-6, pp. 331-340, 2000.
- [113] T. Doan, H. Brodowsky, E. Mäder, "Jute fibre/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion", *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 10, p. 1160-1166, 2012.
- [114] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, N. R. Bose, "Mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 1, pp. 119-127, 2001.
- [115] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, "Fracture behavior of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, no. 12, pp. 2588-2593, 2002.
- [116] I. A. T. Razera, E. Frollini, "Composites based on jute fibers and phenolic matrices: Properties of fibers and composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, no. 2, pp. 1077-1085, 2004.
- [117] X. Wang, L. Chang, X. Shi, L. Wang, "Effect of hot-alkali treatment on the structure composition of jute fabrics and mechanical properties of laminated composites", *Materials*, vol. 12, no. 9, 1386, 2019.
- [118] Y. L. Mwaikambo, P. M. Ansell, "Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibers by alkalization", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, no. 12, pp. 2222-2234, 2002.
- [119] S. Ouajai, R. A. Shanks, "Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, no. 2, pp. 327-335, 2005.

- [120] M. Kostić, B. Pejić, P. Škundrić, "Quality of chemically modified hemp fibers", *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 1, pp. 94-99, 2008.
- [121] M. M. Kostic, B. M. Pejic, K. A. Asanovic, V. M. Aleksic, P. D. Skundric, "Effect of hemicelluloses and lignin on the sorption and electric properties of hemp fibers", *Industrial Crops and Products*, vol. 32, no. 2, pp. 169-174, 2010.
- [122] S. Borysiak, J. Garbarczyk, "Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation", *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, vol. 11, no. 5, pp. 104-106, 2003.
- [123] S. S. H. Sharma, L. Whiteside, K. Kernaghan, "Enzymatic treatment on flax fibre at the roving stage for production of wet-spun yarn", *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 37, no. 4, pp. 386-394, 2005.
- [124] Y. Cao, F. Chan, Y. H. Chui, H. Xiao, "Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme, and steam-heat treatments", *Bioresources*, vol. 7, no. 3, pp. 4109-4121, 2012.
- [125] H. Zhang, R. Ming, G. Yang, Y. Li, Q. Li, H. Shao, "Influence of alkali treatment on flax fiber for use as reinforcements in polylactide stereocomplex composites", *Polymer Engineering and Science*, vol. 55, no. 11, pp. 2553-2558, 2015.
- [126] D. Fakin, V. Golob, K. Stana Kleinschek, A. Majcen Le Marechal, "Sorption properties of flax fibers depending on pretreatment processes and their environmental impact", *Textile Research Journal*, vol. 76, no. 6, pp. 448-454, 2006.
- [127] T. Kreze, S. Iskrac, M. Sfilinogoj Smole, K. Stana Kleinschek, S. Strand, D. Fakin, "Flax Fibers Sorption Properties Influenced by Different Pretreatment Processes", *Journal of Natural Fibers*, vol. 2, no. 3, pp.25-37, 2005.
- [128] B. D. Lazić, B. M. Pejić, A. D. Kramar, M. M. Vukčević, K. R. Mihajlovski, R. D. Rusmirović, M. M. Kostić, "Influence of hemicelluloses and lignin content on structure and sorption properties of flax fibers (*Linum usitatissimum* L.)", *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 697-709, 2018.
- [129] K. P. Sao, B. K. Samantaray, S. Bhattacharjee, "X-ray line profile analysis in alkali-treated ramie fiber", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 60, pp. 919-922, 1996.
- [130] K. P. Sao, B. K. Samantaray, S. Bhattacharjee, "X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 52, no. 12, pp. 1687-1694, 1994.

- [131] D. Cerović, J. Dojčilović, I. Petronijević, D. Popović, "Comparative analysis of dielectric and structural characteristics of the samples based on polyethyleneterephthalate", *Contemporary Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 42-50, 2014.
- [132] K. Bal, V. Kothari, "Measurement of dielectric properties of textile materials and their applications", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 34, pp. 191-199, 2009.
- [133] A. Ivanovska, D. Cerovic, S. Maletic, I. Jankovic Castvan, K. Asanovic, M. Kostic, "Influence of the alkali treatment on the sorption and dielectric properties of woven jute fabric", *Cellulose*, vol. 26, no. 8, pp. 5133-5146, 2019.
- [134] A. Ivanovska, D. Cerovic, N. Tadic, I. Jankovic Castvan, K. Asanovic, M. Kostic, "Sorption and dielectric properties of jute woven fabrics: Effect of chemical composition", *Industrial Crops and Products*, vol. 140, 111632, 2019.
- [135] K. Asanović, Doktorska disertacija: "Doprinos metrologiji nekih elektrofizičkih svojstava tekstilnih materijala", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2003.
- [136] K. Kramar, K. Asanović, B. Obradović, M. Kuraica, M. Kostić M, "Electrical resistivity of plasma treated viscose and cotton fabrics with incorporated metal ions", *Fibers and Polymers*, vol. 19, no. 3, pp. 571-579, 2018.
- [137] D. D. Cerović, K. A. Asanović, S. B. Maletić, J. R. Dojčilović, "Comparative study of the electrical and structural properties of woven fabrics", *Composites Part B: Engineering*, vol. 49, pp. 65-70, 2013.
- [138] A. Kramar, J. Milanović, M. Korica, T. Nikolić, K. Asanović, M. Kostić, "Influence of structural changes induced by oxidation and addition of silver ionson electrical properties of cotton yarn", *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 48, no. 3-4, pp. 189-197, 2014.
- [139] B. Škipina, Doktorska disertacija: "Fotodielektrične osobine polimera i polimernih kompozita", Beograd, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2018.
- [140] D. Cerović, Magistarska teza: "Dielektrične osobine struktura dobijenih od sintetičkih i prirodnih vlakana", Beograd, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2006.
- [141] D. Cerović, Doktorska disertacija: "Fizički procesi u filtrima dobijenim od polimernih vlakana", Beograd, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [142] H. Shinouda, A. Hana, "Dielectric and infrared study of some cellulose derivatives", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 21, no. 6, pp. 1479-1488, 1977.
- [143] J. Salamone, "Concise Polymeric Materials Enciclopedia", CRC Press, Boca-Raton, 1998.

- [144] S. Boutros, A. A. Hanna, "Dielectric properties of moist cellulose", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 16, no. 1, pp. 89-94, 1978.
- [145] A. Rachocki, E. Markiewicz, J. Tritt-Goc, *Proceedings of the XXI International Meeting on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS, Poznan-Bedlewo, Poland, April 24-28*, vol. 108 pp. 137-145, 2005.
- [146] D. D. Cerović, J. R. Dojčilović, K. A. Asanović, T. A. Mihajlidi, "Dielectric investigation of some woven fabrics", *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 084101-1 084101-7, 2009.
- [147] G. R. Saad, M. Sakamoto, K. Furuhashi, "Dielectric study of β -relaxation in some cellulosic substances", *Polymer International*, vol. 41, no. 3, pp. 293-299, 1996.
- [148] E. Saukkonen, K. Lyytikäinen, K. Backfolk, R. Maldzius, J. Sidaravicius, T. Lozovski, A. Poskus, "Effect of the carbohydrate composition of bleached kraft pulp on the dielectric and electrical properties of paper", *Cellulose* vol. 22, pp. 1003-1017, 2015.
- [149] G. Mary, S. K. Bajpai, N. Chand, "Copper (II) ions and copper nanoparticles-loaded chemically modified cotton cellulose fibers with fair antibacterial properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 2, pp. 757-766, 2009.
- [150] J. Wang, C. Chen, "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* - a review", *Biotechnology Advances*, vol. 24, no. 5, pp. 427-451, 2006.
- [151] M. B. McBride, "Chemisorption and precipitation of inorganic ions, *Environmental Chemistry of Soils*", Oxford University, Press, New York, pp. 121-168, 1994.
- [152] V. J. Milojković, *Doktorska disertacija: "Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *Myriophyllum spicatum*"*, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [153] J. L. Gardea-Torresdey, M. K. Becker-Hapak, J. M. Hosea, D. W. Darnall, "Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding", *Environmental Science and Technology*, vol. 24, no. 9, pp. 1372-1378, 1990.
- [154] C. Paduraru, L. Tofan, "Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto hemp", *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 36, no. 3, pp. 375-380, 2002.
- [155] C. Paduraru, L. Tofan, "Investigations on the possibility of natural hemp fibers use for Zn (II) ions removal from wastewaters", *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 7, no. 6, pp. 687-693, 2008.

- [156] A. Dembiras, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, no. 2-3, pp. 200-229, 2008.
- [157] L. Tofan, C. Paduraru, I. Volf, C. Balan, "Kinetic and thermodynamic profile of Pb (II) sorption by untreated hemp fibers", *Lucrări Științifice*, vol. 53, no. 1, pp. 146-149, 2010.
- [158] S. Xu, X. Gong, H. Zou, C. Liu, C. Chen, X. Zeng, "Mechanism of the adsorption process: Cu²⁺ adsorbed by ramie stalk", *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 62, no. 12, pp. 1072-1078, 2015.
- [159] B. Pejic, M. Vukcevic, M. Kostic, P. Skundric, "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: effect of chemical composition", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 1, pp. 146-153, 2009.
- [160] K. Conrad, H. C. B. Hansen, "Sorption of zinc and lead on coir", *Bioresource Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 89-97, 2007.
- [161] L. Hao, T. Zheng, J. Jiang, Q. Hu, X. Li, P. Wang, "Removal of As (III) from water using modified jute fibres as a hybrid sorbent", *RCS Advances*, vol. 5, no. 14, pp. 10723-10732, 2015.
- [162] V. Baheti, V. V. T. Padil, J. Militky, M. Černik, R. Mishra, "Removal of mercury from aqueous environment by jute nanofiber", *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, vol. 6, no. 2, pp. 175-184, 2013.
- [163] B. M. Pejic, M. M. Vukcevic, I. D. Pajic-Lijakovic, M. D. Lausevic, M. M. Kostic, "Mathematical modeling of heavy metal ions (Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺) biosorption by chemically modified short hemp fibers", *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, 354-360, 2011.
- [164] H. N. Tran, H. C. Nguyen, S. H. Woo, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, A. Hosseini-Bandegharaei, J. Rinklebe, A. K. Sarmah, A. Ivanets, G. L. Dotto, T. T. Bui, R. S. Juang, H. P. Chao, "Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 49, no. 23, pp. 2155-2219, 2019.
- [165] S. Pal, S. Mukherjee, N. Bhattacharyya, "Microorganism and agricultural based biosorbents towards removal of cadmium from waste-water: An overview", *Recent Patents on Biotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 204-217, 2017.
- [166] P. Souvik, S. Mukherjee, N. Bhattacharyya, "Microorganism and agricultural based biosorbents towards removal of cadmium from waste-water: An overview", *Recent Patents on Biotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 204-217, 2017.

- [167] L. Gürel, "Applications of the biosorption process for nickel removal from aqueous solutions - A review", *Chemical Engineering Communications*, vol. 204, no. 6, pp. 711-722, 2017.
- [168] B. Kumar, K. Smita, L. C. Flores, "Plant mediated detoxification of mercury and lead", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S2335-S2342, 2017.
- [169] A. Saravanan, P. Senthil Kumar, M. Yashwanthraj, "Sequestration of toxic Cr(VI) ions from industrial wastewater using waste biomass: A review", *Desalination and Water Treatment*, vol. 68, pp. 245-266, 2017.
- [170] M. Abdulaziz, S. Musayev, "Multicomponent biosorption of heavy metals from aqueous solutions: A review", *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 26, no. 4, pp. 1433-1441, 2017.
- [171] A. A. Beni, A. Esmaeili, "Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents A review", *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, 100503, 2020.
- [172] A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M. A. Bhat, G. N. Dar, A. H. Pandith, "Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods". *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 729-754, 2019.
- [173] K. Bethke, S. Palantöken, V. Andrei, M. Roß, V. S. Raghuwanshi, F. Kettemann, K. Greis, T. T. K. Ingber, J. B. Stückrath, S. Valiyaveetil, K. Rademann, "Functionalized cellulose for water purification, antimicrobial applications, and sensors", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 23, 1800409, 2018.
- [174] L. B. Escudero, P. Y. Quintas, R. G. Wuilloud, G. L. Dotto, "Recent advances on elemental biosorption", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, no. 1, pp. 409-427, 2019.
- [175] N. Morin-Crini, S. Loiacono, V. Placet, G. Torri, C. Bradu, M. Kostić, C. Cosentino, G. Chanet, B. Martel, E. Lichtfouse, G. Crin, "Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 393-408, 2019.
- [176] I. S. Bădescu, D. Bulgariu, I. Ahmad, L. Bulgariu, "Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions - A review", *Journal of Environmental Management*, vol. 224, pp. 288-297, 2018.
- [177] D. H. K. Reddy, K. Vijayaraghavan, J. A. Kim, Y. S. Yun, "Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 242, pp. 35-58, 2017.
- [178] M. Radetić, D. Marković, "Nano-finishing of cellulose textile materials with copper and copper oxide nanoparticles", *Cellulose*, vol. 26, pp. 8971-8991, 2019.

- [179] D. Marković, J. Ašanin, T. Nunney, Ž. Radovanović, M. Radoičić, M. Mitrić, D. Mišić, M. Radetić, "Broad spectrum of antimicrobial activity of cotton fabric modified with oxalic acid and CuO/Cu₂O nanoparticles", *Fibers and Polymers*, vol. 20, no. 11, pp. 2317-2325, 2019.
- [180] D. Marković, M. Korica, M. Kostić, Ž. Radovanović, Z. Šaponjić, M. Mitrić, M. Radetić, "In situ synthesis of Cu/Cu₂O nanoparticles on the TEMPO oxidized cotton fabrics", *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 829-841, 2018.
- [181] D. Marković, C. Deeks, T. Nunney, Ž. Radovanović, M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Radetić, "Antibacterial activity of Cu-based nanoparticles synthesized on the cotton fabrics modified with polycarboxylic acids", *Carbohydrate Polymers*, vol. 200, pp. 173-182, 2018.
- [182] J. Ru, X. Qian, Y. Wang, "Study on antibacterial finishing of cotton fabric with silver nanoparticles stabilized by nanoliposome", *Cellulose*, vol. 25, no. 9, pp. 5443-5454, 2018.
- [183] Q. Xu, X. Ke, N. Ge, L. Shen, Y. Zhang, F. Fu, X. Liu, "Preparation of copper nanoparticles coated cotton fabrics with durable antibacterial properties", *Fibers and Polymers*, vol. 19, no. 5, pp. 1004-1013, 2018.
- [184] I. M. El-Nahhal, A. A. Elmanama, N. M. El Ashgar, N. Amara, M. Selmane, M. M. Chehimi, "Stabilization of nano-structured ZnO particles onto the surface of cotton fibers using different surfactants and their antimicrobial activity", *Ultrason Sonochemistry*, vol. 38, pp. 478-487, 2017.
- [185] M. Radetić, "Functionalization of textile materials with silver nanoparticles", *Journal of Material Science*, vol. 48, no. 1, pp. 95-107, 2013.
- [186] M. Radetić, "Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 16, pp. 62-76, 2013.
- [187] H. E. Emam, A. P. Manian, B. Široka, H. Duelli, P. Merschak, B. Redl, T. Bechtold, "Copper(I)oxide surface modified cellulose fibers-Synthesis, characterization and antimicrobial properties", *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, pp. 344-351, 2014.
- [188] J. Milanović, T. Mihailović, K. Popović, M. Kostić, "Antimicrobial oxidized hemp fibers with incorporated silver particles", *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 77, no. 12, pp. 1759-1773, 2012.
- [189] M. M. Kostic, J. Z. Milanovic, M. V. Baljak, K. Mihajlovski, A. D. Kramar, "Preparation and characterization of silver-loaded hemp fibers with antimicrobial activity", *Fibers and Polymers*, vol. 15, no. 1, pp. 57-64, 2014.

- [190] T. Nakashima, Y. Sakagami, H. Ito, M. Matsuo, "Antibacterial activity of cellulose fibers modified with mettalic salts", *Textile Research Journal*, vol. 71, no. 8, pp. 688-694, 2001.
- [191] Y. Pan, Q. Xia, H. Xiao, "Cationic polymers with tailored structures for rendering polysaccharide-based materials antimicrobial: An overview", *Polymers*, vol. 11, no. 8, 1283, 2019.
- [192] C. Agarwal, L. Csóka, "Functionalization of wood/plant-based natural cellulose fibers with nanomaterials: a review", *Tappi Journal*, vol. 17, no. 2, pp. 92-111, 2018.
- [193] M. Alavi, A. Nokhodchi, "An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers", *Carbohydrate Polymers*, vol. 227, 115349, 2020.
- [194] V. Vijayakumar, S. K. Samal, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Recent advancements in biopolymer and metal nanoparticle-based materials in diabetic wound healing management", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 122, pp. 137-148, 2019.
- [195] S. S. D. Kumar, N. K. Rajendran, N. N. Houreld, H. Abrahamse, "Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 115, pp. 165-175, 2018.
- [196] T. G. Sahana, P. D. Rekha, "Biopolymers: Applications in wound healing and skin tissue engineering", *Molecular Biology Reports*, vol. 45, no. 6, pp. 2857-2867, 2018.
- [197] N. A. Al-Tayyar, A. M. Youssef, R. Al-hindi, "Antimicrobial food packaging based on sustainable Bio-based materials for reducing foodborne Pathogens: A review", *Food Chemistry*, vol. 310, 125915, 2020.
- [198] S. Khattak, F. Wahid, L. P. Liu, S. R. Jia, L. Q. Chu, Y. Y. Xie, Z. X. Li, C. Zhong, "Applications of cellulose and chitin/chitosan derivatives and composites as antibacterial materials: current state and perspectives", *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 103, pp. 1989-2006, 2019.
- [199] M. Zahran, A. H. Marei, "Innovative natural polymer metal nanocomposites and their antimicrobial activity", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 136, pp. 586-596, 2019.
- [200] A. Koblyakov, "Laboratory practice in the study of textile materials", Mir Publishers, Moscow, pp. 192-200, 1989.
- [201] W. Garner, "Textile laboratory manual, volume 5: fibres", Heywood Books, London, pp. 52-113, 1967.

- [202] J. Praskalo, M. Kostic, A. Potthast, G. Popov, B. Pejic, P. Skundric, "Sorption properties of TEMPO - oxidized natural and man-made cellulose fibers", *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, no. 4, pp. 791-798, 2009.
- [203] E. J. Parks, R. L. Hebert, "Thermal analysis of ion-exchange reaction products of wood pulps with calcium and aluminium cations", *Tappi Journal*, vol. 55, pp. 1510-1514, 1972.
- [204] A. D. French, "Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs", *Cellulose*, vol. 21, no. 2, pp. 885-896, 2014.
- [205] K. A. Asanović, D. D. Cerović, T. V. Mihailović, M. M. Kostić, M. Reljić, "Quality of clothing fabrics in terms of their comfort properties", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 40, pp. 363-372, 2015.
- [206] P. Škunrić, M. Kostić, A. Medović, T. Mihailović, K. Asanović, Lj. Sretković, "Tekstilni Materijali", Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2008.
- [207] M. Vukčević, Doktorska disertacija: "Uticaj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode", Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [208] A. Witek-Krowiak, R. G. Szafran, S. Modelski, "Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent", *Desalination*, vol. 265, no. 1-3, pp. 126-134, 2011.
- [209] N. T. Coleman, A. C. McClung, D. P. Moore, "Formation constants for Cu(II)-peat complexes", *Science*, vol. 123, no. 3191, pp. 330-331, 1956.
- [210] I. I. Shamolina, A. M. Bocek, N. M. Zabivalova, D. A. Medvedeva, S. A. Grishanov, "An investigation of structural changes in short flax fibers in chemical treatment", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 11, no. 1, pp. 33-36, 2003.
- [211] A. E. O. Ben Sghaier, Y. Chaabouni, S. Msahli, F. Sakli, "Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated *Agave americana* L. fiber", *Industrial Crops and Products*, vol. 36, no. 1, pp. 257-266, 2012.
- [212] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S. Y. Zainudin, R. M. Sheltami, "Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers", *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 855-866, 2012.

- [213] D. Ahuja, A. Kaushik, G. S. Chauhan, "Fractionation and physicochemical characterization of lignin from waste jute bags: effect of process parameters on yield and thermal degradation", *International Journal of Biomacromolecules*, vol. 97, pp. 403-410, 2017.
- [214] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, "Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose", *Vibrational Spectroscopy*, vol. 36, no. 1, pp. 23-40, 2004.
- [215] M. K. B. Bakri, E. Jayamani, S. Hamdan, Md. R. Rahman, K. H. Soon, A. Kakar, "Fundamental study on the effect of alkaline treatment on natural fibers structures and behaviours", *ARPN Journal of Engineering and Applied Science*, vol. 11, no. 14, pp. 8759-8763, 2016.
- [216] J. Široky, R. S. Blackburn, T. Bechtold, J. Taylor, P. White, "Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide", *Cellulose*, vol. 17, no. 1, pp. 103-115, 2010.
- [217] A. A. M. A. Nada, M. L. Hassan, "Ion Exchange Properties of Carboxylated Bagasse", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 2, pp. 1399-1404, 2006.
- [218] A. Bismarck, A. K. Mohanty, I. Aranberri-Askargorta, S. Czapla, M. Misra, G. Hinrichsen, J. Springer, "Surface characterization of natural fibres; surface properties and the water uptake behaviour of modified sisal and coir fibres", *Green Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 100-107, 2001.
- [219] A. Bismarck, J. Springer, A. K. Mohanty, G. Hinrichsen, M. A. Khan, "Characterization of several modified jute fibers using zeta-potential measurements", *Colloid and Polymer Science*, vol. 278, no. 3, pp. 229-235, 2000.
- [220] A. Bismarck, I. A. Askargorta, J. Springer, T. Lampke, B. Wielage, A. Stamboulis, I. Shenderovich, H. H. Limbach, "Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior, *Polymer composites*, vol. 23, no. 5, pp. 872-894, 2002.
- [221] K. Stana-Kleinschek, V. Riibitsch, "Electrokinetic properties of processed cellulose fibers", *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 140, no. 1-3, pp. 127-138, 1998.
- [222] T. Luxbacher, "The zeta guide, Principles of the streaming potential technique", Anton Paar GmbH, Austria, 2014.

- [223] K. S. Kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, S. Strand, "Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres", *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 195, pp. 275-284, 2001.
- [224] C. J. Garvez, I. H. Parker, G. P. Simon, "On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibers", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, no. 15, pp. 1568-1575, 2005.
- [225] S. Nam, A. D. French, B. D. Condon, M. Concha, "Segal crystallinity index revised by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II", *Carbohydrate Polymers*, vol. 135, pp. 1-9, 2016.
- [226] U. P. Agarwal, S. A. Ralph, C. Baez, R. S. Reiner, S. P. Verrill, "Effect of sample moisture content on XRD-estimated cellulose crystallinity index and crystallite size", *Cellulose*, vol. 24, no. 5, pp. 1971-1984, 2017.
- [227] B. W. Jo, S. Chakraborty, "A mild alkali treated jute fiber controlling the hydration behaviour of greener cement paste", *Scientific Reports*, vol. 5, 7837, 2015.
- [228] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, P. Casari, "The hygroscopic behavior of plant fibers: a review", *Frontier in Chemistry*, vol. 1, no. 43, pp. 1-12, 2014.
- [229] P. Ghosh, A. K. Samanta, G. Basu, "Effect of selective chemical treatments of jute fiber on textile-related properties and processibility", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 29, pp. 85-99, 2004.
- [230] N. M. Mehta, P. H. Parsaniya P. H, "Fabrication and evaluation of some mechanical and electrical Properties of jute-biomass based hybrid composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, no. 3, pp. 1754-1758, 2006.
- [231] Y. L. Hsieh, B. Yu, "Liquid wetting, transport, and retention properties of fibrous assemblies: Part I: Water wetting properties of woven fabrics and their constituent single fibers", *Textile Research Journal*, vol. 62, no. 11, 677-685, 1992.
- [232] M. Norimoto, T. Yamada, "The dielectric properties of wood. IV. On the dielectric dispersion of oven-dried wood", *Wood Research*, vol. 50, pp. 36-49, 1970.
- [233] M. Yusuke, *Doktorska disertacija: "Dielectric Properties of Cotton Fabrics and Their Applications"*, Raleigh, NC State University Libraries, 2019.
- [234] J. M. G. Cowie, V. Arrighi, "Polymers: chemistry and physics of modern materials", CRC Press, Boca Raton, 2008.

- [235] A. N. Fraga, E. Frulloni, O. Osa, J. M. Kenny, A. Vazquez, "Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials", *Polymer Testing*, vol. 25, no. 2, pp. 181-187, 2006.
- [236] J. W. S. Hearle, "A critical review of the structural mechanics of wool and hair fibres", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 27, no. 2, pp. 123-138, 2000.
- [237] K. Asanovic, T. Mihajlidi, S. Milosavljevic, D. Cerovic, J. Dojcilovic, "Investigation of the electrical behavior of some textile materials", *Journal of Electrostatics*, vol. 65, no. 3, pp. 162-167, 2007.
- [238] R. Neelakandan, M. Madhusoothanan, "Electrical resistivity studies on polyaniline coated polyester fabrics", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 5, no. 3, pp. 25-29, 2010.
- [239] W. E. Morton, J.W.S. Hearle, "Physical Properties of Textile Fibres", Wood head Publishing Limited in association with The Textile Institute, Cambridge, pp. 643-664, 2008.
- [240] X. Peng, S. Su, M. Xia, K. Lou, F. Yang, S. Peng, Y. Cia, "Fabrication of carboxymethyl-functionalized porous ramie microspheres as effective adsorbents for the removal of cadmium ions", *Cellulose*, vol. 25, pp. 1921-1938, 2018.
- [241] M. S. Hassan, M. H. Zohdy, "Removal of toxic heavy metal ions from aqueous solutions using jute fibers grafted with acrylic acid by gamma irradiation", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, vol. 24, no. 4, pp. 339-346, 2018.
- [242] M. S. Hassan, M. H. Zohdy, "Adsorption kinetics of toxic heavy metal ions from aqueous solutions onto grafted jute fibers with acrylic acid by gamma irradiation", *Journal of Natural Fibers*, vol. 15, pp. 506-516, 2018.
- [243] M. A. Hubbe, S. H. Hasan, J. J. Ducoste, "Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous system: A Review. 1. Metals", *BioResources* vol. 6, no. 2, pp. 2161-2287, 2001.
- [244] M. Šćiban, Doktorska disertacija: "Biosorpcija teških metala iz vode", Novi sad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2013.
- [245] M. Balintova, M. Holub, N. Stevulova, J. Cigasova, M. Tesarcikova M, "Sorption in acidic environment - biosorbents in comparison with commercial adsorbents", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 39, pp. 625-630, 2014.
- [246] Z. Du, T. Zheng, P. Wang, L. Hao, Z. Wang, "Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water", *Bioresource Technology*, vol. 201, pp. 41-49, 2016.

- [247] L. Rozumová, B. Legátová, J. Prehradná, "Potential of the biosorbent from waste for the separation of Cu(II) from aqueous solutions", *Key Engineering Materials*, vol. 779, pp. 102-109, 2018.
- [248] F. Wang, J. Yu, Z. Zhang, Y. Xu, "An amino-functionalized ramie stalk-based adsorbent for highly effective Cu²⁺ removal from water: Adsorption performance and mechanism", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 117, pp. 511-522, 2018.
- [249] S. Xu, X. F. Gong, H. L. Zou, C. Y. Liu, C. L. Chen, X. X. Zeng, "Recycling agriculture wastes of ramie stalk as bioadsorbents for Cd²⁺ removal: A kinetic and thermodynamic study", *Water Science & Technology*, vol. 73, no. 2, pp. 396-404, 2016.
- [250] L. Zhong, X. Peng, D. Yang, R. Sun, "Adsorption of heavy metals by a porous bioadsorbent from lignocellulosic biomass reconstructed in an ionic liquid", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, no. 22, pp. 5621-5628, 2012.
- [251] J. He, T. Kunitake, A. Nakao, "Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers", *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 23, pp. 4401-4406, 2003.
- [252] T. Saito, A. Isogai, "Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system", *Carbohydrate Polymers*, vol. 61, no. 2, pp. 183-190, 2005.
- [253] S. Ifuku, M. Tsuji, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, "Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers", *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 9, 2714-2717, 2009.
- [254] S. K. Saw, R. Purwar, S. Nandy, J. Ghose, G. Sarkhel, "Fabrication, characterization, and evaluation of luffa cylindrica fiber reinforced epoxy composites", *Bioresources*, vol. 8, no. 4, pp. 4805-4826, 2013.
- [255] H. S. Mohapatra, R. K. Malik, "Effect of Microorganism on Flax and Linen", *Journal of Textil Science and Engineering*, vol. 6, no. 1, 1000229, 2015.
- [256] R. Rajendran, C. Balakumar, H. A. M., Ahammed, S. Jayakumar, K. Vaideki, E. Rajesh, "Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 202-208, 2010.

-BIOGRAFIJA-

Aleksandra Ivanovska, master inženjer tehnologije, rođena je 17.11.1988. u Ohridu, gde je završila osnovnu školu i Gimnaziju. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Skoplju, upisala je školske 2007/2008 godine. Osnovne akademske studije je završila 2011. godine na studijskom programu Konfekcijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom 9,15. Sledeće godine na matičnom fakultetu upisuje Master akademske studije, na studijskom programu Hemijska tekstilna tehnologija i ekologija, koje je završila 2014. godine sa prosečnom ocenom 10,00. Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, upisala je 2015. godine na Katedri za tekstilno inženjerstvo pod mentorstvom red. prof. dr Mirjane Kostić. Od 10.04.2018. godine je zaposlena kao istraživač - pripravnik u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta. Aleksandra Ivanovska je od aprila 2018. godine do decembra 2019. godine angažovana na projektu Osnovnih istraživanja pod nazivom "Fukcionalizacija, karakterizacija i primena celuloze i derivata celuloze" koji finansirao Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Učestvovala je u realizaciji projekta bilateralne saradnje Srbije i Slovenije (2018-2019) pod nazivom „Functional cellulose based clothing promoting healthier-well-being wear comfort for immobile people”. U oktobru 2019. godine izabrana je u zvanje istraživač-saradnik.

Aleksandra Ivanovska je prvi autor dva naučna rada objavljena u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti kategorije M21a i jednog rada u vrhunskom međunarodnom časopisu kategorije M21, koautor jednog rada u vrhunskom međunarodnom časopisu kategorije M21 i dva rada iz kategorije M52, a saopštila je i jedanaest radova na međunarodnim naučnim skupovima kategorija M33 i M34 i osam radova na naučnim skupovima nacionalnog značaja kategorija M60 i M64.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Александра Ивановска

Број индекса 4026/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

“Утицај хемијског модификовања на структуру и својства јуте”

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 21.01.2020

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Ивановска

Број индекса 4026/2015

Студијски програм Текстилно инжењерство

Наслов рада “Утицај хемијског модификовања на структуру и својства јуте”

Ментор Др Мирјана Костић, редновни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 21.01.2020

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

“Утицај хемијског модификовања на структуру и својства јуте”

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 21.01.2020
