

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Biljana D. Lazić

**UTICAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA  
FIZIČKO-HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA  
NA STRUKTURU I SVOJSTVA VLAKANA  
LANA**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Biljana D. Lazić

**INFLUENCE OF DIFFERENT PHYSICO-  
CHEMICAL MODIFICATION  
TREATMENTS ON STRUCTURE AND  
PROPERTIES OF FLAX FIBERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor:

---

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

Članovi komisije:

---

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

---

Dr Biljana Pejić, naučni saradnik, profesor strukovnih studija  
Visoke tekstilne strukovne škole za dizajn, tehnologiju i menadžment u Beogradu

Datum odbrane doktorske disertacije: \_\_\_\_\_

*Ova doktorska disertacija urađena je u laboratorijama Katedre za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i Tehnološkog fakulteta u Banjoj Luci, a pojedine analize rađene su i na: Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta, Katedri za biohemijsko inženjerstvo i biotehnologiju i Katedri za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i laboratorijama Instituta za javno zdravstvo Republike Srpske u Banjoj Luci. Dio eksperimenata ove doktorske disertacije rađen je u okviru istraživanja obuhvaćenih projektom Funkcionalizacija, karakterizacija i primena celuloze i derivata celuloze (OI 172029), finansiranim od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

### *Iskreno se zahvaljujem*

*mentoru dr Mirjani Kostić, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na ukazanom povjerenju i predloženoj temi, kao i nesebičnoj pomoći, korisnim savjetima i podršci tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije;*

*dr Biljani Pejić, naučnom saradniku i profesoru strukovnih studija Visoke tekstilne strukovne škole za dizajn, tehnologiju i menadžment u Beogradu na sugestijama i pomoći, posebno u dijelu koji se odnosi na biosorpciju, finalizaciji doktorske disertacije i učešću u Komisiji.*

*dr Kovički Asanović, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na korisnim sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije i učešću u Komisiji;*

*dr Mariji Vukčević, naučnom saradniku Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i dr Ani Kramar, naučnom saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na saradnji i pomoći u eksperimentalnom radu i analizi uticaja hemijskog sastava na strukturu i sorpciona svojstva vlakana lana;*

*kolegama sa Katedre za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i Tehnološkog fakulteta u Banjoj Luci, na pruženoj pomoći tokom izrade doktorske disertacije.*

*Posebno se zahvaljujem mojoj porodici na razumijevanju i podršci tokom rada na doktorskoj disertaciji.*

## Nomenklatura

m	masa uzorka, g
w	sadržaj vlage, %
S	udio suve mase u uzorku, %
PS	sadržaj pratećih supstanci rastvorljivih u vodi, %
MV	sadržaj masti i voskova, %
P	sadržaj pektina, %
V	zapremina rastvora, ml
Cu#	bakrov broj
COOH	karboksilne grupe
COH	aldehidne grupa
OH	hidroksilne grupe
Q(COOH)	sadržaj karboksilnih grupa, mmol/g
Q(COH)	sadržaj aldehidnih grupa, mmol/g
ATR-FTIR	infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom - prigušena totalna refleksija
$\zeta$	zeta potencijal, mV
$\zeta_{\text{plato}}$	vrijednosti zeta potencijala u baznom području pH, mV
IEP	izoelektrična tačka
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
SZV	sposobnost zadržavanja vode, %
I <sub>broj</sub>	jodni broj, mgI <sub>2</sub> /g uzorka
CrI	indeks kristalnosti, %
q	sorpcioni kapacitet vlakana lana u odnosu na jone teških metala, mg/g
c	koncentracija, g/l
AAS	atomska apsorpciona spektrometrija
<i>engl.</i>	engleski
t	vrijeme, min
$\Delta H^\theta$	promjena entalpije, kJ/mol
$\Delta S^\theta$	promjena entropije, kJ/mol K
$\Delta G^\theta$	Gibsova energija, kJ/mol

# UTICAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA FIZIČKO-HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA VLAKANA LANA

## Sažetak

U teorijskom dijelu doktorske disertacije su sistematizovani najznačajniji literaturni podaci o hemijskom sastavu, strukturi i svojstvima vlakana lana i reaktivnosti celuloze i celuloznih vlakana. Značajan dio teorijskih razmatranja posvećen je modifikovanju i funkcionalizaciji celuloznih materijala, uključujući postupke fizičkog i hemijskog modifikovanja vlakana lana i mogućnosti primjene nemodifikovanih i modifikovanih vlakana lana za sorpciju jona teških metala i dobijanje bioaktivnih (antimikrobnih) vlakana.

U eksperimentalnom dijelu doktorske disertacije proučavan je efekat uklanjanja hemiceluloza i lignina na strukturu i svojstva vlakana lana i mogućnost primjene vlakana modifikovanih alkalnim i oksidacionim sredstvima. Alkalnim tretmanom natrijum-hidroksidom se progresivno uklanjaju hemiceluloze (do 72%), dok se natrijum-hloritom prvenstveno uklanja lignin (do 96%). Oksidativnim tretmanom vlakana lana vodonik-peroksidom uklanjaju se istovremeno i hemiceluloze i lignin, ali u manjoj mjeri u poređenju sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom. Primijenjeni postupci modifikovanja dovode do značajnih promjena u strukturi, morfologiji i svojstvima vlakana lana.

Polazna i modifikovana vlakna lana su karakterisana sa aspekta hemijskog sastava, finoće, stepena bjeline, mehaničkih i sorpcionih svojstava. Uklanjanjem neceluloznih komponenata iz vlakana postignut je visok stepen djeljivosti i značajno povećanje finoće modifikovanih vlakana. Dobijena vlakna su dva do četiri puta finija od polaznih vlakana, a opip im je mekši u odnosu na polazna koja su veoma gruba i kruta. Međutim, gubitak mase i uklanjanje lignina koji vlaknima daje čvrstoću doveo je do smanjenja prekidne jačine modifikovanih vlakana, čemu doprinosi i djelimično oštećenje same celuloze do koga dolazi kod oštrijih uslova obrade. Sposobnost zadržavanja vode modifikovanih vlakana se smanjuje u zavisnosti od stepena uklanjanja hemiceluloza. Oksidacijom neceluloznih komponenata koje sadrže hromoforne grupe, posebno kod tretmana natrijum-hloritom i vodonik-peroksidom, dobijena su vlakna

značajno većeg stepena bjeline u odnosu na polazna vlakna. Progresivno uklanjanje hemiceluloza i lignina uticalo je na liberalizaciju elementarnih vlakana i veću pristupačnost funkcionalnih grupa na površini vlakana, a samim tim i na promjenu sorpcionih svojstava vlakana. Uklanjanje hemiceluloza je dovelo do povećanja sorpcije joda, bez značajnih promjena u sadržaju funkcionalnih grupa i elektrokinetičkih svojstava, dok je uklanjanje lignina dovelo do povećanja sadržaja karboksilnih grupa, a time i povećanja sorpcije vlage.

Vlakna lana su pokazala dobra sorpciona svojstva prema jonima teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ ) iz njihovih vodenih rastvora, ali i prema jonima srebra ( $\text{Ag}^+$ ). Oksidisana vlakna su imala veći sorpcioni kapacitet čemu je doprinijelo uklanjanja pratećih supstanci, dostupnija površina sorbenta i veći sadržaj karboksilnih grupa. Dobijeni rezultati pokazuju da bi se ova vlakna mogla koristiti za izradu filtera za prečišćavanje vode zagađene teškim metalima i kao antimikrobna vlakna. Antimikrobna aktivnost vlakna sa sorbovanim srebrom prema mikroorganizmima *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans* potvrđena je *in vitro* eksperimentima.

Termohemijski parametri procesa adsorpcije su pokazali da se kod sorpcije jona srebra i olova, proces adsorpcije odvija kombinovanim mehanizmom u kome postoji udio i fizisorpcije i hemisorpcije, što potvrđuje da na adsorpcioni proces jona olova i srebra, u isto vrijeme imaju uticaj nadmolekulska struktura i morfologija vlakana, kao i hemija njihove površine.

Vodonik-peroksid je sa ekološkog i industrijskog aspekta najprihvatljivije sredstvo za modifikovanje vlakana lana, a uspostavljene korelacije između strukture i svojstava vlakana lana dobijenih selektivnim uklanjanjem hemiceluloze i lignina, omogućuju primjenu vodonik-peroksida za modifikovanje vlakana, pri čemu se u širokom rasponu može uticati na strukturu vlakana uz mogućnost dobijanja vlakana „željenih” svojstava.

**Ključne riječi:** vlakna lana, alkalno modifikovanje, oksidacija, hemijski sastav, svojstva vlakana, sorpcija, antimikrobna aktivnost

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

# **INFLUENCE OF DIFFERENT PHYSICO-CHEMICAL MODIFICATION TREATMENTS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF FLAX FIBERS**

## **Abstract**

In the theoretical part of doctoral dissertation, the most significant literature data concerning chemical composition, structure and properties of flax fibers, as well as reactivity of cellulose and cellulose fibers are systematically reviewed. Modification and functionalization of cellulosic materials, including treatments of physical and chemical modification of flax fibers and the possibility of application unmodified and modified flax fibers for sorption of heavy metals ions and obtaining bioactive (antimicrobial) fibers represent a significant part of the theoretical considerations.

In the experimental part of doctoral dissertation, the effects of hemicelluloses and lignin removal on the structure and properties of flax fibers and the application possibility of flax fibers that have been modified under alkali and oxidative conditions were investigated. Alkali treatment using sodium hydroxide progressively leads to hemicelluloses removal (up to 72%) and sodium chlorite treatment primarily leads to lignin removal (up to 96 %). Oxidative treatment of flax fibers using hydrogen peroxide leads simultaneously, hemicelluloses and lignin removal, but to a lesser degree compared to sodium hydroxide and sodium chlorite. Applied modification treatments cause significant changes in terms of structure, morphology and properties of flax fibers.

The quality of flax fibers was characterized in terms of chemical composition, fineness, degree of whiteness, and mechanical and sorption properties. With the removal of non-cellulosic substances from fibers, it has been achieved a high degree of fiber separation and a significant increase of modified fibers fineness. The value for fineness of modified fibers was reduced about 2-4-fold and the modified flax fibers were softer to the hand, unlike unmodified fibers that are very coarse and stiff. However, the weight loss and removal of lignin, which gives the fibers strength, as well as partial damage of cellulose itself during the severity of treatment, brought to reduction in the tensile strength of the modified fibers. The decrease in water retention capacity depends on the degree of hemicellulose removal. The oxidation of non-cellulosic substances containing



chromophore groups, especially in terms of sodium chlorite and hydrogen peroxide treatment, increases the degree of whiteness of the modified flax fibers compared to the degree of whiteness of unmodified fibers. The progressive removal of hemicelluloses or lignin influenced the sorption properties through the increased liberation of elementary fibers and a greater accessibility of functional surface groups of flax fibers. Removal of hemicelluloses led to increase of iodine sorption without significant change in functional groups content and electrokinetic properties. On the other hand, lignin removal led to an increase of functional groups content, namely carboxyl groups, which in turn influenced a better sorption of moisture.

Good sorption properties of flax fibers, provide the use of these fibers for sorption of heavy metals ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ ), as well as silver ions ( $\text{Ag}^+$ ) from their water solution. Oxidatively treated fibers had a higher sorption capacity, because of the removal of the accompanying substances, more available surface of the sorbent and the higher content of the carboxyl groups. The obtained results show that these fibers could be used for making filters for purifying water contaminated with heavy metals and also as antimicrobial fibers. The antimicrobial activity of flax fibers with incorporated silver against Gram (-) *E. coli*, Gram (+) *S. aureus* and fungi *C. albicans* was confirmed by in vitro experiments.

The thermo-chemical parameters of the adsorption process of silver and lead ions have shown that the adsorption process is carried out by a combined mechanism of physisorption and chemisorption. That confirm, the adsorption process of lead and silver ions at the same time depend of the supermolecular structure and the morphology of fibers, as well as the chemistry of their surface.

From the ecological and industrial aspect, hydrogen peroxide is the most acceptable agent for modification of flax fiber. The established correlations between the structure and properties of flax fiber, obtained by selective removal of hemicellulose and lignin, allow the application of hydrogen peroxide for fiber modification, whereby the fiber structure can be altered in a wide range, with the possibility of obtaining the fibers of „desired” properties.

**Keywords:** flax fibers, alkali modification, oxidation, chemical composition, fiber properties, sorption, antimicrobial activity

**Scientific field:** Chemistry and Chemical technology

## SADRŽAJ

<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>1. ZNAČAJ I UPOTREBA LANA KROZ ISTORIJU .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Uzgoj lana .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Izdvajanje vlakana lana .....</b>	<b>8</b>
<b>2. STRUKTURA I SVOJSTVA VLAKANA LANA .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1. Osnovni elementi strukture vlakana lana .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2. Molekulska i nadmolekulska struktura celuloze .....</b>	<b>17</b>
2.2.1. Razvoj modela native celuloze .....	20
2.2.1.1. <i>Celuloza I</i> .....	24
2.2.1.2. <i>Celuloza II</i> .....	26
2.2.1.3. <i>Ostali polimorfni oblici celuloze</i> .....	28
2.2.1.4. <i>Amorfna celuloza</i> .....	29
2.2.2. Prateće supstance vlakana lana .....	30
<b>3. REAKTIVNOST CELULOZE I CELULOZNIH VLAKANA .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Interakcije sa vodom i bubrenje .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2. Interakcije sa oksidacionim sredstvima .....</b>	<b>43</b>
<b>3.3. Interakcije sa alkalijama .....</b>	<b>48</b>
<b>4. MODIFIKOVANJE I FUNKCIONALIZACIJA CELULOZNIH   MATERIJALA .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1. Postupci hemijskog modifikovanja vlakana lana .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2. Postupci fizičkog modifikovanja vlakana lana .....</b>	<b>55</b>
<b>4.3. Primjena modifikovanih vlakana lana .....</b>	<b>57</b>
4.3.1. Sorpcija teških metala vlaknima lana .....	60
4.3.2. Bioaktivna vlakna lana .....	66
<b>5. MATERIJAL I METODE .....</b>	<b>68</b>
<b>5.1. Materijal .....</b>	<b>68</b>
5.1.1. Vlakna lana .....	68
5.1.2. Hemikalije .....	71
5.1.3. Indikatorski mikroorganizmi i hranljive podloge .....	72

<b>5.2. Modifikovanje vlakana lana .....</b>	<b>72</b>
5.2.1. Modifikovanje vlakana lana alkalijama.....	72
5.2.2. Modifikovanje vlakana lana oksidacionim sredstvima .....	73
<b>5.3. Metode ispitivanja .....</b>	<b>75</b>
5.3.1. Dovodjenje uzoraka i epruveta u standardno stanje .....	75
5.3.2. Određivanje sadržaja primjesa i nečistoća u polaznim uzorcima vlakana lana .....	75
5.3.3. Određivanje sadržaja vlage u vlaknima lana .....	76
5.3.4. Određivanje hemijskog sastava vlakana lana .....	76
5.3.5. Određivanje sadržaja pepela u vlaknima lana .....	78
5.3.6. Određivanje sadržaja lignina u vlaknima lana.....	79
5.3.7. Određivanje bakrovog broja celuloze u vlaknima lana .....	79
5.3.8. Određivanje sadržaja karboksilnih i aldehidnih grupa .....	80
5.3.9. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) .....	80
5.3.10. Određivanje elektrokinetičkih svojstava (zeta potencijal) .....	80
5.3.11. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	81
5.3.12. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode u vlaknima lana .....	81
5.3.13. Određivanje stepena kristalnosti preko sorpcije joda - jodni broj .....	82
5.3.14. Određivanje stepena bjeline vlakana lana .....	83
5.3.15. Određivanje finoće vlakana lana .....	83
5.3.16. Određivanje prekidnih karakteristika vlakana lana .....	83
5.3.17. Postupak sorpcije jona teških metala kratkim vlaknima lana.....	84
5.3.18. Određivanje količine vezanih jona srebra .....	85
5.3.19. Određivanje antibakterijske aktivnosti .....	85
5.3.20. Određivanje parametara koji definišu adsorpciju kao fizičko-hemijski proces .....	86
<b>6. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>91</b>
<b>6.1. Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na hemijski sastav i svojstva vlakana lana.....</b>	<b>91</b>
6.1.1. Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na hemijski sastav vlakana lana .....	93

6.1.2. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na morfologiju i hemiju površine modifikovanih vlakana lana .....	101
6.1.3. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na finoću modifikovanih vlakana lana .....	108
6.1.4. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana.....	110
6.1.5. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na prekidnu jačinu modifikovanih vlakana lana.....	116
6.1.6. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na stepen bjeline modifikovanih vlakana lana.....	119
<b>6.2. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na hemijski sastav i svojstva vlakana lana.....</b>	<b>121</b>
6.2.1. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na hemijski sastav vlakana lana .....	121
6.2.2. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana .....	132
6.2.3. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na stepen bjeline modifikovanih vlakana lana.....	140
6.2.4. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na finoću modifikovanih vlakana lana .....	141
6.2.5. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na prekidnu jačinu modifikovanih vlakana lana.....	143
<b>6.3. Mogućnost korištenja vlakana lana za nova područja primjene .....</b>	<b>146</b>
6.3.1. Sorpcija $Ag^+$ jona vlaknima lana .....	147
6.3.2. Antimikrobna aktivnost vlakana lana sa vezanim $Ag^+$ jonima .....	151
6.3.3. Sorpcija jona teških metala kratkim vlaknima lana.....	153
6.3.4. Sorpcija jona $Pb^{2+}$ i $Cr^{3+}$ nemodifikovanim i modifikovanim vlaknima lana .....	156
6.3.5. Adsorpcione izoterme i kinetika adsorpcije: uticaj hemijskog sastava vlakana lana .....	160
<b>7. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>171</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>176</b>

## UVOD

Lignocelulozna vlakna, a posebno lan i konoplja, kroz istoriju su imali značajnu ulogu u različitim oblastima života minulih generacija. Gajenje lana bilo je bazirano na potrebama za vlaknima i sjemenom ove biljke koja su se koristile u najrazličitijim sferama života ljudske populacije. Sve do sedamdesetih godina prošlog vijeka upotreba ovih vlakana je bila jako raširena, ali visoki troškovi proizvodnje, nizak stepen mehanizacije, nesigurni prinosi u odnosu na zasijane površine i zavisnost od klimatskih faktora, te opadanje potražnje na svjetskom tržištu usljed moguće supstitucije hemijskim vlaknima, lakšim i ekonomičnijim za proizvodnju, uticali su na smanjenje površina zasijanih lanom. Međutim, na samom kraju prošlog i početkom ovog vijeka, usljed značajnog razvoja postupaka izdvajanja vlakana iz stabljike koji su postali ekonomičniji i ekološki prihvatljiviji, uz uvažavanje modnih trendova i rastućih potreba potrošača za prirodnim biodegradabilnim i biokompatibilnim materijalima, vlakna lana su ponovo postala tržišno veoma zanimljiva i profitabilna. U prilog tome govori i činjenica da se poslednjih godina pojavio povećan interes za gajenje lana i upotrebu vlakana lana u oblasti tekstila, tehničkih i kompozitnih materijala, u državama Zapadne Evrope i SAD, kao i na našem području (Banjalučka regija). Značajan povratak interesovanja za uzgoj lana, uporedo sa naučnim istraživanjima u ovoj oblasti, doveo je i do kreiranja novih sorti predivog lana sa visokim prinosom i kvalitetom vlakana.

Povećano interesovanje za gajenjem ove biljke i upotrebom vlakana lana u oblastima odjevnog tekstila, proizvodnje tehničkog tekstila i izrade kompozitnih materijala, u direktnoj je vezi sa izuzetnim svojstvima ovih vlakana, kao što su: dug vijek trajanja, odlična sorpciona svojstva, izvanredne fizičko-mehaničke karakteristike (velika jačina, visoka otpornost na habanje i dr.), odsustvo statičkog naelektrisanja i alergijskih dejstava, postojanost na dejstvo sunčeve svjetlosti i postupke pranja, hladan opip, lijep sjaj i sl. Treba napomenuti da vlakna lana imaju i izvjesne nedostatke, koji su posljedica heterogenog hemijskog sastava vlakana lana i prisustva primjesa i nečistoća organskog i neorganskog porijekla. Naime, vlakna lana u svojoj strukturi pored celuloze, sadrže i određenu količinu pratećih supstanci, kao što su: supstance rastvorljive u vodi, masti i voskovi, pektini, hemiceluloze i odrvenjena komponenta

lignin, koje su raspoređene u strukturi vlakana lana i na taj način direktno utiču i na njihova svojstva. Prateće supstance biljnih vlakana su po pravilu lokalizovane u primarnom ćelijskom zidu i najčešće daju vlaknu neuglednu boju, otežavaju kvašenje i time usporavaju ili onemogućavaju odvijanje normalnog toka hemijsko-tehnoloških procesa oplemenjivanja tekstilnih materijala. Isto tako, ova vlakna imaju visok stepenom neravnomjernosti, što je i razumljivo, jer su rezultat prirodnog rasta biljke i na njihova svojstva se ne može uticati, za razliku od hemijskih vlakana čija se struktura i svojstva mogu projektovati. Prateće supstance, hemiceluloze, lignin i pektinske supstance u najvećoj mjeri utiču na svojstva i ponašanje vlakana lana, ali i na proces prerade ovih vlakana u gotove proizvode i karakteristike tako formiranih poluproizvoda i proizvoda.

U tom smjeru, cilj ove doktorske disertacije je bio da se uz doprinos revitalizaciji proizvodnje predivog lana na teritoriji Republike Srpske, ispituju i karakteristike tako dobijenih vlakana, kao i uticaj komponenata hemijskog sastava vlakana lana i njihovog položaja u strukturi, na svojstva vlakana, uz tendenciju otklanjanja nedostataka i očuvanja izuzetnih svojstava vlakana lana. S tim u vezi, vlakna lana su hemijski tretirana kako bi se dobili uzorci sa različitim sadržajem hemiceluloza i lignina, te odredio uticaj ovih komponenata na strukturu, sorpciona i fizičko-mehanička svojstva vlakana lana. Kako bi se prerada vlakana lana učinila ekonomski isplativijom, uz proširenje oblasti primjene ovih vlakana, značajan dio eksperimentalnog rada ove disertacije je obuhvatio proučavanje mogućnosti korištenja netretiranih i hemijski obrađenih kratkih i zamršenih vlakana lana (otpadna vlakna sa različitim sadržajem hemiceluloza i lignina) za sorpciju jona srebra i teških metala iz vode, kako bi se utvrdili optimalni strukturni parametri vlakana za njihovo korištenje kao biološki-aktivnih materijala i materijala za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda.

Rezultati navedenih istraživanja omogućili su uspostavljanje korelacija između parametara procesa modifikovanja vlakana, dobijene strukture i svojstava modifikovanih vlakana lana, unapređenje fundamentalnih znanja koja se odnose na reaktivnost celuloze i njenih pratećih komponenata (hemiceluloze, lignin, pektin i dr.), kao i uticaja pratećih komponenti na reaktivnost celuloze.

# *I Teorijski dio*

## 1. ZNAČAJ I UPOTREBA LANA KROZ ISTORIJU

Lan i vlakna lana su poznati još od praistorije, ali su se njihov značaj i područja upotrebe mijenjali kroz vijekove. Lan je nekada bio najvažnija uzgajana tekstilna biljka, koja se još u kamenom dobu koristila za dobijanje vlakana, dok se njegovo sjeme koristilo u ishrani. Kada je u pitanju zapadna hemisfera lan je vjerovatno bio prvo biljno vlakno upotrijebljeno za izradu tekstila. Ostaci lana su pronađeni u praistorijskim sojenicama Švajcarske i grobnicama drevnog Egipta [1]. Podaci iz biblijskih zapisa pokazuju da je pređenje lanenih pređa i tkanje lanenih tkanina bilo vrlo uspješno hiljadama godina ranije. Porijeklo lana nije sasvim jasno, ali se zna da su stari Egipćani uzgajali lan još 2200 godina prije naše ere [2] i izrađivali najfinije lanene tkanine koje su koristili za izradu odjeće, a poznato je i da su mumije zamotavali isključivo u laneno platno, dok su zidove u grobnicama oslikavali slikama lana. U staroegipatskim spisima iz 2200-2400 godine prije naše ere, prikazana je žetva, močenje, trljenje i grebananje lana. Postoje podaci da su vlakna lana stara oko 30000 godina nađena u pećinama Gruzije, što bi značilo da je to jedna od prvih biljaka koju je čovjek koristio [3]. Širenjem civilizacije uzgoj lana i izrada lanenih tkanina prenosila se iz Egipta i u druge zemlje. Lan počinju uzgajati i koristiti Grci, Rimljani, Sloveni i Germani, a sve do kraja 18. vijeka vlakna lana su, uz vunu, bila najvažnija tekstilna sirovina. Slovenski narodi i narodi sjeverne Evrope su u početku gajili lan za svoje vlastite potrebe, a kasnije je on postao značajna industrijska sirovina. Međutim, nagli prodor pamuka u 19. vijeku čemu je doprinijelo otkriće mašina za egreniranje i preradu pamuka, a zatim pronalazak i masovna proizvodnja hemijskih vlakana nakon II svjetskog rata doveli su do znatnog smanjenja uzgoja i značaja vlakana lana. Danas se lan nalazi na četvrtom mjestu svjetske proizvodnje prirodnih vlakana, iza pamuka, jute i vune.

Na području Bosne i Hercegovine (BiH) su geografski i klimatski uslovi veoma pogodni za uzgoj lana. Prije i neposredno nakon Drugog svjetskog rata ovo područje je bilo među najznačajnijim regionima za uzgoj predivog lana i ovdje se nalazilo oko 50% ukupnih površina zasijanih lanom u bivšoj Jugoslaviji. Skoro da nije bilo seoskog domaćinstva koje se nije bavilo uzgojem i preradom lana i konoplje. U tadašnjoj Jugoslaviji su 1945. godine površine zasijane lanom obuhvatale 15500 ha, 1959. godine



su obuhvatale 12000 ha, da bi se 1967. godine smanjile na svega 4150 ha [4]. Sedamdesetih godina XX vijeka došlo je do značajnog smanjenja, a zatim i potpunog prestanka uzgoja lana i konoplje za tekstilne svrhe. Tome su doprinijeli visoki troškovi proizvodnje, nizak stepen mehanizacije, nesigurni prinosi zavisni od klimatskih faktora, ali i opadanje potražnje na tržištu usljed moguće supstitucije hemijskim vlaknima, koja su jednostavnija i ekonomičnija za proizvodnju.

Međutim, sve manje zalihe neobnovljivih resursa i različiti ekološki problemi koji nastaju pri proizvodnji i odlaganju sintetičkih materijala ponovo su vratili interes za upotrebom prirodnih vlakana. U tom kontekstu je lan postao ekonomski i ekološki interesantna industrijska biljka. U državama Zapadne Evrope i SAD-a se za uzgoj lana i razvoj novih postupaka obrade ulažu značajna sredstva, kako bi se podstakla upotreba lanenih vlakana za tekstilne, ali i za tehničke i kompozitne materijale [5, 6]. Razvojem postupaka izdvajanja vlakana iz stabljike, koji su postali ekonomičniji i ekološki prihvatljivi, uz uvažavanje modnih trendova i želja potrošača za prirodnim materijalima, ova vlakna su ponovo postala tržišno veoma zanimljiva i profitabilna. Nova saznanja o značaju prirodnih vlakana kao obnovljivih, biodegradabilnih i ekološki prihvatljivih materijala, proširenje područja njihove upotrebe, kao i proširenje upotrebne vrijednosti sjemena lana uticali su da se krajem XX vijeka obnovi proizvodnja lana u svijetu, ali i na našim područjima [7-12].

Vlakna lana u prirodnom, nebijeljenom stanju sadrže prirodne pigmente, lignin i hemiceluloze koje apsorbuju UV zračenje i pružaju daleko veću zaštitu u odnosu na tkanine proizvedene od bijeljenog pamuka i viskoze [13]. To je posebno značajno jer je zbog sve većih oštećenja ozonskog omotača učestala pojava različitih kožnih oboljenja. Vlakna lana sadrže i supstance koje sprečavaju razvoj bakterija, te daju visoke higijenske vrijednosti odjeći, posteljini i sličnim proizvodima koji se koriste u zdravstvu [14]. Osim toga, vlakna lana se u velikoj mjeri primjenjuju u oblasti tehničkog tekstila i kompozitnih materijala [15-18].

Pored ekonomskih i ekoloških razloga, veliki interes za vlakna lana je posljedica kvaliteta ovih vlakana, koja se odlikuju velikom jačinom, relativno visokom otpornošću na toplotu, malom sklonošću deformacijama, trajnošću, dobrim upijanjem vlage, lijepim sjajem i hladnim opipom zbog čega su naročito ugodna za ljudsko tijelo i izradu ljetne odjeće, ali i tehničkog tekstila i kompozita [19, 20].

Veoma važna primjena vlakana iz like je i u automobilskoj industriji. Četrdestih godina prošlog vijeka Henri Ford je konstruisao i proizveo automobil čija je unutrašnjost izrađena na bazi konoplje i "bioplastike", mada se za početak primjene ovih vlakana u automobilskoj industriji uzima 1994/1995. godina, kada su u unutrašnjost Mercedesa E klase ugrađeni paneli na bazi vlakana jute. Poslije toga, upotreba kompozita na bazi prirodnih vlakana za opremanje unutrašnjosti automobila, umjesto kompozita na bazi staklenih vlakana, prihvaćena je od strane svih evropskih proizvođača automobila. Prednosti prirodnih vlakana su: manja masa odgovarajućih dijelova za 10-30%, dobra mehanička svojstva, dobra preradivost, odsustvo toksičnih isparenja pri zagrijavanju, mogućnost recikliranja, niža cijena u odnosu na konvencionalne konstrukcije. Pored toga, prirodna vlakna obezbjeđuju bolji ekološki komfor u unutrašnjosti automobila u poređenju sa konkurentnim alternativama. Potrošnja prirodnih vlakana (lana, konoplje, jute, kenafa i sisal) u evropskoj automobilskoj industriji je iznosila u 1996. godini 4000-5000 tona, u 1999. godini oko 21000 tona, u 2016. godini oko 124000 tona, dok se u 2018. godini očekuje potrošnja oko 176000 tona [21, 22].

S obzirom da sadašnje stanje tehnologije omogućava ugradnju 5-10 kg prirodnih vlakana po automobilu i da se svjetska proizvodnja automobila i lakih kamiona konstantno povećava, očekuje se nagli rast potrošnje vlakana iz like, a samim tim i lana, u automobilskoj industriji za izradu kompozita [23, 24]. Poslije tekstilne i automobilske industrije, sledeća po značaju je primjena vlakana iz like, prvenstveno kratkih vlakana lana i konoplje, za ekološke termoizolacione materijale čiji nivo potrošnje se mjeri u desetinama hiljada tona [23].

Kao posljedica rastućih potreba za lanom, kako sa ekonomskog i ekološkog aspekta, tako i sa aspekta njegove prerade i upotrebe u različitim oblastima života ljudi, posljednjih godina je poraslo interesovanje za ovom kulturom ne samo u Evropi i svijetu, već je sve ovo uticalo i na pokušaj revitalizacije njegovog uzgoja na našim prostorima.

## 1.1. Uzgoj lana

Lan (lat. *Linum usitatissimum*) je jednogodišnja ili dvogodišnja zeljasta biljka koja se može uzgajati na različitim geografskim područjima. Gajenje lana je ekološki prihvatljivo jer nema nikakvo negativno dejstvo na ekosistem, a tokom vegetacionog perioda može očistiti zemljište od teških metala (kadmijum, olovo, bakar i sl.) [23]. Pored toga, gajenje lana je i veoma ekonomično jer se gotovo svaki dio ove biljke može adekvatno iskoristiti za različita područja primjene [19, 25-27]. Duga i kratka vlakna se koriste u tekstilnoj industriji; pozder (drvenasti dio) i otpadna vlakna u građevinarstvu, automobilske industriji, za proizvodnju namještaja, papira i za ogrev; sjeme se koristi za proizvodnju ulja a ostatak sjemenki u ishrani ljudi i životinja itd. Posebno je značajna upotreba lana za proizvodnju vlakana jer je lan među 20 od ukupno oko 2000 biljaka iz čijih se stabljika mogu izolovati kvalitetna tekstilna vlakna zbog čega ga često nazivaju prediva ili tekstilna biljka. U svijetu je najviše rasprostranjena forma evroazijskog lana, koji se uzgaja za dobijanje vlakana, ali i kao uljna kultura. Ova forma lana spada u grupu jednogodišnjih biljaka, jarog i vrlo rijetko ozimog tipa [2, 28, 29].

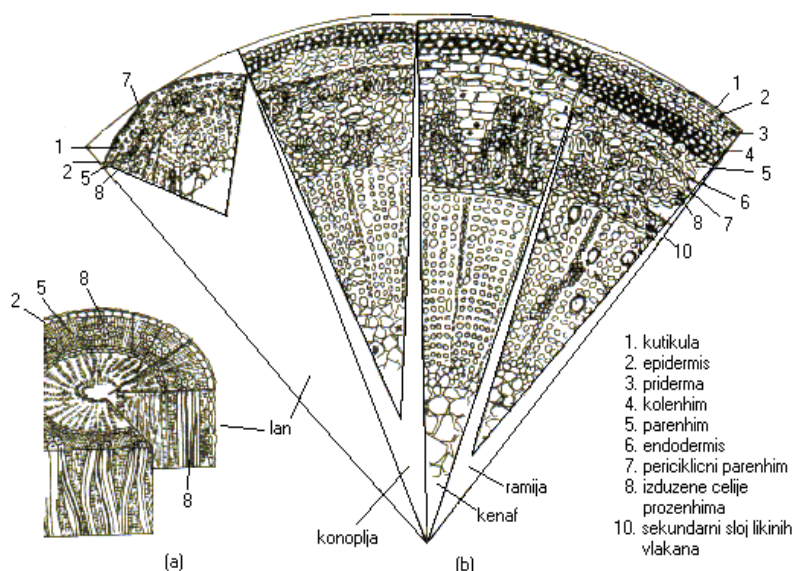
U evroazijskim podvrstama lana se po tipu grananja, visini stabla i drugim svojstvima razlikuju:

- Lan za vlakno - *Linum elongata*,
- Lan za ulje - *Linum brevimulticaulia* i
- Prelazni lan - *Linum intermedia*.

Lan koji se uzgaja za dobijanje vlakana pripada botaničkoj vrsti *Linum usitatissimum* Linné, a u različitim jezicima se za ovu vrstu lana koriste sledeći nazivi: lat. *linum*, eng. *flax*, ruski *лен*, njem. *flachs*, franc. *lin*. Lan za vlakno ima stablo visine 80 - 120 cm, koje je razgranato samo u vršnom dijelu. Za razliku od njega, lan za ulje ima kratko stablo (30 - 50 cm), razgranato kako u osnovi tako i po cijeloj dužini, sa velikim brojem čahura. Prelazni lan, kako mu ime kaže, zauzima sredinu između lana za vlakno i lana za ulje. Visina stabla ovog lana je 50 - 70 cm, a vlakna izdvojena iz ovog lana su grublja i mogu se koristiti za proizvodnju grubljih tkanina i kanapa [30].

Stabljika lana je zeljasta, okrugla i glatka, a na njenoj površini nema dlačica niti udubljenja i izbočina osim na mjestima gdje nakon otpadanja lišća ostaju mali trokutasti

ožiljci. Na slici 1.1. je prikazan poprečni presjek stabljika biljaka koje sadrže liku iz koje se mogu izolovati vlakna. Posmatrajući presjek, od periferije prema centru stabljike, razlikuju se tri osnovna sloja: pokrivni sloj, primarna kora i centralni sloj.



**Slika 1.1.** Poprečni presjek stabljike dvodomnih biljaka:

a) lana, b) detalj presjeka lana, konoplje, kenafa i ramije [20]

Tekstilni ili predivi lan, prilagođen je vlažnijoj i umjerenijoj klimi, dok se lan, čiji je primarni proizvod sjeme, susreće u oblastima sa suvom i toplom klimom [2]. Međutim, i u toplijim oblastima se mogu naći područja pogodnih klimatskih uslova za uzgoj predivog lana, a tipičan primjer je Egipat [31]. U današnje vrijeme se lan za dobijanje vlakana primarno uzgaja na području sjeverozapadne Evrope (naročito Francuskoj i Belgiji), zatim Kini i zemljama bivšeg Sovjetskog Saveza [32]. Iako se u SAD troši najviše vlakana lana po stanovniku, na ovom području se uglavnom uzgaja uljni lan, dok se vlakna lana za tekstil i kompozite uvoze [33]. Takođe, lan može da se uzgaja i kombinovano, za dobijanje vlakana i sjemena (ulja).

Lan za dobijanje vlakana i sjemena može da se uzgaja na područjima sa umjerenom i vlažnom klimom jer ne podnosi visoke temperature, sušu i temperaturu ispod 3-4°C [20, 34]. Gruba predsetvena obrada se vrši u jesen za jari lan, a sa finom pripremom se nastavlja rano u proljeće. Za ozimi lan se predsetvena priprema obavlja

odmah iza osnovne obrade. Lan je kultura koja zahtijeva dovoljnu količinu gnojiva u toku cijele vegetacije, a najviše hranljivih materija usvaja u periodu pupoljčenja i cvjetanja. Veći dio gnojiva unosi se kod osnovne obrade, dio u proljeće kod predsjetvene obrade ili kod sjetve, a ostali dio u periodu vegetacije u vidu prihrane [29, 35]. Vegetacioni period lana kod jarog predivog lana zavisi od vremenskih uslova i rejona gajenja, a traje u prosjeku od 80 do 120 dana.

Žetva lana se podešava prema tome da li je u pitanju lan za vlakno ili lan za ulje. Lan koji se gaji za vlakno se po pravilu žanje u ranoj žutoj zrelosti, a za sjeme u žutoj zrelosti. Lan za kombinovanu proizvodnju, za vlakno i za sjeme, se žanje u žutoj zrelosti. Vlakno je u to vrijeme nešto grublje, a sjeme je najbolje za tehničku preradu. Žetva lana se može obaviti ručno (čupanjem), sječanjem srpom ili mašinski. Posljednji metod je najefikasniji s obzirom da su za tu svrhu konstruisani kombajni koji istovremeno skidaju sjeme i paralelizuju i povezuju stabljike u snopove. Ručno čupanje stabljika omogućava njihovo razvrstavanje po zrelosti i debljini, ali je neproduktivno. Požnjevena stabljika se vezuje u rukoveti, odsijeca korijenje, da ne bi prljalo vodu pri močenju i slaže u kupe da se prosuši. Odvajanje sjemena može da se obavi odmah poslije čupanja ili češće poslije sušenja, neposredno prije močenja. Ručno odvajanje se obavlja mlaćenjem stabljike i provlaćenjem kroz grebene, dok se mašinsko obavlja pomoću posebnih mašina sa nekoliko parova valjaka između kojih se vrh stabljike unosi ručno ili mehaničkim putem.

## 1.2. Izdvajanje vlakana lana

Nakon žetve i sušenja, slijedi primarna prerada stabljika lana sa ciljem izdvajanja vlakana [32]. Za preradu stabljika i izdvajanje vlakana se mogu koristiti četiri metode: fizička, mehanička, hemijska i biološka [18].

Fizička metoda se sastoji u odvajanju vlakana toplom ili ključalom vodom ili parom pod određenim pritiskom ili bez njega. Ova metoda se rijetko koristi u praksi jer pored toga što se prekida veza između vlakana i pozdera sa jedne, i vlakana i epidermisa sa druge strane, istovremeno se rastvara i međućelijski biljni lijepak.

Mehanička metoda odvajanja vlakana se sastoji u tome da se specijalnim mašinama izlomi stabljika i odvoji vlakno od pozdera. Vlakno dobijeno na ovaj način

se naziva zeleni lan. Ova metoda je znatno jeftinija od drugih, međutim tzv. zelena vlakna su, zbog toga što nisu oslobođena pektina, a djelimično i pozdera, slabijeg kvaliteta, tvrda, gruba i sadrže više kućine. Zbog ovih nedostataka najčešće se koriste hemijska i biološka metoda.

Hemijska metoda se sastoji u odvajanju vlakana djelovanjem kiselina i alkalija (razblažena sumporna kiselina, natrijum-hidroksid i dr.). Zbog velike brzine procesa močenja od samo nekoliko časova ovaj proces se teško kontroliše. Hemijsko močenje, prije svega alkalno, u natrijum-hidroksidu, koristi se za močenje sjemenskog lana, koji poslije obrade, kao i zeleni lan i kućina daje tzv. kotonizovana vlakna. Bolja kontrola močenja stabljike djelovanjem hemijskih sredstava se može postići upotrebom hemijskih sredstava, koja stvaraju gelove kod visokih pH vrijednosti ili enzimskih sredstava koja stvaraju gelove na nižim pH vrijednostima. Pokazalo se da se močenjem pomoću alkalija u prisustvu etilendiamin-tetrasirćetne kiseline (EDTA) ili tripolifosfata dobiju veoma fina vlakna lana zadovoljavajućeg prinosa [36].

Biološka metoda se zasniva na mikrobiološkim procesima. Ova metoda se naziva i metoda maceracije i najčešće se koristi u praksi. Biološko močenje može da se izvede na dva načina: močenje na rosi (rošenje) i močenje u tekućoj ili stajaćoj vodi [37].

Močenje na rosi se primjenjuje prvenstveno tamo gdje nema dovoljno raspoložive vode ili za djelimično močenje lana koji je prethodno polegao ili sadrži mnogo korova. U zavisnosti od vremenskih uslova močenje traje 2 - 5 nedelja. Kod rošenja, pektinske materije se rastvaraju dejstvom gljivica koje razaraju i celulozu, pa se dobija vlakno slabijeg kvaliteta [34]. Zbog toga, kao i zbog dugog trajanja ovog procesa, rošenje se nekad rijetko upotrebljavalo, međutim u novije vrijeme se zbog problema vezanih uz potrošnju i zagađenje vode ponovo koristi u Evropi [38].

Močenje u hladnoj vodi (13-18°C) se obavlja u stajaćoj (bazeni ili korita) ili tekućoj vodi [10, 28, 37]. Kod močenja u stajaćoj vodi prisustvo mulja daje močenom vlaknu tamnu boju. Da bi se to izbjeglo najčešće se, u stajaćoj vodi, stabljika samo djelimično moči (6-12 dana), a zatim pere i ostavlja da se, u naredne 2-3 nedjelje, proces močenja završi na rosi. Pri tome je moguć i obrnut proces, da se stabljika djelimično moči na rosi, a da se završno močenje obavi u vodi [20, 39].

Močenje u tekućoj vodi (rijeke i potoci) se obavlja tako što se rukoveti stabljike mase 3-4 kg potapaju direktno u vodu, a zatim opterete kamenjem ili se prethodno slože u drvene sanduke koji se opterete kamenjem i spuste u rijeku. Vrijeme trajanja močenja zavisi od temperature vode. Pri temperaturi vode 15-25°C močenje traje 2-3 nedjelje. Močenje je veoma usporeno ako je temperatura ispod 15°C.

Močenje u stajaćoj mlakoj vodi je najčešći oblik industrijskog močenja stabljike koji se obavlja na temperaturi 28-35°C i traje 3-5 dana. Upotrebom mlake vode naročito se ubrzava fizički stadijum močenja (bubrenje stabljike i izlučivanje šećera, bjelančevina). Močenje u mlakoj vodi ima prednosti nad ostalim postupcima biološkog močenja jer se može obavljati u toku čitave godine i može se mnogo bolje kontrolisati, ali je mnogo skuplje [39].

Obnovljen interes u Evropi i SAD za upotrebom prirodnih vlakana uzrokovao je razvoj novih metoda za izdvajanje vlakana iz like stabljike [40]. Pošto biološko močenje zavisi od vremenskih prilika i pri tome postoji mogućnost oštećenja vlakana celulolitičkim gljivicama, kao racionalnije rješenje se nameće enzimsko močenje vlakana iz like, koje se zasniva na specifičnoj degradaciji međulamelarnog sloja. Ispitivanja [41] su pokazala da enzimska formulacija pored pektinaza mora sadržavati i ksilanaze i/ili mananaze, s obzirom na kompleksnost hemijskog sastava i strukture pektina. U okviru istih istraživanja je pokazano da se i sama poligalaktouronaza može koristiti za močenje vlakana iz like.

Istraživanja usmjerena na pronalaženje optimalnih, a istovremeno ekološki prihvatljivih uslova močenja lanene stabljike su rezultovala pronalaženjem velikog broja različitih metoda i postupaka enzimskog i kombinovanog hemijsko-enzimskog močenja, uz dodatak sredstava za stvaranje gelova, koji su kao i kombinovanje mehaničke predobrade i enzimskog močenja pokazali veoma dobre rezultate [42-50]. Takođe su veoma dobri rezultati postignuti kombinovanjem hemijsko-fizičkih metoda pri čemu se stabljika prije hemijske obrade tretira u posebnim laboratorijskim blenderima. Neke metode hemijsko-fizičkog močenja uključuju obradu stabljike oksalnom kiselinom na temperaturi ključanja, jakim alkalijama na temperaturi ključanja, tretman agensima koji stvaraju gelove kod pH 11, obradu vodenom parom, obradu površinski aktivnim sredstvima i sl. Ovi postupci nisu u potpunosti

zadovoljavajući sa aspekta kvaliteta i prinosa vlakana, a nisu opravdani ni finansijski, zbog čega se još uvijek aktivno radi na njihovom usavršavanju [34].

Močena stabljika se ispira, suši i cijedi prirodnim ili vještačkim putem, pri čemu se vještačko sušenje zbog visoke cijene rjeđe koristi, a kad se koristi to je uglavnom u kombinaciji sa prirodnim sušenjem, radi dosušivanja stabljike prije njene mehaničke prerade. Kad se stabljika vještački suši mora se voditi računa kako o temperaturi sušenja, tako i o vlažnosti vazduha, da ne bi došlo do pogoršanja opipa i smanjenja jačine vlakana. Kritične temperature koje djeluju na vlakno, zavise direktno od vlažnosti vazduha tako da npr. sušenje pri vlažnosti vazduha manjoj od 60% ne smije da se izvodi na temperaturama iznad 55-65°C [39].

Osušena stabljika se ostavlja da stoji oko mjesec dana, kako bi se izjednačio sadržaj vlage. Poslije sušenja i odležavanja pristupa se odvajanju odrvenjenih dijelova stabljike (pozdera) od vlakana mehaničkim postupcima: lomljenjem, trljenjem i grebenanjem. Ove operacije se mogu obavljati ručno ili mašinski. Kod ručnog postupka stabljika se obrađuje primitivnim spravama, trlicama i stupama, pri čemu se pozder izlomi i odstrane njegovi grublji dijelovi, a zatim se provlačenjem stabljike kroz grebene udalje i sitniji dijelovi pozdera. Mašinska prerada se izvodi na odgovarajućim mašinama, lomilicama i trlicama, koje su najčešće objedinjene u jedan agregat. Zbog povećanja produktivnosti ovih mašina i smanjenja troškova prerade stalno se radi na usavršavanju ovih postrojenja [51].

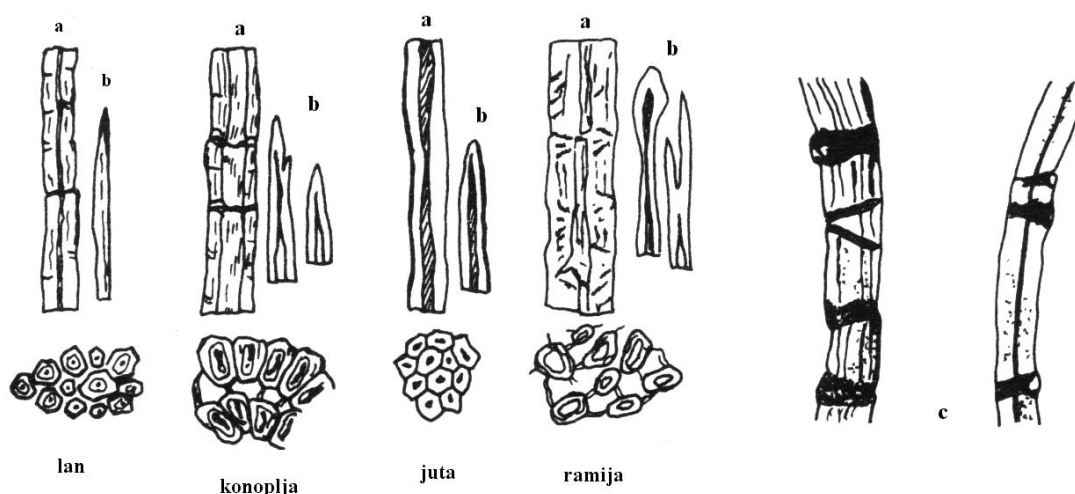
Prinosi prerade lana zavise od njegovog kvaliteta i postupka prerade. Od 100 kg suve lanene stabljike dobija se 75-85 kg močenog lana, što znači da je gubitak močenja oko 20%. Prinos vlakana pri trljenju iznosi 28-32%, od čega 2/3 čini povjesmo, a 1/3 kučina, a ostatak od 68-72% čini pozder. Pri grebenanju prinos varira u širokim granicama u zavisnosti od vrste i sorte lana, uslova gajenja, postupka močenja i mehaničke prerade i iznosi oko 20% povjesma, 60% kučine od grebenanja, pa do 75% povjesma i 22% kučine [20].



## 2. STRUKTURA I SVOJSTVA VLAKANA LANA

### 2.1. Osnovni elementi strukture vlakana lana

Vlakna iz like su višecelijska vlakna i sastoje se iz više elementarnih vlakana međusobno povezanih pektinskim supstancama. Elementarna vlakna su izdužene ćelije sa zadebljalim zidovima, unutrašnjim kanalom i zatvorena su na oba kraja. Na slici 2.1. su prikazani podužni i poprečni presjeci nekih vlakana iz like.



**Slika 2.1.** Izgled podužnog presjeka srednjeg dijela (a), vrha (b) i povećanih koljenaca (c) elementarnih vlakana i oblik njihovog poprečnog presjeka [20]

Krajevi vlakana lana su vretenastog oblika, kod jute su zatupljeni, a kod ramije i konoplje rascijepljeni. Oblik poprečnog presjeka vlakana je različit: kod lana je petougaoan, kod konoplje mnogougaoan, a kod ramije nepravilan (sl. 2.1.b). Pod mikroskopom se na elementarnom vlaknu zapažaju prevoji i koljenca (sl 2.1.c), koji nastaju zbog podužnog smicanja fibrila u najnapregnutijim dijelovima presjeka vlakna pri mehaničkoj obradi stabljike.

Dužina i prečnik elementarnih likinih vlakana variraju u zavisnosti od vrste i sorte biljke i uslova uzgoja [52]. Najduže i najfinije elementarno vlakno se može izdvojiti iz stabljike lana, dok većina ostalih biljaka, izuzev ramije, daje mnogo kraća elementarna vlakna (tabela 2.1.).

**Tabela 2.1.** Neke karakteristike najvažnijih likastih vlakana [20, 53-55]

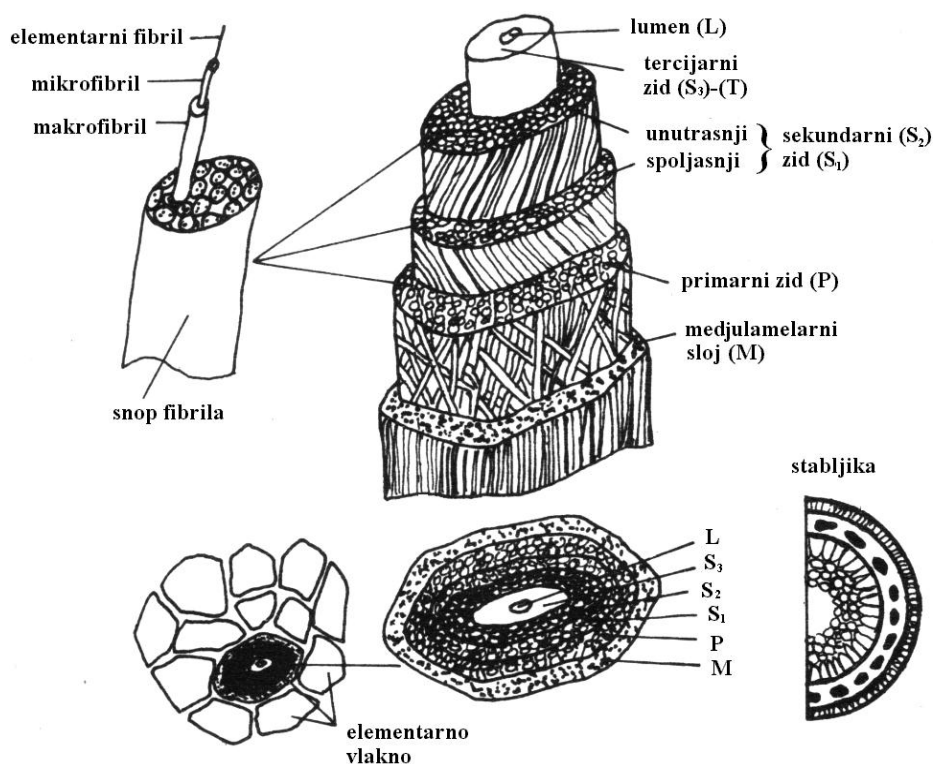
KARAKTERISTIKE	LAN	KONOPLJA	JUTA	RAMIJA
Sadržaj celuloze, %	<b>60-81</b>	70-74	61-71,5	68-76
Sadržaj hemiceluloza, %	<b>14-20,6</b>	17,2-21,4	13,6-20,4	13-16
Sadržaj lignina, %	<b>2,2-5</b>	3,7-5,7	12-13	0,6-1
Sadržaj pektina, %	<b>1-4</b>	1	0,4	2
Sadržaj voskova, %	<b>1,5</b>	0,8	0,5	0,3
Višecelijsko vlakno:				
Dužina, mm	<b>250-1200</b>	510-2500	120-370	1900
Prečnik, $\mu\text{m}$	<b>40-60</b>	50-100	30-140	60-90
Finoća, tex	<b>1,25-2,5</b>	7,7-40	2,2-5	0,62-0,73
Elementarno vlakno:				
Dužina, mm	<b>20-50</b>	35-40	0,5-6	60-250
Prečnik, $\mu\text{m}$	<b>12-25</b>	16-50	26-30	28,1-35

Struktura vlakana lana je veoma složena i pri njenom razmatranju se mogu razlikovati sledeći nivoi: morfološki nivo (međusobni raspored fibrila i građa samih vlakana, tj. njihov geometrijski oblik i prisustvo slojevite strukture); nadmolekulski nivo (međusobni raspored makromolekula i struktura najmanjih strukturnih elemenata, kristala, mikrofibriila i makrofibriila, sadržaj kristalnih i amorfnih područja) i molekulski nivo (hemijaska struktura, konfiguracija i konformacija, veličina molekula, raspodjela molekulskih masa, funkcionalne grupe i njihova intramolekulska dejstva) [56].

Morfologija vlakana zavisi od procesa dobijanja. Kod hemijskih vlakana, ona je određena uslovima i parametrima procesa formiranja, a kod prirodnih vlakana uslovima rasta biljne ili životinjske ćelije. Nadmolekulski i morfološki nivo strukture su međusobno povezani i njihovo nastajanje se javlja istovremeno. Fibrili celuloze se u toku rasta na različite načine orijentišu u pojedinim slojevima ćelijskog zida u odnosu na elementarne fibrile, što predstavlja osnovu za razumijevanje hemijskog i fizičkog ponašanja celuloznih vlakana.

Elementarna vlakna lana i konoplje, kao i pamuka se sastoje iz više slojeva: primarni zid, sekundarni zid (spoljašnji i unutrašnji sloj), tercijarni zid i lumen.

Međusobni položaj elementarnih fibrila, mikrofibrila i makrofibrila i njihov položaj u vlaknu, može se vidjeti na modelu elementarnog vlakna lana (slika 2.2.). Ovaj model elementarnog vlakna vrijedi i za druga likina vlakna i sličan je modelu elementarnog vlakna pamuka. Razlika je samo u tome što elementarna likina vlakna ne sadrže kutikulu, već se umjesto nje nalaze pektinske supstance i sloj koji se sastoji iz gumastog lijepka, koji je utopljen u hemicelulozu i lignin i međusobno povezuje elementarna u višećelijska vlakna.



**Slika 2.2.** Model strukture stabljike lana i vlakna lana [20]

Primarni zid je međućelijskim supstratom povezan sa susjednim ćelijama i on je u manjoj mjeri pristupačan za agense koji se koriste za izdvajanje celuloze. Makromolekule celuloze su slabo orijentisane u primarnom zidu i raspoređene su tako da obrazuju mrežastu strukturu. Njegovi fibrili su orijentisani skoro okomito na osu vlakna. U primarnom zidu se nalazi svega oko 50% celuloze.

Sekundarni zid je osnovni izvor celuloze i sadrži više od 70% celuloze. Za razliku od pamuka, čiji se ćelijski zid sastoji od skoro 100% celuloze, vlakna lana u

ćelijskom zidu imaju i različite necelulozne materije (hemiceluloze, lignin). Makromolekule celuloze su u sekundarnom zidu gušće složeni, a fibrili u obliku traka obavijaju kanal (lumen) ćelije. U sekundarnom ćelijskom zidu nalazi se mnogo veći broj takvih traka, koje su često složene u dva sloja, spoljašnji i unutrašnji. Ova dva sloja su različite gustine i smjera uvijanja. Fibrili lana u sekundarnom zidu identično vlaknima pamuka, a za razliku od vlakana konoplje, obrazuju desne spirale. Ugao nagiba fibrila prema osi u vlaknima lana je najmanji i iznosi  $8^{\circ}$ - $12^{\circ}$ . Unutrašnji sloj sekundarnog zida je izgrađen od fibrila koji su bolje orijentisani u pravcu ose vlakna sa uglom orijentisanosti oko  $5^{\circ}$  i mjenjaju pravac u odnosu na pravac spirale u prethodnom sloju. Za razliku od lana, kod konoplje se i u sekundarnom zidu zadržava lijeva spirala fibrila [20].

Tercijarni zid vlakna nije dovoljno proučen, ali se može pretpostaviti da, takođe, u svom sastavu ima spiralno raspoređene fibrile natopljene ostacima protoplazme.

Generalno, ćelijski zid sadrži semikristalne celulozne mikrofibrile koje formiraju paralelni celulozni lanci ugrađeni u amorfnu matricu hemiceluloza i lignina. Mikrofibrili predstavljaju helikoidne strukture uvijene oko ose ćelije, koje formiraju određeni ugao između ose ćelije i mikrofibrila kod svakog ćelijskog sloja [57]. Hemicelulozne molekule su povezane vodoničnim vezama sa celuloznim molekulima i one grade vezivni materijal u strukturi vlakana. Lignin i pektin su povezani s celulozno-hemiceluloznom mrežom i predstavljaju kvalitetan adheziv koji drži molekule zajedno što obezbjeđuje čvrstoću i krutost vlakana. Lignin je polimer koji vlaknima daje krutost, potpuno je amorfan i hidrofobne prirode, a po hemijskoj strukturi predstavlja trodimenzijski kopolimer alifatskih i aromatskih konstituenata vrlo velike molekulske mase, koji sadrži hidroksilne, metoksilne i karboksilne grupe.

Uvijanje spirala povećava jačinu biljnih vlakana, kako u suvom tako i u mokrom stanju. Ojačanju u mokrom stanju doprinosi i odstupanje ugla nagiba spirala. Eksperimentom je pokazano da uklanjanjem primarnog zida, vlakno lana gubi korisno svojstvo da posjeduje veću jačinu u mokrom stanju od jačine u suvom stanju. Ovako dobijeno vlakno se ponaša kao viskozno vlakno, kome se jačina u mokrom stanju smanjuje. Dakle, može se zaključiti da je uzrok ovog svojstva ograničenje bubrenja

celuloze u sekundarnom zidu, izazvano prisustvom primarnog zida, koji primorava njegove strukturne elemente da se bolje orijentišu u mokrom stanju [20].

Prosječna prekidna jačina elementarnog vlakna lana iznosi 24 - 70 cN/tex, dok je izduženje 2 - 3%. Jačina ovih vlakna se povećava u mokrom stanju za 10 - 20%, zbog čega se od lanenih vlakana mogu izrađivati šatori, cerade i jedra, koja su često izložena djelovanju vode [30, 58]. Prekidna jačina višecelijskih vlakana lana se kreće od 40 - 70 cN/tex, što zavisi od sorte, uslova uzgoja, močenja i prerade. Prečnik i finoću višecelijskog vlakna lana je veoma teško definisati zbog velike neravnomjernosti, a dužina višecelijskog vlakna varira od 250 mm, pa do 1200 mm, zavisno od visine biljke. Pri pređenju lanena vlakna se sijeku na dužinu 250 mm.

Finoća vlakna lana zavisi od sorte i zrelosti lana, debljine stabljike i položaja vlakana u stabljici. Suviše debela, kao i suviše tanka stabljika daje vlakno slabijeg kvaliteta. Isto tako, vlakna dobijena iz primarne kore stabljike imaju daleko veću finoću, u odnosu na vlakna iz sekundarne kore, koja su slabije razvijena i nemaju veći značaj.

Gustina vlakana lana iznosi oko 1,54 g/cm<sup>3</sup>, zbog čega lanene tkanine imaju dobar prirodan pad i ne treba ih podstavljati ili otežavati pri izradi odjeće.

Boja lana zavisi od postupka močenja i grebenanja. Dobro močen i grebanan lan je blijedo žut, žuto-siv ili srebrenasto siv. Žuto-zelenu boju ima nedovoljno močen, zelen i na rosi močen lan. Tamno smeđu i tamno zelenu boju ima premočen lan. Pored toga boja djelimično zavisi i od čistoće vode i ispiranja poslije močenja.

Vlakna lana imaju glatku površinu, a velika gustina im daje veliki sjaj. Sjaj i opip vlakana zavise i od grebenanja. Kod vlakana koja su potpuno oslobođena pozdera sjaj je veći, a opip mek, gladak i hladan. S obzirom da je toplotna provodljivost ovih vlakana veća nego ostalih vlakana i da lan dobro upija vlagu, u standardnim klimatskim uslovima prima oko 12% vlage, veoma je pogodan za izradu ljetnje odjeće.

Temperature do 150°C ne oštećuju lan, pa je zbog toga kao i zbog velike jačine pogodan za izradu tehničkog tekstila i kompozitnih materijala.

Zbog male elastičnosti laneni proizvodi se jako gužvaju, a gušće tkanine su kruće, pa se lanena vlakna miješaju sa drugim vlaknima (viskoznom, pamučnim) ili se

oplemenjivanjem smanjuje gužvanje lanenih proizvoda. U izradi kućnog tekstila, lan se koristi za izradu posteljine, stolnjaka, salveta, ručnika i kuhinjskih krpa.

## 2.2. Molekulska i nadmolekulska struktura celuloze

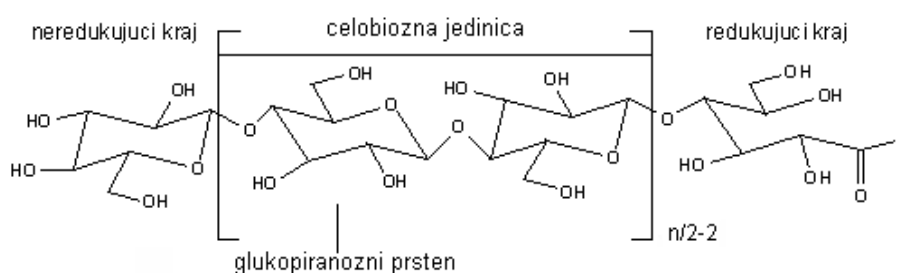
Vlakna lana, kao i ostala biljna vlakna, bez obzira na porijeklo i morfološka svojstva, su u osnovi izgrađena od celuloze. Celuloza je najrasprostranjeniji obnovljivi organski materijal, odnosno prirodni polimer – biopolimer čija se godišnja proizvodnja u prirodi procijenjuje na više od  $7,5 \cdot 10^{10}$  tona [59, 60]. Celuloza je najzastupljenija (više od 99%) u biljkama kao glavni sastojak ćelijskih zidova biljaka, ali se nalazi i u nekim morskim algama (*Valonia*, *Chladophora*) i životinjama (morski beskičmenjaci – *tunicate*), a proizvode je i određene vrste bakterija (*Acetobacter xylinum*). Procjene su da se u biosferi ukupno nalazi oko  $27 \cdot 10^{10}$  tona celuloze, od čega u biljnom svijetu oko  $26,5 \cdot 10^{10}$  tona [61].

*Anselme Payen* je 1838. godine prvi otkrio celulozu i utvrdio, da celuloza sadrži 44–45% ugljenika, 6–6,5% vodonika i 48,5–50% kiseonika. Na osnovu ovoga je formirana empirijska formula celuloze  $(C_6H_{10}O_5)_n$  gdje „n“ označava stepen polimerizacije. Međutim, stvarna molekulska struktura celuloze tada još nije bila poznata. Kasnijim istraživanjima došlo se do podataka koji ukazuju da je celuloza linearni polimer koji se sastoji od 99 % glukozidnih jedinica (D-glukoza) [62, 63].

Bez obzira na njeno porijeklo, celuloza se može definisati kao sindiotaktni, stereoregularni, linearni homopolimer velike molekulske mase, sastavljen od jedinica anhidro-D-glukoze međusobno linearno povezanih 1,4-β-glikozidnom vezom, pri čemu su sve glukozne jedinice raspoređene u jednoj ravni. Na glukozidnom ostatku celuloze  $C_6H_{10}O_5$  nalaze se tri hidroksilne grupe, dvije sekundarne (na drugom i trećem ugljenikovom atomu, C2 i C3) i jedna primarna (na šestom ugljenikovom atomu, C6). Sekundarne hidroksilne grupe ispoljavaju kiseli karakter i u znatnom stepenu disosuju, naročito hidroksilne grupe na drugom ugljenikovom atomu, C2. Pored izvjesnih razlika u karakteru, sve tri hidroksilne grupe glukozidnih ostataka sposobne su za tipične reakcije OH grupa, eterifikovanje (metil-celuloza, etil-celuloza, karboksimetil-celuloza) i esterifikovanje (acetil-celuloza, nitroceluloza), a utiču i na formiranje vodoničnih veza

kako unutar molekula (intramolekulske), tako i između dva susjedna molekula (intermolekulske).

Svaka anhidroglukozidna jedinica je okrenuta za  $180^\circ$  u odnosu na susjednu, tako da dva molekula anhidroglukoze predstavljaju ponavljajući segment koji se često uzima kao dimer glukoze, poznat kao celobioza. Dužina ovog ponavljajućeg segmenta u celulozi iznosi 1,03 nm. Formula makromolekula celuloze sa označenim segmentom celobioze, glukopiranoznog prstena i redukujućim i neredukujućim krajem makromolekula celuloze prikazana je na slici 2.3.



**Slika 2.3.** Formula celuloze sa obilježenim segmentom celobioze, glukopiranoznog prstena i redukujućim i neredukujućim krajem makromolekule celuloze [64]

Po prostornom rasporedu, konformaciji i obliku makromolekula, celuloza pripada grupi polukrutih makromolekula. Povećana krutost makromolekula celuloze je posljedica ciklične strukture osnovnog motiva i prisustva polarnih hidroksilnih grupa. Glukopiranozni prsten može da zauzme 8 energetski povoljnih konformacionih položaja „stolice“ i „kade“, dok 1,4- $\beta$ -glikozidna veza određuje linearno prostiranje makromolekula, njegovu konformaciju i uvijanje makromolekula celuloze oko ose simetrije drugog reda. Uvijeni oblik se karakteriše torzionim uglovima  $\varphi$  i  $\psi$  uz svaku glikozidnu vezu (C1-O1 i O1-C4) koji iznose  $-25^\circ$  i  $146^\circ$ , respektivno. Ovakva orijentisanost omogućuje stvaranje intramolekulske veze O5---H-O3 koja uzrokuje uvijanje makromolekula celuloze [63].

Svaki celulozni lanac posjeduje usmjerenu hemijsku asimetriju s obzirom na kraj molekule. Jedan kraj je redukujući (hemiacetalna grupa) a drugi je neredukujući

(hidroksilne grupe). Krajnji glukozidni ostaci se razlikuju od ostalih po tome što jedan od njih ima redukujuću aldehidnu grupu u skrivenom poluacetalnom obliku, a drugi sadrži četiri hidroksilne grupe koje su po reaktivnosti identične ostalim hidroksilnim grupama, slika 2.3. [64]. Redukujuće krajnje grupe su jedine karbonilne funkcionalne grupe prisutne u celulozi i mogu se oksidisati do odgovarajuće aldonske kiseline. Osim hidroksilnih i aldehidnih grupa, u celulozi se nalazi i izvesna količina keto, karboksilnih i metoksilnih grupa [63].

Celuloza se najčešće pojavljuje u dvije forme, kao skoro čista celuloza u pamučnim vlaknima i kao celuloza u drvenastim biljakama, koje su još uvijek glavni izvor celuloze za industriju. Kao alternativni izvori sirovina za industrijsko dobijanje celuloze se mogu koristiti: biomasa zaostala pri preradi šećerne trske (bagasa), pšenična slama, bambus, piljevina, ljuska od pistacija itd. [62]. Poslednjih godina je posvećena velika pažnja dobijanju celuloze od nekonvencionalnih, jednogodišnjih i obnovljivih biljnih vrsta [23, 65-67]. Biljke od kojih se iz like stabljike dobijaju vlakna su veoma pogodne za organsku proizvodnju za neprehrambene svrhe, a izdvojena celuloza ima industrijski prihvatljivu reaktivnost. Ove biljke, među koje spadaju lan i konoplja, se obnavljaju svake godine a sadrže, kao i drvenasti materijal, dovoljne količine celuloze. Njihova upotreba za dobijanje celuloze predstavlja alternativu sve manjim zalihama podzemnih izvora organskih sirovina kao što su nafta, gas i ugalj, a ima i veliki ekološki značaj jer se time štite šumska bogatstva, koja su do sada bila osnovni izvor ove sirovine.

Između celuloze koja potiče iz različitih izvora nije utvrđena nikakva razlika, kako u pogledu sastava, tako i u pogledu uspostavljenih veza, osim razlike u dužini njihovih makromolekulskih lanaca. Određivanje molekulske mase celuloze je dosta problematično, jer prilikom izdvajanja native celuloze dolazi do skraćivanja makromolekulskih lanaca usljed hidrolitičkog dejstva agenasa zbog čega se ona ne može precizno definisati. Molekulska masa, kao i broj anhidroglukoznih jedinica u molekulu celuloze (stepen polimerizacije-DP) variraju u zavisnosti od tipa celuloze. Eksperimentalno određena molekulska masa native celuloze iz pamuka, lana i ramije se kreće u rasponu 300000-2500000 i 30000-40000 za regenerisanu celulozu u hemijskim celuloznim vlaknima [20].



Prosječne vrijednosti stepena polimerizacije prema *Staudinger*-u iznose [20] :

- |  |             |
|--|-------------|
| - u biljnim vlaknima (pamuk, lan, konoplja i ramija) | 2000 - 3000 |
| - u drvetu (smreka, bor, jela, bukva)                | 1000 - 1600 |
| - u tehničkoj celulozi različitog porijekla          | 700 - 1300  |
| - u regenerisanim celuloznim vlaknima                | 200 - 600   |

Međutim, postoje i literaturni podaci [68] u kojima se navodi da stepen polimerizacije pamuka iznosi 7000, lana 8000, a ramije 6500.

Procjena kvaliteta celuloze za hemijsku preradu vrši se određivanjem sadržaja pojedinih frakcija celuloze koje se nazivaju  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -celuloza, odnosno prema njenom ponašanju u alkalnim rastvorima. Frakcija celuloze koja je najmanje degradirana i ne rastvara se u rastvoru 17,5% natrijum-hidroksida na 20°C naziva se  $\alpha$ -celuloza. Ona predstavlja najkvalitetniji dio celuloze. To je smjesa makromolekula u kojoj najkraći molekuli sadrže više od 200 anhidroglukoznih ostataka,  $\beta$ -celuloza sadrži do 200 molekulskih ostataka glukoze i rastvara se u navedenom rastvoru ali se može istaložiti zakiseljavanjem, dok se  $\gamma$ -celuloza koja sadrži do 10 ostataka molekula glukoze rastvara i u alkalijama i u razblaženim kiselinama.

### 2.2.1. Razvoj modela nativne celuloze

Konfiguracija celuloze kao stereoregularnog prirodnog polimera sa 1,5-anhidroglukopiranoznim prstenovima povezanim 1,4- $\beta$ -glikozidnim vezama u konformacionom obliku stolice, nije bila poznata na početku strukturnih istraživanja nativnih celuloznih vlakana i izazivala je brojne kontraverze. U tom smjeru, veliki broj naučnika se bavio razvojem modela nativne celuloze [69-82], a njihova istraživanja su bila usmjerena na ispitivanje prostorne orijentisanosti makromolekula celuloze, kao i vrste, dužine i vrijednosti torzionih uglova hemijskih veza kojima su osnovni motivi povezani u celuloznom lancu. Na osnovu rezultata pomenutih istraživanja došlo se do zaključka da prema prostornom rasporedu, konformaciji monomerne jedinice i obliku makromolekula, celuloza pripada grupi polukrutih polimera. Osnovni uzroci povećane krutosti makromolekula celuloze su ciklična struktura njenog osnovnog motiva i prisustvo jako polarnih hidroksilnih grupa. Glukopiranozni prstenovi u makromolekulu celuloze se nalaze u najstabilnijem konformacionom obliku stolice  ${}^4C_1$ , tako da se  $CH_2OH$  i sve ostale OH grupe nalaze u ekvatorijalnom položaju. Pri tome, 1,4- $\beta$ -

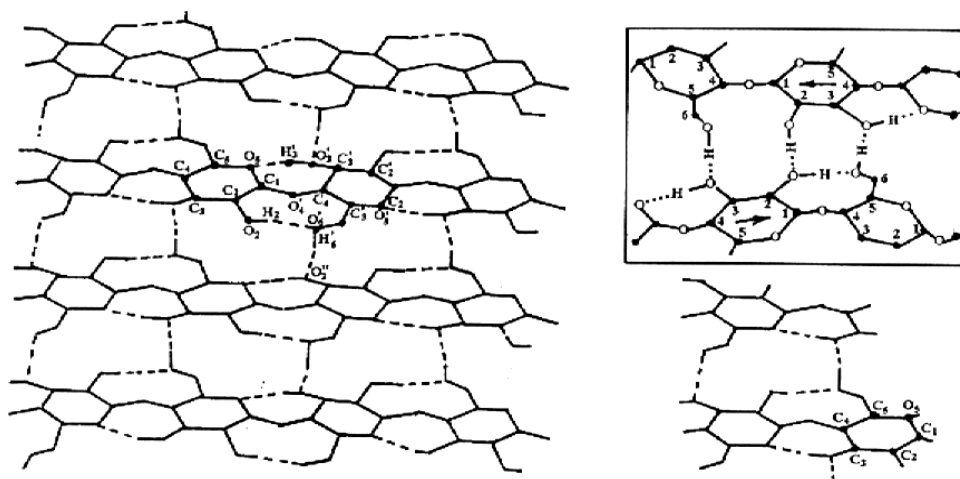
glikozidna veza određuje linearno prostiranje makromolekula, njihovu konformaciju i uvijanje makromolekula celuloze oko ose simetrije drugog reda, što je utvrđeno rentgeno-strukturalnom analizom i u saglasnosti je sa ovako zamišljenim uvijenim makromolekulskim nizom celuloze [74].

Posebnu pažnju privukli su rezultati istraživanja koji se odnose na postojanje inter- i intramolekulskih veza u celulozi. Na osnovu pažljivih proračuna i vrednovanja podataka difrakcije X-zraka i infracrvene spektroskopije postavljena je šema vodoničnih veza u celulozi I (slika 2.4.), koja podrazumijeva postojanje intramolekulskih  $C3OH \cdots O5'$ ,  $C6OH_{tg} \cdots O2'$  i intermolekulske  $C6OH_{tg} \cdots O3$  vodonične veze, što upućuje na prostiranje veza u b-c ravni [75].

Pored ovih izdvojena je i još jedna intramolekulska vodonična veza i to između hidroksilnih grupa na C6 i C2' atomima dvije susjedne jedinice, koje uslovljavaju krutost celuloznog makromolekula, fiksirajući njegovu spiralnu strukturu. Najkraće rastojanje između atoma kiseonika susjednih slojeva makromolekula iznosi 0,31-0,32 nm, zbog čega je eventualno nastala vodonična veza veoma slaba [76, 77].

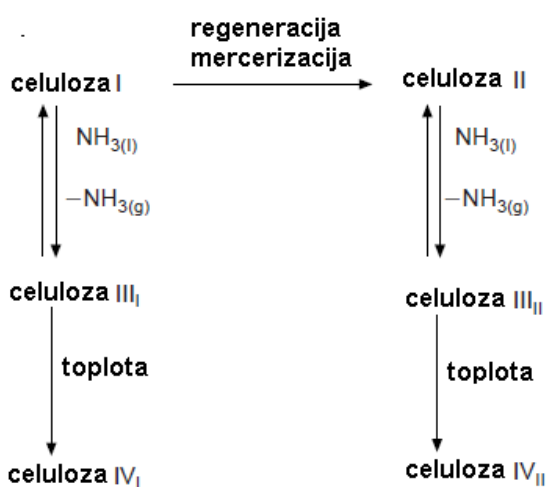
Konformacioni položaj hidroksi metil grupe ( $CH_2OH$ ) "tg" znači da OH grupa na C6 atomu glukopiranoznog prstena zauzima trans (T) položaj u odnosu na vezu C5-O5 i goš (G), tj. cis u odnosu na vezu C4-C5. U "gt" (goš-trans) konformaciji OH grupa na C6 atomu postavljena je suprotno od OH grupe susjednog C2 atoma, što omogućava formiranje intermolekulskih vodoničnih veza sa susjednim grupama. Sa druge strane, "tg" konformacioni položaj omogućava formiranje intramolekulskih vodoničnih veza između OH grupa koje se nalaze na C2 i C6 atomima glukopiranoznog prstena.

Ekvatorijalni položaj OH grupa i aksijalni položaj CH grupa na glukopiranoznom prstenu, redom dovodi do pojave hidrofилne strane (paralelna sa ravni u kojoj je lanac celuloze) i hidrofobne strane (normalno u odnosu na pravac lanca celuloze). Ove pojave utiču na formiranje vodoničnih veza u pravcu paralelnom sa glukopiranoznim prstenovima i *Van der Waals*-ovih veza normalno na ravan glukopiranoznih prstenova [83-85].

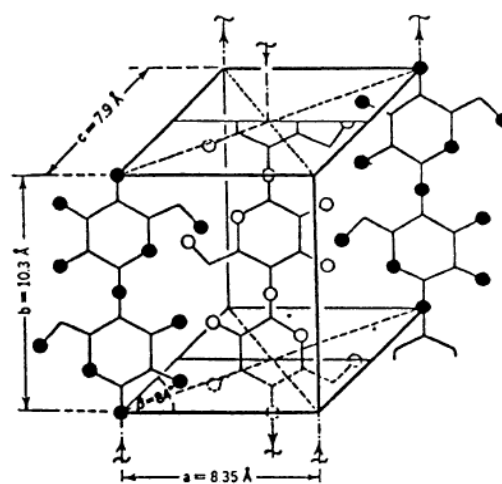


**Slika 2.4.** Šema inter- i intramolekulskih vodoničnih veza u nativnoj celulozi [20]

Linearnost makromolekula celuloze, formiranje intra- i intermolekulskih vodoničnih veza, kao i *Van der Waals*-ovih veza uslovljavaju nastajanje složene nadmolekulske strukture celuloze. Nadmolekulska struktura celuloze se formira međusobnim povezivanjem i organizovanjem makromolekula celuloze u više strukturne oblike i forme. Celuloza je polimorfno jedinjenje i javlja se u više oblika kristalne strukture, koji se označavaju kao celuloza I, II, III, IV, slika 2.5. [86]. Geometrija elementarne ćelije zavisi od tipa celuloze, kao što je prikazano u tabeli 2.2. Tako npr. nativna celuloza (celuloza I) kristališe kao monoklinična jedinična ćelija, slika 2.6., a molekularni lanci su orijentisani u smjeru vlakna [64].



**Slika 2.5.** Konverzija polimorfa celuloze [86]

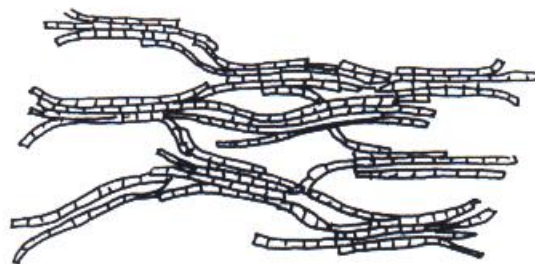


**Slika 2.6.** Geometrija elementarne ćelije celuloze I [64]

**Tabela 2.2.** Jedinične ćelije nekih morfoloških formi celuloze [69]

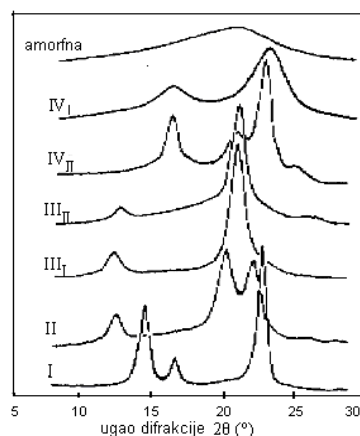
Tip	Prostorna grupa	Broj lanaca	Jedinična ćelija (Å, °)					
			a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
I <sub><math>\alpha</math></sub> (triklinična)	P1	1	6,74	5,93	10,36	117	113	81
I <sub><math>\beta</math></sub> (monoklinična)	P2 <sub>1</sub>	2	7,85	8,27	10,38	90	90	96,3
II <sub>mercer.</sub>	P2 <sub>1</sub>	2	8,10	9,05	10,31	90	90	117,1
III <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	2	10,25	7,78	10,34	90	90	122,4
IV <sub>1</sub>	P1	2	8,03	8,13	10,34	90	90	90
IV <sub>2</sub>	P1	2	7,99	8,10	10,34	90	90	90
II-hidraz.	P2 <sub>1</sub>	4	9,37	19,88	10,39	90	90	120,0
II-hidrat	P2 <sub>1</sub>	2	9,02	9,63	10,34	90	90	116
I-EDA	P2 <sub>1</sub>	2	12,88	9,52	10,35	90	90	118,8
Na-C I	P2 <sub>1</sub>	4	8,83	25,28	10,29	90	90	90,0
Na-C IV	P2 <sub>1</sub>	2	9,57	8,72	10,35	90	90	122,0

Pored kristalne forme, u celulozi se mogu javiti i tzv. defekti u pakovanju makromolekula u kristalnim područjima koji predstavljaju amorfnu celulozu. Dakle, u strukturi celuloze se pojavljuju visokouređena područja (kristalna područja) i područja niskog stepena uređenosti (amorfna područja) pa je celuloza po svom faznom sastavu tzv. polikristalna supstanca. Imajući ovo u vidu, krajem šezdesetih godina prošlog vijeka, *Hearle* je predložio model strukture resastih fibrila (slika 2.7.) koji je i danas univerzalno prihvaćen. Prema ovom modelu jedan dugački makromolekul može da učestvuje u strukturi nekoliko kristalnih, odnosno amorfnih područja. Elektronskim mikroskopom je utvrđeno da su makrofibrili koji su mogli da se vide pod običnim svjetlosnim mikroskopom, u stvari agregati mikro fibrila, a mikro fibrili su agregati elementarnih fibrila.



**Slika 2.7.** Šematski prikaz strukture resastih fibrila (pravougaonici u fibrilima predstavljaju kristale) [58]

Difrakcijom X-zraka je dokazano da su kristali u nativnoj celulozi u višim biljkama (celuloza I) i regenerisanoj celulozi (celuloza II, III, IV) različitih dimenzija i oblika [87]. Difrakcijom X-zraka i IR spektrima je dokazano i prisustvo celuloze III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub>, kao i celuloze IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub>. Period ponavljanja u vlaknu kod svih modifikacija iznosi oko 10,3 Å (ponavljanje dva ostatka glukoze), dok je razlika u rasporedu (aranžmanu) pakovanja molekula, što se može identifikovati veličinom jedinične ćelije (tabela 2.2.) i šemom vodoničnih veza, iako se kod svih kroz jediničnu ćeliju prostiru dva lanca izuzev celuloze I<sub>α</sub>. Rezultati difrakcije X-zraka za celuloze I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub> i amorfnu celulozu su prikazani na slici 2.8.



**Slika 2.8.** Snimci difrakcije X-zraka za celuloze I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>(IV+I) i amorfnu celulozu [87]

Kristalna struktura native celuloze je uvijek ista, bez obzira na porijeklo što potvrđuju rentgenogrami native celuloze različitog porijekla (alge *Valonia*, pamuka, drveta, ramije) koji su međusobno slični. Najveći stepen kristalnosti celuloze je uočen kod algi *Valonia* zbog čega je za većinu ispitivanja strukture native celuloze korištena ova celuloza.

### 2.2.1.1. Celuloza I

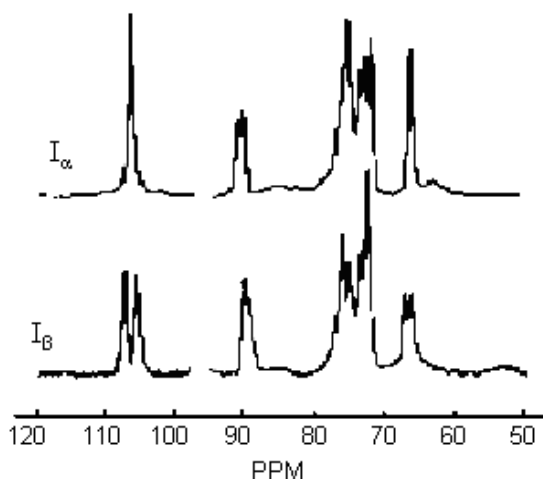
Celuloza I je nativna celuloza koja nastaje kao produkt fotosinteze u biljkama, kada od dvije energetski niskopotencijalne supstance CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, pod dejstvom elektromagnetnog zračenja nastaje supstanca visokog hemijskog potencijala.

Elektronskim mikroskopom je utvrđeno da celulozne molekule u nativnoj celulozi viših biljaka formiraju mikrofibrile širine 2-5 nm. Međutim, visokokristalna celuloza I od algi kao što su *Valonia*, *Chladophora*, *Rhizoclonium* i *Microdictyon*, celuloza I koju proizvodi bakterija *Acetobacter xylinum* i visokokristalna celuloza I koja se naziva tunicin, koju proizvodi tunicata (*Protochordata*), vrsta morske životinje, sadrže velike mikrofibrile širine 15-30 nm za koje je utvrđeno da predstavljaju monokristale celuloze I [87]. Takođe, celuloza I nastaje iz celuloznih derivata kao što su celulozni acetati, uklanjanjem supstituenata bez bubrenja derivata. Pored toga, u nekoliko članaka se pretpostavlja postojanje regenerisane celuloze I. *Atalla* i saradnici [88] su utvrdili da se čista regenerisana celuloza I niske molekulske mase može dobiti u prinosu od nekoliko procenata pomoću sledeće dvije metode: (1) termičkim tretmanom uzorka regenerisane celuloze II niskog DP u vodi na 210°C u toku 2 h i (2) regeneracijom celuloze izlivanjem rastvora celuloza-85% fosforna kiselina u glicerol na oko 165°C.

U daljim istraživanjima protivrječne tvrdnje su se javljale u vezi simetrije makromolekulskih lanaca, čak i kod korištenja istih tehnika mjerenja i istih izvora celuloze. Međutim, uvidjelo se da postojeća mjerenja nisu dovoljno osjetljiva za donošenje zaključka o simetriji lanca, ali su proučavanja strukture pomoću infracrvene spektroskopije i difrakcije X-zraka nedvosmisleno ukazivala da u prirodi postoje dva tipa strukture celuloze I.

Primjenom metode  $^{13}\text{C}$ -NMR čvrstog stanja za ispitivanje celuloze, kao i korištenjem TEM analize [88, 89] na različitim uzorcima celuloze utvrđeno je da nativna celuloza sadrži dvije različite kristalne strukture, celulozu  $I_{\alpha}$  i  $I_{\beta}$ . U prirodi se ova dva oblika celuloze I pojavljuju zajedno, ali jedan je uvek dominantiji u zavisnosti od porijekla celuloze. Analize celuloze od *Valonia-e* i tunicina su pokazale da celuloze  $I_{\alpha}$  i  $I_{\beta}$  imaju skoro identične sekundarne strukture ali da postoje razlike u uspostavljenju vodoničnih veza. *Horii* i saradnici [90] navode da se hidrotermičkim tretmanom u slaboalkalnim uslovima čista celuloza  $I_{\beta}$  može dobiti i od uzoraka bogatih  $I_{\alpha}$  celulozom, i da pri tome morfologija mikrofibrila i kristaliničnost ostaju skoro nepromijenjeni. Budući da se celuloza  $I_{\beta}$  formira ireverzibilno od celuloze  $I_{\alpha}$ , struktura celuloze  $I_{\beta}$  je termodinamički mnogo stabilnija nego struktura celuloze  $I_{\alpha}$ . Kao što se vidi i na slici 2.9., primarna razlika među njima pojavljuje se na poziciji C1 rezonance oko 106 ppm,

jednostruka rezonanca za  $I_\alpha$  i dvostruka za  $I_\beta$ . Celuloze iz algi i od bakterija su bogate  $I_\alpha$  strukturom koja se javlja kao skoro čisto kristalna forma, dok tunicin i nativna celuloza viših biljaka sadrže celulozu  $I_\beta$  strukture. U slučaju *Valonia* celuloze, oko 75% kristalita ima strukturu celuloze  $I_\alpha$ , a ostatak  $I_\beta$ , mada omjer između  $I_\alpha$  i  $I_\beta$  zavisi od porijekla ove celuloze.



**Slika 2.9.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri za celuloze  $I_\alpha$  i  $I_\beta$  [87]

*Sugiyama* i saradnici [89] su, zahvaljujući finoj TEM analizi, uspjeli dobiti dijagrame elektronske mikrodifracije čiste celuloze  $I_\alpha$  i čiste celuloze  $I_\beta$  odvojeno, a zatim su, upotrebom dobijenih podataka elektronske difracije čistih celuloza  $I_\alpha$  i  $I_\beta$ , odredili veličine jedinične ćelije celuloza  $I_\alpha$  i  $I_\beta$ . Kao zaključak, predložena je triklična jedinična ćelija koja sadrži jedan celulozni lanac sa prostornom grupom  $P1$  za celulozu  $I_\alpha$  i monoklična jedinična ćelija koja sadrži dva celulozna lanca sa prostornom grupom  $P2_1$  za celulozu  $I_\beta$  (tabela 2.2.).

### 2.2.1.2. Celuloza II

Generalno, celulozni uzorci sa kristalnom strukturom celuloze II dobijaju se od celuloza sa drugim kristalnim formama ili amornim strukturama, regeneracijom (rastvaranje i postepena rekristalizacija) ili mercerizovanjem (bazni tretman) i oni imaju skoro identične jedinične ćelije.

Proizvodi na bazi regenerisane celuloze imaju kristalnu strukturu celuloze II, sa 20-60% kristaliničnosti i djelimičnom orijentacijom celuloznih molekula duž ose

vlakna. Ako je sredstvo za regeneraciju voda sobne temperature, regenerisana celuloza ima kristalnu strukturu celuloze II u određenoj mjeri, bez drugih kristalnih formi. Njena kristaliničnost se povećava hidrolizom pomoću razblažene kiseline, čime se može dobiti forma finog praha.

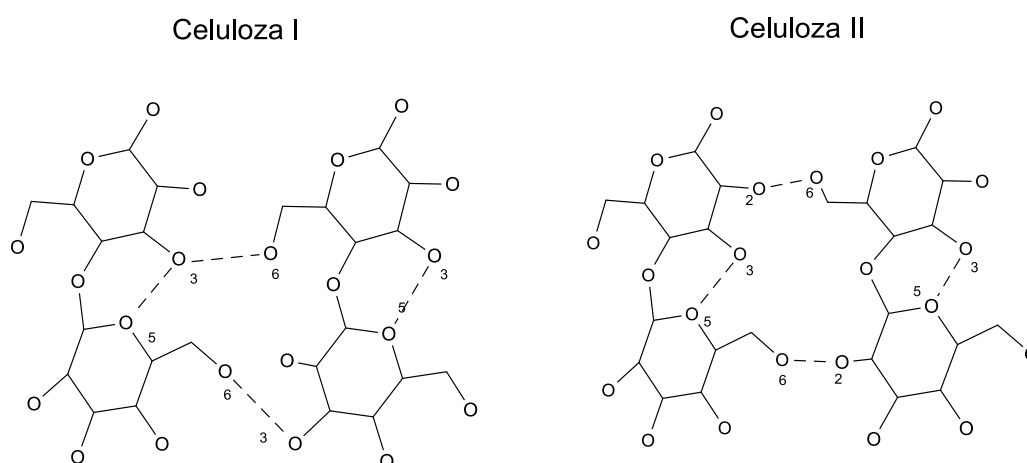
Merцерizovana celuloza se dobija natapanjem celuloznog uzorka vodenim rastvorom NaOH, zatim pranjem u vodi (uklanjanje NaOH) i sušenjem alkalno tretirane celuloze. Prvobitno, ovaj postupak je razvio *John Mercer* da bi se poboljšala obojivost i sjaj pamučnih vlakana, te se prema njemu danas formiranje celuloze II pomoću NaOH naziva merčerizacija. Za merčerizaciju celuloze iz viših biljaka, obično se upotrebljava 17-20%, mas. rastvor NaOH na sobnoj temperaturi. Za merčerizaciju visokokristalne celuloze I iz algi (bogata  $I_{\alpha}$  strukturom) potrebni su daleko oštriji uslovi pripreme uzoraka za merčerizaciju, pri čemu se daljom hidrolizom pomoću razblažene kiseline dobija visoko kristalna celuloza II u formi finog praha uz uklanjanje nekristalnih područja.

Istraživanjem kristalne strukture celuloze II [91, 92] došlo se do zaključka da celuloza II ima monokliničnu jediničnu ćeliju od dva celulozna lanca sa  $P2_1$  prostornom grupom pri čemu je  $a=0,801\text{nm}$ ,  $b=0,904\text{nm}$ ,  $c=1,036\text{nm}$  i  $\gamma=117^\circ$ . Najvažniji rezultat dobijen proračunima ukazuje da je suprotno celulozi I, antiparalelni način pakovanja celuloznih molekula najvjerovatniji za celulozu II. Struktura celuloze I se ireverzibilno prevodi u celulozu II, što ukazuje da između celuloza I i II mora postojati velika energetska i suštinska razlika, što se upravo može i objasniti antiparalelnim pakovanjem molekula. Međutim, vlaknasti uzorci celuloze I kao što su ramija i pamuk mogu se prevesti u celulozu II merčerizovanjem uz očuvanje vlaknaste forme u toku tretmana, što svakako predstavlja važan dokaz o načinu pakovanja makromolekula celuloze II. Osnovno pitanje je kako paralelno raspoređene celulozne makromolekule u mikrofibrilima celuloze I mogu preći u antiparalelni oblik zadržavajući vlaknastu formu. Mehanizme za formiranje antiparalelnog pakovanja makromolekula u celulozi II prvi su istraživali Sarko i saradnici [93, 94]. Antiparalelno pakovanje makromolekula u celulozi II, na osnovu njihovih istraživanja, bazira se na pretpostavci da pojedinačni mikrofibrili koji se nalaze u ćelijskom zidu imaju raspored sličan "antiparalelnom" rasporedu, pri čemu tzv. "gornji" i "donji" mikrofibrili bliski sa homogenom distribucijom u ćelijskim zidovima usled bubrenja u prisustvu NaOH, neprekidnog



ukrštanja u stanjima nabubrele Na-celuloze i kidanja svih vodonikovih veza uslovljavaju antiparalelno pakovanje lanaca. S druge strane, *Hayashi* i saradnici [95,87] su pretpostavili da celuloze I i II imaju istu polarnost lanca ali različite konformacije, celuloza I savijenu a celuloza II savijenu i uvijenu. Međutim, spektri  $^{13}\text{C}$ -NMR čvrstog stanja, koji reflektuju sekundarne strukture više nego tercijarne, pokazuju da je razlika između celuloza I i II mala u poređenju sa velikom energetsom razlikom između njih. Činjenica da se struktura celuloze I ireverzibilno prevodi u celulozu II sugeriše veliku energetska razliku. Celuloza II je termodinamički stabilnija što se vidi i iz vrijednosti oslobođene energije od 8,4 J/g supstance, uz porast entropije. Sa ovog aspekta, objašnjenje u obliku polarnosti lanaca, paralelni za celulozu I i antiparalelni za celulozu II, je mnogo vjerovatnije.

Na slici 2.10. su prikazane celuloza I i II. Intramolekulska veza O5---H-O3 je zajednička kod obe celuloze i odgovorna je za krutost lanca i uvijeni oblik makromolekula celuloze. Glavna razlika između native i regenerisane celuloze je što je kod celuloze I prisutna O6---H-O3 veza, a kod celuloze II O6---H-O2 veza. Takođe, celuloza I ima paralelan raspored makromolekulskih lanaca u kristalnim područjima, a kod celuloze II je antiparalelan [96].



**Slika 2.10.** Intra i intermolekulske vodonične veze u celulozi I i II [96]

### 2.2.1.3. Ostali polimorfni oblici celuloze

**Celuloza III** nastaje tretiranjem celuloze I ili celuloze II tečnim amonijakom ili organskim aminom kao što je etilendiamin, a zatim uklanjanjem reagensa [20, 97].

Ukoliko je polazni materijal nativna celuloza I dobija se celuloza koja se označava kao celuloza III<sub>I</sub> a ukoliko je polazni materijal celuloza II nastaje celuloza III<sub>II</sub>. Ispitivanje uticaja lignina i hemiceluloza na kristalizaciju drvene celuloze u celulozu III pri tretmanu amonijakom na 140°C [87] pokazalo je da dolazi do destrukcije većine strukture celuloze I prisutne u drvnoj piljevini. Celuloza I u holocelulozi mijenja se u visokokristalnu celulozu III što ukazuje da hemiceluloza kristališe do struktura potpuno jednakih celulozi III.

**Celuloza IV** se priprema termičkim tretmanima celuloznih uzoraka. Metode pripreme su različite između celuloza IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub>. Za pripremu celuloze IV<sub>I</sub>, prvo se priprema celuloza III<sub>I</sub> od celuloze I, a zatim se celuloza III<sub>I</sub> podvrgava termičkim tretmanima u glicerolu na oko 260°C. Celuloza IV<sub>II</sub> se može dobiti ili od celuloze II ili od celuloze III<sub>II</sub> termičkim tretmanima u vodi ili glicerolu [98]. Celuloza IV<sub>II</sub> ima veću kristaliničnost od celuloze IV<sub>I</sub>, a pretpostavlja se da imaju različitu polarnost celuloznih lanaca, paralelan za celulozu IV<sub>I</sub> i antiparalelan za celulozu IV<sub>II</sub> [99]. Visokokristalna celuloza IV<sub>II</sub> u obliku praha može se pripremiti od uzoraka celuloze II male molekulske mase zagrijavanjem u vodi na 190°C u toku 2 časa. Ispitivanja ove celuloze difrakcijom X-zraka (slika 2.8.) pokazuju oštru rezonancu na oko 84 ppm na poziciji C4 koja je tipična za strukturu celuloze IV<sub>II</sub> u poređenju sa celulozama I, II i III. Međutim, još uvijek nije sigurno potvrđeno da li je tzv. celuloza IV<sub>I</sub> realno prisutna ili je identična celulozi IV<sub>II</sub>, zbog čega su neophodna dalja istraživanja. I u drugim člancima [69] se navodi pretpostavka da je celuloza IV<sub>I</sub> mješavina celuloza I i IV<sub>II</sub>.

**Celuloza V** nastaje obradom pamuka ili pulpe jakim fosforom ili hlorovodoničnom kiselinom [20].

#### **2.2.1.4. Amorfna celuloza**

Manje sređena, amorfna područja se nalaze kako unutar, tako i između fibrila, što je posljedica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijenih dijelova i krajeva makromolekula. Amorfna mjesta predstavljaju tzv. slaba mjesta, kako u hemijskom, tako i u mehaničkom pogledu, jer ona najlakše bubre i hemijski reagensi u njih najlakše prodiru. Gipkost, jačina i elastičnost vlakana, kao i otpornost vlakana prema hemikalijama takođe zavise od procentualnog učešća amorfnih i kristalnih područja. Iz toga slijedi, da nekristalna područja u celulozi imaju isto tako veliki uticaj na skoro sva

fizička i hemijska svojstva celuloznih materijala kao i kristalna. Interakcije između čvrstih celuloznih materijala i vode, enzima ili drugih reaktivnih ili adsorptivnih supstanci pojavljuju se prvo u nekristalnim područjima i/ili površini celuloznih kristala.

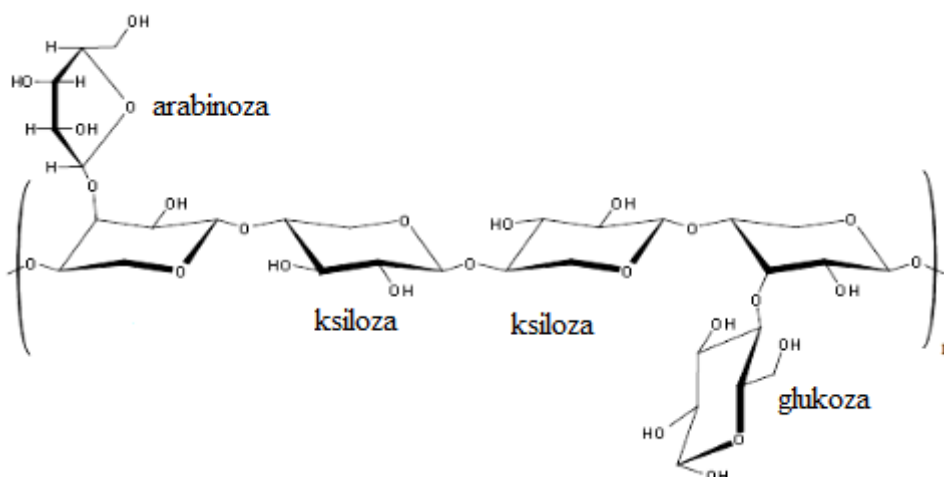
Iako neki istraživači vjeruju da nekristalna područja u nativnoj celulozi mogu imati samo malo različite strukture od onih za kristalna područja, na spektrima  $^{13}\text{C}$ -NMR čvrstog stanja jasno je vidljiva razlika između spektara za amorfnu celulozu i celuloze I, II i III, što znači da nekristalna područja u celulozi moraju imati jasno različitu strukturu od kristalnih, u vidu konformacionih i/ili struktura vodoničnih veza [87].

### 2.2.2. Prateće supstance vlakana lana

Prateće supstance biljnih vlakana nastaju zajedno sa sintezom celuloze u procesu rasta biljke i u najvećem procentu su lokalizovane u primarnom ćelijskom zidu. Po hemijskom sastavu to su složena jedinjenja i neka od njih se mogu relativno lako udaljiti iz vlakna pri obradi toplom vodom, dok je za udaljavanje drugih potrebna intenzivnija obrada toplim alkalnim rastvorima ili sredstvima za bijeljenje. Prateće supstance prirodnih celuloznih vlakana su: masti i voskovi, pektinske supstance, hemiceluloze, lignin i mineralne materije. Kod vlakana lana, sadržaj ovih materija zavisi od njegove sorte, uslova rasta i zrelosti biljke, i ima veliki uticaj na njihovu strukturu i svojstva, ali i na dalju preradu i upotrebu ovih vlakana.

**Hemiceluloza** predstavlja najrasprostranjeniju grupu heterosaharida i kao pratioč celuloze se nalazi u svim biljnim vrstama. Po procentualnoj zastupljenosti u biljnim vlaknima se nalazi na drugom mjestu, nakon celuloze kao glavnog sastojka. Hemiceluloza je heterogeni polisaharid sastavljen od različitih monomera kao što su D-ksiloza, D-manoza, D-galaktoza, D-glukoza, L-arabinoza i D-glukuronska kiselina. To je kompleksni oligosaharid koji se sastoji od pet ili šest različitih monosaharidnih komponenata [100] i ima nizak stepen polimerizacije, a često sadrži bočne lance u acetiliranom obliku [101]. Heterogeni sastav polisaharida otežava njihovo definisanje, kako pri utvrđivanju kvalitativnog i kvantitativnog sastava, tako i pri utvrđivanju strukture, uključujući i određivanje redoslijeda međusobnog povezivanja monosaharidnih jedinki.

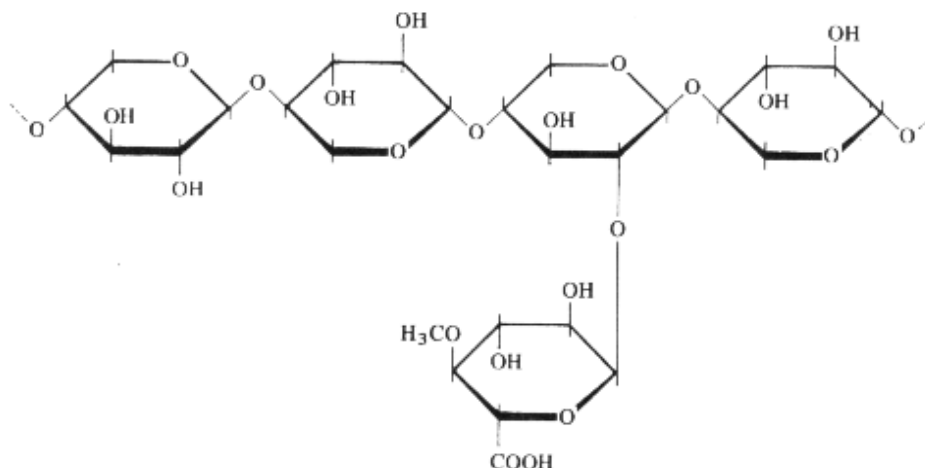
Doskora se smatralo da hemiceluloze predstavljaju homopolimeri: pentozani (ksilan, araban) opšte formule  $(C_5H_8O_4)_n$  i heksozani (manan i galaktan) opšte formule  $(C_6H_{10}O_4)_n$ . Međutim daljim istraživanjem je ustanovljeno da u sastav hemiceluloza ulaze i kopolimeri, tj. miješani polisaharidi kod kojih u sastav makromolekula ulaze različiti polisaharidi, kao i uronske kiseline, slika 2.11.



**Slika 2.11.** Dio makromolekula hemiceluloze [100]

U zavisnosti od porijekla, a na osnovu sastava, hemiceluloze se obično dijele na tri grupe: ksilane, glukomanane i galaktane. Glukomanani i galaktani se najčešće pojavljuju u četinarima. Ksilani se susreću kao pratioci celuloze listopadnog drveća i jednogodišnjih biljaka kojima pripada lan. Osnovna monosaharidna komponenta koja se kod njih pojavljuje je ksiloza, za koju je utvrđeno da predstavlja i glavnu komponentu osnovnog polisaharidnog niza. Osim toga, utvrđeno je da ksilani sadrže glukuronsku kiselinu ili njen acetilovani, odnosno metilovani derivat. Prisustvo glukuronske kiseline olakšava ekstrakciju ovakvih ksilana alkalnim rastvorima. Među produktima hidrolize ksilana su nađeni ksilibioza, ksilotrioza, kao i neki viši oligosaharidi. Na osnovu ovih podataka je zaključeno da je osnovni makromolekulski niz izgrađen od ostataka D-ksilopiranoze, međusobno povezanih 1,4- $\beta$ -glikozidnim vezama. Glukuronska kiselina ili njen derivat obično se susreću kao bočni niz, pri čemu se veza uspostavlja preko OH grupe na drugom ili trećem C-atomu. Karakteristično je da ostatak glukuronske kiseline uspostavlja sa osnovnim nizom

$\alpha$ -glikozidnu vezu (slika 2.12.). Osim ksiloze i glukuronske kiseline, kao komponente u sastavu ksilana ulaze i L-arabinofuranoza, D- i L-galaktoza i dr. [74].



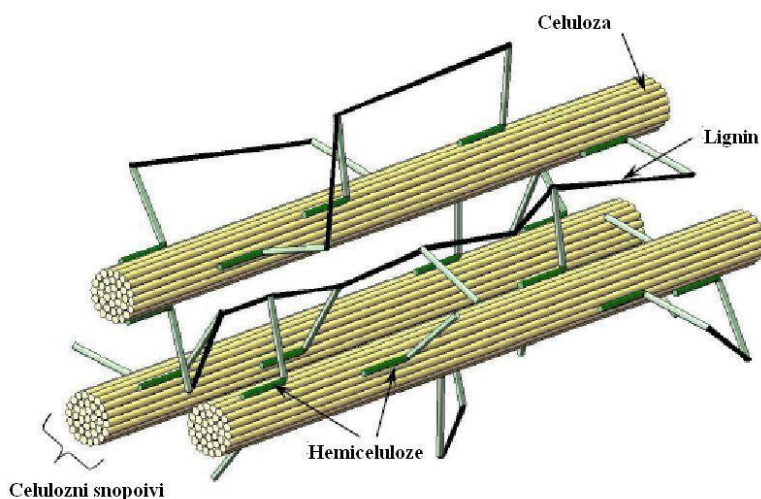
**Slika 2.12.** Isječak makromolekulskog niza ksilana [74]

Hemiceluloza se razlikuje od celuloze u sledećem [100]:

- hemiceluloza sadrži više različitih jedinica šećera dok celuloza sadrži samo 1,4- $\beta$ -D-glukopiranozne jedinice,
- hemiceluloza pokazuje znatan stepen razgranatosti lanca koji sadrži viseće bočne grupe koje doprinose njenoj nekristalnoj prirodi, dok je celuloza linearni polimer,
- stepen polimerizacije prirodne celuloze je 10-100 puta veći nego kod hemiceluloze,
- hemiceluloza ima nasumičnu amorfnu strukturu male jačine, koja se lako hidrolizuje razblaženom kiselinom u poređenju s celulozom koja je kristalna, jaka i otporna na reakciju hidrolize.

U ćelijskom zidu biljaka, hemiceluloze formiraju kompleksnu mrežu pomoću vodoničnih veza sa celulozom, kovalentnih veza (uglavnom  $\alpha$ -benzil etar povezivanje) sa ligninom i estarskog povezivanja sa acetilnim jedinicama i hidroksicinaminskim kiselinama [101]. Smatra se da hemiceluloze imaju veliki uticaj na organizaciju celuloze u ćelijskom zidu i uspostavljanju kontakta između celuloznih mikrofibrila i ostalih supstanci u vlaknima. Višestruke vodonične veze koje stvaraju hemiceluloze sa celulozom, predstavljaju glavne nekovalentne veze prisutne u ćelijskom zidu i obezbeđuju jaku asocijaciju između ovih makromolekula [102]. Hemiceluloze mogu da

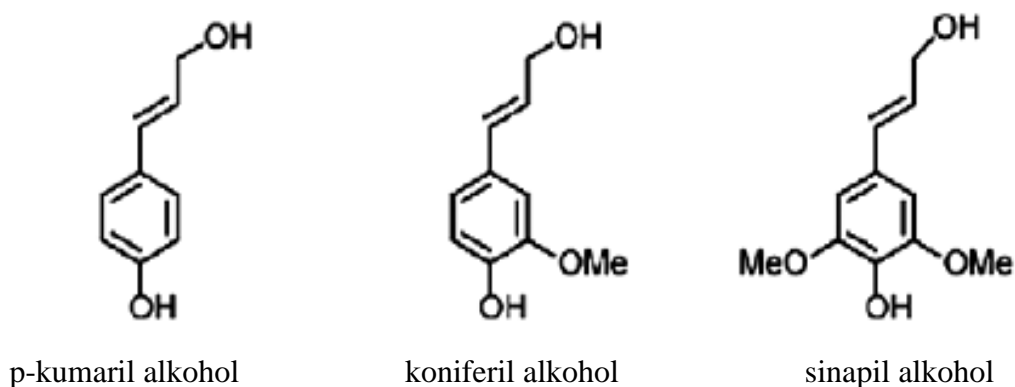
formiraju kompletne mono-slojeve koji prekrivaju mikrofibrile, ali je moguće da neki od molekula hemiceluloze prodiru i mijenjaju mikrokristalni raspored celuloznih molekula u unutrašnjosti [103]. Pretpostavlja se da ostale hemiceluloze premošćuju “prazan” prostor između mikrofibrila i preko vodoničnih veza uspostavljaju poprečne veze među mikrofibrilima (slika 2.13.).



**Slika 2.13.** Strukturna organizacija i raspored tri glavne komponente u ćelijskom zidu vlakna [57]

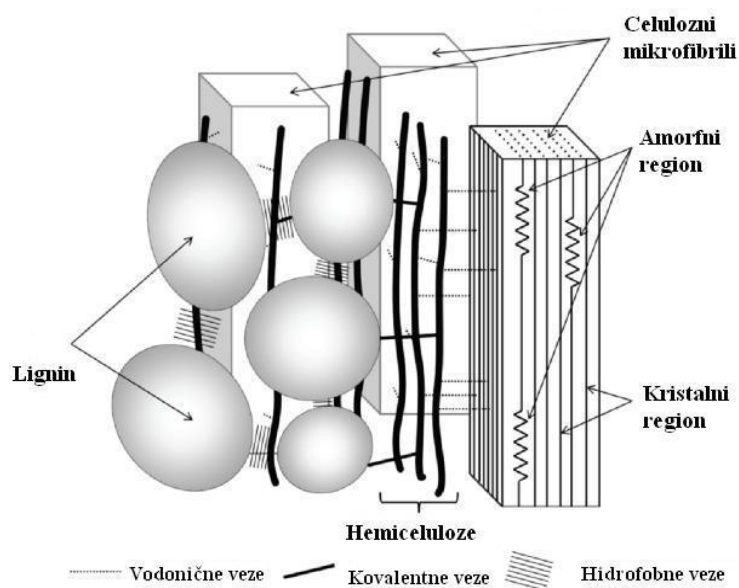
Činjenica da se hemiceluloze preko vodoničnih veza i drugih interakcija vežu za celulozu i poprečno povezuju celulozne mikrofibrile, istovremeno sugerise da hemiceluloze potencijalno utiču na sposobnost mikrofibrila da klize jedan preko drugog, a time i na sorpciona i mehanička svojstva celuloznih vlakana.

**Lignin** predstavlja amorfnu polifunkcionalno jedinjenje i pripada aromatskim jedinjenjima koja sadrže hidroksilne, metoksilne i karboksilne funkcionalne grupe [104-106]. Prema zastupljenosti je treći polimer u biljnim vlaknima, koji obezbeđuje: krutost, nepropusnost (sprečava prodiranje hemikalija koje mogu oštetiti ćelijski zid), otpornost na mikrobe i oksidativne procese. Lignin je visokokompleksni, trodimenzionalni polimer tri različite jedinice fenil-propana, a to su: p-kumaril, sinapil i koniferil alkoholi, slika 2.14. [107], koji su međusobno povezani aril-aril, alkil-aril i alkil-alkil etarskim vezama.



**Slika 2.14.** Struktura p-kumaril, koniferil i sinapil alkohola [100]

Lignin je kovalentno vezan za hemiceluloze sa estarskim vezama ferulne kiseline i ugrađen u celuloznu i hemiceluloznu strukturu koja pomaže u jačanju krutosti ćelijskih zidova, slika 2.15. Pored jakih kovalentnih veza koje lignin gradi sa polisaharidima, prisutne su i fizičke interakcije kao što su vodonične veze i *Van der Waals*-ove interakcije koje on ostvaruje sa celuloznim molekulima. Velika količina hidroksilnih grupa u celulozi stvara privlačne sile, obezbeđujući dobre mehaničke karakteristike ćelijskog zida. Pored celuloze, i lignin po strukturi ima veliki potencijal za formiranje vodoničnih veza sa polisaharidima. Ove interakcije uključuju fenolne i alkoholne hidroksilne grupe, koje mogu da budu donori ili akceptori. U molekulu lignina su prisutne i karbonilne i metoksi grupe, koje takođe mogu da daju svoj doprinos u formiranju vodoničnih veza sa polisaharidima.

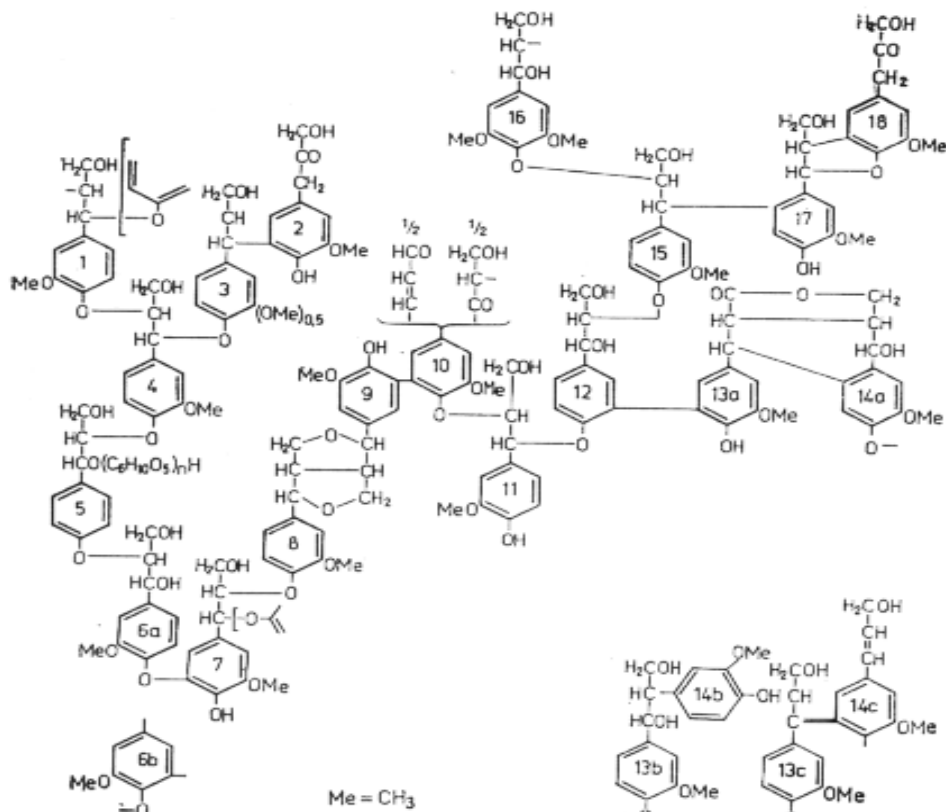


**Slika 2.15.** Prikaz lignin-polisaharidne mreže [108]

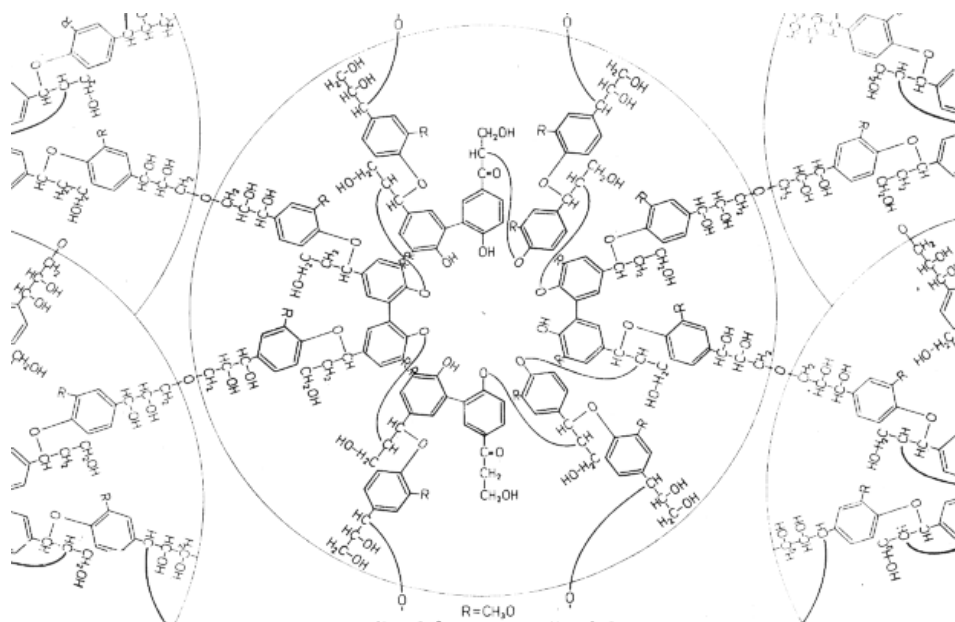
Sadržaj lignina varira u različitim biljnim vlaknima. Uklanjanjem lignina (delignifikacijom) vlakna postaju mekša, a unutrašnja površina postaje veća i dostupnija agensima. Visok sadržaj lignina predstavlja faktor koji negativno utiče na povezivanje polimerne matrice i prirodnih vlakana. Lignin koji se nalazi u biljnom tkivu tj. prirodni lignin (tzv. protolignin), predstavlja vrlo labilnu supstancu, koja se lako mijenja pod uticajem povišene temperature i različitih agenasa. Čak i blago hemijsko djelovanje na prirodni lignin dovodi do njegove promjene. Mnogi istraživači su se bavili proučavanjem lignina, ali ni do danas nije pronađena metoda koja bi omogućila da se lignin iz biljke u potpunosti izdvoji, a da ne dođe do promjene njegovih hemijskih i fizičkih svojstava.

Struktura lignina je veoma složena, jer se makromolekul lignina sastoji iz segmenata različitog sastava. Zbog složenosti građe lignina, ali i nemogućnosti njegovog izolovanja iz biljke u nepromijenjenom obliku, struktura lignina nije u potpunosti razjašnjena i zato postoje različiti modeli strukture lignina. Na slici 2.16. a) i b) su prikazane strukturne formule lignina prema *Freudenberg-u* i *Fors-u* [109].





a)



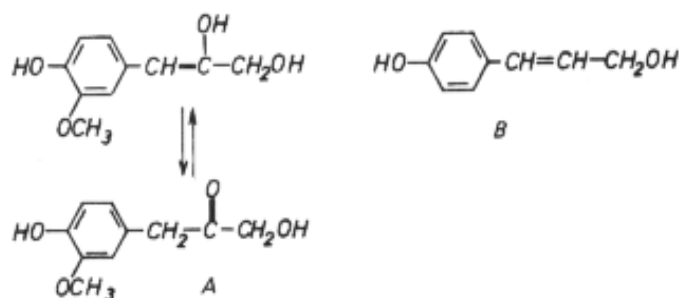
b)

Slika 2.16. Strukturna formula lignina prema [109]:

a) Freudenberg-u

b) Fors-u

Lignin jednogodišnjih biljki (lana, konoplje, jute i dr.) se uglavnom sastoji iz  $\beta$ -oksikoniferil (A) i n-oksikoniferil (B) alkohola (slika 2.17.).



**Slika 2.17.** Strukturna formula  $\beta$ -oksikoniferil (A) i n-oksikoniferil (B) alkohola [20]

Lignin se lako oksidira i na tom svojstvu lignina se zasniva proces bijeljenja. Sposobnost da lako reaguje sa hlorom omogućava primjenu hloriranja lignina s ciljem razgradnje njegovih makromolekula, da bi se povećala njihova rastvorljivost i uklanjanje iz celuloze prilikom bijeljenja. U procesu hloriranja lignina nastaje tzv. hlor lignin, dok u procesu oksidacije lignina nastaju produkti koji sadrži karboksilne grupe. Djelovanjem oksidanasa tipa vodonik-peroksida nastaju aromatske kiseline, od kojih najveća količina benzol-polikarbonske i oksalne kiseline. Lignin u prirodnom obliku se djelimično rastvara u toplim alkalnim rastvorima. Međutim, u alkalnim rastvorima su bolje rastvorljivi hlorirani i oksidisani produkti lignina. Na ovim svojstvima lignina se uglavnom zasnivaju procesi čišćenja biljnih vlakana od ove prateće supstance [20, 104].

**Voskovi** su složene smješe viših jednovalentnih alkohola i njegovih etara, masnih kiselina i čvrstih ugljikovodonika. Od alkohola su najviše zastupljeni gospil ( $C_{30}H_{61}OH$ ), montanil ( $C_{28}H_{57}OH$ ), ceril ( $C_{26}H_{53}OH$ ) i karnaubil ( $C_{24}H_{49}OH$ ). Ovi alkoholi su nerastvorljivi u vodi i alkoholnim rastvorima i kiselinama i mogu se ekstrahovati organskim rastvaračima.

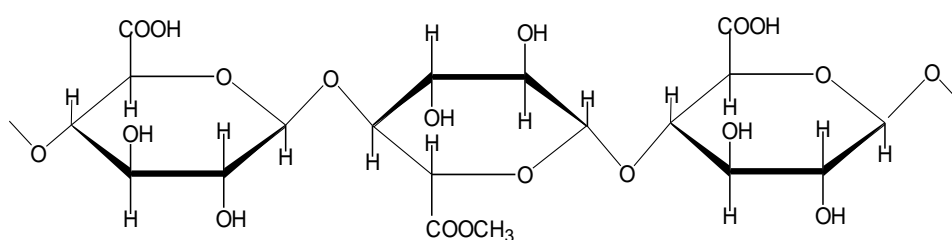
Više masne kiseline se u voskovima nalaze kako u slobodnom stanju, tako i u obliku estara jednovalentnih viših alkohola, a u vlakno dospijevaju iz dijelova sjemena koje zaostaju iz operacije egreniranja. U slobodnom stanju se susreću: palmitinska ( $C_{15}H_{31}COOH$ ), stearinska ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) i oleinska ( $C_{17}H_{33}COOH$ )

kiselina. Ove kiseline se osapunjuju u alkalnim rastvorima i pretvaraju u rastvorljive sapune.

Čvrsti ugljikovodonici, koji ulaze u sastav voskova, imaju sastav  $C_{30}H_{62}$  i  $C_{31}H_{64}$ . Voskovi kao i viši jednovalentni alkoholi nisu rastvorljivi u alkalijama i kiselinama. Iz vlakna se odstranjuju ekstrakcijom organskim rastvaračima ili emulgovanjem u prisustvu efikasnih emulgatora [20].

**Pektinske supstance** su veoma rasprostranjeni poliuronidi, a pojavljuju se u rastvornom i nerastvornom obliku u svim vrstama kopnenog rastinja i algi. Nerastvorne pektinske materije su poznate pod nazivom protopektin, koji ispunjava međucelijske prostore, a nalazi se u primarnom ćelijskom zidu mladih biljaka. Rastvorne pektinske materije se nalaze u biljnim sokovima.

Na osnovu niza istraživanja, došlo se do zaključka da su pektinske materije izgrađene kao linearni makromolekulski nizovi (slika 2.18.), kod kojih se osnovna komponenta, D-galakturonska kiselina pojavljuje u piranoznom obliku. Na osnovu rezultata perjodatne oksidacije, kao i na osnovu pozitivnog ugla skretanja, zaključeno je da D-galakturonska kiselina, u makromolekulskom sistemu poliuronida, uspostavlja  $\alpha$ -1,4-glikozidnu vezu [74]. Pektini se sastoje uglavnom od linearnog lanca 1,4- $\alpha$ -D-galakturonske kiseline i njenih metilnih estara. Na pektin su vezani i neutralni šećeri, uglavnom arabinoza i galaktoza.



**Slika 2.18.** Isječak makromolekulskog niza pektina [74]

Sadržaj metoksi grupa se kreće od 9-12%. Dio karboksilnih grupa se sreće u obliku kalcijumovih i magnezijumovih soli. Step en polimerizacije poligalakturonske kiseline se kreće od 150-200 [20]. Pektinske supstance se rastvaraju i prevode u rastvor kivanjem u vodi, djelovanjem toplih razblaženih alkoholnih rastvora, kao i tretiranjem razblaženim kiselinama.

### 3. REAKTIVNOST CELULOZE I CELULOZNIH VLAKANA

Složena struktura celulozних vlakana, njihova morfologija, raspored makromolekula u fibrilarnoj strukturi, stepen kristalnosti, konformacija monomernih jedinica, način na koji djeluju unutrašnje i međumolekulske sile, utiču na reakcione sposobnosti celuloze. Naime, velika molekulska masa makromolekula celuloze i pravilnost strukture makromolekulskog niza, uslovljena prisustvom 1,4- $\beta$ -glikozidne veze, konformacija na glikozidnim C-O-C vezama i uspostavljanje intermolekulskih vodoničnih veza između različitih makromolekulskih nizova, što ima za posljedicu blokiranje OH grupa i istovremeno čvrsto međusobno povezivanje makromolekula celuloze, i pored velikog broja hidrofilnih OH grupa čini celulozu slabo reaktivnom, nerastvornom u vodi i većini rastvarača [20].

Pored toga što na svakom glukozidnom ostatku ima po tri hidroksilne grupe (slika 2.3.), dvije sekundarne (na drugom i trećem atomu ugljenika) i jedna primarna (na šestom atomu ugljenika), celuloza je nerastvorljiva u vodi. Hidroksilne grupe u molekulu celuloze, koje su smještene na 2., 3., i 6. ugljenikovom atomu utiču na formiranje unutarmolekulskih, odnosno intramolekulskih (između glukozidnih ostataka u istom molekulu) i međumolekulskih, odnosno intermolekulskih (između dva susjedna molekula) vodoničnih veza što doprinosi formiranju kristalnih područja i manjoj reaktivnosti celuloze. Da bi došlo do rastvaranja celuloze potrebno je da energija interakcije rastvarača sa funkcionalnim grupama osnovnog prstena celulozних makromolekula bude veća od energije interakcije makromolekula među sobom. Takođe, veliki broj hidroksilnih grupa koje se nalaze u unutrašnjosti vlakna nisu pristupačne za hemijske reakcije što utiče da celuloza nije rastvorljiva u vodi. Međutim, iako se sama celuloza ne rastvara u vodi, prisustvo OH grupa u amorfnim područjima omogućava da se na ovim mjestima apsorbuju molekuli vode (voda prodire samo u amorfnu područja što se ispoljava kao interfibrilarno bubrenje celuloze).

Međutim, treba naglasiti da upravo ove grupe ulaze u reakcije sa raznim hemijskim sredstvima, koja se koriste u svrhu dalje obrade i modifikacije celuloze. U zavisnosti od reaktanata i uslova vođenja reakcije, mogu reagovati jedna, dvije ili sve tri hidroksilne grupe, a svojstva dobijenih produkata zavise od stepena supstitucije (DS).

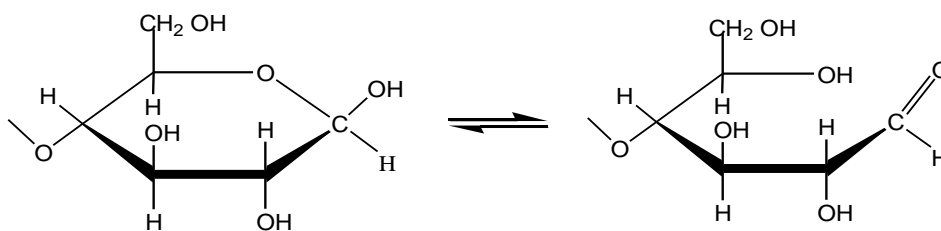
Ako su reagovale sve tri hidroksilne grupe onda je  $DS=3$ , međutim, mnogo češće je supstitucija nepotpuna, odnosno da je  $DS < 3$ .

U tom smjeru, bez obzira na izvjesne razlike u karakteru, sve tri hidroksilne grupe glukozidnih ostataka sposobne su za tipične reakcije OH grupa, kao što su eterifikovanje (metil-celuloza, etil-celuloza, karboksimetil-celuloza) i esterifikovanje (acetil-celuloza, nitro-celuloza). Prevođenjem celuloze u derivate, estere i etere, ne mora da se naruši vlaknasta struktura celuloze, ali se uvođenjem ostataka različite dužine i karaktera i istovremenim blokiranjem hidroksilnih grupa smanjuje sadržaj kristalnih područja, tako da se sprječava dalje postojanje intermolekulskih vodoničnih veza. Tako je trinitrat celuloze, koji sadrži po ostatku glukoze tri -O-NO<sub>2</sub> esterske veze, rastvorljiv u acetonu, smjesi etera i alkohola i u apsolutnom alkoholu, a triacetat celuloze u ugljen-tetrahloridu, hloroformu i metilen-hloridu [76]. Interesantan je podatak da je potpuno etilovana celuloza rastvorljiva u tipičnim organskim rastvaračima, kao što su ugljovodonici i alkoholi, dok je celuloza koja je samo parcijalno etilovana rastvorljiva u vodi, ali ne i u organskim rastvaračima [107]. Ova pojava se objašnjava time, da se uvođenjem etil grupa raskidaju intermolekulske vodonične veze i narušava kristalna struktura celuloze, pri čemu se oslobađanjem nesupstituisanih OH grupa povećava hidrofilnost celuloze.

Takođe, za razliku od vode, tečni amonijak ili alifatski amini mogu da raskinu intermolekulske vodonične veze između OH grupa, što omogućava promjenu prostornog aranžmana vlakana celuloze (savijanje drveta u tečnom amonijaku) ili bubrenje, a potom i rastvaranje makromolekula celuloze [76]. Celuloza se rastvara u veoma ograničenom broju reagenasa, među kojim su najčešće u upotrebi kuoksam (amonijačni rastvor bakar-hidroksida, Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>), poznat kao *Schweitzer-ov* reagens i kadoksen (kadmijum-tetraetilendiamin-hidroksid, Cd(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) i njima slična kompleksna jedinjenja [107].

Pored reakcija OH grupa, hemijske transformacije makromolekula celuloze se svode na raskidanje glikozidne veze (hidroliza). Svaki makromolekul celuloze na jednom kraju ima hemiacetalnu grupu koja lako prelazi u aldehidnu grupu tj. u redukujući oblik, slika 3.1. Ova grupa je sposobna da iz Felingovog rastvora redukuje Cu<sup>2+</sup> u Cu<sup>+</sup>, što se koristi za određivanje stepena oštećenja celuloze. Glukozidni ostatak

na drugom kraju makromolekula celuloze sadrži četiri hidroksilne grupe, koje su po reaktivnosti identične sa hidroksilnim grupama na ostalim glukozidnim ostacima.



**Slika 3.1.** Transformacija hemiacetalne grupe u alhidnu grupu (redukujući oblik) [20]

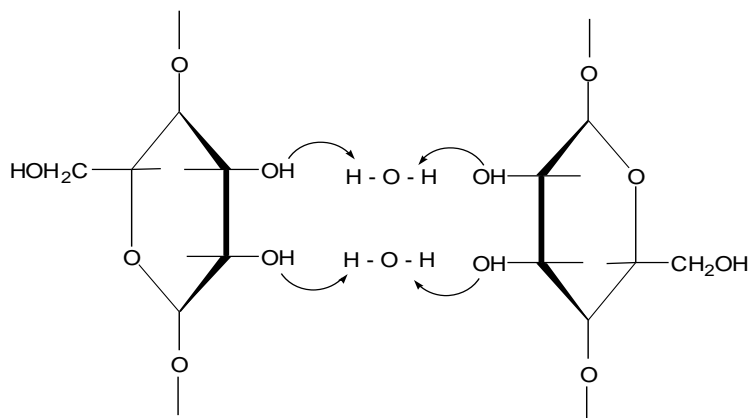
Druge mogućnosti transformacije celuloze su praćene velikim strukturnim promjenama makromolekula (oksidacija i piroliza).

Direktno rastvaranje celuloze je veoma značajno za proizvodnju celuloznih vlakana i njihovih mješavina, što je uzrokovalo veliki interes za pronalaženje različitih načina direktnog rastvaranja celuloze. Između ostalih, 1987. godine *Kamide* i saradnici su objavili da je moguće rastvaranje celuloze, prethodno obrađene vodenom parom pod visokim pritiskom, u rastvoru 9% NaOH na temperaturi od  $-5^{\circ}\text{C}$  do  $5^{\circ}\text{C}$ , bez dodavanja ugljenik-disulfida. Međutim, među mnogim vodenim i nevodenim sistemima rastvarača celuloze, koji su prezentovani u posljednje tri decenije, samo primjenom N-metil-morfolin-N-oksida (NMMO) je moguće uspješno dobiti rastvor celuloze iz kog bi se mogla regenerisati celulozna tekstilna vlakna. Vlakna regenerisana iz NMMO rastvora imaju veliki stepen kristalnosti i veliku prekidnu jačinu u mokrom stanju u odnosu na regenerisana vlakna dobijena ranijim tehnološkim postupcima [110, 111].

### 3.1. Interakcije sa vodom i bubrenje

Interakcija celuloza-voda se može posmatrati kao kompetitivna reakcija u formiranju vodoničnih veza između OH grupa u celulozi ili između OH grupa celuloze i molekula vode. Kod celuloze je interakcija sa vodom rezervisana isključivo za amorfna područja, površinu kristalita i sistem pora i kapilara [63]. S obzirom da molekuli vode reaguju sa OH grupama celuloze, interakcija sa vodom i bubrenje nije u potpunosti reverzibilan proces, odnosno javlja se sorpcioni histerezis [20, 63, 112].

Dostupne reaktivne hidroksilne grupe u amorfnim područjima celuloznih vlakana u interakciji sa vodom obrazuju vodonične veze, kao što je prikazano na slici 3.2.



**Slika 3.2.** Interakcija celuloze sa molekulima vode [20]

Treba naglasiti da je interakcija hemijskih i prirodnih celuloznih vlakana sa vodom različita, na šta utiču razlike u njihovoj strukturi. Naime, rastresitija struktura celuloznih hemijskih vlakana i veći sadržaj slobodnih vodoničnih veza čine da je stepen zamjene ovih veza vodom znatno veći nego u biljnom vlaknu, pa je jačina ovih vlakana u mokrom stanju znatno manja i iznosi svega 40-50% njihove jačine u suvom stanju [20].

Kao posljedica prodiranja molekula vode u amorfnu područja fibrilarne strukture celuloze, javlja se razmicanje makromolekulskih lanaca celuloze poznatije kao bubrenje celuloze. U literaturnom izvoru [113], apsorpcija molekula vode na sobnoj temperaturi do koje dolazi prilikom kontakta pamučnih vlakana sa vodenom parom različitog zasićenja i bubrenje uzoraka celuloze, opisano je apsorpciono-desorpcionom izotermom. Na osnovu vrijednosti iz adsorpciono-desorpcionih izoterma, bubrenje celuloze počinje pri sadržaju vode u uzorku većem od 6% računato na suhu supstancu. Ovdje se isključivo radi o interfibrilarnom bubrenju, što znači da voda prodire samo u amorfnu oblast mikrofibriila. Maksimalni stepen bubrenja ovih uzoraka postiže se u kontaktu vlakana pamuka sa zasićenom parom na sobnoj temperaturi, pri maksimalnom sadržaju vlage u uzorku od oko 25%, računato na suhu supstancu uzorka. Ovaj maksimalan sadržaj vlage označava se kao tačka zasićenja vlakana ili granica higroskopnosti.

Pored bubrenja celuloze u čistoj vodi, poznato je i bubrenje u rastvorima određenih jona ili molekula. Tom prilikom prvenstveno dolazi do prodora jona u kristalite celuloze, i na taj način počinje intrafibrilarno bubrenje koje, prema količini jona ili molekula iz rastvora koji prodiru u kristalnu strukturu celuloze, može biti ograničeno ili neograničeno. Ako je količina tih jona ili molekula prisutnih u rastvoru u stehiometrijskom odnosu sa celulozom, onda se radi o ograničenom intrakristalnom bubrenju, a ako to nije slučaj onda se radi o neograničenom intrakristalnom bubrenju. Tipični agensi ovakve vrste bubrenja su rastvori alkalija.

Zbog promjena dimenzija vlakana koje nastaju kao posljedica bubrenja i promjene unutrašnje strukture vlakana dolazi do promjena u mehaničkim svojstvima celuloze i celuloznih vlakana. Ove promjene su različite za prirodna i regenerisana celulozna vlakna, pa se jačina pamuka povećava, a jačina regenerisanih celuloznih vlakana (viskoze) smanjuje pod uticajem vode. Interakcija između celuloze i vode je određena, između ostalog, nadmolekulskom strukturom vlakna, a kako je ona različita kod nativne i regenerisane celuloze, jasno je da njihove interakcije sa vodom imaju različite efekte.

### 3.2. Interakcije sa oksidacionim sredstvima

Prilikom reakcija OH grupa na glukopiranoznom prstenu celuloze, jedne primarne i dvije sekundarne, sa oksidacionim sredstvima dolazi do hemijskih transformacija praćenih velikim strukturnim promjenama makromolekula celuloze.

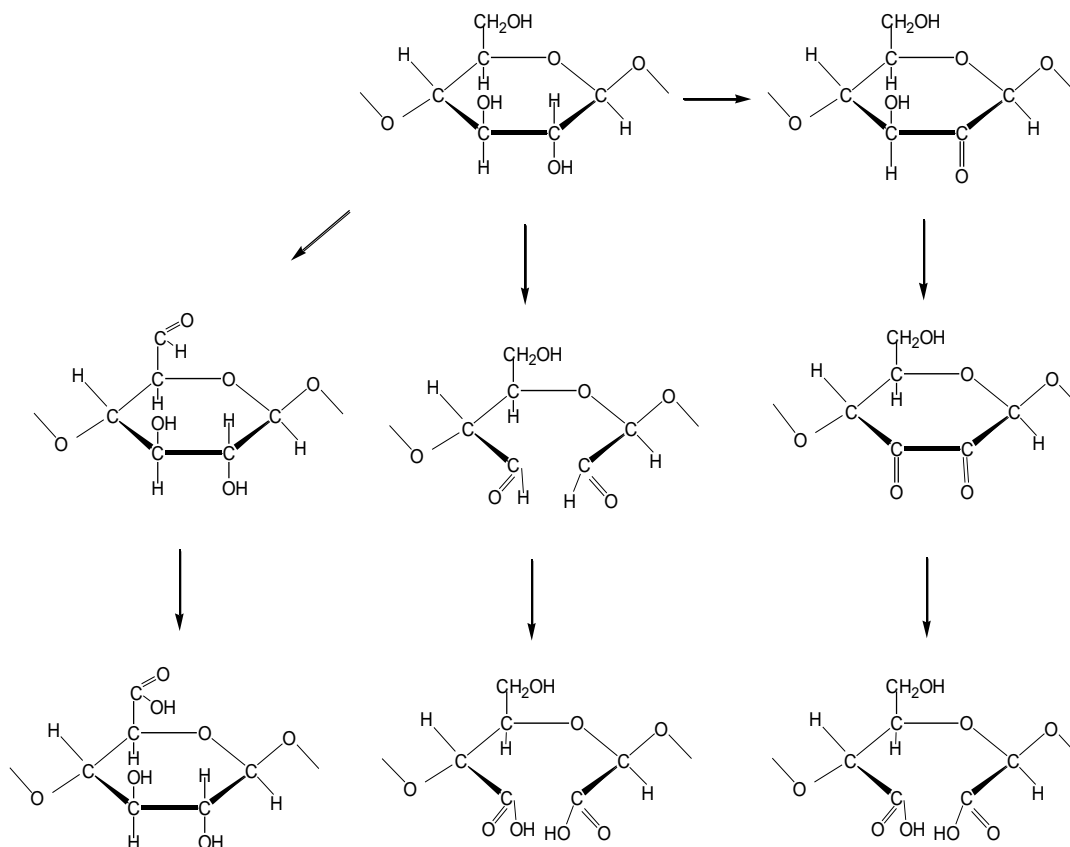
Mehanizam djelovanja oksidacionih sredstava je sličan hidrolizi celuloze pod uticajem kiselina. Djelovanjem oksidacionih sredstava na celulozu dolazi do njenog oštećenja i razgradnje, a nastali produkt se naziva *oksiceluloza* i predstavlja heterogenu kompleksnu smjesu makromolekula oksidisanih do različitog stepena, pri čemu su u najvećem stepenu oksidisana područja na površini vlakna. Podložnost celuloze oksidaciji, koja potiče od osjetljivosti njenih hidroksilnih grupa prema oksidacionim sredstvima, može predstavljati ozbiljan problem u procesima bijeljenja ukoliko se prethodno ne odrede adekvatni parametri ovog procesa.

Pri oksidaciji celuloze, zavisno od vrste oksidacionog sredstva i uslova u kojim se ovaj proces odvija, mogu da učestvuju sve hidroksilne grupe svakog glukopiranoznog



prstena ovog makromolekula. Nakon oksidacije makromolekule celuloze u svojoj strukturi mogu imati aldehidne, keto ili karboksilne grupe. Međutim, u slučaju da nisu adekvatno određeni parametri postupka oksidacije, pored promjena funkcionalnih grupa celuloze, može doći i do oksidacione destrukcije, pri čemu se javlja kidanje glikozidnih veza i depolimerizovanje makromolekula celuloze.

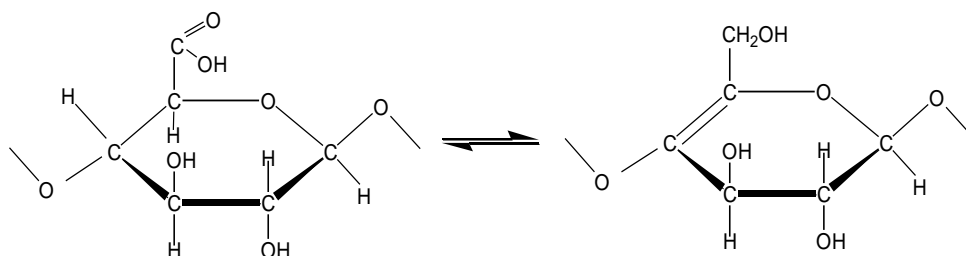
Tok oksidacije celuloze se može predstaviti reakcijama prikazanim na slici 3.3.



**Slika 3.3.** Oksidacija celuloze [20]

Hidroksilne grupe na drugom i trećem ugljenikovom atomu, prelaze pojedinačno ili obje istovremeno u karbonilnu grupu. Daljom oksidacijom ovih grupa može doći do otvaranja prstena prekidom veze između drugog i trećeg atoma ugljenika i do stvaranja aldehidnih i karboksilnih grupa, pri čemu celuloza može da dobije svojstva mjenjača jona. Ako se oksidacija odvija na šestom ugljenikovom atomu, tada  $\text{CH}_2\text{OH}$  grupa prelazi u  $\text{CHO}$  ili  $\text{COOH}$  grupu.

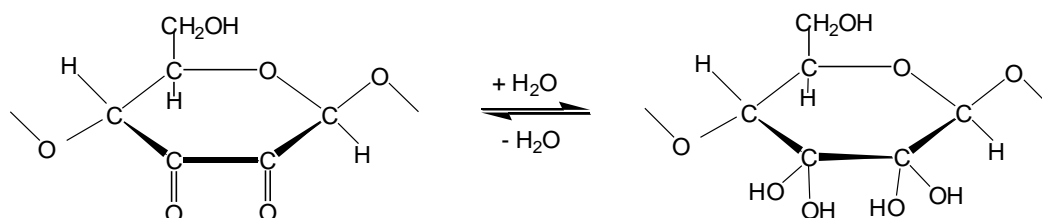
Kidanju glikozidne veze prethodi prelazak enolne u keto formu u piranoznom prstenu kao što je prikazano na slici 3.4.



**Slika 3.4.** Prelazak enolne u keto formu u piranoznom prstenu [20]

Obrazovanje dvostruke veze između četvrtog i petog ugljenikovog atoma u piranoznom prstenu, koji se nalaze u susjedstvu glikozidne veze, izaziva njeno kidanje, što dovodi do smanjenja jačine vlakna.

Oksidacija obje sekundarne OH grupe do keto grupa daje suvoj celulozi žutu boju (obojenje se javlja kao posljedica prisustva dvije konjugovane karbonilne grupe), koja se izgubi kada se celuloza ovlaži i ponovo pojavljuje kad se celuloza osuši. Reverzibilnost ove reakcije se može predstaviti reakcijom koja je prikazana na slici 3.5.

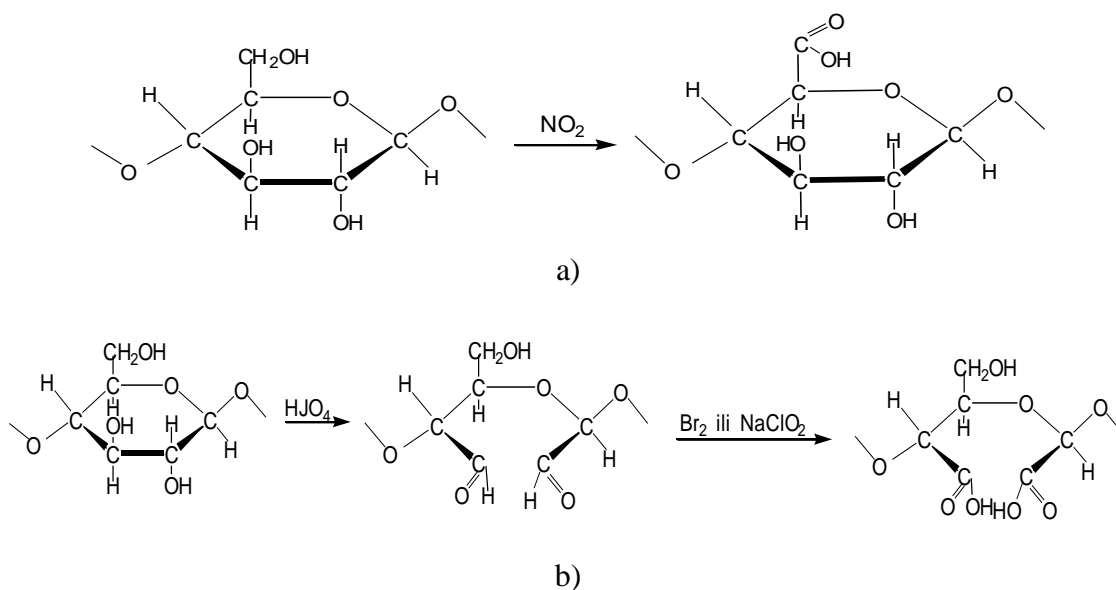


**Slika 3.5.** Hidratacija keto grupa na C2 i C3 atomu oksiceluloze [101]

U većini slučajeva pri dejstvu oksidacionih sredstava na celulozu dolazi do istovremene oksidacije, kako primarnih, tako i sekundarnih hidroksilnih grupa, na raznim atomima piranoznog prstena duž makromolekula, odnosno nastupa tzv. neselektivna oksidacija celuloze. Odnos karbonilnih i karboksilnih grupa u produktima oksidacije celuloze zavisi od uslova izvođenja procesa, prije svega od pH sredine, temperature, vrste oksidansa i njegove koncentracije.

Pored navedenog tipa oksidacije celuloze postoje sredstva koja oksidišu hidroksilne grupe na određenim ugljenikovim atomima uz obrazovanje produkata oksidacije koji sadrže samo jedan tip funkcionalnih grupa. Oksidaciona sredstva koja oksidišu samo primarnu OH grupu ili samo sekundarne OH grupe u celulozi nazivaju se selektivna oksidaciona sredstva. Takva su npr. perjodatna jedinjenja, sistem 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal (TEMPO)/NaClO/NaBr,  $\text{NO}_2$  i druga [114]. Sama reakcija selektivne oksidacije celuloze odvija se po jednom od dva osnovna mehanizma:

- Pri dejstvu azot-dioksida na celulozu dolazi do oksidacije primarnih hidroksilnih grupa i nastanka karboksilnih grupa, slika 3.6.a);
- Pri dejstvu vodenih rastvora jodne kiseline i njenih soli ili rastvora olovo-tetraacetata i sličnih rastvora dolazi do istovremene oksidacije obe sekundarne hidroksilne grupe do aldehydskih, što je praćeno otvaranjem piranoznog prstena oksidisanog dijela makromolekula celuloze [115]. Naknadnom obradom produkata oksidacije natrijum-hloritom ili bromom, aldehydne grupe se oksidišu do karboksilnih kao što je prikazano na slici 3.6.b).



**Slika 3.6.** Selektivna oksidacija celuloze: a) azot-dioksidom i b) rastvorom jodne kiseline i njenih soli [20]

Prevođenje sekundarnih hidroksilnih grupa do aldehydskih, metaperjodatnom oksidacijom ( $\text{NaIO}_4$ ) je uobičajen metod kojim se celuloza aktivira za provođenje daljih reakcija [115].

Oksiceluloza u poređenju sa neoštećenom celulozom ima manju jačinu, manja je viskoznost njenih rastvora, a povećana je redukciona sposobnost i rastvorljivost u alkalnim rastvorima. U proizvodnji tekstilnih materijala oksidativna destrukcija celuloze se sreće pri njihovom bijeljenju. Pri tome se obično koriste sredstva za bijeljenje na bazi hlora ili peroksidi. Najveću primjenu imaju natrijum-hipohlorit ( $\text{NaOCl}$ ) i natrijum-hlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) od hlornih jedinjenja i vodonik-peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) i natrijum-peroksid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) od peroksi-jedinjenja. Osim ovim sredstvima, bijeliti se može sa perkiselinama ( $\text{CH}_3\text{-COOOH}$ ), hlornim krečom  $\text{Ca(OCl)}_2$  i kalijum-permanganatom ( $\text{KMnO}_4$ ). Međutim, u razvijenim zemljama se u najnovije vrijeme napušta i zabranjuje primjena natrijum-hipohlorita, te se uglavnom više ne koristi kao sredstvo za bijeljenje. Njegovom upotrebom dolazi do stvaranja nekih nepoželjnih i otrovnih nusprodukata, koji zagađuju otpadne vode stvaranjem hloriranih ugljikovodonika. U nekim zemljama se kod uvoza tekstila traži deklaracija kao dokaz da u doradi nije korišten natrijum-hipohlorit [116].

Sredstva kao što su peroksid i permanganat mogu, u zavisnosti od uslova pod kojima se vrši oksidacija, da oksidišu OH grupe na različitim C atomima i do različitog stepena i oni se ubrajaju u neselektivna oksidaciona sredstva. 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 oksiduju do karboksilnih, preko karbonilnih grupa kao intermedijera oksidacije [20].

Osim navedenih i oksidacija nitro-oksida ima komercijalni značaj. Poznata je upotreba mješavine  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_4$  za oksidaciju celuloze, pri čemu je sadržaj karboksilnih ( $\text{COOH}$ ) grupa u oksidanoj celulozi značajno veći [117].

Osim uticaja na postojeće funkcionalne grupe, oksidaciona sredstva imaju uticaj i na glikozidne veze u makromolekulu celuloze. Upotreba oksidacionih sredstava visoke koncentracije može da dovede do višestrukih prekida celuloznih lanaca uz formiranje aldehidnih grupa, smanjenje stepena polimerizacije i kristalnosti uzorka, odnosno povećanja amorfnih područja u vlaknu. Pored promjena u strukturi, efekti oksidacije se odražavaju i na svojstva vlakana, prije svega na mehanička i sorpciona svojstva i afinitet vlakana prema raznim sredstvima za doradu.

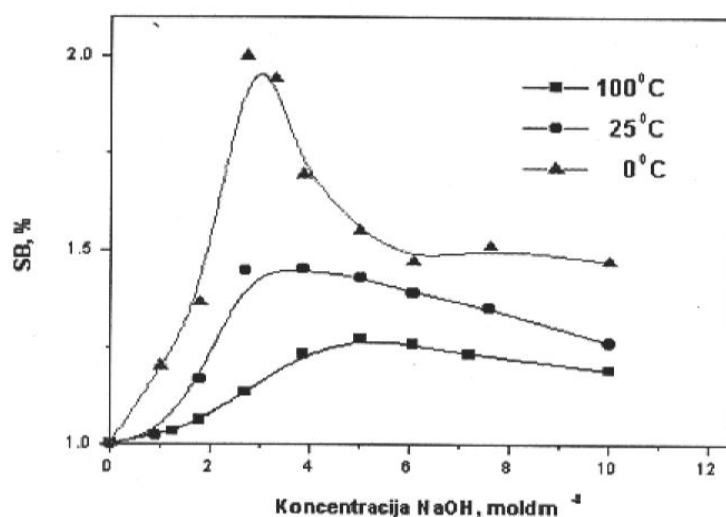
### 3.3. Interakcije sa alkalijama

Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju prilikom dejstva alkalija na celulozu su posljedica intenzivnog bubrenja i djelimičnog rastvaranja niskomolekulskih frakcija celuloze. Step en bubrenja celuloze je određen temperaturom i koncentracijom alkalija. Prilikom bubrenja celuloze može doći do transformacije jednog alomorfizma u drugi, pri čemu se ne narušava njena kristalna rešetka. To znači da dolazi samo do promjene načina pakovanja celuloznih lanaca u kristalnoj rešetki, odnosno mijenjaju se konstante koje definišu kristalnu rešetku celuloze. Prodor jonskih rastvora agenasa bubrenja celuloze dovodi do razmicanja kristalnih ravni i promjena konformacije makromolekula, pri čemu nastaje alkaliceluloza, koja daje sasvim različite rentgenogram e celuloze (slika 2.8.). Naime, poslije uklanjanja viška alkalija, nastali polimorfni oblik celuloze ima relativno velika rastojanja između lanaca celuloze u jednoj ravni. Ovo upućuje na pretpostavku da prostor između lanaca celuloze sadrži jone natrijuma i molekule vode, pa su dimenzije jediničnih ćelija kristalne rešetke nastalog polimornog oblika celuloze bitno uvećane u odnosu na jedinične ćelije kristalne rešetke celuloze I (tabela 2.2.). Pritom treba istaći da su svojstva same kristalne rešetke celuloze I, kao što je izostajanje vodoničnog vezivanja između susjednih slojeva, koji sadrže vodonično vezane paralelne lance celuloze, od suštinskog značaja za mogućnost ostvarivanja ovakvih transformacija.

Zavisno od uslova pod kojima se celuloza obrađuje natrijum-hidroksidom (koncentracije i temperature rastvora alkalije), može nastati šest polimornih oblika celuloze i to: Na-celuloza I, Na-celuloza II, Na-celuloza III, Na-celuloza IV, Na-celuloza V i Na-celuloza VI [118].

Alkaliceluloza je veoma nepostojano jedinjenje i pri obradi sa vodom lako hidrolizuje. Potpunim uklanjanjem jona natrijuma iz kristalne rešetke dobija se tzv. regenerisana celuloza, čija se kristalna rešetka definiše jediničnom ćelijom celuloze II, koja se po fizičko-hemijskim svojstvima i strukturi razlikuje od polazne celuloze. Važno je napomenuti da se u svim procesima u kojim se celuloza regeneriše iz rastvora, što znači da se iz rastvorenog oblika istaloži odgovarajućim hemijskim agensom, ona nepromjenljivo uvijek kristališe obrazujući kristalnu rešetku celuloze II [112]. Postoji veliki broj metoda za registrovanje ovog strukturnog preobražaja, a

neke od njih su: rentgenografija, IC-spektroskopija, metode zasnovane na sorpciji i sposobnosti zadržavanja vode, sorpciji vodene pare i joda, bubrenje u vodi i toplota kvašenja. Rezultati svih ovih metoda pokazuju da se značajne strukturne promjene u celulozi počinju odvijati u oblasti koncentracija alkalija od 10-12% [20]. Dejstvom alkalija molekuli prvo prodiru u amorfna područja celuloze pri čemu dolazi do interfibrilarnog i intrafibrilarnog bubrenja, a nakon toga slijedi prodiranje molekula u kristalna područja. Ispitivanja su pokazala da je granična koncentracija alkalija kod ovog procesa 12%. Prema tome, interfibrilarno bubrenje se odvija pri obradi alkalijama koncentracija nižih od 12%, a intrafibrilarno bubrenje nastupa pri obradi alkalijama koncentracija viših od 12% [118]. Tretiranje celuloznih vlakana sa NaOH povećava bubrenje i na taj način povećava sorpcioni kapacitet vlakana prema vodi i hemikalijama. Na slici 3.7. je prikazana zavisnost stepena poprečnog bubrenja (SB) vlakana pamuka od koncentracije NaOH i temperature obrade [119].



**Slika 3.7.** Zavisnost stepena poprečnog bubrenja vlakana pamuka od koncentracije NaOH i temperature [119]

Sa povećanjem koncentracije NaOH stepen bubrenja se povećava do određenog nivoa, a zatim se daljim povećanjem koncentracije počinje smanjivati. Takođe se može uočiti da se stepen bubrenja smanjuje sa povećanjem temperature obrade [119]. Istraživanja su pokazala da stepen bubrenja celuloze u alkalijama zavisi i od porijekla celuloze. Tako se maksimalan stepen bubrenja na temperaturi 25°C kod

jedne vrste pamuka postiže kod koncentracije 18% NaOH, kod ramije pri koncentraciji od 14 - 15% NaOH, a kod sulfitne celuloze pri koncentraciji od 9,5 - 10% NaOH [20].

Razblaženi i hladni rastvori alkalija ne dovode do destrukcije celuloze nego izazivaju strukturna pretvaranja i niz hemijskih i fizičkih promjena. Povećanjem temperature i koncentracije alkalija dolazi do oštećenja celuloze i gubitka njene mase. Alkalna destrukcija se odvija na račun oksidacionih procesa, u prisustvu kiseonika, po mehanizmu slobodnih radikala. Oksidisanje celuloze se odvija na redukujućim krajevima celuloznog lanca i na sekundarnim hidroksilnim grupama na atomima C2 i C3 i sastoji se iz obrazovanja slobodnih radikala, reakcije napredovanja lančane reakcije na račun dejstva slobodnih radikala sa kiseonikom uz obrazovanje hidroperoksida i na kraju reakcije prekida rasta. Ovaj proces se odvija lančanom reakcijom po radikalskom mehanizmu [120].

Stabilnost celuloze prema alkalijama može da se poveća oksidisanjem aldehidnih grupa do karboksilnih, redukovanjem do alkoholnih ili blokiranjem ovih grupa, pri čemu se formiraju metil-glukozidi [20].

Mercerizovanje je obrada celuloznih vlakana alkalijama koja se primjenjuje sa svrhom poboljšanja njihovih svojstava. Engleski hemičar *John Mercer* je prvi uočio da prilikom obrade pamučnih vlakana rastvorom NaOH, vlakno bubri, povećava mu se debljina i smanjuje dužina, mijenja nadmolekulska i morfološka struktura i rastvaraju niskomolekulske frakcije – hemiceluloze [20], pri čemu dolazi do prelaza native celuloze I u celulozu II. Poprečni presjek pamučnih vlakna postaje kružni ili približno kružni, a lumen se smanjuje. Rezultati mercerizovanja su najbolji u slučaju kada je supstrat u obliku vlakana, dok je dejstvo NaOH na pamuk manje izraženo kod obrade pređa i tkanina. Postupak mercerizovanja ima izuzetno veliki industrijski značaj. Oplemenjivanjem pamučnih tkanina ovim postupkom tkanine se lakše boje, dobijaju mekši opip i ljepši sjaj [121].

## 4. MODIFIKOVANJE I FUNKCIONALIZACIJA CELULOZNIH MATERIJALA

Pored upotrebe u njihovom izvornom obliku, prirodna celulozna vlakna i tekstilni materijali se često podvrgavaju različitim postupcima modifikovanja kojima se nastoje poboljšati postojeća ili postići nova svojstva koja oni nemaju u svom izvornom obliku a poželjna su za određenu upotrebu. Ovim postupcima se homogenizuju struktura i svojstva vlakana, čisti njihova površina, smanjuje sadržaj neceluloznih supstanci, povećava hrapavost površine, mijenjaju mehanička i sorpciona svojstva, ali i oksidiše i aktivira površina vlakana. Postupke modifikovanja treba provesti tako da se postigne željeni cilj, odnosno da se dobiju vlakna koja odgovaraju predviđenoj namjeni ali da pri tome ne dođe do njihovog oštećenja [122].

Celuloza se jedino u pamučnom vlaknu javlja u skoro čistom obliku, dok je kod ostalih tekstilnih vlakana biljnog porijekla vezana sa neceluloznim komponentama, što zahtijeva primjenu specijalnih postupaka za odvajanje celuloze od pratećih supstanci. Obradom vlakana s ciljem dobijanja vlakana definisanih svojstava potrebno je ukloniti necelulozne supstance bez oštećenja same celuloze. Pri tome je najveći problem uklanjanje lignina, dok se ostale necelulozne primjese uspješno uklanjaju mokrim postupcima obrade na povišenim temperaturama [123-127].

U primjeni su različiti postupci fizičkog i hemijskog modifikovanja koji podrazumijevaju fizičke odnosno hemijske interakcije tekstilnih materijala sa sredstvima za modifikovanje što dovodi do promjena u strukturi i hemijskom sastavu, a kao posljedica toga i svojstvima materijala. Kada se postupkom modifikovanja mijenja hemijski sastav, odnosno stvaraju nove funkcionalne grupe onda se govori o funkcionalizaciji kao postupku modifikovanja [128, 129].

Metode modifikovanja materijala se mogu posmatrati sa aspekta primijenjenog postupka modifikovanja ili sa aspekta funkcije odnosno namjene modifikovanog materijala. Koriste se različite podjele postupaka modifikovanja, pri čemu se ovi postupci često klasifikuju kao [130]:



- mokri hemijski postupci, koji podrazumijevaju hemijske reakcije na površini vlakana poput bijeljenja, oksidacije, depozicije jedinjenja na površinu materijala, sol-gel postupci, impregnacija, enzimsko modifikovanje, modifikovanje funkcionalnim nanočesticama itd. i
- suvi fizički postupci kao što su modifikovanje plazmom, modifikovanje UV zračenjem, modifikovanje laserom, toplotna obrada i drugi.

Pored klasičnih postupaka obrade, 80-tih godina prošlog vijeka je počelo korištenje bioloških agenasa, kao što su enzimi i gljivice za uklanjanje neceluloznih primjesa iz likastih vlakana [131]. Iako ova obrada još uvijek nije našla širu industrijsku primjenu, upotreba enzima u preradi i modifikaciji prirodnih vlakana i tekstila postaje sve značajnija i predstavlja alternativu fizičkim i hemijskim metodama [123]. Glavni razlog je ekološka prihvatljivost primjene enzima i gljivica i mogućnost selektivnog uklanjanja hidrofилnih pektina i hemiceluloza, dok pri tretmanu enzimima poteškoću predstavlja uklanjanje lignina. Enzimi su korišteni za tretiranje manila vlakna (abaka) [132], pri čemu je uočeno da nakon tretmana površina vlakana postaje glatka, a dolazi i do fibrilacije zbog uklanjanja vezivnih materijala između vlakana, voskova i kutikule. Obrada enzimima abaka vlakna korištenih za kompozite uticala je na povećanje jačine kompozita sa modifikovanim vlaknima i polipropilen matricom za 5-45%. Slični enzimatski tretmani su korišteni i za vlakna konoplje [133] i lana [134].

Međutim, i dalje su u upotrebi i hemijski i fizički postupci modifikovanja i oni predstavljaju veoma važna sredstva za proučavanje odnosa između strukture i svojstava prirodnih celuloznih vlakana.

#### **4.1. Postupci hemijskog modifikovanja vlakana lana**

Mokri hemijski tretmani se tradicionalno koriste za uklanjanje neceluloznih supstanci i poboljšanje kvaliteta vlakana iz like, prvenstveno finoće i mehaničkih svojstava, ali i promjenu površinskog napona i polarnosti površine vlakana [135-139]. Uprkos mnogim naporima da se hemijski procesi u preradi lana i drugih likastih vlakana zamijene fizičkim ili biološkim procesima, još uvijek su hemijski tretmani najdirektniji i efikasan način uklanjanja neceluloznih supstanci i poboljšanja kvaliteta vlakana.

Prirodna celulozna vlakna su, zbog prisustva tri hidroksilne grupe po glukozidnom ostatku, ali i neceluloznih komponenata (hemiceluloze, pektin, lignin), podložna reakcijama esterifikacije i eterifikacije, oksidacije, acetilacije, kuplovanja, itd. pri čemu se mijenja hemijski sastav i postiže funkcionalizacija celuloze, odnosno nastaju celulozni derivati. Ostali hemijski tretmani koji se često primjenjuju za modifikaciju prirodnih celuloznih vlakana obuhvataju alkalizaciju, uklanjanje voskova i lignina, različite impregnacije vlakana i sl. Aktivirane hidroksilne grupe ili druge novouvedene funkcionalne grupe se mogu koristiti za dalje modifikacije i/ili se na njih mogu vezati preparati za postizanje određenih specijalnih svojstava.

Hemijski tretmani koji se najčešće koriste za uklanjanje neceluloznih supstanci i poboljšanje kvaliteta prirodnih celuloznih vlakana su alkalizacija i oksidacija. Mercerizacija je metod hemijske modifikacije vlakana koji se veoma dugo i veoma često koristi za tretman prirodnih celuloznih vlakana, pri čemu postignuti efekti zavise od vrste i koncentracije alkalnog rastvora, njegove temperature, vremena tretmana, napetosti materijala i dodatih aditiva. Njegovom primjenom se uklanja određena količina lignina, masti i voskova koji pokrivaju spoljnu površinu zida vlaknaste ćelije što uzrokuje fibrilisanja i razdvajanje snopova vlakana i smanjenje njihovog prečnika. Mercerizacija utiče i na veoma važnu promjenu u mikrostrukturi celuloznih vlakana a to je prevođenje nativne celuloze I u celulozu II. Važna modifikacija postignuta alkalnim tretmanom je kidanje mreže vodonikovih veza čime se povećava površinska hrapavost [123]. Optimalni uslovi mercerizacije treba da obezbijede poboljšanje svojstava materijala koji se obrađuje, prije svega sorpcionih i mehaničkih svojstava [122,123].

Imajući u vidu da su celulozna vlakna zbog svoje hidrofilne prirode nekompatibilna sa hidrofobnim polimerima, u određenim slučajevima je moguće indukovati kompatibilnost između dva nekompatibilna materijala uvođenjem trećeg materijala koji ima ulogu intermedijera. Pored toga, često se primjenjuju hemijske modifikacije prirodnih vlakana sa ciljem poboljšanja adhezije unutar polimerne matrice [123]. Tretiranje vlakana jute [140] rastvorima natrijum-hidroksida rezultovalo je čvršćim kompozitima sa nižim stepenom poroznosti i većom gustinom čemu su doprinijela poboljšana adhezioni svojstva (povećan površinski napon i hrapavost površine) modifikovanih vlakana. Uticaj alkalnih tretmana na strukturu i svojstva

vlakna ramije [141], jute [142], lana [143] i kokosa [144] je takođe ispitivan. Djelovanje alkalija na celulozu je detaljnije objašnjeno u poglavlju 3.3.

Oksidacija je hemijski tretman kojim se oksidišu hidroksilne grupe i uvode karbonilne (aldehidne i keto) uz istovremeno uklanjanje neceluloznih supstanci. Kao što je ranije diskutovano, u zavisnosti od korištenog oksidacionog sredstva, moguće je oksidisati jednu, dvije ili sve tri hidroksilne grupe. Oksidaciona sredstva koja oksidišu samo primarnu OH grupu u celulozi ili samo sekundarne OH grupe, kao što su perjodatna jedinjenja, sistem 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal (TEMPO)/NaClO/NaBr i druga [145-147] su visokoselektivna i daju dobro definisane produkte, ali je njihova primjena u industrijskim uslovima za sada ekonomski neprihvatljiva.

Peroksid i permanganat su neselektivna oksidaciona sredstva koja mogu, u zavisnosti od uslova oksidacije, da oksidišu OH grupe na različitim C-atomima i do različitog stepena dajući slabije definisane produkte [20,148]. 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 oksiduju do karboksilnih, preko karbonilnih grupa kao intermedijera oksidacije. Oksidacija peroksidom je prihvatljiva i široko se primjenjuje u industrijskim razmjerama.

U zavisnosti od koncentracije, oksidaciona sredstva mogu da utiču i na glikozidne veze u celulozi, odnosno mogu da izazovu kidanje celuloznih lanaca. Pri tome dolazi do smanjenja stepena polimerizacije, formiranja aldehidnih grupa na krajevima lanaca i smanjenja kristalnosti, odnosno povećanja udjela amorfnih područja u vlaknu. Efekti oksidacije se, pored sadržaja funkcionalnih grupa, odražavaju i na sorpciona svojstva vlakana i afinitet vlakana prema raznim sredstvima za doradu. Djelovanje oksidacionih sredstava na celulozu je detaljnije objašnjeno u poglavlju 3.2.

Acetilacija je širokorasprostranjen način modifikacije površine prirodnih vlakana koji ih čini hidrofobnim zbog uvođenja acetil funkcionalne grupe. Glavna ideja acetilacije je da se OH grupe vlakana koje su odgovorne za njihov hidrofilni karakter blokiraju sa molekulima koji su hidrofobne prirode. Ispitivan je uticaj acetilacije na strukturu i svojstva lanenih vlakana i dobijanje kompozita na bazi modifikovanih lanenih vlakana i polipropilena [149, 150]. Takođe je ispitivan uticaj acetilacije na

vlakna i kompozite modifikovanih vlakana abake, konoplje i kokosa [151-153]. S druge strane, eterifikovanje je efikasnije u odnosu na esterifikovanje, kada je u pitanju regioselektivna supstitucija, s obzirom na sterne smetnje usljed korištenja glomaznih supstituenata. Eterifikovanje celuloze (metilovanje, karboksimetilovanje, cijanoetilovanje, hidroksipropilovanje, sililacija), pojedinačno ili kombinovano, je jedan od najznačajnijih postupaka funkcionalizacije celuloze [154, 155].

Iako daju dobre rezultate, mnogi hemijski tretmani izazivaju ekološke probleme i zagađenje životne sredine, zbog čega se istraživanja sve više usmjeravaju ka fizičkim postupcima modifikovanja.

#### **4.2. Postupci fizičkog modifikovanja vlakana lana**

Fizički postupci kao što su istežanje, kalandriranje, ekspanzija vodene pare, termički tretmani, ultrazvučni tretmani i proizvodnja hibridne pređe su tretmani kojima se mijenjaju struktura i površinska svojstva vlakna bez upotrebe hemijskih agenasa. Pored navedenih, električno pražnjenje (korona i niskotemperaturna plazma), a od nedavno laser i UV zračenje su takođe načini fizičkog tretmana vlakana. Osnovni razlozi primjene fizičkih tretmana na prirodnim vlaknima su: razdvajenje snopova vlakana na pojedinačna vlakna i modifikacija površine, najčešće za primjenu u kompozitima [156-159].

Plazma tretmani, kao što su korona, plazma tretman pri niskom i atmosferskom pritisku, zaslužuju posebnu pažnju kako zbog svojih jedinstvenih svojstava tako i zbog rastućih zahtjeva u pogledu ekološke prihvatljivosti procesa za površinsko modifikovanje i naslojavanje tekstilnih materijala. Obrada plazmom se zasniva na fizičko-hemijskim promjenama površine i plazmom se mogu modifikovati različita fizička i hemijska svojstva materijala. Pri tome je obrada plazmom ograničena na površinske slojeve materijala, dok unutrašnjost ostaje nepromijenjena. Tretman plazmom poboljšava adheziju između vlakana i matrice i mehanička svojstva kompozita, što je utvrđeno za poliesterski kompozit ojačan vlaknima lana koja su bila izložena niskotemperaturnoj helijumskoj plazmi [160]. Slični rezultati su dobijeni i pri obradi plazmom vlakana sisala [161]. Vlakna jute su obrađivana kiseoničnom plazmom što je doprinijelo izuzetno dobroj adheziji sa polietilenom visoke gustine [162] i

poliestarskom matricom [163, 164]. Obrada plazmom ima niz prednosti kao što je odsustvo upotrebe hemikalija, ekološka i ekonomska opravdanost, ali i nedostataka među kojima su komplikovan transfer tehnologije iz laboratorijskih u industrijske uslove, složenost procesa i regulacije parametara i problem kontrolisanja broja funkcionalnih grupa koje nastaju na površini materijala [165, 166].

U posljednje vrijeme se sve više koristi netermalna plazma dobijena na atmosferskom pritisku (korona, dielektrično barijerno pražnjenje i homogeno tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku) u odnosu na plazmu dobijenu na niskom pritisku. Korona tretman je jedna od najzanimljivijih tehnika za aktivaciju površine oksidacijom. U zavisnosti od vrste i prirode korištenih gasova, mogu se postići različite promjene površine kao što su umrežavanje površine, povećanje ili smanjenje površinske energije, nastanak slobodnih radikala i grupa. Ovaj proces mijenja površinsku energiju celuloznih vlakana i povećava broj karboksilnih i hidroksilnih grupa [167]. Korona tretman utiče na povećanje kompatibilnosti između hidrofilnih vlakana i hidrofobne matrice i dovodi do značajnog povećanja jačine kompozita [168]. Korona tretman je primijenjen kod vlakana lana i konoplje sa ciljem da se utvrdi optimalno vrijeme tretmana za poboljšanje svojstava koja su bitna za izradu kompozita. Utvrđeno je da je relativno kratak period korona tretmana (5 min) sasvim dovoljan za poboljšanje adhezije. Produženjem vremena primijenjenog korona tretmana nije uočeno značajnije poboljšanje [169].

Metode električnog pražnjenja su poznate kao vrlo efikasne za "neaktivne" polimerne supstrate kao polistiren, polietilen, polipropilen, itd. One se uspješno koriste za modifikaciju celuloznih vlakana i poboljšanje mehaničkih svojstva celulozno-polipropilenskih kompozita [170]. U radu [171] je ispitivan efekt dielektričnog barijernog pražnjenja (*dielectric barrier discharge-DBD*) na atmosferskom pritisku na pripremu antimikrobne viskozne tkanine. Rezultati su pokazali da modifikacija sa DBD, prije sorpcije Ag (I) i Cu (II) jona, poboljšava antimikrobnu aktivnost viskoznih uzoraka. Dobri efekti su postignuti upotrebom azotne plazme, koja je korištena da poboljša vezivanje hitozana na pamučnu tkaninu [172].

Uvođenje postupka ekspanzije vodene pare za lan i konoplju omogućava dobijanje degumiranih vlakana koja se mogu direktno prerađivati na standardnim tekstilnim sistemima za pređenje pamuka i vune. Ovim postupkom se lignocelulozna

vlakna razdvajaju na glavne komponente: celulozna vlakna, lignin i hemiceluloze bez oštećenja elementarnih vlakana [156, 173].

Standardni hemijski, a takođe i plazma tretmani mijenjaju hemiju površine celuloze. U radu [174] je utvrđeno da su bijeljenje i alkalni tretmani povećali sadržaj karboksilnih kiselina na površini celuloze za oko 4,8%, dok je tretman plazmom povećao njihov sadržaj za oko 9,7% .

Često se koristi kombinacija hemijskog i fizičkog tretmana. Impregnacija snopova vlakana sa rastvorom 0,1-0,5% NaOH prije tretmana ekspanzije vodene pare dovodi do slabljenja strukture krutih snopova vlakana i njihovog razdvajanja na elementarna vlakna [173]. U radu [175] su hemijski tretman natrijum-hidroksidom i ultrazvučni tretman korišteni kao predtretmani za poboljšanje svojstava vlakana lana prije umrežavanja sa polikarboksilnim kiselinama.

Ultrazvučni tretman i tretman laserom se odskora primjenjuju u modifikaciji površine celuloznih vlakana [137]. Nekoliko istraživača je proučavalo tretman celuloznih vlakana ultrazvukom [175-177]. *Laine* i *Goring* su ukazali na povećanje poroznosti ćelijskog zida ali i malo povećanje sadržaja karboksilnih grupa u celuloznim vlaknima poslije ultrazvučnog tretmana, dok su *Šurina* i *Andarassy* uočili promenu sorpcionih svojstava tretiranih vlakana lana uz istovremeno poboljšanje njihovih mehaničkih svojstava.

Ispitivana je mogućnost primjene lasera za čišćenje površine celuloze i razdvajanje pojedinih frakcija [178, 179], kao i uticaj dužine tretmana na jačinu celulozne tkanine [180]. Takođe, proučavan je i uticaj laserskog čišćenja površine celuloze, papira, pamuka, lana, svile i vune [181].

### 4.3. Primjena modifikovanih vlakana lana

Modifikovanjem vlakana lana se u manjoj ili većoj mjeri uklanjaju prateće supstance i dobijaju čistija i kraća vlakna veće finoće. Svaki od postupaka modifikovanja, zavisno od definisanih parametara, može da izvrši potpunu individualizaciju vlakana ili da ih međusobno razdvoji do određenog stepena. U zavisnosti od stepena razdvojenosti vlakana, predenjem se mogu dobiti fine pređe visokog kvaliteta ili se u slučaju nedovoljno razdvojenih vlakana dobijaju grublje pređe.

Dobijena profinjena vlakna se lakše prerađuju u procesu pređenja na rotorskim predilicama koje zahtijevaju veću finoću i visok stepen čistoće vlakana da bi se spriječilo prljanje rotora predilice nečistoćama prisutnim na vlaknima. Ova vlakna, koja su po svojim karakteristikama slična pamuku, mogu se miješati sa pamučnim vlaknima i ispresti pređe dobrih svojstava za proizvodnju kvalitetih tkanina i pletenina [182-184].

Kvalitet, kao i cijena tako dobijenih mješavina zavisi od procentualnog učešća vlakana lana u mješavini. Za utvrđivanje sadržaja vlakana lana u mješavini uglavnom se koriste mikroskopske i hemijske analize. Međutim, grupa istraživača je razvila novu metodu određivanja procentualnog učešća vlakana lana u mješavini lan/pamuk, korištenjem *Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy* (FT-NIR), čija se prednost ogleda u većoj brzini analize tkanina [185].

Posljednjih godina se intenzivno radi na korištenju vlakana iz like kao ojačavajućih komponenata polimernih kompozita, s obzirom na njihove prednosti u odnosu na tradicionalne ojačavajuće materijale, kao što su niska cijena, mala gustina, izuzetna mehanička svojstva, biološka razgradljivost i niz specifičnih svojstava. Međutim, za uspješnu primjenu vlakana iz like u ovoj oblasti potrebno je prevazići problem vezan za hidrofilni karakter njihove površine, koji je posljedica visokog sadržaja hidroksilnih grupa. Ovo je glavni razlog loše kompatibilnosti između vlakana i polimerne matrice, odnosno nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava kompozita. Poboljšanje adhezije između vlakana i polimerne matrice može se postići modifikovanjem površine vlakana i/ili polimerne matrice [137, 150, 186-188].

U radu [189] su korištene reakcije esterifikovanja i eterifikovanja za modifikovanje površine vlakana kod kojih je prethodnim *Stex* tretmanom smanjen sadržaj neceluloznih komponenata i izvršeno razdvajanje višecelijskih na elementarna vlakana. U toku modifikovanja je posebno vođeno računa da se izbjegnu strukturne promjene u vlaknu, koje bi za posljedicu imale pogoršanje njegovih mehaničkih svojstava. Dobijena esterifikovana i eterifikovana vlakna su imala znatno redukovanu hidrofilnost i polarnost površine, tako da su njihova površinska svojstva odgovarala većini uobičajeno korištenih termoplasta. Modifikovana vlakna su, takođe, imala zadovoljavajuću termičku stabilnost na temperaturama prerade mogućih kompozitnih materijala, pri čemu modifikovanje njihove površine nije uticalo na njihovu prirodnu biodegradabilnost.

Istraživanja [190] su pokazala da se modifikovanjem vlakana konoplje, koje se može primijeniti i na lan, sa anhidridom sirćetne ili ćilibarne kiseline dobijaju vlakna sa znatno manjom površinskom energijom, što ih čini hidrofobnijim i kompatibilnijim sa termoplastima (za dobijanje kompozita ojačanih vlaknima) i poboljšanom otpornošću na biodegradaciju (za geotekstil), dok znatno lošije rezultate daje modifikovanje sa dimetil-meta-izopropenil-benzil-izocianatom zbog dimenzija molekula. Karakteristično je da su u svim slučajevima modifikovanja veće brzine reakcija sa normalno moćenim vlaknima u odnosu na vlakna tretirana *Stex*-om. Manja reaktivnost vlakana prethodno tretiranih *Stex*-om je posljedica činjenice da ova vlakna sadrže više celuloze koja je najmanje reaktivna komponenta biljnih vlakana.

Biokompoziti, tj. kompoziti kod kojih su kao ojačavajuća komponenta korištena prirodna vlakna kao što su juta, lan, konoplja, sizal, kenaf i ramija, našli su veliku primjenu u automobilske i građevinske industriji. Praktično svi veliki proizvođači automobila u svijetu danas koriste biokompozite na bazi lignoceluloznih vlakana (konoplja, lan, juta i sl.) za izradu različitih unutrašnjih panela, pregrada, ladica, zvučnu izolaciju i sl. [191]. Zahvaljujući maloj masi i niskim troškovima proizvodnje biokompoziti na bazi lignoceluloznih vlakana našli su veliku primjenu u građevinarstvu, pri čemu se razlikuju dvije grupe ovih kompozita. Prvu grupu čine kompoziti koji su tokom svoje eksploatacije izloženi opterećenju (npr. laki betoni, cigle, blokovi), dok drugu grupu čine kompoziti koji tokom eksploatacije neće biti izloženi velikom mehaničkom opterećenju, ali je potrebno da posjeduju neka druga specifična svojstva kao što je dobra zvučna ili toplotna izolacija i sl. U ovu grupu spadaju biokompoziti na bazi termoplastičnih polimera i prirodnih vlakana koji se koriste za proizvodnju prozora, vrata, fasada, krovne konstrukcija, podova, različitih panela i sl. [192, 193].

Sve strožiji ekološki zahtjevi, kao i rastuća svijest o značaju očuvanja okoline, inicirali su mnogobrojna istraživanja usmjerena na razvoj novih ekološki prihvatljivih materijala i proizvoda. Posebno značajni rezultati su postignuti u oblasti biokompozita na bazi lignoceluloznih vlakana [194-196].

Imajući u vidu izuzetna svojstva celuloznih fibrila (dužina znatno veća od poprečnih dimenzija (nekoliko milimetara naspram 3-5 nm), visok *Young*-ov modul (138 GPa), mali koeficijent termičkog širenja (0,1 ppm/K), mala gustina



(1,6 g/cm<sup>3</sup>)), koja su na nivou karakteristika ugljeničnih nanocijevi, u posljednje vrijeme velika pažnja se posvećuje izolaciji, karakterizaciji i pronalaženju primjena celuloze u obliku: nanokristala, nanovlakana, nano- i mikrofibrila. Nove metode za njihovo dobijanje se kreću od enzimskih, hemijskih i fizičkih tretmana kako bi se izolovali iz drveta i drugih lignoceluloznih materijala, pa do proizvodnje celuloznih nanofibrila iz glukoze od strane bakterija [197-199]. Iako je celuloza drveta bila prva korištena za proizvodnju mikrofibrilisane celuloze, danas se u literaturi može naći veliki broj radova posvećenih dobijanju nano- i mikrofibrilisane celuloze na bazi različitih lignoceluloznih materijala: konoplje [200-202], lana [200, 201, 203], ramije [204], jute [200, 205], sizala [200, 206] i vlakana kokosa [206, 207]. Tako dobijena nano- i mikrofibrilisana celuloza može se koristiti kao ojačavajuća komponenta u kompozitima, za proizvodnju hidro- i aerogelova, različitih katalizatora, mikroelektronike, specijalnih papira i filmova poboljšanih barijernih svojstava, kozmetičkih i biomedicinskih sredstava, kao i drugih materijala visokih performansi [197-199, 208].

Modifikovanjem vlakana lana se, takođe, mogu postići strukturne promjene, prije svega na makromolekulu celuloze, koje omogućavaju proširenje asortimana proizvoda dobijenih od vlakana lana. Tako se modifikovanjem vlakana lana, na makromolekul celuloze mogu vezivati različiti anestetici, antibiotici i druge supstance sa farmakološkim dejstvom, pri čemu se dobijaju proizvodi koji su našli značajnu primjenu na području medicine [209-212].

Posljednjih godina, veoma značajno područje primjene lignoceluloznih materijala i biomase, koji predstavljaju jeftinu sirovinu s obzirom da nastaju kao „otpad“ u procesima prerade, je njihova upotreba za sorpciju jona teških metala i drugih toksičnih supstanci iz vode [213, 214]. Zbog toga će u nastavku teksta biti riječi o primjeni lana i ostalih lignoceluloznih vlakana kao sorpcionih materijala (sorbenata).

#### **4.3.1. Sorpcija teških metala vlaknima lana**

Zagađivanje vode i zemljišta teškim metalima predstavlja veliki ekološki problem i direktnu opasnost po zdravlje ljudi. Prisustvo visoko toksičnih teških metala u životnoj sredini, posebno vodi, rezultat je povećane upotrebe metala i hemikalija u industrijskim procesima i nekontrolisanih ispuštanja toksičnih supstanci u neposredno

okruženje [215]. Teški metali lako ulaze u lanac ishrane i imaju tendenciju bioakumulacije u organizmima jer se teško mogu metabolizirati, tako da direktno utiču na ljudsko zdravlje i opstanak drugih živih vrsta. Izlaganje teškim metalima čak i pri vrlo niskim koncentracijama, izaziva kod ljudi velike zdravstvene probleme: poremećaje u krvi i kostima, oštećenje bubrega i nervnog sistema i smanjenje mentalnih sposobnosti. Uklanjanje teških metala iz voda je stalna tema interesa mnogih istraživača širom svijeta. Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda koriste se različite metode, kao što su hemijska precipitacija, hemijska oksidacija ili redukcija, elektrohemijski tretman, filtracija, reverzna osmoza, tehnologija jonske razmjene i membrane. Međutim, ove metode imaju izvesne nedostatke, prvenstveno zbog visokih troškova i loše biorazgradivosti sorbenta nakon završene sorpcije [216].

Zbog toga su istraživanja usmjerena prema pronalaženju materijala na bazi prirodnih, otpadnih i biorazgradljivih materijala, koja bi dala tehnička rješenja na području uklanjanja teških metala iz vode. Biosorpcija se procenjuje kao sigurna, ekonomična i efikasnija metoda za uklanjanje teških metala iz kontaminiranih voda u odnosu na komercijalno dostupne hemijske ili fizičko-hemijske tehnologije. Posljednjih nekoliko godina je istraživana kapacitet biosorpcije teških metala za različite jeftine biosorbente poput gljiva, algi, bakterija i lignoceluloznih poljoprivrednih nusproizvoda [214, 217, 218].

Izdvajanjem vlakana iz stabljike tekstilnog lana dobijaju se duga vlakna koja se dalje prerađuju u tekstilnoj industriji, ali i kratka, zamršena vlakna koja nemaju odgovarajuća svojstva da bi se mogla prerađivati u tekstilnoj industriji, već se najčešće tretiraju kao „otpad“ i namaju značajnu praktičnu primjenu. Dosadašnjim istraživanjima je utvrđeno da se zbog svojih hemijskih i fizičko-mehaničkih svojstava, lignocelulozni materijali mogu uspješno koristiti za prečišćavanje vode zagađene jonima teških metala. Najčešće korišteni vlaknasti lignocelulozni sorbenti su vlakna konoplje [219-223], jute [224-226], kenafa [220, 227], sizala [228] i kokosa [229, 230], dok su vlakna lana znatno rjeđe korištena [220], tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Sorpciona svojstva lignoceluloznih vlakana

Vrsta vlakna	Adsorbat	Adsorpcioni kapacitet, $q_e$ (mg/g)	Referenca
Konoplja	$\text{Cu}^{2+}$	9,5	[220]
Konoplja	$\text{Pb}^{2+}$	8,05-18,20	[221]
Konoplja	$\text{Pb}^{2+}$	15,54	[219]
	$\text{Cd}^{2+}$	6,63	
	$\text{Zn}^{2+}$	3,86	
Konoplja, modifikovana	$\text{Pb}^{2+}$	16,16	
	$\text{Cd}^{2+}$	8,77	
	$\text{Zn}^{2+}$	5,10	
Konoplja, modifikovana	$\text{Zn}^{2+}$	7,07	[222]
Konoplja	$\text{Cd}^{2+}$	27,47	[223]
	$\text{Cu}^{2+}$	14,64	
	$\text{Zn}^{2+}$	10,59	
	$\text{Co}^{2+}$	7,99	
	$\text{Fe}^{2+}$	7,85	
	$\text{Ni}^{2+}$	7,87	
	$\text{Cr}^{2+}$	6,53	
	$\text{Al}^{2+}$	6,38	
Juta	$\text{Cu}^{2+}$	4,23	[224]
	$\text{Ni}^{2+}$	3,37	
	$\text{Zn}^{2+}$	3,55	
Juta modifikovana $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Cu}^{2+}$	7,73	
	$\text{Ni}^{2+}$	5,57	
	$\text{Zn}^{2+}$	8,02	
Juta obojena sa CI Reactive Orange 13	$\text{Cu}^{2+}$	8,4	
	$\text{Ni}^{2+}$	5,6	
	$\text{Zn}^{2+}$	5,95	
Juta obojena sa CI Reactive Orange 13	$\text{Pb}^{2+}$	18,65	[226]

Vrsta vlakna	Adsorbat	Adsorpcioni kapacitet, $q_e$ (mg/g)	Referenca
Juta	$\text{Cu}^{2+}$	~ 6	[225]
	$\text{Ni}^{2+}$	~ 11	
	$\text{Pb}^{2+}$	~ 4	
	$\text{Cd}^{2+}$	~ 4	
Juta modificovana 10% NaOH	$\text{Cu}^{2+}$	~ 8	
	$\text{Ni}^{2+}$	~ 12,5	
	$\text{Pb}^{2+}$	~ 13	
	$\text{Cd}^{2+}$	~ 8	
Kenaf	$\text{Cu}^{2+}$	43,73-47,27	[227]
Kenaf	$\text{Cu}^{2+}$	8,5	[220]
Sizal	$\text{Pb}^{2+}$	1,34	[228]
	$\text{Cd}^{2+}$	1,85	
Kokos	$\text{Ni}^{2+}$	0,2	[230]
	$\text{Zn}^{2+}$	0,31	
	$\text{Cu}^{2+}$	0,42	
Kokos	$\text{Ni}^{2+}$	2,51	[229]
	$\text{Zn}^{2+}$	1,83	
	$\text{Fe}^{2+}$	2,84	
Kokos modificovan $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Ni}^{2+}$	4,33	
	$\text{Zn}^{2+}$	7,88	
	$\text{Fe}^{2+}$	7,49	
Lan	$\text{Cu}^{2+}$	5,5	[220]

Uklanjanje nečistoća i pratećih supstanci koje sadrže biljni otpaci i lignocelulozni materijali doprinosi povećanju njihovih sorpcionih svojstava. U radu [231] se navodi da, generalno, hemijski modificovani biljni otpaci (ljuske od pirinča i žitarica, piljevina, šećerna bagasa, voćni otpaci, trava itd.) pokazuju bolji sorpcioni kapacitet u odnosu na nemodifikovane, što se, kada su u pitanju prirodna celulozna vlakna, može vidjeti i iz podataka prikazanih u tabeli 4.1. Kao sredstva za modifikovanje korištene su različite hemikalije: mineralne i organske kiseline, baze, oksidaciona sredstva, organske tvari itd., dok su korišteni adsorbensi imali dobar

adsorpcioni kapacitet prema jonima:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ . Generalno, mogući razlozi za povećanje adsorpcionog kapaciteta za teške metale nakon modifikovanja alkalijama su: povećanje dostupne površine sorbenta, volumena i prečnika pora za oko 1,5-2 puta nakon alkalnog tretmana, poboljšanje procesa razmjene jona posebno sa  $\text{Na}^+$  jonima i mikroprecipitacija metal-hidroksida –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  u porama.

U radu [232] su vršene detaljne analize o idealnoj koncentraciji  $\text{NaOH}$  za modifikovanje vlakana za adsorpciju jona kadmijuma. Natrijum-hidroksidni tretman lignoceluloznih materijala uzrokuje bubrenje koje dovodi do povećanja unutrašnje površine, smanjenja stepena polimerizacije, smanjenja kristalnosti, separacije strukturnih veza između lignina i ugljenih hidrata i poremećaja strukture lignina. Natrijum-hidroksid je dobar reagens za saponifikaciju ili konverziju estarske grupe u karboksilat i alkohol. Utvrđeno je da je maksimalna koncentracija  $\text{NaOH}$  koja iznosi 0,5 M pogodna za izvođenje procesa saponifikacije. Nakon baznog tretmana, maksimalni adsorpcioni kapacitet kadmijuma je povećan oko tri puta.

Vezano za ispitivanje sorpcije jona teških metala lignoceluloznim vlaknima i uticaj hemijskog sastava na sorpciona svojstva vlakana, veoma su interesantna istraživanja sorpcije jona teških metala prikazana u radu [219]. Autori su kao sorbent koristili vlakna konoplje sa različitim sadržajem hemiceluloze i lignina, dobijena selektivnim uklanjanjem ovih komponenti modifikovanjem vlakana konoplje sa 17,5%  $\text{NaOH}$  i 0,7%  $\text{NaClO}_2$ . Obzirom na to da je prilikom hemijskog modifikovanja došlo do promjena hemijskog sastava (sadržaja pojedinih komponenata), strukture vlakana, a kod uzoraka modifikovanih natrijum-hloritom i do formiranja karboksilnih grupa, očekivalo se povećanje vrijednosti za ravnotežni sorpcioni kapacitet modifikovanih vlakana u odnosu na nemodifikovana vlakna. Alkalno modifikovani uzorci, koji imaju smanjeni sadržaj hemiceluloze, pokazuju povećanje sorpcionog kapaciteta u odnosu na polazna vlakna, ali su ove vrijednosti znatno niže u odnosu na uzorke sa smanjenim sadržajem lignina. Napravljen je i matematički model koji opisuje biosorpciju jona teških metala  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  pomoću hemijski modifikovanih kratkih vlakana konoplje [233] u cilju predviđanja ponašanja ovog biosorbenta u realnim uslovima i optimizacije procesa sorpcije. U početku je proces biosorpcije veoma brz i određen je, uglavnom, difuzijom jona kroz poroznu strukturu vlakna. Međutim, nakon određenog vremena proces se usporava zbog povećanja otpornosti na dalje transportovanje jona metala kroz vlakna.

Prednost korištenja lignoceluloznih materijala kao što su vlakna lana je dobar apsorpcioni kapacitet vode i biorazgradivost vlakana i kao takvi se mogu koristiti za sorbente teških metala iz vodenih rastvora. U tom kontekstu su posebno interesantna kratka, otpadna i zamršena vlakna lana koja nemaju primjenu u tekstilnoj industriji pri čemu je potrebno napomenuti da je lan prihvatljiv i sa ekološkog aspekta jer predstavlja prirodni i biorazgradivi materijal koji se obnavlja svake godine. U radu [234] je ispitivana sorpcija olova (Pb) pomoću vlakana lana prethodno tretiranih klasičnim mokrim hemijskim i suvim plazma tretmanom. Vlakna su tretirana kiseoničnom plazmom koja je upotrijebljena kao izvor neutralnih kiseonikovih atoma, koji se ubacuju u procesnu komoru, čime se omogućava hemijska interakciju sa vlakana lana [235]. Kao model jon za sorpciju teških metala izabrani su joni olova s obzirom da je olovo naročito opasan metal, posebno za djecu, jer je apsorpcija olova od strane djece 4-5 puta veća nego kod odraslih [236, 237].

Najmanji sorpcioni kapacitet je utvrđen za netretirana vlakna lana, dok su najbolji sorpcioni kapacitet imala vlakna prethodno tretirana vodonik-peroksidom i kiseoničnom plazmom što se može objasniti funkcionalizacijom tretiranih vlakana uvođenjem kiseonikom bogatih funkcionalnih grupa. Tretman vlakana lana sa  $H_2O_2$  ili kiseoničnom plazmom oksidiše površinu vlakana [238], što dovodi do jačeg privlačenja između kiseonikom bogate površine vlakana i Pb jona. U početnom periodu nakon potapanja vlakna u rastvor olova, sorpcija je bazirana na mehanizmu razmjene jona metala. Oksidacija vlakana uzrokuje i formiranje karboksilnih grupa tako da se mehanizam razmjene jona objašnjava zamjenom katjona sa metalnim jonom [229]. Veoma je značajno što su oba tretmana bezopasna sa ekološkog aspekta i prihvatljiva za pripremu vlakana lana sa poboljšanim sorpcionim svojstvima.

Rezultati dobijeni u radu [239] su takođe pokazali da tretiranje vlakana lana sa  $H_2O_2$  značajno povećava sorpcioni kapacitet vlakana prema jonima hroma kod početne koncentracije jona hroma u rastvoru 20 mg/l.

Imajući u vidu izuzetna sorpciona svojstva aktivnog uglja, jedan od načina poboljšanja sorpcionih svojstava lignoceluloznih materijala je njihovo karbonizovanje. S obzirom na ograničenu upotrebu aktivnog uglja zbog visoke cijene ovog sorbenta, primjena jeftinog i bioobnovljivog prekursora za dobijanje ugljeničnih vlakana i materijala postala je predmet intenzivnih istraživanja [213, 240].

#### 4.3.2. Bioaktivna vlakna lana

Odlična sorpciona svojstva i higroskopnost, dobra propustljivost vazduha, dobra termička i električna svojstva, netoksičnost, odsustvo alergijskog dejstva, biokompatibilnost, biodegradabilnost i antiseptička svojstva vlakana iz like učinila su ih pogodnim za primjenu u medicini za tretman rana [241-243], za antimikrobni tekstil [244-249], antidekubitnu posteljinu [250], hirurške mrežice [251] i sl.

Od svih pomenutih primjena, antimikrobni celulozni materijali zauzimaju posebno mjesto. Opšte je poznato da tekstilni materijali predstavljaju pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama, što može imati negativne posljedice kako na tekstilni materijal, tako i na ljude. S obzirom da tekstilni materijali imaju značajnu ulogu u različitim oboljenjima kože, ali i rastućem broju patogenih infekcija, intenzivno se radi na razvoju novih i unapređenju postojećih tekstilnih materijala sa antimikrobnim svojstvima. Predloženi su mnogi postupci za dobijanje antimikrobnih celuloznih vlakana, od kojih se neki već koriste u praksi. Veliki broj postupaka za dobijanje antimikrobnih celuloznih vlakana zasnovan je na vezivanju jonskom vezom antimikrobnog preparata na prethodno modifikovana celulozna vlakna [242, 252].

Funkcionalizacija celuloze odnosno uvođenje novih funkcionalnih grupa u strukturu celuloze postupkom oksidacije je među najšire korištenim i najznačajnijim postupcima modifikovanja odnosno funkcionalizacije celuloznih vlakana [253, 254]. Tome doprinosi činjenica da je celuloza zbog svoje reaktivnosti, pogodan supstrat za modifikovanje i dobijanje specijalnih materijala.

Nakon prve faze funkcionalizacije celuloznih vlakana (lana ili konoplje), u drugoj fazi je na takvu površinu moguće vezati aktivne preparate (jone srebra) [242, 246], nanočestice srebra [247, 248], ili poliheksametil biguanid [242] ili izvršiti kalemljenje derivata  $\beta$ -ciklodekstrina uz inkorporiranje različitih bioaktivnih supstanci u nanošupljinu ciklodekstrina [255], hitozana i katehina [249] i na taj način dobiti celulozne materijale sa antifungalnim i antibakterijskim svojstvima.

U radu [247] je prikazano dobijanje antimikrobnih vlakana konoplje pomoću selektivne TEMPO oksidacije nakon čega je uslijedila sorpcija srebra iz vodenog rastvora srebro-nitrata. Takođe, antimikrobna vlakna konoplje su dobijena uvođenjem jona srebra u vlakna čija su sorpciona svojstva prethodno poboljšana neselektivnom

oksidacijom pomoću vodonik-peroksida i kalijum-permanganata [246]. U radu su određeni optimalni uslovi za sorpciju jona srebra; maksimalni sorpcioni kapacitet modifikovanih vlakana konoplje je bio 1,84 mmol Ag<sup>+</sup> jona po gramu vlakana. Potvrđena je *in vitro* antimikrobna aktivnost vlakana konoplje sa sorbovanim srebrom protiv različitih patogena: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*.

U cilju dobijanja antimikrobnih tekstilnih materijala, pored klasičnih hemijskih tretmana, često se koristi predtretman plazmom kako bi se povećala sorpcija boje, jona metala, nanočestica metala i metalnih oksida, kvaternernih amonijumovih soli ili odabranih antibiotika. U radu [256] ispitivan je predtretman celuloznih materijala sa DBD u vazduhu, azotu i kiseoničnoj plazmi s naknadnom imobilizacijom srebra sorpcijom iz vodenog rastvora srebro-nitrata. Primijenjeni tretman plazmom značajno utiče na vrstu uspostavljenih veza između srebra i tkanine.

*Ibrahim* i saradnici [245] su pokazali da predtretman lanene tkanine plazmom u kiseoniku i azotu, u cilju stvaranja aktivnih grupa (COOH i NH<sub>2</sub> grupa), uz naknadni tretman odabranim bojama, solima metala, nanočesticama metala i metalnih oksida, kao i kvaternernim amonijum solima, omogućava dobijanje lanenih materijala sa znatno poboljšanim UV zaštitnim svojstvima i/ili antimikrobnom aktivnošću.

*Paladini* i saradnici [248] su foto-redukcijom rastvora srebra *in situ* deponovali nanočestice srebra na lanenu tkaninu. Potvrđena je *in vitro* antimikrobna aktivnost lanene tkanine sa deponovanim srebrom protiv: *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*, kao i odsustvo citotoksičnosti. *Emam* i saradnici [257] su, koristeći natrijum-citrat kao redukujući agens, *in situ* deponovali nanočestice srebra na lanenu tkaninu. Potvrđena je *in vitro* antimikrobna aktivnost lanene tkanine sa deponovanim srebrom, kao i poboljšana UV zaštitna svojstva.

Joni i nanočestice srebra spadaju u bezbjedne i efikasne antimikrobne reagense koji imaju široku primjenu. Obzirom na povećanu rezistentnost bakterija na dejstvo antibiotika preporučuje se upotreba polimera u čiju su strukturu ugrađeni joni ili nanočestice srebra, s obzirom da se antimikrobna aktivnost srebra zasniva na hemijskoj vezi sa enzimima bakterija čime se inhibira njihovo dejstvo [247].

Dobijena antimikrobna vlakna mogu biti korištena za proizvodnju gaze i zavoja za tretman rana, higijenskog rublja i odjeće, posteljine, podstave za obuću i sl.



## ***II Eksperimentalni dio***

## 5. MATERIJAL I METODE

### 5.1. Materijal

U eksperimentalnom dijelu rada korištena su vlakna lana izdvojena iz stabljike lana sorte *Venica* (Češka) i modifikovana vlakna lana, dobijena alkalnim i oksidacionim tretmanom polaznih vlakana. Sve korištene hemikalije bile su p.a. stepena čistoće.

#### 5.1.1. Vlakna lana

Vlakna lana su dobijena preradom stabljike lana sorte *Venica* (Češka). Eksperimentalne parcele lana (slika 5.1. i slika 5.2.) su zasijane u kontinentalnom području sa umjerenom klimom u okolini grada Banja Luka, Republika Srpska. Zemljište za sjetvu lana je dobro obrađeno i usitnjeno, tako što je u jesen izvršena gruba predsjetvena obrada, a u rano proljeće fina priprema zemljišta, sa ciljem da se obezbijedi hranljivo, dobro obrađeno i rastresito zemljište neophodno za uspješno gajenje lana.

Prije sjetve je izvršeno đubrenje, pri čemu je korišteno vještačko đubrivo NPK 15-15-15, koje je dodato u količini 300 kg/ha. Đubrenje azotom je ključni element koji može osigurati zadovoljavajući prinos vlakana, a da se pri tome ne umanje vrijednosti tekstilno-tehnoloških svojstava vlakana. Norme đubriva koje se primjenjuju za predivi lan su niske i nije potrebno dodavati više od 30 kg/ha azota [52].

Zemljište je imalo neutralnu reakciju (pH u vodi 7,1), sadržaj humusa 2,6%, vrlo visoku koncentraciju raspoloživog  $P_2O_5$  (35 mg/100 g) i visoku koncentraciju  $K_2O$  (45 mg/100 g) [11].

Sjetva lana je obavljena početkom aprila u gustom sklopu, preko 2000 sjemenki/m<sup>2</sup>. Razmak između redova je iznosio 12,5 cm, a dubina sjetve 1-2 cm. Ovakav način sjetve sprečava jako grananje stabljike, omogućava rast biljke u visinu i formiranje dugačke stabljike koja sadrži veću količinu dugih vlakana [2, 27].

U toku vegetacionog perioda vršena je njega usjeva i redovno uništavanje korova primjenom herbicida (bentazon) u skladu sa preporukama proizvođača.



**Slika 5.1.** Eksperimentalne parcele lana



**Slika 5.2.** Eksperimentalne parcele lana - faza cvjetanja

Vegetacioni period lana je trajao približno 100 dana. U toku vegetacije lan prolazi kroz sledeće faze: klijanje i nicanje, faza usporenog rasta, faza intenzivnog rasta, formiranje pupoljaka, cvjetanje i sazrijevanje. S obzirom da je lan prvenstveno uzgajan radi dobijanja vlakana, žetva je izvršena polovinom jula, u fazi rane žute zrelosti. U ovom periodu vlakno je potpuno formirano i najboljeg je kvaliteta, a sjeme poslije žetve može dozrijevati u snopovima. Žetva lana je izvršena ručnim čupanjem. Stabljike su ostavljene na zemlji jedan dan da se prosuše, a zatim su sortirane, povezane u rukoveti, složene u kupe i ostavljene da se suše nekoliko dana.

Prije procesa prerade sa stabljike lana je odvojeno sjeme i odsječeno korijenje. Odvajanje sjemena je izvršeno ručno, mlaćenjem stabljike i provlačenjem kroz greben, čije je rastojanje između zubaca manje od prečnika čahure.

Nakon odvajanja sjemena, primijenjen je tradicionalni postupak prerade stabljike i izdvajanja vlakana koji je obuhvatao: močenje stabljike u vodi, sušenje, lomljenje, trljenje i grebanje.

Močenje stabljike lana je izvršeno na klasičan način tj. u tekućoj vodi potoka, pri čemu su rukoveti stabljika lana potopljene neposredno uz obalu, gdje vodena struja nije jaka, a rukoveti su dodatno opterećene kamenjem. Pri kraju močenja voda se jako zamuti i neugodnog je mirisa (zbog raspadanja organskih materija), a močene biljke postaju teže i tonu dublje u vodu. Ove promjene pokazuju da je potrebno svakodnevno

kontrolisati proces močenja da se stabljike ne bi predugo močile, jer bi u tom slučaju došlo do oštećenja vlakna. Pregled stabljike je vršen na način, da se sa različitim dubina, uzme nekoliko stabljika i rastrese na vodi. Ukoliko se na vrhovima vlakno raščešljava, to ukazuje da je proces močenja završen. Isto tako, ako se stabljike ponovo vrata u vodu, pa polako isplivaju na površinu, znak je da je močenje završeno. Ako stabljike naglo tonu to je znak da su premočene, a ako brzo isplivaju znači da močenje još nije završeno. Močenje je završeno kada se pri provlačenju stabljike između palca i kažiprsta vlakno lako odvaja i ne kovrdža se, a pri tome na prstima zaostaje zelenkasta sluz. Proces močenja je trajao 10 dana. Nakon močenja, stabljike su rastresito postavljene u kupe i sušene nekoliko dana.

Da bi se vlakno fizički odvojilo od močene i osušene stabljike lana, prvo je izvršeno njeno lomljenje. Lomljenje stabljike je izvršeno pomoću lomilice ručne izrade, poznate pod nazivom "stupa". Stupa je izrađena od drveta i njena radna površina se sastoji iz dva pravougaona nazubljena dijela koji naliježu jedan na drugi. Na gornjem dijelu se nalazi produžetak trapezastog oblika, a pritiskom i rasterećenjem produžetka, gornji dio stupe se podiže i spušta. Rukoveti stabljike su postavljane između ove dvije nazubljene površine i na taj način je vršeno lomljenje stabljike.

Nakon lomljenja stabljike vršeno je trljenje na trlici koja se sastoji od para zatupljenih noževa, a koja je takođe ručno izrađena. Izlomljena stabljika lana je nekoliko puta provlačena između para noževa, pri čemu se pozder izlomi na sitnije dijelove i jedan dio odstrani od vlakna.

Trljeni lan je, zatim provlačen kroz grebene. Ručni grebeni predstavljaju čelične zupce, koji su pričvršćeni na dasku na rastojanju od oko 3 mm. Pri provlačenju trljenog lana kroz grebene pozder se odvaja od vlakna, izdvajaju se kratka vlakna – kučina, a duga vlakna paralelizuju.

Preradom stabljike dobijena su tri proizvoda:

- snop dugih paralelnih vlakana (povjesmo ili dugovlasi lan),
- kratka zamršena vlakna (kučina) i
- drvenasti dio stabljike (pozder).

### 5.1.2. Hemikalije

- Apsolutni etanol,  $C_2H_5OH$ , 99,5 %,  $M=46,07$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Benzol, p.a.  $C_6H_6$ ,  $M=78,11$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Amonijum-oksalat, p.a.  $(NH_4)_2C_2H_4$ ,  $M=142,11$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Natrijum-hlorit, p.a.  $NaClO_2$ ,  $M=90,44$  g/mol, "Acros", USA;
- Natrijum-hidroksid,  $NaOH$ ,  $M=40,00$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Vodoni-peroksid,  $H_2O_2$ , 30%,  $M=34,01$  g/mol, "Zorka", Šabac;
- Fenolftalein indikator,  $C_2H_{14}O_4$ ,  $M=318,33$  g/mol, "VWR", USA;
- Sumporna kiselina, p.a.  $H_2SO_4$  95-97 %,  $M=98,08$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Natrijum-bisulfit, p.a.  $NaHSO_3$ ,  $M=104,06$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Sirćetna kiselina, p.a.  $CH_3COOH$  99,5 %,  $M=60,05$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Bakar-sulfat,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $M=249,68$  g/mol, "Alkaloid", Skopje;
- Senjetova so (kalijum-natrijum-tartarat),  $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$ ,  $M=282,23$  g/mol, "VWR", USA;
- Gvožđe-(III)-sulfat,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $M=399,86$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Kalijum-permanganat,  $KMnO_4$ ,  $M=158,04$  g/mol, "Semikem", Sarajevo;
- Kalcijum-acetat p.a.,  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ,  $M=158,17$  g/mol, "Moss", Srbija;
- Jod,  $I_2$ ,  $M=253,80$  g/mol, "Centrohem", Srbija;
- Kalijum-jodid,  $KI$ ,  $M=166,01$  g/mol, "VWR", USA;
- Natrijum-sulfat,  $Na_2SO_4$ ,  $M=142,04$  g/mol, "Alkaloid", Skopje;
- Natrijum-tiosulfat,  $Na_2S_2O_3$ ,  $M=248,18$  g/mol, "Lach-Ner", Češka;
- Kalijum-hlorid,  $KCl$ ,  $M=74,55$  g/mol, "Alkaloid", Skopje;
- Azotna kiselina,  $HNO_3$ , 69-70 %,  $M=63,01$  g/mol, "Carlo Erba", Italija;
- Olovo-nitrat  $Pb(NO_3)_2$ ,  $M=331,20$  g/mol, "VWR", USA;
- Hrom-hlorid,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $M=266,36$  g/mol, "VWR", USA;
- Cink-hlorid,  $ZnCl_2$ ,  $M=136,29$  g/mol, "VWR", USA;
- Nikl-hlorid,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $M=237,6$  g/mol, "VWR", USA;
- Bakar-hlorid,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $M=170,45$  g/mol, "VWR", USA;
- Srebro-nitrat, p.a.  $AgNO_3$ ,  $M=169,87$  g/mol, "Azot", Goražde, BiH

### 5.1.3. Indikatorski mikroorganizmi i hranljive podloge

- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923
- *Escherichia coli* ATCC 25922
- *Candida albicans* ATCC 24433
- Tripton soja bujon, Institut "Torlak", Beograd
- Hranljivi agar, Institut "Torlak", Beograd
- Ekstrakt kvasca, Institut "Torlak", Beograd

## 5.2. Modifikovanje vlakana lana

Da bi se ispitaio uticaj različitih sredstava za modifikovanje na strukturu i svojstva vlakana, polazna vlakna lana su tretirana alkalijom (natrijum-hidroksid) i oksidacionim sredstvima (natrijum-hlorit i vodonik-peroksid) uz variranje parametara procesa modifikovanja: koncentracije sredstva za modifikovanje, temperature i vremena modifikovanja.

### 5.2.1. Modifikovanje vlakana lana alkalijama

Modifikovanje vlakana lana je vršeno u vodenom rastvoru natrijum-hidroksida različitih koncentracija, na sobnoj temperaturi i temperaturi ključanja, u različitim vremenskim intervalima (30 min, 60 min i 120 min). Koncentracije vodenog rastvora natrijum-hidroksida su iznosile 5%, 7%, 10% i 18% (samo kod obrade na sobnoj temperaturi). Odnos zapremine kupatila je iznosio 1:30. Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana natrijum-hidroksidom dati su u tabeli 5.1.

Nakon obrade alkalijama uzorci su ispirani, neutralisani sa 1% rastvorom sirćetne kiseline i završno ispirani destilovanom vodom, dok se ne izgubi alkalna reakcija na lakmus papir. Uzorci su zatim cijedeđeni i sušeni na 105°C do konstantne mase. Prije i poslije modifikovanja, mjerena je masa vlakana lana, kako bi se odredio gubitak mase vlakana.

**Tabela 5.1.** Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana natrijum-hidroksidom

Uslovi modifikovanja			Oznaka uzorka
Koncentracija	Temperatura	Vrijeme, min	
Polazno vlakno lana			FC
5% NaOH	Sobna temperatura	30	FH5R30
		60	FH5R60
		120	FH5R120
7% NaOH	Sobna temperatura	30	FH7R30
		60	FH7R60
		120	FH7R120
10% NaOH	Sobna temperatura	30	FH10R30
		60	FH10R60
		120	FH10R120
18% NaOH	Sobna temperatura	30	FH18R30
		60	FH18R60
		120	FH18R120
5% NaOH	Temperatura ključanja	30	FH5B30
		60	FH5B60
		120	FH5B120
7% NaOH	Temperatura ključanja	30	FH7B30
		60	FH7B60
		120	FH7B120
10% NaOH	Temperatura ključanja	30	FH10B30
		60	FH10B60
		120	FH10B120

### 5.2.2. Modifikovanje vlakana lana oksidacionim sredstvima

Kao oksidaciona sredstva za modifikovanje vlakana lana su korišteni natrijum-hlorit i vodonik-peroksid.

Modifikovanje vlakana lana je vršeno u vodenom rastvoru natrijum-hlorita, koncentracije 5 g/l, 10 g/l, 15 g/l i 20 g/l, na temperaturi ključanja, u trajanju obrade 30 min, 45 min i 60 min. Prilikom obrade je održavana konstantna pH vrijednost od 4 - 4,5. Odnos zapremine kupatila je iznosio 1:30. Nakon obrade uzorci su ispirani vrućom i hladnom vodom, zatim rastvorom 2% NaHSO<sub>3</sub> i ponovo ispirani destilovanom

vodom dok se ne izgubi kisela reakcija na lakmus papir. Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana natrijum-hloritom dati su u tabeli 5.2.

Uzorci su nakon obrada cijedeđeni i sušeni na 105°C do konstantne mase. Prije i poslije modifikovanja, mjerena je masa vlakana lana, kako bi se odredio gubitak mase vlakana.

**Tabela 5.2.** Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana natrijum-hloritom

Uslovi modifikovanja			Oznaka uzorka
Koncentracija	Temperatura	Vrijeme, min	
Polazno vlakno lana			FC
5 g/l NaClO <sub>2</sub>	Temperatura ključanja	30	FC5B30
		45	FC5B45
		60	FC5B60
10 g/l NaClO <sub>2</sub>	Temperatura ključanja	30	FC10B30
		45	FC10B45
		60	FC10B60
15 g/l NaClO <sub>2</sub>	Temperatura ključanja	30	FC15B30
		45	FC15B45
		60	FC15B60
20 g/l NaClO <sub>2</sub>	Temperatura ključanja	30	FC20B30
		45	FC20B45
		60	FC20B60

Modifikovanje vlakana lana je vršeno u vodenom rastvoru vodonik-peroksida, koncentracije 1%, 2% i 4%, na temperaturama 50°C, 80°C i na temperaturi ključanja. Vrijeme obrade svih uzoraka je bilo konstantno (60 minuta), kao i pH vrijednost rastvora (pH 10). Kao stabilizatori kupatila su korišteni natrijum-silikat (vodeno staklo) i magnezijum-sulfat. Dodane količine stabilizatora su bile jednake kod svih obrada (10 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> i 0,3 g/l MgSO<sub>4</sub>). Odnos zapremine kupatila je iznosio 1:30. Nakon obrade uzorci su ispirani vrućom i hladnom vodom, neutralisani rastvorom 1% HCl i ponovo ispirani destilovanom vodom, dok se ne izgubi alkalna reakcija na lakmus papir. Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana vodonik-peroksidom dati su u tabeli 5.3. Uzorci su nakon obrada cijedeđeni i sušeni na 105°C do konstantne mase. Prije i poslije modifikovanja, mjerena je masa vlakana lana, kako bi se odredio gubitak mase vlakana.



**Tabela 5.3.** Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana vodonik-peroksidom

Uslovi modifikovanja			Oznaka uzorka
Koncentracija	Temperatura	Vrijeme, min	
Polazno vlakno lana			FC
1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50°C	60	FP1T50
	80°C		FP1T80
	Temperatura ključanja		FP1TB
2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50°C	60	FP2T50
	80°C		FP2T80
	Temperatura ključanja		FP2TB
4% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50°C	60	FP4T50
	80°C		FP4T80
	Temperatura ključanja		FP4TB

### 5.3. Metode ispitivanja

U toku izdvajanja vlakana lana, modifikovanja polaznih vlakana i za karakterizaciju polaznih i modifikovanih vlakna lana korištene su standardizovane i nestandardizovane metode ispitivanja koje su pojedinačno navedene.

#### 5.3.1. Dovođenje uzoraka i epruveta u standardno stanje

Uzorci i epruvete dovode se u standardno stanje prema SRPS EN ISO 139.

#### 5.3.2. Određivanje sadržaja primjesa i nečistoća u polaznim uzorcima vlakana lana

Sadržaj primjesa i nečistoća određivan je prema SRPS F.S2.502. Uz sadržaj kratkih vlakana i gnijezda, pozdera i prašine određen je i sadržaj dugih vlakana u polaznim uzorcima u odnosu na njihovu početnu masu.

### 5.3.3. Određivanje sadržaja vlage u vlaknima lana

Sadržaj vlage u uzorcima vlakana je određivan gravimetrijskom metodom definisanom standardom SRPS EN ISO 1833-1. Izračunavanje sadržaja vlage ( $w$ ), određeno po gravimetrijskoj metodi, vrši se prema sledećoj formuli:

$$w = \frac{m_p - m_k}{m_p} \times 100 \quad [\%] \quad (5.1)$$

gdje je:  $m_p$  - masa uzorka prije sušenja, g

$m_k$  - masa uzorka poslije sušenja do konstantne mase, g.

### 5.3.4. Određivanje hemijskog sastava vlakana lana

Određivanje hemijskog sastava vlakana lana vršeno je prema šemi koju su dali *Soutar i Bryden* [258], za vlakna iz like. Sam postupak se zasniva na stupnjevitom otklanjanju jedne po jedne komponente iz vlakana lana. Sadržaj svake komponente određivan je kao srednja vrijednost rezultata ispitivanja za tri probe.

Prateće supstance rastvorljive u vodi se otklanjaju putem ekstrakcije ključalom vodom, u vremenskom intervalu od 40 min u *Soxhlet* aparatu. Sadržaj pratećih supstanci rastvorljivih u vodi ( $PS$ ) izračunava se prema sledećoj formuli:

$$PS = \frac{m_p \times \left[ 1 - \frac{w}{100} \right] - m_k}{m_p \times \left[ 1 - \frac{w}{100} \right]} \times 100 \quad [\%] \quad (5.2.)$$

gde je:  $m_p$  - polazna masa uzorka, tj. masa uzorka prije otklanjanja pratećih supstanci rastvorljivih u vodi, g

$m_k$  - masa uzorka poslije otklanjanja pratećih supstanci rastvorljivih u vodi i sušenja do konstantne mase, g

$w$  - sadržaj vlage u polaznom uzorku, %.

Masti i voskovi se otklanjaju iz uzorka kod koga su prethodno otklonjene prateće supstance rastvorljive u vodi, putem ekstrakcije mješavinom 2:1 etanol/benzen, u vremenu od oko 4 h. Provjera završetka ekstrakcije se može izvesti tako što se kap rastvarača kapne na pisaći papir i posmatra se da li će se poslije

sušenja pojaviti masna mrlja. Ako papir ostane čist, može se smatrati da je ekstrakcija završena. Nakon ekstrakcije uzorci se peru u etanolu. Sadržaj masti i voskova ( $MV$ ) izračunava se prema sledećoj formuli:

$$MV = \frac{m_{p1} - m_{k1}}{m_p \times \left[1 - \frac{w}{100}\right]} \times 100 \quad [\%] \quad (5.3.)$$

gdje je:  $m_{p1}$  - masa uzorka poslije otklanjanja pratećih supstanci rastvorljivih u vodi i sušenja do konstantne mase, g  
 $m_{k1}$  - masa uzorka poslije otklanjanja masti i voskova i sušenja do konstantne mase, g  
 $m_p$  - polazna masa uzorka, g  
 $w$  - sadržaj vlage u polaznom uzorku, %.

Pektini se otklanjaju postupkom kuvanja uzorka, sa koga su prethodno otklonjene prateće supstance rastvorljive u vodi i masti i voskovi, u 1% rastvoru amonijum-oksalata u vremenu od jednog časa. Sadržaj pektina ( $P$ ) izračunava se prema sledećoj formuli:

$$P = \frac{m_{p2} - m_{k2}}{m_p \times \left[1 - \frac{w}{100}\right]} \times 100 \quad [\%] \quad (5.4.)$$

gdje je:  $m_{p2}$  - masa uzorka poslije otklanjanja pratećih supstanci rastvorljivih u vodi i masti i voskova, osušenog do konstantne mase, g  
 $m_{k2}$  - masa uzorka poslije otklanjanja pektina i sušenja do konstantne mase, g  
 $m_p$  - polazna masa uzorka, g  
 $w$  - sadržaj vlage u polaznom uzorku, %.

Holoceluloza, koja se sastoji od alfa celuloze i hemiceluloza, se odvaja delignifikacijom uzorka, od kojeg je odvojen pektin, pomoću 0,7% rastvora  $\text{NaClO}_2$ , uz odnos kupatila 1:50 i refluks 2 h. pH vrijednost sredine treba da se podesi na 4. Uzorci se nakon obrade filtriraju, ispiraju sa 750 ml destilovane vode, potom sa 250 ml rastvora 2%  $\text{NaHSO}_3$ , a na kraju sa 1000 ml destilovane vode. Nakon toga uzorci se suše na temperaturi od  $105^\circ\text{C}$  do konstantne mase, kondicioniraju i mjere. Sadržaj

holoceluloze izračunava se iz razlike u masi uzorka prije i poslije odvajanja holoceluloze, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu uzorka.

Alfa celuloza se odvaja od hemiceluloza, tako što se na 3 g holoceluloze doda 35 ml rastvora 17,5% NaOH. Pomoću staklenog štapića uzorak se gnječenjem razvlaknuje u toku 5 minuta, a potom sa dodaje još 40 ml ovog rastvora. U toku reakcije je potrebno čašu sa reakcionom smjesom držati u vodenom kupatilu na 20°C. Nakon odležavanja u rastvoru NaOH u periodu od 35 min, računato od prvog dodavanja hidroksida, uzorak se filtrira kroz filter 11G2, koji je prethodno osušen na 105°C i izmjerena. Celuloza se zatim ispira sa 750 ml destilovane vode (20°C) i stoji 10 min u 10% rastvoru sirćetne kiseline. Nakon toga se uzorak dobro ispere do neutralizacije. Sadržaj ove komponente izračunava se iz razlike u masi prije i poslije odvajanja alfa celuloze, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu.

$$\alpha\text{-celuloza} = \frac{m_1 \times 100 \times 100}{m \times S} \quad [\%] \quad (5.5)$$

gdje je:  $m_1$  - masa  $\alpha$ -celuloze, g

$m$  - masa suvog uzorka, g

$S$  - udio suve mase u uzorku, %.

### 5.3.5. Određivanje sadržaja pepela u vlaknima lana

Oko 1 g uzorka vlakana lana se stavi u prethodno izžaren i izmjerena porcelanski lončić i pažljivo sagori na slabom plamenu. Zatim se žari u električnoj peći na temperaturi od 600°C do konstantne mase. Poslije hlađenja u eksikatoru lončić se mjeri. Sadržaj pepela se izračunava prema sledećoj formuli:

$$\text{Pepeo} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad [\%] \quad (5.6)$$

gdje je:  $m_1$  - masa pepela, g

$m$  - masa uzorka vlakana lana, g.

### 5.3.6. Određivanje sadržaja lignina u vlaknima lana

Sadržaj lignina je određivan indirektnom metodom *mikro kappa broja* [259]. Ova metoda se zasniva na oksidaciji lignina kalijum-permanganatom. Rezultat se izražava kao *kappa broj*, koji predstavlja zapreminu 0,1 N rastvora  $\text{KMnO}_4$  u ml, koja se potroši za oksidaciju jednog grama apsolutno suve nebijeljene celuloze, pod tačno određenim analitičkim uslovima. Prije provođenja ispitivanja nebijeljena celuloza, tj. u našem slučaju vlakna lana, se defibriliraju u mlinu da dobiju oblik razvlaknjene vate.

### 5.3.7. Određivanje bakrovog broja celuloze u vlaknima lana

Bakrov broj je određivan prema standardu TAPPI T-430, om-94 [260]. Ovaj standard propisuje metodu određivanja bakrovog broja, koji je pokazatelj kvaliteta, tj. stepena oštećenosti celuloznih makromolekula i mjerilo redukcione sposobnosti celuloze. Metoda se zasniva na svojstvu celuloze da u alkalnoj sredini redukuje dvovalentni u jednovalentni bakar. Redukciona moć celuloze određuje se količinom dobijenog bakar-(I)-oksida (kuprooksida), a izražava se količinom bakra koja se istaloži pomoću 100 g celuloze, pod tačno određenim analitičkim uslovima. Uzorak vlakana za određivanje bakrovog broja mora se defibrilirati da dobije oblik razvlaknjene vate. Bakrov broj se izračunava prema sledećem obrascu:

$$\text{Bakrov broj} = \frac{(a - b) \times 0,00636 \times 100 \times 100}{m \times S} \quad (5.7.)$$

gdje je:  $a$  - zapremina 0,02M rastvora  $\text{KMnO}_4$  upotrebljena za titraciju uzorka, ml

$b$  - zapremina 0,02M rastvora  $\text{KMnO}_4$  upotrebljena za titraciju kontrolne probe, ml

$m$  - masa uzorka celuloze, g

$S$  - udio suve mase u uzorku, %

0,00636 - faktor kojim se izražava odnos između titracionog 0,02M rastvora  $\text{KMnO}_4$  i bakra (1 ml 0,1 N rastvora  $\text{KMnO}_4$  odgovara 0,00636 g Cu).

### 5.3.8. Određivanje sadržaja karboksilnih i aldehidnih grupa

Određivanje sadržaja karboksilnih grupa je vršeno Ca-acetatnom metodom [117]. Uzorci mase 0,5 g tretiraju se sa 100 ml 0,01 M HCl u trajanju od 1 h, a potom se ispiraju destilovanom vodom. Nakon toga, uzorci se potapaju u 30 ml 0,25 M Ca-acetata i 50 ml destilovane vode i ostaju u rastvoru 2 h, uz miješanje. 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 po formuli:

$$Q(\text{COOH}) = \frac{\frac{80}{30} \cdot 0,01M \cdot V(\text{NaOH})}{m \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right)} \text{ [mmol/g celuloze]} \quad (5.8.)$$

gdje je: 0,01 M - molaritet NaOH

$V(\text{NaOH})$  - zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, ml

$m$  - masa vlakna, g

$w$  - sadržaj vlage, %

Sadržaj aldehidnih grupa je direktno proporcionalan vrijednosti bakrovog broja (Cu#) i izračunava se prema sledećoj formuli [261]:

$$Q(\text{CHO}) = \frac{(\text{Cu\#} - 0.07)}{0.06} \text{ [}\mu\text{mol/g]} \quad (5.9.)$$

### 5.3.9. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

FTIR analiza je rađena u apsorpcionom modu tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR-*Attenuated total reflectance*) na spektrometru marke Thermo Fisher Scientific. Mjerenja su rađena u spektralnom opsegu od 400  $\text{cm}^{-1}$  do 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pri rezoluciji 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorci su sušeni na 40°C i čuvani u eksikatoru do snimanja.

### 5.3.10. Određivanje elektrokinetičkih svojstava (zeta potencijal)

Vrijednost zeta potencijala vlakana lana je određena metodom mjerenja potencijala strujanja u zavisnosti od pH vrijednosti elektrolita. Mjerenja su vršena pomoću elektrokinetičkog analizatora SurPASS marke Anton Paar GmbH, Austria.

Uzorci vlakana, mase oko 0,10 g, su stavljeni u cilindričnu ćeliju instrumenta, a gustina pakovanja vlakana je kontrolisana praćenjem veličine i mase uzorka, kao i kontrolisanjem kompresije uzorka u mjernoj ćeliji. Prije mjerenja uzorci su potapani u destilovanu vodu u trajanju od 1 h, kako bi se izbjegao uticaj bubrenja vlakana na vrijednost zeta potencijala. Kao elektrolit je korišten 0,001M KCl, a početna vrijednost pH 10 je podešena sa NaOH. Za vrijeme automatske titracije, vršeno je podešavanje pH vrijednosti (od oko pH 10 do pH 3) sa 0,05 M HCl.

Izoelektrična tačka vlakana lana je određena ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka, pošto se njena vrijednost nalazi u veoma niskom području pH vrijednosti ( $\text{pH} < 3$ ). Obzirom, da u niskom području pH vrijednosti postoji mogućnost interferencije zeta potencijala i jonske jačine rastvora elektrolita, mjerenje zeta potencijala se obično vrši do pH 3 [262]. Kod svakog uzorka su izvršena četiri mjerenja, pri čemu je standardna devijacija bila ispod 5%.

#### **5.3.11. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Izgled površine vlakana je snimljen tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Uzorci su prije snimanja podvrgnuti naparavanju zlatom na uređaju za katodno naparavanje. Snimanje površina vlakana vršeno je na SEM mikroskopu marke JEOL JSM 6060LV, a spektri su dobijeni pri naponu od 12 kW.

#### **5.3.12. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode u vlaknima lana**

Sposobnost zadržavanja vode predstavlja jedan od pokazatelja sorpcionih svojstava tekstilnih materijala. Sposobnost zadržavanja vode može se definisati kao količina vode koju zadržava uzorak vlakana lana poslije potapanja u vodu u toku određenog vremena i udaljavanja viška vode centrifugiranjem u centrifugi u toku određenog vremena i sa određenim brojem obrtaja [263].

Određivanje sposobnosti zadržavanja vode (SZV) centrifugiranjem nakvašenog uzorka vlakana vrši se tako što se šest uzoraka od oko 0,1 g vlakana (mjerenih sa preciznošću od  $10^{-4}$  g) potope u destilovanu vodu u toku jednog časa, na sobnoj temperaturi. Potom se vlakna prebace u kivete sa korpicama i centrifugiraju u toku

5 min, pri brzini centrifugiranja od 5 500 o/min. Poslije toga vlakna se ponovo mjere, a količina zadržane vode izračunava se pomoću formule

$$SZV = \frac{m_c - m_s}{m_s} \times 100 \quad [\%] \quad (5.10.)$$

gdje je:  $m_c$  - masa vlakana posle tretiranja u vodi i centrifugiranja, g  
 $m_s$  - masa suvih vlakana, g

### 5.3.13. Određivanje stepena kristalnosti preko sorpcije joda - jodni broj

Određivanje jodnog broja vrši se preko metode koja se zasniva na utvrđivanju količine sorbovanog joda od strane amorfnih područja u vlaknima. Količina sorbovanog joda od strane vlakna određuje se indirektno, tj. titracijom joda zaostalog u rastvoru sa 0,01 M rastvorom natrijumsulfata.

Uzorak celuloznih vlakana mase 0,3 g stavlja se u kolben od 250 ml sa šlifom (boca za jodni broj) i prelijeva sa 2 ml jodnog rastvora.

Jodni rastvor: (5 g I<sub>2</sub> + 40 g KI + 50 ml H<sub>2</sub>O)

Pošto se vlakno i rastvor pažljivo izmiješaju i stoje 3 min, precizno izmjereno biretom, dodaje se 100 ml zasićenog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sve se promiješa i ostavi da stoji 1 h na tamnom mestu, uz miješanje (mješalica). Nakon stajanja, preostali jod u rastvoru određuje se titracijom pomoću 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u prisustvu skroba (na 50 ml rastvora, odmjereno pipetom, dodaje se 50 ml destilovane H<sub>2</sub>O i 1 ml skroba). 0,5 % rastvor skroba koristi se kao indikator. Paralelno se vrši "slijepa" proba i količina apsorbiranog joda (mg) po gramu materijala izračunava na osnovu razlike titracije glavne i "slijepa" probe [264, 265]:

$$I_{broj} = \frac{(V_0 - V_u) \cdot 2,04 \cdot 2,54}{m \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right)} \quad [\text{mgI}_2/\text{g uzorka}] \quad (5.11.)$$

gdje je:  $V_0$  - zapremina 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utrošena za slijepu probu, cm<sup>3</sup>  
 $V_u$  - zapremina 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utrošena za titraciju uzorka, cm<sup>3</sup>  
 $m$  - masa uzorka, g  
 $w$  - sadržaj vlage, %



Prema Schwertassek-u, pošto se sorpcija joda odigrava u amorfnim oblastima, ona može poslužiti za određivanje indeksa kristalnosti. Inverzna vrednost jednog broja proporcionalna je kristalnim oblastima celuloze i izražava se kao indeks kristalnosti. Indeks kristalnosti se izračunava prema jednačini koju je 1970. godine, predložio Nelson [266]:

$$CrI = 100 - \left( \frac{I_{broj}}{412} \times 100 \right) [\%] \quad (5.12.)$$

#### 5.3.14. Određivanje stepena bjeline vlakana lana

Stepen bjeline vlakana lana je određivan metodom ELREPHO na električnom refraktometru OPTON RFA 2 [267].

Prije mjerenja je potrebno izvršiti kontrolu i podešavanje aparata prema datim uputstvima. Kao standard u odnosu na koji se instrument baždari korištena je pločica od MgO, čiji stepen bjeline iznosi 81,85%. Prilikom izvođenja mjerenja, veoma je bitno ravnomjerno rasporediti uzorak vlakana i postići odgovarajuću debljinu, kako ne bi došlo do rasipanja svjetlosti i dobijanja pogrešnih rezultata.

#### 5.3.15. Određivanje finoće vlakana lana

Određivanje finoće (titra) vlakana lana je vršeno po metodi definisanoj standardom SRPS F.S2.212. Ovaj standard propisuje način određivanja titra (mase po jedinici dužine) svih vrsta tekstilnih vlakana, svih dužina. Mjerenjem mase i dužine jednog vlakna (ili grupe vlakana), dobijaju se podaci iz kojih se izračunava masa po jedinici dužine, tj. titar (titar jednog vlakna ili srednji titar grupe vlakana). Titar (finoća) se izražava u tex-ima.

#### 5.3.16. Određivanje prekidnih karakteristika vlakana lana

Određivanje prekidne sile vlakana lana vršeno je prema metodi propisanoj standardom SRPS ISO 5079. Za ispitivanja je korišten dinamometar marke AVK-Budapest, sa vertikalnim položajem klema, od kojih je samo donja klema pokretna. Mjerenja su vršena na tehničkom vlaknu lana pri rastojanju klema dinamometra od

10 cm. Na skali dinamometra su očitavane vrijednosti prekidne sile u gramima sile. Vlakna su isijecana u kontaktnim mjestima sa klemama i mjerena im je masa. Vrijednosti prekidne jačine su izražavane u cN/tex.

### 5.3.17. Postupak sorpcije jona teških metala kratkim vlaknima lana

Sorpcija jona teških metala  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  je vršena iz vodenih rastvora datih metala na sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje, a u cilju određivanja adsorpcione kinetike uzorci rastvora su uzimani u vremenskim intervalima od: 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 i 240 minuta. Koncentracije jona metala u početnim rastvorima, kod svih metala, su iznosile 10 i 25 mg/l. Kod sorpcije  $\text{Pb}^{2+}$ , u svrhu određivanja termodinamičkih parametara, sorpcija jona je vršena iz vodenih rastvora početne koncentracije jona 5, 10, 15 i 25 mg/l.

Uzorak vlakana lana, mase 0,5 g, je potapan u 200 ml rastvora određenog jona definisane koncentracije, kako bi se odredila kinetika sorpcije i ravnotežni sorpcioni kapacitet. Sorpcija je vršena pri pH vrijednosti rastvora 5,5. Optimalna pH vrijednost 5,5 za sorpciju jona vlaknima lana iz vodenog rastvora je utvrđena preliminarnim eksperimentom, koji se odnosi na određivanje zavisnosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta od pH vrijednosti vodenog rastvora odgovarajućeg jona.

Koncentracija jona teških metala u vodenom rastvoru, tokom procesa adsorpcije, određivana je na atomskom apsorpcionom spektrometru marke Agilent AA Duo i Pye Unicam SP9.

Sorpcioni kapacitet vlakana lana u odnosu na jone teških metala ( $q$ , mg/g) određen je na osnovu razlike između polazne koncentracije jona teških metala u vodenom rastvoru ( $c_0$ , mg/l) i krajnje koncentracije jona teških metala u vodenom rastvoru nakon definisanog vremena sorpcije ( $c_t$ , mg/l), prema sledećoj jednačini:

$$q = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V \text{ [mg/g]} \quad (5.13.)$$

gdje je:  $V$  - zapremina rastvora, l

$m$  - masa vlakna, g

### 5.3.18. Određivanje količine vezanih jona srebra

Sorpcija jona srebra je vršena iz vodenih rastvora srebro-nitrata u trajanju od 24h, na sobnoj temperaturi, uz konstantno miješanje. U cilju utvrđivanja adsorpcione kinetike, tokom procesa adsorpcije uzimani su uzorci rastvora na: 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 i 240 minuta. Uzorak vlakana lana, mase 0,5 g je potapan u 200 ml vodenog rastvora srebro-nitrata, u kome su početne koncentracije jona srebra iznosile 5, 10, 15 i 25 mg/l. Tokom preliminarnih ispitivanja zavisnosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta vlakana lana u odnosu na jone srebra od pH vrijednosti rastvora, došlo se do zaključka da je optimalna vrijednost pH pri kojoj treba vršiti proces sorpcije 5,5. Sadržaj vezanih jona srebra na vlaknima lana je dobijen iz razlike između početne koncentracije srebra u rastvoru ( $c_{0Ag}$ , mg/l) i koncentracije srebra u rastvoru nakon određenog vremena sorpcije ( $c_{tAg}$ , mg/l) prema sledećoj jednačini:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad [\text{mg/g}] \quad (5.14.)$$

gdje je:  $V$  - zapremina rastvora, l

$m$  - masa vlakna, g

Koncentracija srebra u rastvoru je određivana metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije na atomskom apsorpcionom spektrometru marke Pye Unicam SP9.

### 5.3.19. Određivanje antibakterijske aktivnosti

Ispitivanje antibakterijske aktivnosti vlakana, odnosno supresije rasta patogenih mikroorganizama, vršeno je metodom difuzije na agarnoj ploči.

U sterilne Petri šolje razlivena je agarna podloga (TSA-tripton soja agar + 0,6% kvaščevog ekstrakta) i ostavljena 24 h da se osuši na 30°C. Nakon toga vršeno je prelivanje Petri šolja soft agarom (6 g/l agara u odgovarajućoj podlozi) koji je inokulisan odgovarajućim indikatorskim sojem (0,1 ml pune kulture na 6 ml soft agara) uz homogenizaciju (Vortex). Ovakva agarna podloga, sa manjom koncentracijom dodatog agara, omogućava lakše difundovanje aktivne komponente. Preko očvrsllog soft agara postavljeni su test uzorci veličine 10 x 10 mm. Petri šolje su inkubirane na 37°C tokom 24 h nakon čega je vršeno mjerenje prečnika zone inhibicije (bistre zone) rasta

mikroorganizama oko uzoraka. Urađeno je najmanje 3 mjerenja prečnika zone po uzorku, a rezultati su predstavljeni kao srednja vrijednost tih mjerenja [268].

Za ispitivanje su korišteni indikatorski mikroorganizami: gram (+) *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), gram (-) *Escherichia coli* (ATCC 25922) i *Candida albicans* (ATCC 24433).

### **5.3.20. Određivanje parametara koji definišu adsorpciju kao fizičko-hemijski proces**

Adsorpcija, kao dio procesa sorpcije, podrazumijeva promjenu koncentracije određenih komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema. S tim u vezi, jasno je da su na površini čvrste faze (vlakna lana) prisutne privlačne sile koje dovode do vezivanja različitih jona na površinu adsorbenta. U zavisnosti od karaktera veza između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija se može definisati kao fizička ili hemijska. U cilju razjašnjavanja mehanizma adsorpcije različitih jona iz vodenih rastvora na površini vlakana lana potrebno je izvršiti testiranje procesa adsorpcije adsorpcionim izotermama, određenim kinetičkim modelom, kao i različitim termohemijskim jednačinama.

#### *Adsorpcione izoterme*

Adsorpcionim izotermama može se prikazati zavisnost između količine adsorbovane supstance (adsorbata) na materijalu (adsorbentu) i ravnotežne koncentracije koja se postiže u sistemu, pri konstantnoj temperaturi. Osnovna uloga adsorpcionih izoterma je mogućnost utvrđivanja primene određenog adsorbenta za adsorpciju. U konkretnom slučaju, adsorpcija je vršena iz tečne faze tj. vodenih rastvora različitih jona, te stoga ravnotežne adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost adsorbovane količine jona od njihove ravnotežne koncentracije u rastvoru.

Adsorpcija rastvorene supstance na čvrstom adsorbentu, može se testirati velikim brojem adsorpcionih izoterma, a najčešće se primenjuju Frojndlihova i Lengmirova adsorpciona izoterma. Frojndlihovom jednačinom se može prikazati adsorpciona izoterma kod koje postoji linearna zavisnost između logaritamskog oblika adsorpcionog kapaciteta i koncentracije adsorbata. Jednačina (5.15.) predstavlja Frojndliovu adsorpcionu izotermu u osnovnom obliku:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.15.)$$

gdje je:  $q_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbovane faze

$K_f, n$  - empirijske konstante

$C_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbata

Logaritmovanjem jednačine (5.15.) dobijamo jednačinu (5.16.):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5.16.)$$

Logaritamski oblik Frojndlihove jednačine predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu, u kome je prikazana zavisnost  $\ln q_e - \ln C_e$ . Koeficijenti  $K_f$  i  $n$ , dobijaju se iz odsječka na ordinatnoj osi ( $\ln K_f$ ), odnosno nagib prave ( $1/n$ ), pri čemu je odsječak pokazatelj adsorpcionog kapaciteta, a nagib intenziteta adsorpcije. Relativno mali nagib, tj. velika vrijednost koeficijenta  $n$  ukazuje na dobru adsorpciju u čitavom opsegu ispitivanih koncentracija, dok strmiji nagib kojim se dobija mala vrijednost koeficijenta  $n$  pokazuje da je adsorpcija bolja za visoke koncentracije. Sa druge strane, visoke vrijednosti odsečka (konstante  $K_f$ ) ukazuju na visok kapacitet adsorpcije [269].

Lengmirova jednačina (5.17.) kojom se nešto bolje može opisati adsorpciona izoterma glasi:

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5.17)$$

gdje je:  $C_e$  - ravnotežna koncentracija rastvora

$Q_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbovane faze

$Q_0$  - količina adsorbovane supstance po gramu adsorbenta

$b$  - Lengmirova konstanta

Preuređivanjem ove jednačine, tj. prevođenjem jednačine (5.17.) u linearan oblik dobijemo jednačinu (5.18.):

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{b \cdot Q_0} \right) + \left( \frac{1}{Q_0} \right) \cdot C_e \quad (5.18.)$$

Jednačina (5.18.) predstavlja jednačinu prave, dobijene iz zavisnosti  $C_e/q_e$  od  $C_e$ . Konstante  $Q_0$  i  $b$  redom, mogu se dobiti iz vrijednosti nagiba ( $1/Q_0$ ), odnosno odsječka na ordinatnoj osi ( $1/bQ_0$ ). Konstanta  $Q_0$  se odnosi na cijelu površinu adsorbenta i predstavlja količinu adsorbovane supstance po gramu adsorbenta. Lengmirova konstanta,  $b$ , predstavlja energetska konstantu koja pokazuje adsorptivnost rastvora.

Slaganje određenog adsorpcionog procesa sa Lengmirovom ili Frojndlihovom adsorpcionom izotermom, direktno ukazuje na karakteristike površine korištenog adsorbenta. U slučaju da se adsorpcioni proces može bolje opisati Lengmirovom jednačinom, tj. da se bolje slaže sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, dobija se informacija koja ukazuje da se adsorpcija odvija na potpuno homegenoj površini. Sa druge strane, kada adsorpcioni proces pokazuje bolje slaganje sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom, tada se adsorpcija odvija na heterogenoj površini, a vrijednost  $1/n$ , predstavlja faktor heterogenosti čije se vrijednosti kreću između 0 i 1. Površina adsorbenta je heterogenija, kako se vrijednost  $1/n$  približava nuli [269, 270].

U cilju boljeg definisanja adsorpcionog procesa, u pogledu količine jona koje adsorbent može vezati za sebe, potrebno je odrediti adsorpcioni kapacitet adsorbenta koji predstavlja količinu jona uklonjenu jediničnom masom izabranog adsorbenta. Međutim, često adsorpcioni kapacitet nije dovoljan parameter za detaljno opisivanje sorpcionih karakteristika adsorbenta. Stoga je potrebno odrediti i kinetiku adsorpcije, koja ukazuje na vrijeme potrebno za uklanjanje adsorbata iz vodenih rastvora, pri čemu duže vrijeme potrebno za postizanje ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta ukazuje da je proces sorpcije na takvom adsorbensu nezadovoljavajući.

### *Kinetika adsorpcije*

Prilikom projektovanja različitih adsorpcionih procesa veoma značajno je poznavanje kinetike ovih procesa, kao i mehanizama po kojima se adsorpcioni procesi odigravaju. U cilju boljeg razumijevanja adsorpcionog mehanizma i dijela adsorpcionog procesa koji kontroliše brzinu adsorpcije, mogu se primijeniti različiti kinetički modeli. Model koji se najčešće koristi za opisivanje kinetike adsorpcije je Lagergrenov model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda [269, 271, 272], kao i model intračestične (engl. *intraparticulate*) difuzije [269, 273, 274].

Za analizu adsorpcije, kao reakcije pseudo-prvog reda, Lagergren je predložio jednačinu čija linearna forma se može predstaviti jednačinom (5.19.):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (5.19.)$$

gdje je:  $q_e$  - ravnotežno adsorbovana količina adsorbata, mg/g  
 $q_t$  - količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ , mg/g  
 $k_1$  - konstanta brzine pseudo-prvog reda, 1/min  
 $t$  - vrijeme, 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, pokazuju da se Lagergrenovom jednačinom može opisati ispitivani proces adsorpcije.

Kinetika pseudo-drugog reda se može predstaviti jednačinom (5.20.):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (5.20.)$$

gdje je:  $k_2$  - konstanta brzine adsorpcije, g/ mg min  
 $q_e$  - ravnotežno adsorbovana količina adsorbata, mg/g  
 $q_t$  - količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ , mg/g  
 $t$  - vrijeme, min

Ravnotežni sorpcioni kapacitet ( $q_e$ ) i konstanta brzine pseudo-drugog reda ( $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)) 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.

Treći model, korišten za ispitivanje kinetike i definisanje mehanizma adsorpcije, je model intračestične difuzije. Ovaj model zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz vodenog rastvora, jer se adsorpcioni proces najčešće odigrava u sistemima sa konstantnim miješanjem. Model intračestične difuzije predstavlja veoma

uprošćen model obzirom da se prema ovom modelu čestice adsorbenta posmatraju kao amorfnе i homogene sfere, a prenos mase se modeluje kao difuzija adsorbata kroz ove čvrste sfere (adsorbent). Model je zasnovan na pretpostavci da je koeficijent difuzije kroz adsorbent u svim njegovim delovima konstantan, što ukazuje da je baziran na drugom Fikovom zakonu. Jednačinom (5.21.) predstavljen model intračestične difuzije:

$$q_t = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C_i \quad (5.21.)$$

gdje je:  $q_t$  - količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ , mg/g  
 $K_{id}$  - konstanta brzine intračestične difuzije, g/mg·min<sup>1/2</sup>  
 $C_i$  - konstanta koja pruža uvid u debljinu graničnog sloja  
 $t$  - vrijeme, min

Veća vrijednost konstante  $C_i$  ukazuje da postoji veći uticaj graničnog sloja na proces adsorpcije, tj. uticaj površinske adsorpcije je značajniji u kontrolisanju brzine procesa. Adsorpcioni proces se pokorava modelu intračestične difuzije, kada zavisnost  $q_t - t^{1/2}$  daje pravu liniju koja prolazi kroz koordinatni početak.

#### *Utvrđivanje uticaja temperature na proces adsorpcije*

Uticaj temperature na adsorpcioni kapacitet vlakana lana u odnosu na određene jone, ispitan je definisanjem odgovarajućih parametara procesa, tokom izvođenja adsorpcije u temperaturno kontrolisanim uslovima. Adsorpcija jona olova i srebra vršena je u strogo kontrolisanim temperaturnim uslovima uz konstantno miješanje, na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C, tokom 180 minuta, uz isti odnos kupatila, koncentraciju i pH vrijednost rastvora, kao i u prethodnim eksperimentima. Termodinamički parametri procesa izračunati su na osnovu jednačina datih u literaturnom izvoru [275, 276].



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1. Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na hemijski sastav i svojstva vlakana lana

Polazna vlakna korištena u eksperimentalnom dijelu ovog rada, izdvojena su iz stabljike lana sorte *Venica* (Češka), koja je uzgojena u okolini grada Banja Luka (Republika Srpska, Bosna i Hercegovina). Procentualni sadržaj dugih vlakana, kratkih vlakana i pozdera u odnosu na ukupnu količinu izdvojenih vlakana lana prikazan je u tabeli 6.1.

**Tabela 6.1.** Sadržaj dugih vlakana, kratkih vlakana i pozdera izdvojenih iz stabljika lana sorte *Venica*, %

Sadržaj dugih vlakana	Sadržaj kratkih vlakana	Sadržaj pozdera
84,55	12,49	1,97

Sadržaj vlakana u stabljici, a posebno sadržaj dugih vlakana, je veoma značajan kod uzgoja predivog lana. Za razliku od dugih vlakana, kratka vlakna su daleko grublja, slabijeg kvaliteta, lošijih fizičko-mehaničkih karakteristika i teže se prerađuju, zbog čega su prihvatljivije sorte kod kojih je udio kratkih vlakana mali.

Nakon uklanjanja pozdera i kratkih vlakana, određen je hemijski sastav vlakana lana koji je prikazan u tabeli 6.2.

**Tabela 6.2.** Hemijski sastav polaznih vlakana lana sorte *Venica*, %

Supstance rastvorljive u vodi	Masti i voskovi	Pektin	$\alpha$ -celuloza	Hemiceluloze	Lignin	Pepeo
1,81	1,73	6,97	75,81	7,84	4,03	0,83

Hemijski sastav vlakana značajno utiče na svojstva vlakana, tako da se razlike u hemijskom sastavu mogu uočiti i prilikom ispitivanja svojstava vlakana. Posmatrajući sadržaj pojedinih komponenata u vlaknima lana, može se uočiti da je u vlaknima najzastupljenija celuloza. Pored celuloze kao glavne komponente, vlakna lana sadrže i

prateće supstance kao što su hemiceluloze, lignin, pektin, masti, voskovi i mali procenat neorganskih supstanci koje se određuju preko sadržaja pepela. Prateće supstance utiču na svojstva vlakana lana i proizvoda dobijenih od njih, ali mogu da stvore poteškoće u preradi vlakana i procesima dorade proizvoda.

Loš uticaj hemiceluloza se ogleda u njihovom malom stepenu polimerizacije, dok lignin kao odrvenjena komponenta daje vlaknu jačinu, ali istovremeno smanjuje elastičnost vlakana, zbog čega je njegovo prisustvo u većim količinama nepoželjno. Masti i voskovi daju vlaknu hidrofoban karakter, pa time otežavaju prodor i apsorpciju vode i aditiva za oplemenjivanje. Bitno je naglasiti da se supstance rastvorljive u vodi, masti, voskovi i pektin u odnosu na hemiceluloze, a posebno lignin, daleko lakše uklanjaju određenim hemijskim, odnosno fizičko-hemijskim tretmanima [65, 124, 125].

Necelulozne supstance u vlaknima lana imaju negativan uticaj na preradu lanenih materijala (predenje, tkanje, bojenje, štampanje i doradu), utiču na bjelinu, sorpciona i adheziona svojstva i ograničavaju primjenu vlakana lana [6, 127, 136, 277, 278]. U cilju smanjenja sadržaja neceluloznih supstanci i/ili poboljšanja određenih svojstava vlakana (stepen fibrilacije i kotonizacije, stepen kristalnosti itd.), često se vrši dodatna obrada vlakana. Tradicionalno, hemijski tretmani se koriste za uklanjanje neceluloznih supstanci i poboljšanje kvaliteta vlakana iz like, iako mnogi od ovih tretmana izazivaju zagađenje životne sredine. Uprkos mnogobrojnim naporima da se hemijski procesi za obradu lanenih i drugih vlakana iz like zamijene biološkim ili fizičkim procesima [136, 175, 279-281], alkalni i hloritni tretman su još uvijek najdirektniji i najefikasniji način za uklanjanje neceluloznih supstanci i poboljšanje kvaliteta vlakana iz like. S obzirom na njihovu selektivnost u uklanjanju neceluloznih komponenata (alkalnim tretmanom se selektivno uklanjanju hemiceluloze, a hloritnim lignin), oba tretmana se godinama koriste kao veoma važno sredstvo za proučavanje i uspostavljanje korelacije struktura-svojstva kod prirodnih celuloznih vlakana. Uticaj uklanjanja lignina i hemiceluloza na strukturu i svojstva drugih vlakana, kao što su konoplja [126, 127], juta [282] i *Agava americana L.* [283] detaljno su izučavana, dok takva istraživanja na vlaknima lana nisu provedena u dovoljnoj mjeri. Zbog toga su u ovom radu polazna vlakna lana sorte *Venica* modifikovana natrijum-hidroksidom (NaOH) i natrijum-hloritom (NaClO<sub>2</sub>) pri različitim uslovima, ne samo sa ciljem što

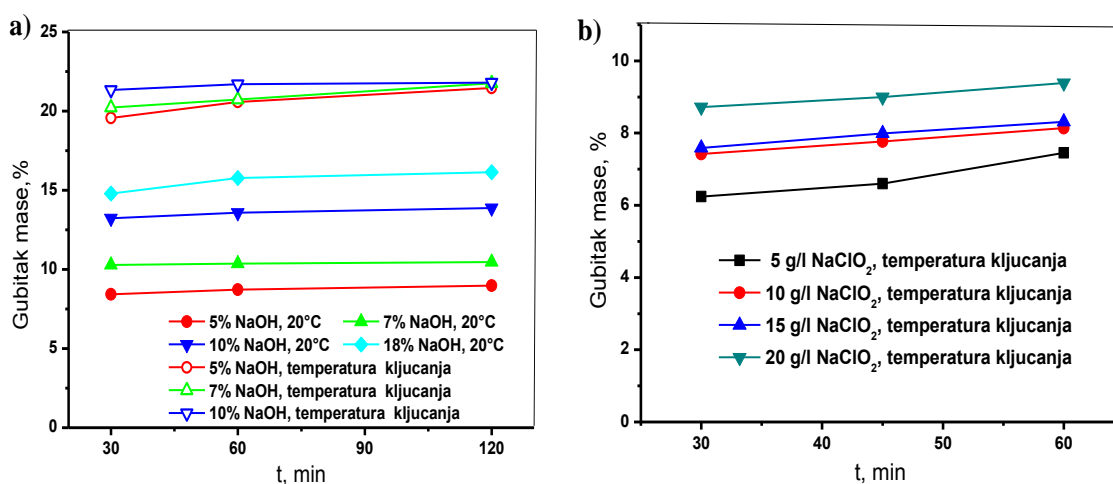
efikasnijeg uklanjanja primjesa i poboljšanja svojstva vlakana već i da bi se razjasnio uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na morfologiju i svojstva vlakana lana. Rezultati dobijeni u ovom radu treba da pruže sveobuhvatna znanja koja bi omogućila profinjavanje vlakana, povećanje kvaliteta vlakana i promjenu svojstava vlakana lana na definisan način.

Nakon provedenog postupka modifikovanja, određen je hemijski sastav modifikovanih vlakana, uključujući sadržaj hemiceluloza i lignina kao primjesa koje se najteže uklanjaju i ispitana svojstva modifikovanih vlakana (finoća, stepen bjeline, mehanička i sorpciona svojstva). Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima ispitivanja polaznih vlakana.

Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja, odnosno uslovi alkalnog i oksidativnog tretmana navedeni su u tabelama 5.1. i 5.2.

### 6.1.1. Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na hemijski sastav vlakana lana

U toku postupka modifikovanja vlakana lana dolazi do uklanjanja pratećih neceluloznih komponenata ali i dijela celulozne komponente što dovodi do gubitka mase vlakana. Uticaj različitih uslova modifikovanja na gubitak mase vlakana lana je prikazan na slici 6.1.



**Slika 6.1.** Uticaj uslova modifikovanja na gubitak mase vlakana lana modifikovanih sa (a) NaOH i (b) NaClO<sub>2</sub>

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da postupak modifikovanja dovodi do uklanjanja pratećih supstanci, a kao rezultat toga dolazi do gubitka mase vlakana. U zavisnosti od uslova pri kojima je proveden proces modifikovanja vlakana, došlo je do uklanjanja hemiceluloza i/ili lignina iz vlakana lana u manjoj ili većoj mjeri.

Na slici 6.1. se može uočiti da povećanje koncentracije sredstva za modifikovanje vlakana lana (NaOH ili NaClO<sub>2</sub>) značajno utiče na povećanje gubitka mase vlakana, dok vrijeme trajanja postupka modifikovanja ima znatno manji uticaj. Izuzetak predstavlja modifikovanje vlakana sa NaOH na temperaturi ključanja, pri čemu povećanje koncentracije NaOH i vremena obrade nema značajniji uticaj na gubitak mase vlakana.

Najveće promjene u masi, odnosno najveće povećanje gubitka mase kod obrade vlakana sa NaOH uočen je između obrade vlakana na temperaturi 20°C i temperaturi ključanja. Kod modifikovanja vlakana sa NaOH na temperaturi ključanja gubitak mase se kretao u rasponu od 19,56% do 21,80%, dok je kod modifikovanja sa NaOH na temperaturi 20°C došlo do daleko manjeg gubitka mase vlakana koji se kretao od 8,43% do 16,14%. Najveći gubitak mase je iznosio 21,80%, a utvrđen je kod modifikovanja vlakana rastvorom 10% natrijum-hidroksida na temperaturi ključanja i vremenu obrade 120 min. Najmanji gubitak mase je iznosio 8,43% i to kod modifikovanja vlakana rastvorom 5% natrijum-hidroksida na temperaturi 20°C i vremenu obrade 30 min.

Kod modifikovanja vlakana sa NaOH na temperaturi 20°C uočen je najveći uticaj koncentracije NaOH, pri čemu je gubitak mase vlakana modifikovanih rastvorom 18% NaOH u vremenu 120 min za oko 80% veći u odnosu na gubitak mase vlakana modifikovanih rastvorom 5% NaOH pri istom vremenu trajanja procesa.

Kod postupka modifikovanja sa NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja, došlo je do manjeg gubitka mase vlakana koji se kretao od 6,24% do 9,39%. Produženjem vremena modifikovanja vlakana, kao i porastom koncentracije rastvora dolazi do povećanja gubitka mase, pri čemu je uticaj koncentracije rastvora nešto izraženiji u odnosu na uticaj vremena trajanja procesa modifikovanja.

Navedene razlike u gubitku mase vlakana, zavisno od uslova modifikovanja (upotrijebljenog sredstva, koncentracije, temperature i vremena) koje su prikazane na

slici 6.1., mogu se objasniti različitim stepenom uklanjanja neceluloznih komponenata vlakna.

Nakon provedenog postupka modifikovanja, određen je hemijski sastav modifikovanih vlakana, uključujući sadržaj hemiceluloza i lignina kao primjesa koje se najteže uklanjaju i ispitana svojstva modifikovanih vlakana (finoća, stepen bjeline, mehanička i sorpciona svojstva). Hemijski sastav i bakrov broj nemodifikovanih vlakana i vlakana modifikovanih sa NaOH i NaClO<sub>2</sub> pod različitim uslovima, su prikazani u tabeli 6.3. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima ispitivanja polaznih vlakana.

Sadržaj pratećih supstanci rastvorljivih u vodi, kao i masti i voskova u polaznim vlaknima lana je veoma nizak u odnosu na ostale komponente vlakana (tabela 6.2.). S obzirom na to i na samu prirodu ovih supstanci, kao i prirodu pektina, mokrim postupcima obrade vlakana na visokim temperaturama uklanja se najveći dio ovih supstanci. Međutim, hemiceluloze i lignin se mnogo teže uklanjaju, pri čemu stepen njihovog uklanjanja zavisi od upotrijebljenog sredstva za modifikovanje i uslova procesa.

Dobijeni rezultati jasno pokazuju da postupci modifikovanja vlakana sa NaOH dovode do značajnog uklanjanja hemiceluloza, dok postupci modifikovanja vlakana sa NaClO<sub>2</sub> utiču na uklanjanje lignina iz vlakana lana, što je u skladu sa rezultatima istraživanja drugih autora [126, 127].

**Tabela 6.3.** Hemijski sastav i bakrov broj nemodifikovanih i modifikovanih vlakana lana

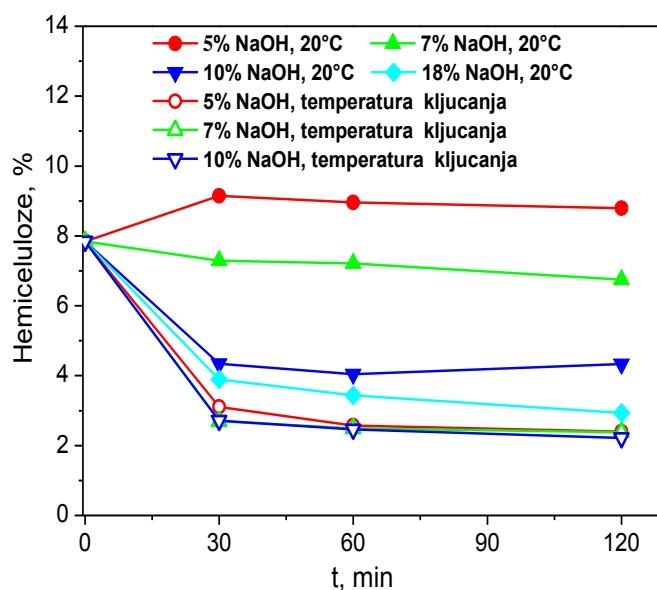
<b>Uzorak</b>	<b><math>\alpha</math>-celuloza, %</b>	<b>Hemiceluloze, %</b>	<b>Kappa broj</b>	<b>Bakrov broj</b>
FC	75,81	7,84	27,53	1,37
FH5R30	86,88	9,15	8,55	0,97
FH5R60	86,43	8,96	8,53	0,94
FH5R120	87,27	8,79	8,42	0,96
FH7R30	87,97	7,29	8,49	0,72
FH7R60	88,58	7,21	8,42	0,68
FH7R120	87,48	6,75	7,98	0,63
FH10R30	91,57	4,34	8,32	0,65
FH10R60	91,98	4,04	8,38	0,73
FH10R120	91,62	4,33	7,68	0,70
FH18R30	92,78	3,89	8,01	0,63
FH18R60	92,33	3,44	7,62	0,58
FH18R120	91,84	2,93	6,74	0,54
FH5B30	95,76	3,11	7,96	0,53
FH5B60	96,30	2,57	7,12	0,43
FH5B120	96,73	2,40	6,46	0,40
FH7B30	95,78	2,70	7,27	0,36
FH7B60	96,16	2,49	6,66	0,27
FH7B120	96,39	2,38	5,94	0,21
FH10B30	95,68	2,71	6,35	0,31
FH10B60	95,36	2,46	6,11	0,23
FH10B120	95,78	2,22	5,57	0,15
FC5B30	85,00	10,40	2,85	0,96
FC5B45	85,30	10,55	2,71	0,95
FC5B60	85,23	10,68	2,43	0,97
FC10B30	85,71	10,60	2,56	1,00
FC10B45	85,14	10,68	2,48	0,98
FC10B60	85,10	10,98	2,02	0,99
FC15B30	85,03	10,56	2,42	1,09
FC15B45	85,12	10,69	2,00	1,10
FC15B60	86,35	9,78	1,74	1,12
FC20B30	86,75	9,77	2,01	1,11
FC20B45	85,97	10,86	1,56	1,14
FC20B60	86,27	10,06	1,07	1,19

Nakon modifikovanja, u vlaknima i dalje zaostaje određena količina hemiceluloza i lignina što se, prema literaturnim podacima [284], može objasniti njihovom lokacijom u strukturi vlakna. Naime, necelulozne komponente vlakna, hemiceluloze i lignin nisu prisutni samo u međučelijskim oblastima već i u samom ćelijskom zidu vlakana, gdje su teže dostupni djelovanju hemijskih agenasa, a samim tim je otežano i njihovo uklanjanje iz vlakana. Pored toga, hemiceluloze su vodoničnim vezama čvrsto vezane za celulozne fibrile, što dodatno objašnjava zaostajanje određenih količina hemiceluloza u strukturi vlakana nakon provedenog postupka modifikovanja [122, 136, 145]. Dobijeni rezultati pokazuju da pri najoštrijim uslovima modifikovanja vlakana (obrada vlakana sa 10% NaOH u trajanju od 2 h pri temperaturi ključanja) dolazi do uklanjanja oko 70% hemiceluloza, odnosno sadržaj hemiceluloza je smanjen sa 7,84% kod nemodifikovanih vlakana na 2,22% kod modifikovanih vlakana.

Pri blažim uslovima obrade lanenih vlakana tj. rastvorom 5% NaOH na temperaturi 20°C, kao i kod obrade vlakana sa NaClO<sub>2</sub> prividno dolazi do povećanja sadržaja hemiceluloza u modifikovanim vlaknima lana u odnosu na polazna vlakna. Povećanje sadržaja hemiceluloza u modifikovanim vlaknima se može objasniti time što mokra obrada dovodi do uklanjanja drugih pratećih supstanci, što pokazuje gubitak mase vlakana (slika 6.1), tako da se procentualno učešće hemiceluloza u modifikovanim vlaknima lana prividno povećava. Na osnovu prethodnih podataka može se zaključiti da su za uklanjanje hemiceluloza potrebni oštrij uslovi obrade, tj. visoka koncentracija NaOH za temperaturu od 20°C ili visoka temperatura za niže koncentracija.

Sadržaj hemiceluloza u vlaknima lana modifikovanih na temperaturi 20°C, prema slici 6.2., značajno opada sa povećanjem koncentracije rastvora NaOH, dok vrijeme obrade nema veći uticaj. Kod obrade na temperaturi ključanja već i pri najnižoj primijenjenoj koncentraciji NaOH (5%) i najkraćem vremenu obrade (30 min) količina zaostalih hemiceluloza je toliko smanjena, da naknadno pooštavanje uslova procesa ne dovodi do velikih razlika u sadržaju hemicelulaza. Na smanjenje sadržaja hemiceluloza je u najvećoj mjeri, u odnosu na vrijeme obrade i koncentraciju rastvora NaOH, uticala temperatura obrade.

Isti efekti obrade vlakana s obzirom na sadržaj hemiceluloza (tabela 6.3), postižu se obradom rastvorom 18% NaOH kod temperature 20°C i vremena obrade 120 min (2,93%) i obradom rastvorom 5% NaOH kod temperature ključanja i vremena obrade 30 min (3,11%). Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da se postupak modifikovanja može optimizirati u smislu skraćivanja vremena obrade vlakana ili smanjenja utroška hemikalija.

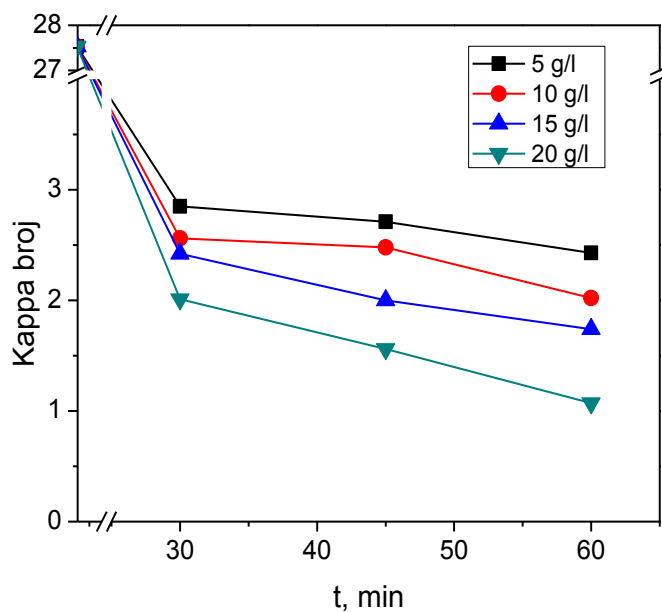


**Slika 6.2.** Zavisnost sadržaja hemiceluloza od koncentracije NaOH, vremena i temperature modifikovanja vlakana lana

Stepen uklanjanja lignina iz vlakana lana alkalnim procesom modifikovanja je ograničen zbog veoma jakih C-C veza i aromatskih grupa [122, 125, 285], međutim obradom vlakana rastvorom natrijum-hlorita postignuto je veliko smanjenje sadržaja lignina. Poređenjem vrijednosti Kappa broja modifikovanih vlakana lana sa Kappa brojem polaznih vlakana (tabela 6.3.) može se uočiti da je došlo do značajne delignifikacije polaznih vlakana lana. Najveći stepen uklanjanja lignina je postignuto obradom vlakana rastvorom NaClO<sub>2</sub> koncentracije 20 g/l na temperaturi ključanja i vremenu obrade 60 min. Vrijednost Kappa broja 1,07 ukazuje na skoro potpuno uklanjanje lignina iz polaznih vlakana lana, odnosno sadržaj lignina kod ovih vlakana je manji od 0,5%.

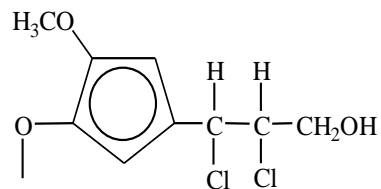
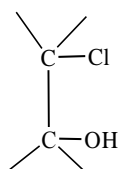
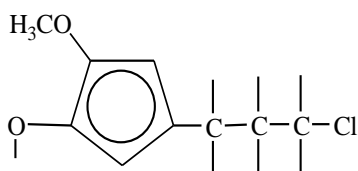


Povećanjem koncentracije rastvora  $\text{NaClO}_2$  i produženjem vremena trajanja procesa dolazi do ravnomjernog smanjenja količine lignina u modifikovanim vlaknima (slika 6.3.).



**Slika 6.3.** Zavisnost Kappa broja vlakana lana od vremena modifikovanja (t) vlakana lana i koncentracije  $\text{NaClO}_2$

Uklanjanje lignina obradom rastvorom natrijum-hlorita se zasniva na reakciji oksidacije i hloriranja lignina. Lignin se lako hlorira, pri čemu se hlor vezuje na aromatska jezgra i bočne lance makromolekula lignina, a nastali produkti se nazivaju hlor-lignini. Istovremeno sa hloriranjem dolazi do oksidacije lignina i nastajanja produkata koji sadrže karboksilne grupe. Hlor-lignini se mogu predstaviti sledećim strukturnim formulama [104]:



Kod modifikovanja vlakana lana sa rastvorima  $\text{NaClO}_2$  nije zapaženo značajnije uklanjanje hemiceluloza. To se može objasniti selektivnim oksidacionim djelovanjem

natrijum-hlorita što je veoma značajno za pravilno vođenje procesa modifikovanja i održavanje sadržaja  $\alpha$ -celuloze. Naime, ukoliko se pravilno podese uslovi obrade, natrijum-hlorit oksidiše samo krajnje redukujuće, aldehidne grupe makromolekula celuloze do karboksilnih grupa, pri čemu ne dolazi do skraćanja makromolekula celuloze i smanjenja stepena polimerizacije celuloze [125, 286].

Kod svih modifikovanih vlakana, usljed uklanjanja neceluloznih komponenata, dolazi do procentualnog povećanja sadržaja  $\alpha$ -celuloze u odnosu na polazna vlakna lana kod kojih je sadržaj  $\alpha$ -celuloze iznosio 75,81% (tabela 6.3). Visok sadržaj  $\alpha$ -celuloze kod svih modifikovanih vlakana, kao i zadovoljavajuće vrijednosti bakrovog broja, ukazuju da prilikom obrade vlakana pri navedenim uslovima ne dolazi do značajnijeg oštećenja makromolekula celuloze.

Poređenjem vrijednosti bakrovog broja polaznih i modifikovanih vlakana lana (tabela 6.3) može se uočiti da je kod svih uslova modifikovanja došlo do smanjenja vrijednosti bakrovog broja. Smanjenje vrijednosti bakrovog broja kod modifikovanja natrijum-hidroksidom može se objasniti alkalnim uklanjanjem niskomolekulskih frakcija celuloza i hemiceluloza, koje u visokom stepenu sadrže krajnje redukujuće, aldehidne grupe. Temperatura modifikovanja najviše utiče na smanjenje vrijednosti bakrovog broja, odnosno smanjenje vrijednosti bakrovog broja je intenzivnije kod obrade na temperaturi ključanja u odnosu na obrade na 20°C. Uticaj koncentracija NaOH je manje izražen, dok vrijeme trajanja obrade ne pokazuje značajniji uticaj.

U slučaju modifikovanja vlakana sa natrijum-hloritom, do smanjenja vrijednosti bakrovog broja dolazi usljed uklanjanja niskomolekulskih frakcija celuloze, ali i zbog oksidacije krajnjih redukujućih grupa do karboksilnih grupa. Kod blažih uslova obrade ne dolazi do oštećenja celuloznih lanaca pa se smanjenje vrijednosti bakrovog broja može objasniti samo oksidacijom krajnjih redukujućih grupa. Međutim, pooštavanjem uslova obrade, posebno kod modifikovanja vlakana natrijum-hloritom koncentracija 15 g/l i 20 g/l, usljed cijepanja makromolekula celuloze dolazi do neznatnog povećanja vrijednosti bakrovog broja. Uticaj koncentracije natrijum-hlorita je više izražen, dok vrijeme trajanje procesa ima manji efekat, naročito kod nižih koncentracija [287].

### 6.1.2. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na morfologiju i hemiju površine modificovanih vlakana lana

Hemijskim modifikovanjem vlakana lana i promjenom hemijskog sastava vlakana direktno se utiče na morfologiju površine vlakna, ali i na fizičko-hemijska i mehanička svojstva vlakana.

Sa ciljem da se utvrdi uticaj hemijskog modifikovanja na morfologiju površine vlakana, pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa su pod različitim uvećanjima snimljena polazna vlakna i vlakna modifikovana natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom pri različitim uslovima obrade. Uklanjanjem neceluloznih komponenata vlakna, hemiceluloza, lignina i pektina iz srednje lamele, koja povezuje elementarna vlakna lana, dolazi do dezintegracije i fibrilacije tehničkih vlakana lana.

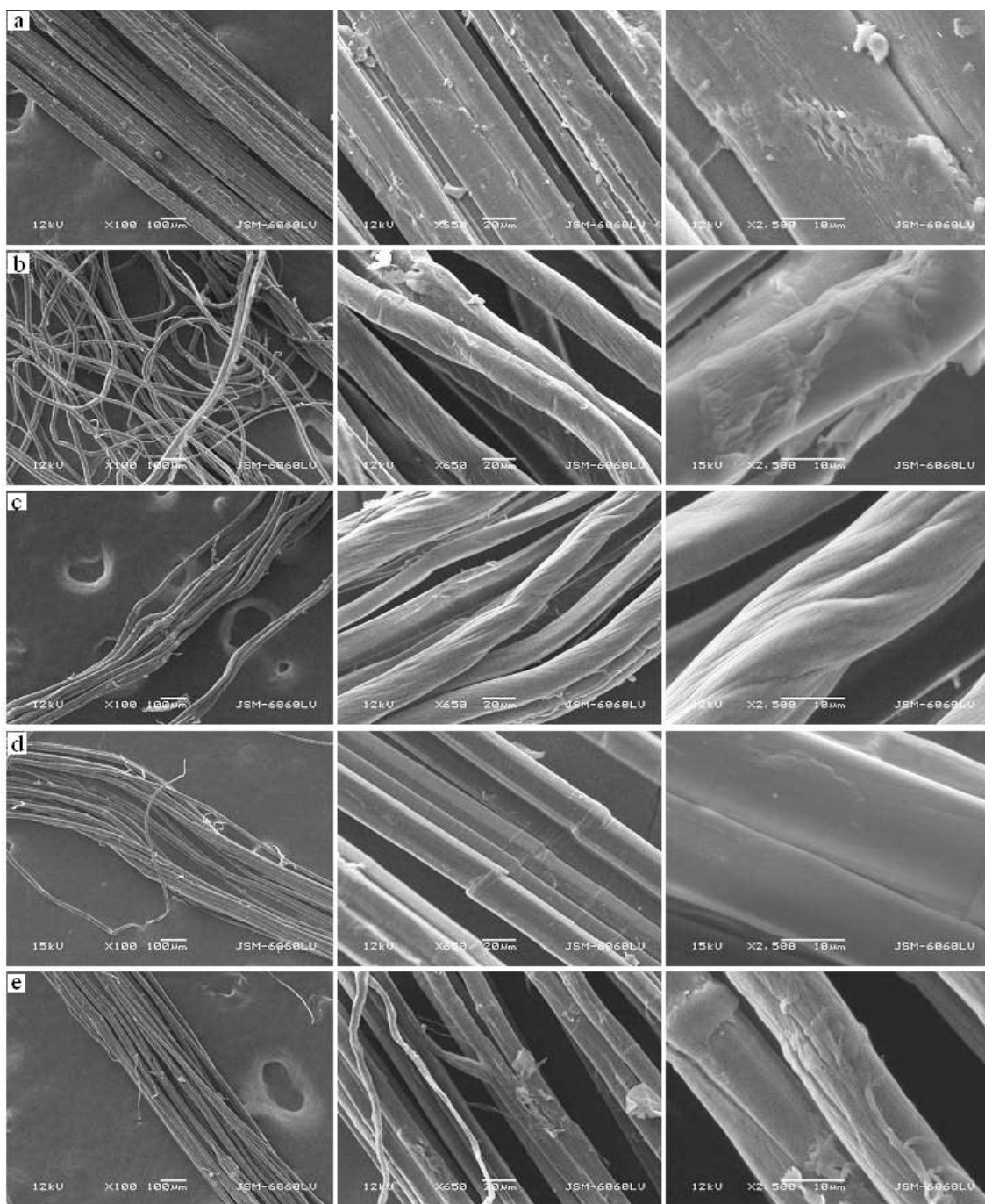
Na slikama snimljenim skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), mogu se uočiti promjene u morfologiji površine i fibrilisanju između nemodifikovanih vlakana lana (slika 6.4.a) i vlakana lana modifikovanih pod različitim uslovima (slika 6.4.b-e). Nemodifikovana vlakna (prečnik 60-80  $\mu\text{m}$ ) su povezana u snopiće, bez vidljivog fibrilisanja i razdvajanja vlakana. Na površinskom sloju se mogu uočiti brojni ostaci koji potiču od nedegradiranog tkiva korteksa, voskova ili biljnog lepka (slika 6.4.a).

Nakon alkalnog tretmana dolazi do značajnih promjena u izgledu površine modifikovanog vlakna jer alkalni tretman dovodi do uklanjanja nečistoća sa površine vlakana i razvlaknjivanja vlakana (slika 6.4.b-d). Kod razdvojenih vlakana se može uočiti znatno čistija površina, što ukazuje na to da je alkalija rastvorila većinu nečistoća na površini vlakana. U slučaju vlakana lana modifikovanih rastvorom alkalija nižih koncentracija na sobnoj temperaturi, na površini vlakana se mogu sporadično uočiti zaostale necelulozne komponente ili ostaci rastvorenog lignina (slika 6.4.b).

Kod vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom u slobodnom (nezategnutom) stanju, usljed strukturnih deformacija postiže se "teksturirani" izgled vlakana, kao što je slučaj kod vlakana lana modifikovanih rastvorom 10% i 18% NaOH na sobnoj temperaturi (slika 6.4.b i 6.4.c).

Na slikama 6.4.d i 6.4.e može se uočiti da je modifikovanjem vlakana sa NaOH i NaClO<sub>2</sub> pri oštrijim uslovima obrade, postignuta dobra djeljivost i fibrilacija tehničkih vlakana, što ukazuje na značajno uklanjanje hemiceluloza i pektina. Takođe, može se zapaziti da modifikovanjem vlakana sa NaClO<sub>2</sub> dolazi do izraženije fibrilacije

vlakana, dok se modifikovanjem sa NaOH na temperaturi ključanja dobija čista i glatka površina modifikovanih vlakana.



**Slika 6.4.** SEM snimci vlakana lana: (a) nemodifikovana vlakna; (b) vlakna modifikovana sa 10% NaOH, sobna temperatura, 120 min; (c) vlakna modifikovana sa 18% NaOH, sobna temperatura, 120 min; (d) vlakna modifikovana sa 10% NaOH, temperatura ključanja, 120 min; (e) vlakna modifikovana sa NaClO<sub>2</sub>, temperatura ključanja, 60 min.

Uklanjanjem hemiceluloza i lignina, osim morfoloških promjena koje se uočavaju na SEM snimcima, dolazi i do promjene u dostupnosti funkcionalnih grupa lignoceluloznih modificovanih vlakana [222].

Modifikovanjem vlakana lana u alkalnim uslovima, sa natrijum-hidroksidom, pored uklanjanja hemiceluloza, dolazi do značajnog smanjenja sadržaja aldehidnih grupa, dok su promjene u sadržaju karboksilnih grupa neznatne (tabela 6.4.). Na osnovu toga, može se zaključiti da su se uklonjene funkcionalne grupe, prvenstveno aldehidne, nalazile na hemicelulozi.

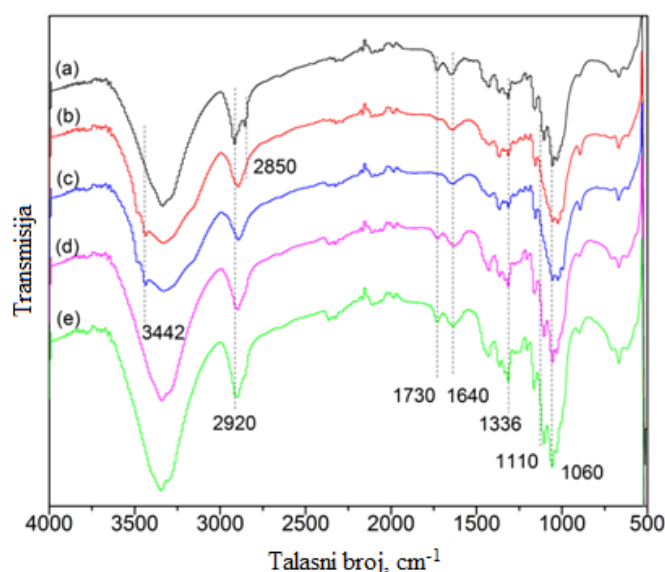
**Tabela 6.4.** Sadržaj karboksilnih (COOH) i aldehidnih (CHO) grupa kod polaznih i modificovanih vlakana lana

Uzorak	Sadržaj funkcionalnih grupa, mmol/g		
	Q(CHO)	Q(COOH)	Q(CHO)+Q(COOH)
FC	0,022	0,208	0,230
FH18R30	0,009	0,194	0,203
FH18R60	0,008	0,209	0,217
FC20B30	0,017	0,235	0,252
FC20B60	0,019	0,222	0,241

Obradom vlakana natrijum-hloritom, koji predstavlja jako oksidaciono sredstvo, pored uklanjanja lignina, dolazi do promjene u odnosu funkcionalnih grupa, odnosno oksidacije aldehidnih do karboksilnih grupa [288]. U skladu sa tim, uz smanjenje sadržaja aldehidnih grupa istovremeno je utvrđeno povećanje sadržaja karboksilnih grupa kod vlakana modificovanih ovim sredstvom (tabela 6.4.). Uklanjanje lignina sa površine vlakana (slika 6.4.) omogućava lakši pristup oksidacionim sredstvima do makromolekula celuloze, a samim tim dolazi i do povećanja oksidacionog dejstva i povećanja sadržaja karboksilnih grupa.

Za dalje objašnjenje uticaja uklanjanja hemiceluloza i lignina na hemiju površine modificovanih vlakana korištena je ATR-FTIR tehnika. Na slici 6.5. su prikazani uporedni ATR-FTIR spektri za polazno vlakno lana (a), modificovana vlakna

lana sa nižim sadržajem hemiceluloza FH18R30 (b) i FH18R60 (c) i modifikovana vlakna lana sa nižim sadržajem lignina FC20B30 (d) i FC20B60 (e).



**Slika 6.5.** ATR-FTIR spektri za: polazno vlakno lana (a), modifikovana vlakna lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama FH18R30 (b) i FH18R60 (c) i modifikovana vlakna lana sa parcijalno uklonjenim ligninom FC20B30 (d) i FC20B60 (e)

Kod svih uzoraka vlakana se na spektrima u području od  $3600\text{ cm}^{-1}$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$  javlja široka traka, karakteristična za apsorpciju hidroksilnih grupa [289-291]. Kod vlakana modifikovanih u alkalnim uslovima, FH18R30 i FH18R60, javlja se pik na  $3488\text{ cm}^{-1}$  koji se može pripisati intramolekularnoj vodoničnoj vezi između hidroksilnih grupa u celulozi II. Pored njega na  $3442\text{ cm}^{-1}$  se javlja karakterističan pik koji odgovara specifičnoj intramolekularnoj vodoničnoj vezi O(3)H...O(5) (slika 6.5.b i 6.5.c). Ovakav spektar pokazuje da je u toku alkalne obrade vlakana došlo do promjene u intramolekulskim vezama i strukturi celuloze, odnosno izvršena je transformacija celuloze I u celulozu II [289, 292].

Na spektru polaznih vlakana se nalaze dva pika sa maksimumima na  $2850\text{ cm}^{-1}$  i  $2920\text{ cm}^{-1}$  (Slika 6.5.a) i mogu se pripisati asimetričnom istezanju  $-\text{CH}$  grupe iz metil i metilenske grupe [ $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ], koje se nalaze u strukturi celuloze i hemiceluloza [293], kao i u strukturi lignina [294].

Poređenjem spektara, može se vidjeti da pik koji se na spektru polaznih vlakana lana javlja na  $2850\text{ cm}^{-1}$  i koji potiče od hemiceluloza, nestaje kod spektra uzoraka modificovanih natrijum-hidroksidom (uzorci FH18R30 i FH18R60). Isto tako, pik na  $2920\text{ cm}^{-1}$  intenzivno opada što dokazuje da alkalnom obradom vlakana lana dolazi do uklanjanja hemiceluloza.

Kod spektra polaznih vlakana lana, oko  $1730\text{ cm}^{-1}$  se javlja i pik koji potiče od istezanja C=O iz karboksilnih ili estarskih grupa hemiceluloza [293, 295]. Ovaj pik se smanjuje kod vlakana sa manjim sadržajem hemiceluloza (FH18R30 i FH18R60) što, takođe, potvrđuje da se tokom alkalne obrade vlakana lana uklanjaju hemiceluloze. S druge strane, pik koji se javlja na  $1730\text{ cm}^{-1}$  na spektru vlakana modificovanih natrijum-hloritom (slika 6.5.e) je mnogo izraženiji, što ukazuje na to da tokom oksidativne obrade vlakana nisu uklonjene karboksilne grupe koje potiču od hemiceluloza. Djelovanjem natrijum-hlorita, usljed oksidacije aldehidnih grupa, dodatno se povećava sadržaj karboksilnih grupa.

Pored toga, na spektrima oksidisanih uzoraka (slika 6.5.d i 6.5.e) se mogu uočiti izmijenjena područja, uključujući trake na  $1336\text{ cm}^{-1}$ ,  $1318\text{ cm}^{-1}$ ,  $1162\text{ cm}^{-1}$  i  $1110\text{ cm}^{-1}$ , koje su karakteristične za molekule celuloze. Promjene su vidljive i u području C–O istezanja od  $1060\text{ cm}^{-1}$  do  $1015\text{ cm}^{-1}$  [291]. Do ovakvih promjena dolazi usljed uklanjanja lignina, pri čemu celuloza ostaje izložena na površini vlakna. Kod svih uzoraka, adsorbovana voda uzrokuje široki pik oko  $1640\text{ cm}^{-1}$  [291] i pri tome prekriva pik koji odgovara istezanju C=O i čini ga nevidljivim.

Hemijske promjene na površini vlakna, koje su uzrokovane uklanjanjem hemiceluloza i lignina utiču i na elektrokinetička svojstva odnosno na površinsko naelektrisanje vlakana. Predznak i količina naelektrisanja izražavaju se zeta potencijalom. Zeta potencijal čvrstih površina se izračunava iz izmjerenih potencijala strujanja ili struje strujanja [262] kao svrsishodna veličina za karakterizaciju naelektrisanja površine i funkcionalnih grupa na površini. Mjerenje zeta potencijala omogućava proučavanje površinskog naelektrisanja i sposobnosti bubrenja kod tekstilnih vlakana. Mjerenjem potencijala strujanja u širem području pH vrijednosti (uobičajeno pH 3-10) moguće je izvršiti karakterizaciju površine vlakana sa aspekta prisutnosti, dostupnosti i prirode funkcionalnih grupa. Uobičajeni pristup je određivanje

zavisnosti površinskog naelektrisanja od pH vrijednosti, što se postiže dodavanjem razblažene kiseline ili alkalije u mjerni rastvor. Pri tome, pH vrijednost vodenog rastvora predstavlja pokretački mehanizam za kiselo-bazne reakcije, odnosno visoka pH vrijednost utiče na disocijaciju kiselih grupa na površini vlakna, ali istovremeno onemogućava protonizaciju baznih grupa i obrnuto. Generalno, celulozni materijali imaju negativan zeta potencijal u širokom rasponu pH vrijednosti, zbog prisustva hidroksilnih i karboksilnih grupa na površini, koje su podložne disocijaciji u širokom rasponu pH vrijednosti [296].

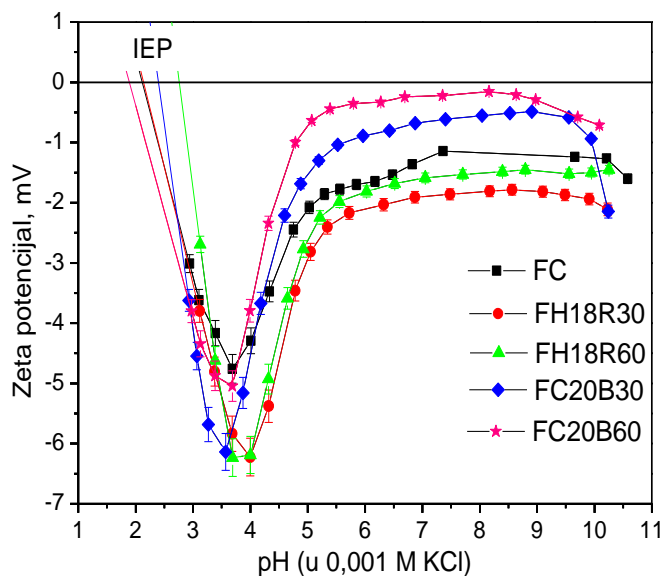
Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na zeta potencijal vlakana lana u široj oblasti pH vrijednosti je prikazan na slici 6.6. Izoelektrična tačka (IEP, pH vrijednost kod koje je  $\zeta = 0$  mV) predstavlja indikator prirode funkcionalnih grupa. Izoelektrična tačka, kod vlakana tretiranih u oksidativnim uslovima (FC20B30 i FC20B60) je blago pomjerena u odnosu na polazno vlakno zbog promjena u hemijskom sastavu, prije svega zbog smanjenja sadržaja lignina i povećanja sadržaja hemiceluloza (tabela 6.3.). Promjene u sadržaju aldehidnih i karboksilnih grupa su, takođe, uticale na pomjeranje izoelektrične tačke modifikovanih vlakana (tabela 6.4.).

Kod vlakana lana modifikovanih u alkalnim uslovima (FH18R30 i FH18R60), izoelektrična tačka je ostala nepromijenjena kod uzorka modifikovanog rastvorom 18% NaOH na sobnoj temperaturi i vremenu trajanja obrade 30 minuta, dok je kod uzorka modifikovanog rastvorom 18% NaOH na sobnoj temperaturi i vremenu trajanja obrade 60 minuta, došlo do pomjeranja izoelektrične tačke prema višoj pH vrijednosti. Ovo pokazuje da je poslije alkalnog tretmana vlakana lana, doprinos kiselih grupa na površini vlakana niži, što odgovara smanjenju sadržaja aldehidnih i karboksilnih grupa kod ovih vlakana (tabela 6.4.).

Vrijednost zeta potencijala u baznom području pH vrijednosti ( $\zeta_{\text{plato}}$ ) je neznatno negativnija kod alkalno obrađenih vlakana lana (FH18R30 i FH18R60) u odnosu na polazno vlakno lana (FC). Obzirom da u toku alkalne obrade na površini vlakna ne dolazi do stvaranja novih karboksilnih grupa niti drugih grupa sa negativnim naelektrisanjem, a kod uzorka FH18R30 nije došlo ni do pomjeranja izoelektrične tačke, može se reći da negativnija vrijednost  $\zeta_{\text{plato}}$  nije uzrokovana povećanjem broja grupa sa negativnim naelektrisanjem, već njihovom boljom dostupnošću. Naime, negativnija



vrijednost  $\zeta_{\text{plato}}$  se javlja zbog toga što u toku alkalne obrade dolazi do oslobađanja elementarnih vlakana i otvorenije strukture vlakana što se može uočiti na slikama 6.4.b i 6.4.c.



**Slika 6.6.** Zeta potencijal kao funkcija pH vrijednosti za polazna vlakna lana (FC), modifikovana vlakna lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama (FH18R30 i FH18R60) i modifikovana vlakna lana sa parcijalno uklonjenim ligninom (FC20B30 i FC20B60)

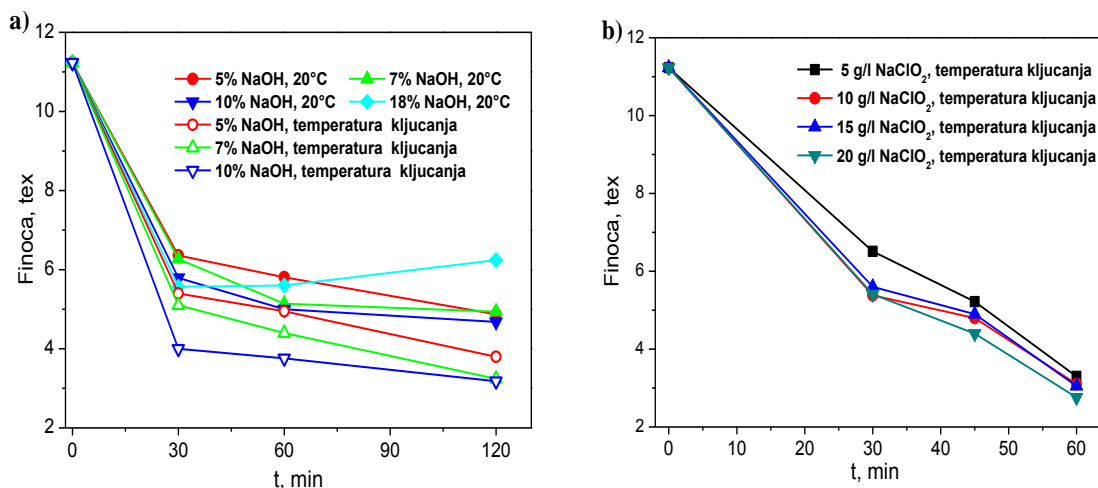
Kod obrade vlakana u oksidativnim uslovima, pri čemu dolazi do uklanjanja lignina, vrijednost  $\zeta_{\text{plato}}$  je manje negativna u odnosu na polazno vlakno (FC), dok je u isto vrijeme izoelektrična tačka gotovo nepromijenjena kod uzorka FC20B30, odnosno pomjerena prema nižoj pH vrijednosti kod uzorka FC20B60. Na osnovu toga se može zaključiti da se uklanjanjem lignina iz vlakana lana postiže bolja pristupačnost disociranih grupa na površini vlakna. Takođe, u oksidativnoj obradi vlakana dolazi do formiranja novih COOH grupa (tabela 6.4.), koje doprinose pomjeranju izoelektrične tačke.

Novoformirane naelektrisane grupe bi trebalo da utiču na negativniju vrijednost zeta potencijala u području pH 5-10. Međutim, nakon oksidativnog tretmana, posebno kod uzorka FC20B60, vrijednost zeta potencijala u području pH 5-10 se približava nuli (slika 6.6.). Ovakve promjene vrijednosti zeta potencijala, bi se mogle objasniti

djelimičnim oslobađanjem elementarnih vlakana (slika 6.4.d i 6.4.e) i bubrenjem vlakana. Naime, adsorpcijom rastvora elektrolita dolazi do interfibrilarnog bubrenja površinskog sloja vlakna, što utiče na povećanje aktivne površine, dok priroda i stepen disocijacije grupa na površini vlakna ostaju nepromijenjeni. Bubrenje površinskog sloja vlakna, usljed pomjeranja ravni smicanja u tečnu fazu, dovodi do smanjenja vrijednosti zeta potencijala [297, 298].

### 6.1.3. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na finoću modificovanih vlakana lana

Djeljivost vlakana lana, koja se javlja prilikom modifikovanja vlakana, značajno povećava njihovu finoću, pri čemu je kod svih uslova obrade došlo do povećanja finoće vlakana u odnosu na polazna vlakna lana. Promjene u finoći vlakana lana nakon modifikovanja prikazane su na slici 6.7.



**Slika 6.7.** Uticaj uslova modifikovanja na finoću vlakana lana modifikovanih  
(a) NaOH i (b) NaClO<sub>2</sub>

Nakon uklanjanja neceluloznih supstanci u toku procesa modifikovanja, dobijena su i do 4 puta finija vlakna u odnosu na polazna vlakna lana. Tako su npr. modifikovanjem vlakana sa NaClO<sub>2</sub> koncentracije 20 g/l na temperaturi ključanja i vremenu obrade 60 min, dobijena vlakna finoće 2,76 tex, dok je finoća polaznih vlakana lana iznosila 11,23 tex. Prema tome, povećan odnos površine vlakna i količina dostupne celuloze na površini vlakana može poboljšati međusobno

povezivanje vlakno-matrica kod kompozita i/ili interakciju celuloze sa agensima za funkcionalizaciju u slučaju dalje modifikacije.

Produženjem vremena obrade i povećanjem koncentracije sredstva koje je korišteno za modifikovanje (NaOH ili NaClO<sub>2</sub>) dolazi do povećanja finoće vlakana. Finoća modifikovanih vlakana se kretala od 6,36 tex kod vlakana modifikovanih rastvorom 5% NaOH, na sobnoj temperaturi i vremenu trajanja obrade 30 min, do 2,76 tex kod vlakana modifikovanih rastvorom NaClO<sub>2</sub> koncentracije 20 g/l, na temperaturi ključanja i vremenu trajanja obrade 60 min.

Izuzetak od prethodnog predstavljaju vlakna modifikovana rastvorom 18% NaOH na sobnoj temperaturi. U ovom slučaju, obradom u toku 30 min dobijena su vlakna veće finoće u odnosu na polazna vlakna, međutim kod dužih vremena obrade (60 i 120 min) desilo se suprotno i dobijena su vlakna manje finoće u odnosu na vlakna dobijena obradom u toku 30 min. Ovo se može objasniti modifikovanjem vlakana sa NaOH u slobodnom stanju i uklanjanjem hemiceluloza, pri čemu dolazi do bubrenja vlakana i skupljanja elementarnih ćelija, što utiče na dezorijentaciju fibrila (slika 6.4.c).

Na slici 6.7. se može vidjeti da dužina trajanja obrade ima najveći uticaj na profinjavanje vlakana lana, zatim slijedi uticaj temperature (u slučaju alkalne obrade), dok koncentracija sredstva za modifikovanje ima najmanji uticaj. Pošto koncentracija i temperatura obrade vlakana imaju veći uticaj na uklanjanje hemiceluloza i lignina u odnosu na vrijeme obrade (tabela 6.3.), dobijeni rezultati se mogu objasniti produženim vremenom koje je neophodno za bubrenje i skupljanje vlakana, kao i polimorfnim transformacijama celuloze, ali i pozitivnim uticajem produženog mehaničkog tretmana (miješanja) na djeljivost vlakana lana.

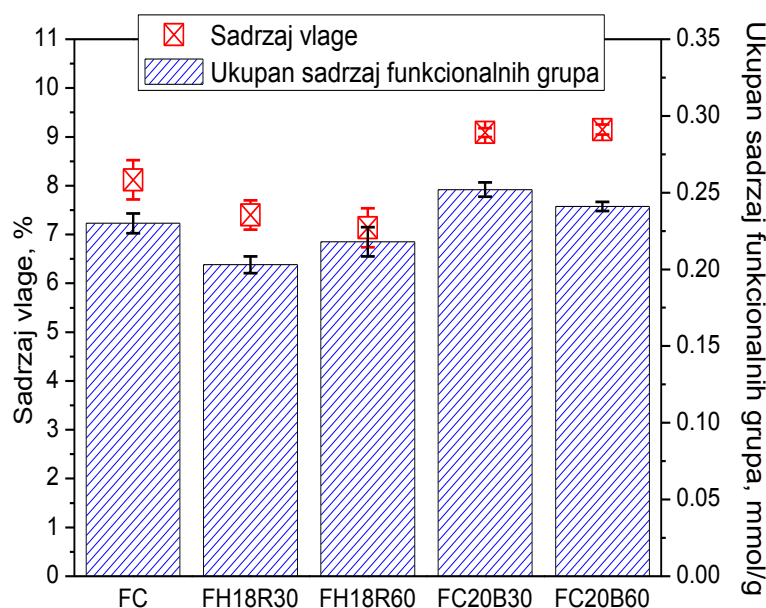
Pored toga što su postupcima modifikovanja dobijena nekoliko puta finija vlakna lana, ova vlakna imaju i veliku mekoću, za razliku od polaznih vlakana koja su veoma gruba i kruta.

#### 6.1.4. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana

Iz prethodnih rezultata je vidljivo da su promjene u hemijskom sastavu vlakana izazvane postupkom modifikovanja, prije svega nastale uklanjanjem hemiceluloza i lignina, što će svakako uticati na sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana. Pored toga, do promjena u sorpcionim svojstvima modifikovanih vlakana dovode i promjene u strukturi vlakana, fibrilacija vlakana, dezorijentacija fibrila, promjene u odnosu kristalnih i amorfni područja, polimorfne transformacije celuloze I u celulozu II itd., do kojih je došlo u toku postupka modifikovanja. Sorpciona svojstva vlakana lana su praćena određivanjem sorpcije vlage ( $w$ ), sposobnosti zadržavanja vode (SZV) i vrijednostima sorpcije voda izražene kao jodni broj ( $I_{\text{broj}}$ ).

Vrijednosti za sorpciju vlage ukazuju na veličinu područja koja su unutar vlakna pristupačna za vodenu paru. Slobodne hidroksilne grupe koje se nalaze unutar amorfni područja vlakana lana i na površini kristala odgovorne su za sorpciju vlage, pri čemu se između hidroksilne grupe na makromolekulu celuloze i molekula vode formiraju vodonične veze. Na ovaj način, u početku dolazi do formiranja monoslojeva, a naknadno se formiraju multislojevi uz progresivno povećanje gustine [126, 136].

Na isti način, kod modifikovanih vlakana dolazi do uspostavljanja vodoničnih veza između funkcionalnih, karboksilnih i aldehidnih grupa, i molekula vode. U skladu s tim, za praćenje sorpcionih svojstava vlakana lana, veoma je bitno razmotriti sadržaj i prirodu funkcionalnih grupa koje se nalaze u strukturi vlakana. Sadržaj aldehidnih i karboksilnih grupa, kao i ukupan sadržaj funkcionalnih grupa, zajedno sa sorpcijom vlage su prikazani na slici 6.8.



**Slika 6.8.** Sadržaj vlage i ukupan sadržaj funkcionalnih grupa kod polaznih vlakana lana (FC), modifikovanih vlakana lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama (FH18R30 i FH18R60) i modifikovanih vlakana lana sa parcijalno uklonjenim ligninom (FC20B30 i FC20B60)

Kod vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom (FH18R30 i FH18R60) ukupan sadržaj funkcionalnih grupa, kao i sorpcija vlage su niži u odnosu na nemodifikovana vlakna lana. Međutim, kod vlakana modifikovanih natrijum-hloritom (FC20B30 i FC20B60), nakon progresivnog uklanjanja lignina, utvrđen je veći sadržaj funkcionalnih grupa i povećana sorpcija vlage u odnosu na nemodifikovana vlakna lana i vlakna modifikovana natrijum-hidroksidom.

Pored sadržaja vlage, kao značajan pokazatelj sorpcionih svojstava vlakana sa različitim sadržajem hemiceluloza i lignina, određena je sorpcija joda izražena kao jodni broj. Utvrđivanje sorpcije joda predstavlja metodu koja se koristi za utvrđivanje pristupačnosti amorfnih oblasti celuloze za vodene rastvore. S obzirom da jod zauzima mjesta samo u amorfnim oblastima celuloze, inverzna vrijednost jodnog broja je proporcionalna kristalnim oblastima celuloze i izražava se kao indeks kristalnosti. Mehanizam sorpcije joda razlikuje se od mehanizma sorpcije vode na vodonikovim atomima iz hidroksilnih grupa celuloze. Jod se prvenstveno adsorbuje u monoslojevima,

dok se molekuli vode vodoničnim vezama vezuju na monomolekulski sloj vode i obrazuju multislojeve. Zbog toga, sorpcija i sposobnost zadržavanja vode predstavljaju mjeru sposobnosti bubrenja i pristupačnosti vlakana prema vodi u toku mokrih obrada, dok sorpcija joda predstavlja mjeru pristupačnosti vlakana i njihovog indeksa kristalnosti [126, 136].

Vrijednosti za sorpciju joda, izraženu preko jednog broja i indeks kristalnosti za nemodifikovana i modifikovana vlakna su prikazane u tabeli 6.5. Na osnovu dobijenih vrijednosti za jodni broj i indeks kristalnosti može se vidjeti da je modifikovanje vlakana lana sa NaOH i NaClO<sub>2</sub> različito uticalo na pristupačnost vlakana lana i odnos amorfnih i kristalnih područja.

Kod vlakana lana modifikovanih natrijum-hloritom je utvrđen niži jodni broj, odnosno viši indeks kristalnosti u odnosu na nemodifikovana vlakna. Jodni broj se, kod modifikovanih vlakana, kretao u rasponu od 88,2 mgI<sub>2</sub>/g do 97,2 mgI<sub>2</sub>/g celuloze, a indeks kristalnosti od 76,4% do 78,6%, dok je jodni broj kod nemodifikovanih vlakana iznosio 118,1 mgI<sub>2</sub>/g celuloze, a indeks kristalnosti 71,3%. U slučaju modifikovanja vlakana sa natrijum-hidroksidom, smanjenje pristupačnosti modifikovanih vlakana u odnosu na nemodifikovana vlakna, a samim tim i niži jodni broj i viši indeks kristalnosti, zapaženo je samo kod modifikovanja vlakana najnižom koncentracijom natrijum-hidroksida (5% NaOH). Niže vrijednosti za jodni broj i povećan indeks kristalnosti u prethodno navedenim slučajevima se mogu objasniti uklanjanjem neceluloznih komponenata vlakna koje su lako dostupne sredstvima za modifikovanje, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim modifikovanjem vlakana konoplje natrijum-hloritom [127] i alkalnim modifikovanjem vlakana lana [281, 293] i *Agave americana* L. [283].

**Tabela 6.5.** Jodni broj i indeks kristalnosti nemodifikovanih i modifikovanih vlakana lana

Uzorak	Jodni broj, mg I <sub>2</sub> /g celuloze	Indeks kristalnosti, %
FC	118,1	71,3
FH5R30	112,5	72,7
FH5R60	107,4	73,9
FH5R120	99,9	75,7
FH10R30	148,0	64,1
FH10R60	149,9	63,6
FH10R120	154,6	62,5
FH18R30	149,4	63,7
FH18R60	145,1	64,8
FH18R120	149,2	63,8
FH5B30	74,3	82,0
FH5B60	90,0	78,2
FH5B120	98,4	76,1
FH10B30	129,3	68,6
FH10B60	128,5	68,8
FH10B120	133,8	67,5
FC5B30	97,2	76,4
FC5B45	96,7	76,5
FC5B60	93,9	77,2
FC10B30	92,9	77,5
FC10B45	92,2	77,6
FC10B60	93,1	77,4
FC20B30	88,2	78,6
FC20B45	88,5	78,5
FC20B60	89,2	78,4

Kod modifikovanja vlakana rastvorima 10% i 18% natrijum-hidroksida zapaženo je povećanje jodnog broja do 154,6 mg I<sub>2</sub>/g celuloze i blago opadanje indeksa kristalnosti do 62,5%. Kao objašnjenje ovakvih promjena može se navesti polimorfna transformacija celuloze I u celulozu II [283]. Prilikom alkalnog modifikovanja, alkalije prodiru u vlakna lana, izazivaju bubrenje vlakana i narušavaju kristalnu strukturu nakon

čega dolazi do promjene u organizaciji makromolekula celuloze i transformacije celuloze I u celulozu II. Kod ovakve transformacije celuloze dolazi do smanjenja udjela kristalnih područja u strukturi vlakana na račun povećanja udjela manje sređenih, amorfnih područja, što vlakna čini pristupačnijim reagensima.

Povećanjem koncentracije natrijum-hidroksida pri konstantnoj temperaturi i vremenu trajanja obrade, dolazi do smanjenja indeksa kristalnosti vlakana. Primjenom viših koncentracija NaOH dolazi do značajnijeg bubrenja mikrofibrila celuloze i disocijacije vodoničnih veza u polimorfnom obliku celuloze I, pri čemu jedan dio u toku transformacije u celulozu II ostaje kao manje sređena, amorfnna oblast što dovodi do smanjenja indeksa kristalnosti.

Suprotno tome, indeks kristalnosti raste sa povećanjem temperature modifikovanja vlakana uz konstantnu koncentraciju i vrijeme trajanja obrade. Ovakva pojava se može objasniti intenzivnim uklanjanjem neceluloznih komponenata vlakna, prije svega hemiceluloza i lignina, na visokim temperaturama.

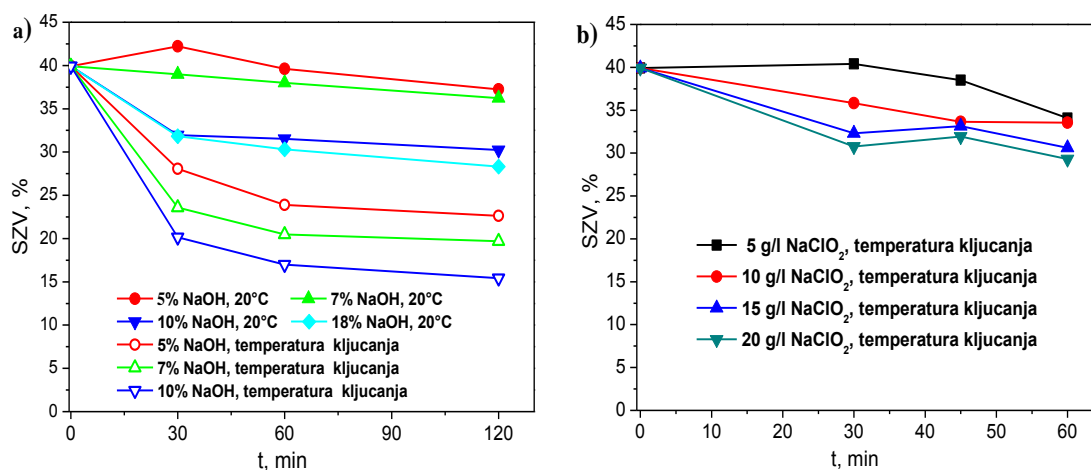
Osim vrijednosti sorbovanog joda, sorpciona svojstva vlakana se mogu okarakterisati i ukupnim kapacitetom zadržavanje vode u vlaknima, zbog čega je za nemodifikovana i modifikovana vlakna lana određena sposobnost zadržavanja vode (SZV).

Interakcije između vlakana lana i vode mogu se objasniti formiranjem vodoničnih veza između hidroksilnih grupa makromolekula celuloze, ali i hidroksilnih grupa neceluloznih materijala, prije svega hemiceluloza i lignina, i molekula vode ili klastera vode. Prodiranjem u unutrašnjost vlakana lana i međufibrilarne prostore vlakana, molekule vode dovode do prekida sekundarnih veza između makromolekula celuloze i vrše razmicanje makromolekulskih lanaca celuloze, nakon čega putem vodoničnih veza, dolazi do adsorpcije molekula vode i formiranja monomolekulskih, a potom i multimolekulskih slojeva vode, što dovodi do bubrenja vlakna. Pri tome, voda može da prouzrokuje samo interkristalno bubrenje celuloze, ali ne može da penetrira unutar njenih kristalnih područja [136].

Sposobnost zadržavanja vode je parametar koji se određuje nakon potapanja vlakana u vodu i centrifugiranja. Nakon potapanja vlakana lana u vodu, dolazi do njihovog bubrenja i upijanja veće količine vode nego što vlakna mogu da zadrže unutar svoje strukture. Ukupan kapacitet zadržavanja vode u vlaknima se određuje nakon



centrifugiranja i obuhvata ukupnu količinu zadržane vode, bilo da su molekuli vode apsorbirani ili zadržani kapilarnim silama na površinama ili u pukotinama i šupljinama vlakana. Sposobnost zadržavanja vode (SZV) vlakana modificiranih natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom kod različitih uslova obrade je prikazana na slici 6.9.



**Slika 6.9.** Uticaj uslova modifikovanja na sposobnost zadržavanja vode vlakana (SZV) lana modificiranih (a) NaOH i (b) NaClO<sub>2</sub>

Sposobnost zadržavanja vode vlakana modificiranih natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom je smanjena u odnosu na polazna vlakna (39,91%), osim vlakana modificiranih rastvorom 5% NaOH na temperaturi 20°C i vremenu trajanja procesa 30 min (42,23%) i vlakana modificiranih rastvorom natrijum-hlorita koncentracije 5 g/l na temperaturi ključanja i vremenu trajanja procesa 30 min (40,41%) kod kojih je uočeno neznatno povećanje sposobnosti zadržavanja vode.

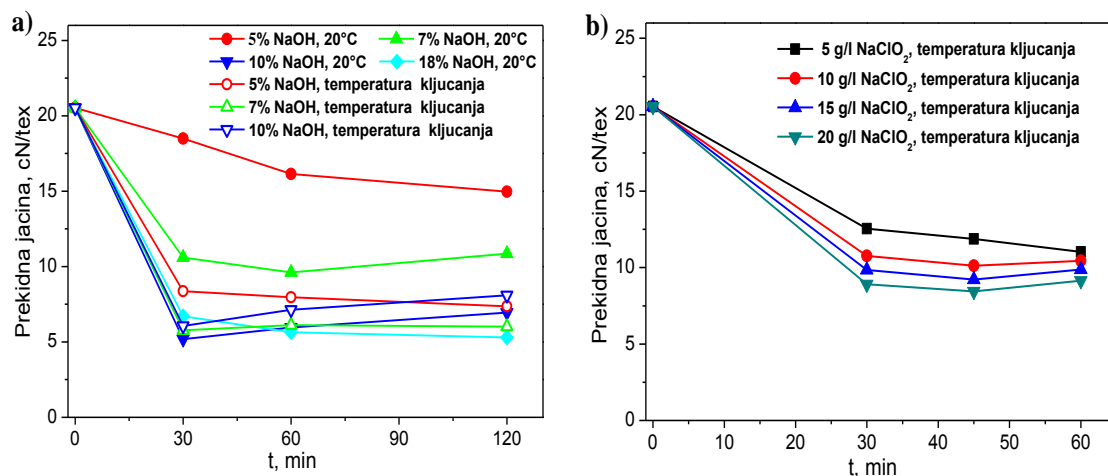
Na slici 6.9. se može uočiti da sposobnost zadržavanja vode modificiranih vlakana opada sa povećanjem koncentracije natrijum-hidroksida i produžavanjem vremena obrade. Alkalnom obradom vlakana se uklanjaju masti i voskovi, tj. hidrofobni sloj na površini vlakana, čime se postiže bolja hidrofilnost površine vlakna [277] i omogućava uspješnije prodiranje molekula vode do hidroksilnih grupa. Međutim, i pored toga, dolazi do opadanja sposobnosti zadržavanja vode modificiranih vlakana što je posljedica uklanjanja hemiceluloza (tabela 6.3.), koje su smještene u međulamelarnom sloju i amorfnim područjima, usljed čega modificirana

vlakna nisu sposobna zadržati molekule vode u svojoj strukturi. Pored toga, zbog uklanjanja neceluloznih komponenata dolazi do strukturnih promjena, nastajanja pukotina, šupljina i otvaranja pora na površini vlakana, koje pri centrifugiranju ne pogoduju zadržavanju molekula vode. Slične rezultate u vezi sa opadanjem sposobnosti zadržavanja vode kod alkalne obrade lanenih vlakana zabilježili su i drugi autori [136, 277], ali i kod alkalne obrade vlakana konoplje [122].

Kod vlakana modificovanih rastvorom natrijum-hlorita, ne dolazi do značajnijeg smanjenja sposobnosti zadržavanja vode u odnosu na nemođifikovana vlakna. Obradom vlakana natrijum-hloritom u značajnoj mjeri je uklonjen lignin, dok se hemiceluloze u modificovanim vlaknima i dalje zadržavaju u visokom procentu (tabela 6.3.). Hemiceluloze sadrže veliki broj slobodnih hidrosilnih grupa, koje vodoničnim vezama vezuju molekule vode i samim tim značajno utiču na kapacitet zadržavanja vode u vlaknima. Prethodno navedeno objašnjava da vlakna kod kojih je progresivno uklonjen lignin i blago povećan indeks kristalnost (tabela 6.5.), pokazuju veći kapacitet zadržavanja vode u odnosu na vlakna lana koja su modificovana alkalijama.

#### **6.1.5. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na prekidnu jačinu modificovanih vlakana lana**

Modifikovanje vlakana lana različitim sredstvima i uslovima obrade dovelo je do promjena u hemijskom sastavu, stepenu kristalnosti i finoći vlakana, a navedene promjene su uticale i na mehanička svojstva modificovanih vlakana. Uticaj modifikovanja vlakana natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na prekidnu jačinu vlakana lana je prikazan na slici 6.10.



**Slika 6.10.** Uticaj uslova modifikovanja na prekidnu jačinu vlakana lana modifikovanih (a) NaOH i (b) NaClO<sub>2</sub>

Kod vlakana lana modifikovanih natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom je došlo do opadanja prekidne jačine u odnosu na nemodifikovana vlakna. Pad prekidne jačine modifikovanih vlakana je najizraženiji nakon 30 minuta obrade vlakana. Povećanje koncentracije sredstva za modifikovanje vlakana u velikoj mjeri utiče na pad prekidne jačine. Vrijeme trajanja obrade takođe ima značajan uticaj i on je najizraženiji u prvih 30 minuta obrade kada dolazi do naglog pada jačine. Produženjem trajanja procesa obrade kod pojedinih uzoraka modifikovanih vlakana dolazi do blagog porasta prekidne jačine kao rezultat promjena u nadmolekulskoj strukturi, odnosno uspostavljanja novih međumolekulskih veza i „ojačanja“ vlakana.

Pad prekidne jačine vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom se može objasniti uklanjanjem hemiceluloza i lignina (tabela 6.3.), kao i oštećenjima vlakana u smislu pukotina i fibrilacije vlakana (slika 6.4. d-e) u toku postupka modifikovanja. Hemiceluloze su u najvećoj mjeri smještene u interfibrilarnim oblastima i njihovim progresivnim uklanjanjem se smanjuje gustina interfibrilarnih područja. Pored toga, modifikovanjem se uklanja i odrvenjena komponenta lignin, koji je uglavnom lociran u srednjoj lameli i predstavlja čvrst sloj između ćelija. Ovakvim promjenama, pored smanjenja gustine pakovanja fibrila i njihove orijentisanosti, dolazi do narušavanja odnosa između amorfni i kristalnih područja, koji je u uskoj vezi sa mehaničkim karakteristikama vlakana iz like.

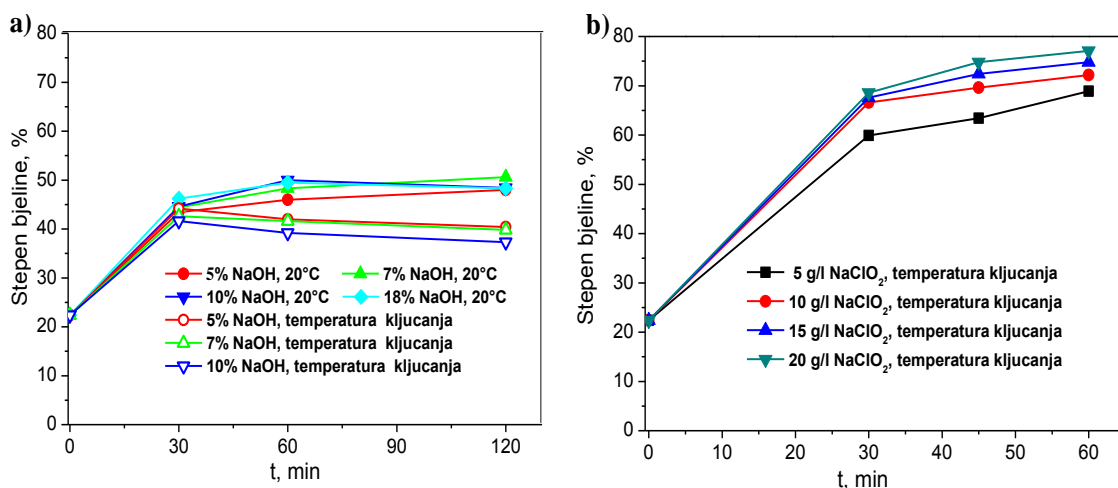
Blago povećanje prekidne jačine vlakana sa produžavanjem vremena obrade, se javlja usljed toga što nakon uklanjanja većih količina lignina, srednja lamela postaje homogenija, dok uklanjanje hemiceluloza dovodi do smanjenja gustine interfibrilarnih područja, a oba procesa povećavaju mogućnost da dođe do novog uređenja fibrila tj. ispravljanja i orijentisanja fibrila i uspostavljanja poprečnih veza, a samim tim i do poboljšanja prekidnih karakteristika vlakana. Pad prekidne jačine do minimuma, kod vlakana kokosa modifikovanih natrijum-hloritom, a potom povećanje prekidne jačine vlakana sa produženjem vremena obrade i povećanjem uklanjanja lignina, na isti način su objasnili *Muensri* i saradnici [299].

Izuzetak od prethodnog se javlja kod modifikovanja vlakana lana niskim koncentracijama natrijum-hidroksida i natrijum-hlorita (5% NaOH i 5 g/l NaClO<sub>2</sub>) i vlakana modifikovanih rastvorom 18% NaOH u slobodnom stanju, kada sa produženjem vremena obrade dolazi do blažeg pada prekidne jačine vlakana. Kod vlakana modifikovanih rastvorom 18% NaOH u slobodnom stanju postiže se „teksturirani” izgled vlakana, a blagi pad jačine vlakana se može objasniti činjenicom da su u toku obrade i uklanjanja hemiceluloza, bubrenja, skupljanja i promjene orijentacije fibrila (slika 6.4.c) vlakna bila u slobodnom stanju, bez djelovanja sile zatezanja koja bi uticala na strukturnu orijentaciju fibrila, a samim tim i na povećanje prekidne jačine vlakana. Sličnu pojava u opadanju jačine vlakana su zabilježili i drugi autori kod hemijskog teksturiranja vlakana konoplje [122] i hemijskog teksturiranja vlakana jute [282].

Istezanjem vlakana u toku obrade, došlo bi do novog uređenja fibrila tj. do ispravljanja i orijentisanja fibrila u smjeru djelovanja sile čime bi se formirala sređena kristalna područja, a samim tim bi se poboljšale prekidne karakteristike vlakana [300]. Kod vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom u slobodnom stanju, usljed navedenih strukturnih deformacija, postiže se “teksturirani” izgled vlakana i mekši opip. Za razliku od njih, kod vlakana modifikovanih u zategnutom stanju, pored povećanja prekidne jačine postiže se i povećan sjaj površine vlakana.

### 6.1.6. Uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na stepen bjeline modificiranih vlakana lana

Uticaj uslova modifikovanja na vrijednosti stepena bjeline vlakana modificiranih natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom u zavisnosti od parametara obrade prikazan je na slici 6.11.



**Slika 6.11.** Uticaj uslova modifikovanja na stepen bjeline vlakana lana modificiranih (a) NaOH i (b) NaClO<sub>2</sub>

U toku modifikovanja vlakana lana natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom dolazi do uklanjanja neceluloznih komponenata vlakana koje sadrže hromoforne grupe (tabela 6.3.) čime se postiže veći stepen bjeline modificiranih vlakana u odnosu na nemedifikovana vlakna. Stepenn bjeline polaznih, nemedifikovanih vlakana lana je iznosio 22,4%. Poređenjem vrijednosti stepena bjeline vlakna modificiranih natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom, može se zaključiti da je daleko veći stepen bjeline postignut kod vlakana modificiranih sa natrijum-hloritom u odnosu na vlakna modificirana natrijum-hidroksidom. Uzimajući u obzir da natrijum-hlorit predstavlja jako oksidaciono sredstvo i da je prilikom obrade vlakana uklonjeno i do 96% lignina, ovako visoke vrijednosti stepena bjeline kod vlakana modificiranih natrijum-hloritom su bile očekivane.

Kod modifikovanja vlakana natrijum-hidroksidom, najveći stepen bjeline (50,6%) je postignut obradom vlakana rastvorom 7% natrijum-hidroksida na

temperaturi 20°C i vremenu trajanja procesa obrade 120 min. Ukoliko postoji potreba za skraćenjem vremena trajanja procesa na račun utroška natrijum-hidroksida, isti efekat se može postići obradom rastvorom 10% natrijum-hidroksida uz vrijeme trajanja obrade 60 min. Daljim povećanjem koncentracije i vremena trajanja procesa ne dolazi do značajnijeg povećanja stepena bjeline modifikovanih vlakana.

Stepen bjeline vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom na temperaturi ključanja je niži u odnosu na stepen bjeline vlakana modifikovanih na 20°C. Kod svih obrada na temperaturi ključanja, kako sa povećanjem koncentracije rastvora natrijum-hidroksida, tako i sa produžavanjem vremena trajanja procesa, dolazi do pada vrijednosti stepena bjeline.

Može se zaključiti da kod blažih uslova obrade na temperaturi 20°C, stepen bjeline raste, dok pooštavanjem uslova obrade (povećanjem koncentracije, dužine trajanja procesa i temperature) stepen bjeline modifikovanih vlakana opada. Smanjenje stepena bjeline se može objasniti oksidacijom sekundarnih hidroksilnih grupe na makromolekulama celuloze pod alkalnim uslovima do aldehidnih i keto grupa i nastajanja konjugovane karbonilne strukture, koja celulozi daje žuto obojenje. Dodavanjem vode tj. vlaženjem vlakana dolazi do nestajanja žutog obojenja, usljed reverzibilne reakcije, keto-enolne tautomerije, koja podrazumijeva premještanja atoma vodonika i prelazak karbonilnih grupa u enole ili hidrate, odnosno nekonjugovane karbonilne strukture, koje apsorbuju svjetlost u UV području, oko 270-280 nm [287].

Stepen bjeline vlakana lana modifikovanih rastvorom natrijum-hlorita je znatno veći u odnosu na nemodifikovana vlakna lana. Na slici 6.11., gdje je prikazana zavisnost stepena bjeline modifikovanih vlakana od uslova obrade, može se uočiti da se stepen bjeline povećava sa povećanjem koncentracije rastvora natrijum-hlorita i sa produžavanjem vremena trajanja procesa. Pooštavanjem uslova modifikovanja, tj. povećanjem koncentracije rastvora natrijum-hlorita i produženjem vremena trajanja procesa, dolazi do intenzivnije oksidacije hromofornih grupa, koje su nosioci obojenja vlakna i uklanjanja pratećih supstanci vlakana. Najveći stepen bjeline vlakana lana (77,1%) je postignut modifikovanjem vlakana rastvorom natrijum-hlorita koncentracije 20 g/l i vremenom trajanja procesa obrade 60 min.

## **6.2. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na hemijski sastav i svojstva vlakana lana**

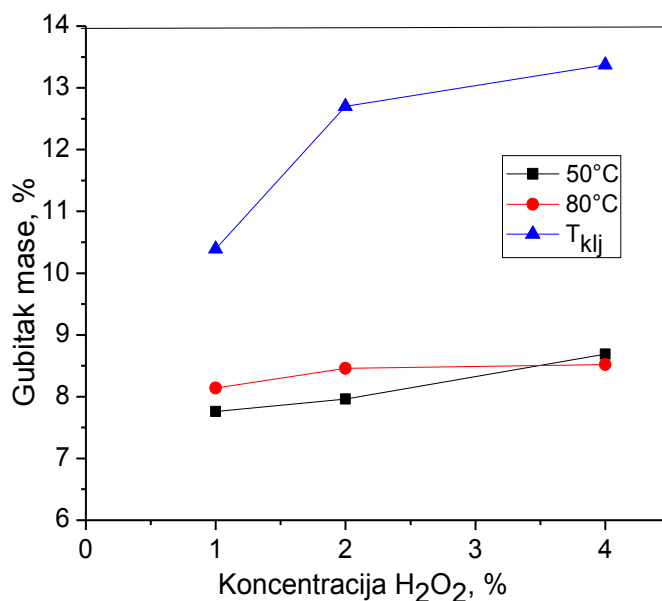
Uspostavljene korelacije između strukture i svojstava vlakana lana dobijenih selektivnim uklanjanjem hemiceluloze i lignina treba da omoguće primjenu ekološki i sa industrijskog aspekta prihvatljivijih sredstava i procesa za modifikovanje vlakana lana i dobijanje vlakana definisanih svojstava. Vodonik-peroksid ( $H_2O_2$ ) predstavlja jako oksidaciono sredstvo, a zbog ekološke, ali i ekonomske prihvatljivosti izabran je kao moguće sredstvo za modifikovanje vlakana lana. Oznake uzoraka i uslovi modifikovanja vlakana lana vodonik-peroksidom su prikazani u tabeli 5.3.

### **6.2.1. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na hemijski sastav vlakana lana**

Nakon postupka modifikovanja vodonik-peroksidom, vlakna su analizirana sa aspekta hemijskog sastava i fizičko-hemijskih svojstava, saglasno proceduri koja je korištena za karakterisanje polaznih vlakana lana. Kako bi se ispitala uspješnost i uticaj postupka modifikovanja na vlakna, određeni su: gubitak mase, hemijski sastav, vrijednost bakrovog broja, sadržaj funkcionalnih grupa, zeta potencijal, sadržaj vlage, sorpcija joda i indeks kristalnosti, sposobnost zadržavanja vode, stepen bjeline, finoća i prekidna jačina vlakana.

Uticaj temperature i koncentracije  $H_2O_2$  na gubitak mase modifikovanih vlakana lana je prikazan na slici 6.12.

Sa povećanjem koncentracije rastvora vodonik-peroksida i temperature obrade uočava se porast gubitka mase vlakana koji se kreće od 7,76% do 13,37%. Usljed djelovanja vodonik-peroksida dolazi do oksidacije pratećih neceluloznih komponenata vlakana, što istovremeno dovodi do gubitka mase vlakana. Ukoliko se obrada vlakana vodonik-peroksidom odvija pri oštrijim uslovima, može doći i do reakcija oksidacije celuloze. Jedan dio produkata nastalih oksidacijom se rastvara, što se odražava na povećan gubitak mase modifikovanih uzoraka.



**Slika 6.12.** Zavisnost gubitka mase vlakana lana od temperature modifikovanja i koncentracije vodonik-peroksida

Gubitak mase vlakana se povećava sa porastom temperature obrade, pri čemu je nagli porast u gubitku mase vlakana zabilježen kod obrade na temperaturi ključanja. Porast koncentracije rastvora vodonik-peroksida na nižim temperaturama dovodi do blagog porasta gubitka mase vlakana, dok je na temperaturi ključanja uticaj koncentracije vodonik-peroksida daleko veći.

Najveći gubitak mase je zabilježen kod obrade vlakana rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja, dok je najmanji gubitak mase utvrđen kod najblažih uslova obrade tj. kod obrade vlakana rastvorom 1% vodonik-peroksida na temperaturi 50°C.

Hemijski sastav i bakrov broj nemođifikovanih vlakana i vlakana modifikovanih rastvorima vodonik-peroksida pri različitim uslovima su prikazani u tabeli 6.6.

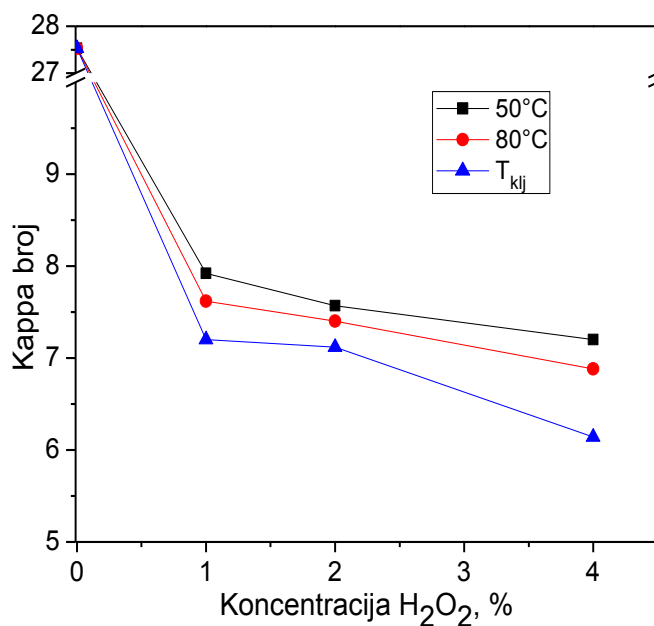


**Tabela 6.6.** Hemijski sastav i bakrov broj nemodifikovanih vlakana i vlakana lana modifikovanih vodonik-peroksidom

Uzorak	$\alpha$ -celuloza, %	Hemiceluloze, %	Kappa broj	Bakrov broj
FC	75,81	7,84	27,53	1,37
FP1T50	84,33	9,60	7,92	1,21
FP1T80	84,68	10,41	7,62	0,99
FP1TB	86,11	10,00	7,20	0,90
FP2T50	84,72	9,82	7,57	1,16
FP2T80	84,87	10,15	7,40	0,94
FP2TB	86,41	9,34	7,12	0,87
FP4T50	84,97	10,23	7,20	1,00
FP4T80	85,21	10,13	6,88	0,86
FP4TB	87,35	9,24	6,14	0,82

U prethodnom poglavlju je utvrđeno da obrada vlakana natrijum-hidroksidom dovodi do značajnog uklanjanja hemiceluloza, dok se obradom vlakana natrijum-hloritom u značajnoj mjeri uklanja lignin. Obradom vlakana lana vodonik-peroksidom uklanjanjaju se hemiceluloze i lignin, ali u manjoj mjeri u poređenju sa obradom vlakana natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom.

Na slici 6.13. je prikazan uticaj temperature obrade i koncentracije vodonik-peroksida na stepen uklanjanja lignina izražen preko Kappa broja. Uklanjanje lignina vodonik-peroksidom potvrđeno je smanjenjem vrijednosti Kappa broja kod modifikovanih vlakana u odnosu na vrijednosti Kappa broja polaznih vlakana. Ove vrijednosti približno odgovaraju vrijednostima Kappa broja kod vlakana modifikovanih rastvorima natrijum-hidroksida.



**Slika 6.13.** Zavisnost Kappa broja od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

Vrijednost Kappa broja opada sa povećanjem koncentracije vodonik-peroksida kod svih temperatura obrade. Kod obrade vlakana na temperaturi ključanja, sa povećanjem koncentracije vodonik-peroksida od 1% do 4%, dobijena je 15% niža vrijednost Kappa broja. Isto tako, vrijednost Kappa broja ravnomjerno opada (10-15%) sa povećanjem temperature obrade vlakana rastvorom vodonik-peroksida za sve tri koncentracije, pri čemu je ova promjena najizraženija kod obrade sa najkoncentrovanijim rastvorom vodonik-peroksida (4%). Kappa broj je, kod vlakana obrađenih pri najoštrijim uslovima, rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja, čak 4,5 puta niži u odnosu na polazni uzorak (tabela 6.6.). Uklanjanje, odnosno razgradnja lignina djelovanjem vodonik-peroksida se zasniva na procesima oksidacije ovog polifunkcionalnog jedinjenja pri čemu nastaju aromatske kiseline [20].

Sadržaj hemiceluloza (tabela 6.6.) u vlaknima lana modifikovanim vodonik-peroksidom je procentualno veći od sadržaja hemiceluloza u polaznim vlaknima lana, kao što je slučaj i kod obrade vlakana natrijum-hloritom. Naime, obradom vlakana vodonik-peroksidom dolazi do uklanjanja pratećih supstanci iz vlakana pri čemu se hemiceluloze ne uklanjaju u značajnoj mjeri, tako da dolazi do povećanja

procentualnog učešća hemiceluloza u modificovanim vlaknima lana, ali ne i do stvarnog povećanja njihove mase.

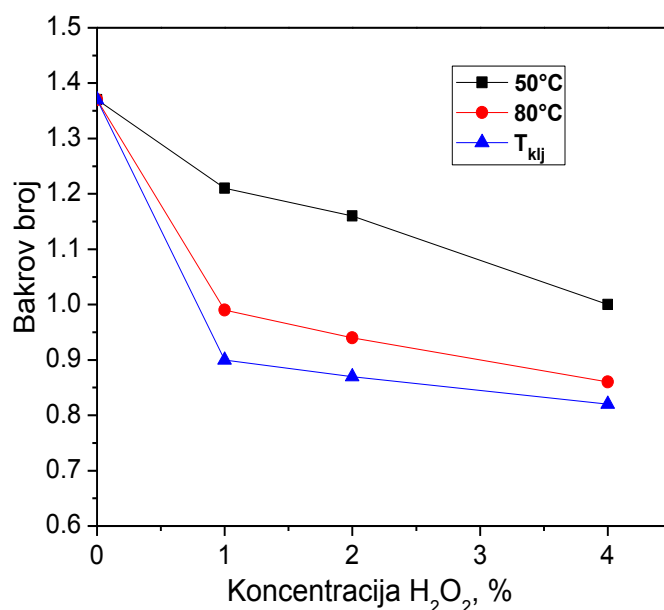
Pooštravanjem uslova obrade, tj. povećanjem temperature obrade i koncentracije rastvora vodonik-peroksida, dolazi do uklanjanja manjeg dijela hemiceluloza, koje su smještene na površinskom dijelu vlakana. Nizak stepen uklanjanja hemiceluloza bi se mogao objasniti, s jedne strane, nedovoljno oštrim uslovima obrade, niskim koncentracijama vodonik-peroksida i kratkim trajanjem procesa obrade, a sa druge strane, najveći dio hemiceluloza u vlaknima lana je smješten u interfibrilarnim područjima [282], koja očigledno nisu bila pristupačna djelovanju vodonik-peroksida.

U radu [301] je, takođe, utvrđen mali uticaj vodonik-peroksida na uklanjanje hemiceluloza iz vlakana lana, za razliku od obrade vlakana kombinacijama vodonik-peroksida sa celulazama i pektinazama, gdje je postignut daleko bolji efekat uklanjanja hemiceluloza.

Uklanjanjem pratećih primjesa iz vlakana lana, sadržaj  $\alpha$ -celuloze kod vlakana modificovanih vodonik-peroksidom je procentualno povećan u odnosu na polazno vlakno lana (tabela 6.6.). Sadržaj  $\alpha$ -celuloze se neznatno povećao sa porastom temperature obrade, posebno kod obrade na temperaturi ključanja (oko 2%), međutim povećanjem koncentracije vodonik-peroksida nije bilo značajnijih promjena.

Bakrov broj modificovanih vlakana lana je praćen kao pokazatelj mogućeg oštećenja makromolekula celuloze. Vrijednosti za bakrov broj su kod vlakana modificovanih rastvorom vodonik-peroksida niže u odnosu na bakrov broj polaznih vlakana (tabela 6.6.).

Na slici 6.14. se može uočiti da povećanje temperature, ali i koncentracije vodonik-peroksida utiče na smanjenje bakrovog broja. Smanjenje bakrovog broja kod vlakana modificovanih u blažim uslovima obrade, može se objasniti uklanjanjem niskomolekulskih frakcija celuloze. Međutim, pooštravanjem uslova obrade dolazi do uklanjanja hemiceluloza i oksidacije krajnjih redukujućih aldehidnih grupa na makromolekulu celuloze što dodatno utiče na smanjenje bakrovog broja.



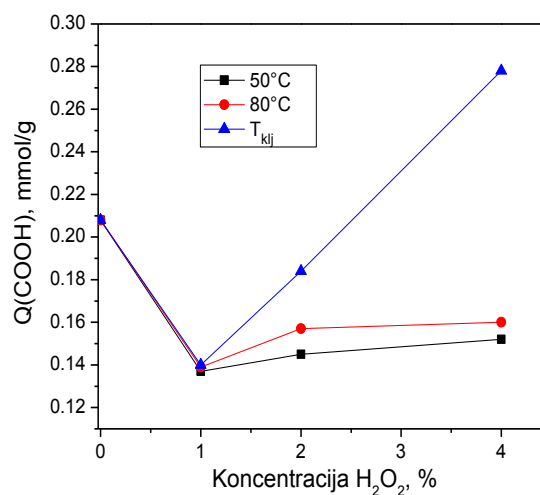
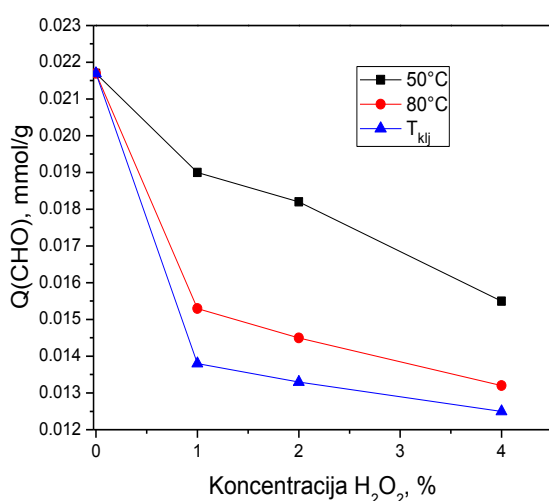
**Slika 6.14.** Zavisnost bakrovog broja od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

Oksidacionim djelovanjem vodonik-peroksida, pored uticaja na hemijski sastav i strukturu vlakana lana, dolazi i do promjena u sadržaju i dostupnosti funkcionalnih grupa modifikovanih vlakana lana. U tabeli 6.7. i na slikama 6.15. i 6.16., prikazani su rezultati određivanja sadržaja aldehidnih (CHO) i karboksilnih grupa (COOH).

Aldehidne grupe su prisutne u modifikovanim uzorcima usljed formiranja aldehidnih intermedijera i degradacije lanaca do kojih dolazi  $\beta$ -eliminacijom glikozidne veze, kao i ostalih reakcija depolimerizacije u toku oksidacije. Takođe, makromolekule celuloze koje sadrže oksidisane glukozne jedinice veoma su osjetljive u alkalnoj sredini i podložne su reakcijama depolimerizovanja, koje je praćeno obrazovanjem novih krajnjih grupa i rastvorljivih fragmenata. Formirane aldehidne grupe u oksidisanim vlaknima, nastavkom oksidacije vodonik-peroksidom, se mogu prevesti u karboksilne grupe. Pored toga, karboksilne grupe nastaju i kao krajnji produkti oksidacije hidroksilnih grupa na makromolekulu celuloze.

**Tabela 6.7.** Sadržaj aldehidnih (CHO) i karboksilnih (COOH) grupa za nemodifikovana i vlakna lana modifikovana vodonik-peroksidom

Uzorak	Sadržaj funkcionalnih grupa, mmol/g		
	Q(CHO)	Q(COOH)	Q(CHO)+Q(COOH)
FC	0,022	0,208	0,230
FP1T50	0,019	0,137	0,156
FP1T80	0,015	0,139	0,154
FP1TB	0,014	0,140	0,154
FP2T50	0,018	0,145	0,163
FP2T80	0,015	0,157	0,172
FP2TB	0,013	0,184	0,197
FP4T50	0,016	0,152	0,168
FP4T80	0,013	0,160	0,173
FP4TB	0,013	0,278	0,291



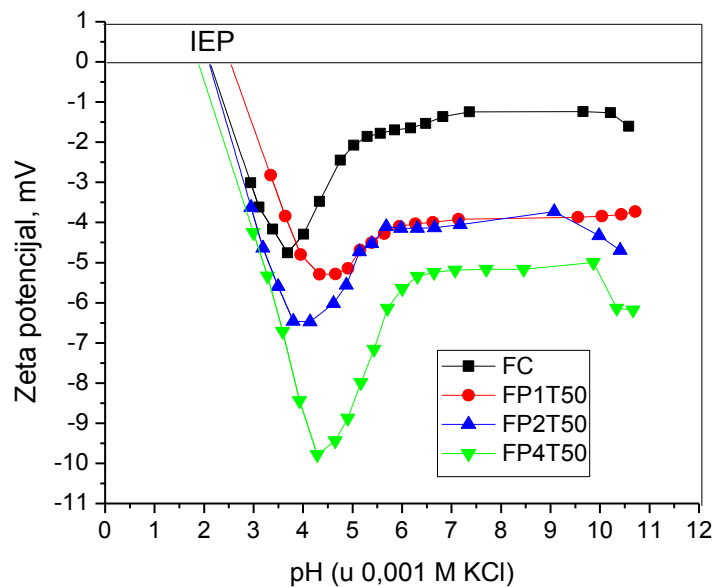
**Slika 6.15.** Zavisnost sadržaja CHO grupa od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

**Slika 6.16.** Zavisnost sadržaja COOH grupa od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

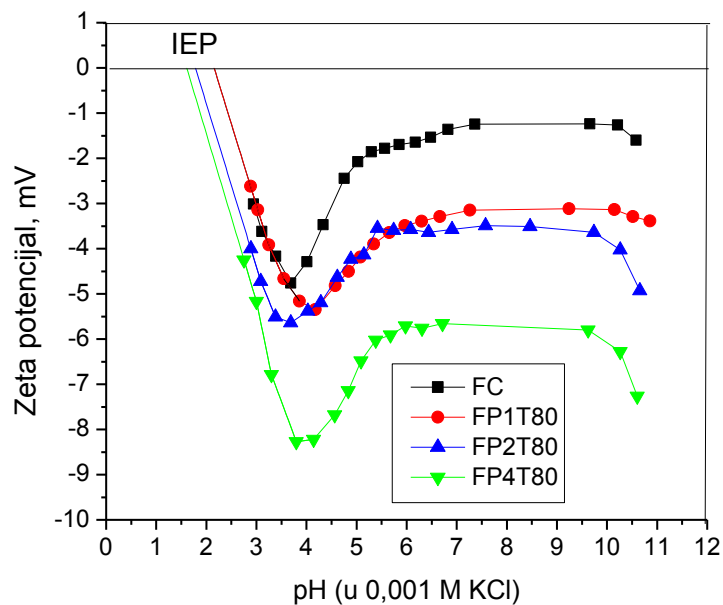
Vrijednosti sadržaja aldehidnih grupa kod vlakana modificiranih vodonik-peroksidom se kreću u intevalu od 0,013 mmol/g do 0,019 mmol/g (tabela 6.7.). Dobijeni rezultati (slika 6.15.) pokazuju da se sadržaj aldehidnih grupa smanjuje sa povećanjem temperature i koncentracije vodonik-peroksida. Modifikovanje uzoraka pri svim uslovima dovodi do smanjenja sadržaja aldehidnih grupa u oksidisanim vlaknima lana u odnosu na nemodifikovana vlakna i do 40%, što se može objasniti uklanjanjem niskomolekulskih frakcija celuloze, ali i daljom oksidacijom aldehidnih do karboksilnih grupa.

Rezultati prikazani u tabeli 6.7. i na slici 6.16. pokazuju da se vrijednosti sadržaja karboksilnih grupa uzoraka modificiranih sa vodonik-peroksidom kreću u rasponu od 0,137 mmol/g za uzorak FP1T50 (1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri temperaturi 50°C) do 0,278 mmol/g za uzorak FP4TB (4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, temperatura ključanja). Za sve oksidisane uzorke, izuzev uzorka FP4TB, sadržaj karboksilnih grupa je manji od sadržaja karboksilnih grupa u polaznom uzorku, što se može objasniti parcijalnim uklanjanjem hemiceluloza, koje sadrže veliki broj karboksilnih grupa, ali i prelaskom dijelova visokooksidisane celuloze u rastvor. Pooštravanjem uslova oksidacije, odnosno povećanjem koncentracije vodonik-peroksida i temperature obrade, usljed oksidacije hidroksilnih i aldehidnih grupa, dolazi do povećanja sadržaja karboksilnih grupa, kao krajnjeg stepena oksidacije. Maksimalno dobijen sadržaj karboksilnih grupa (0,278 mmol/g) je za 34% veći u odnosu na sadržaj karboksilnih grupa kod polaznog vlakna (0,208 mmol/g). S obzirom da je sadržaj uvedenih karboksilnih grupa i do deset puta veći od sadržaja aldehidnih grupa, može se zaključiti da je modifikovanjem vlakana lana pod navedenim uslovima dobijena oksiceluloza karboksilnog tipa.

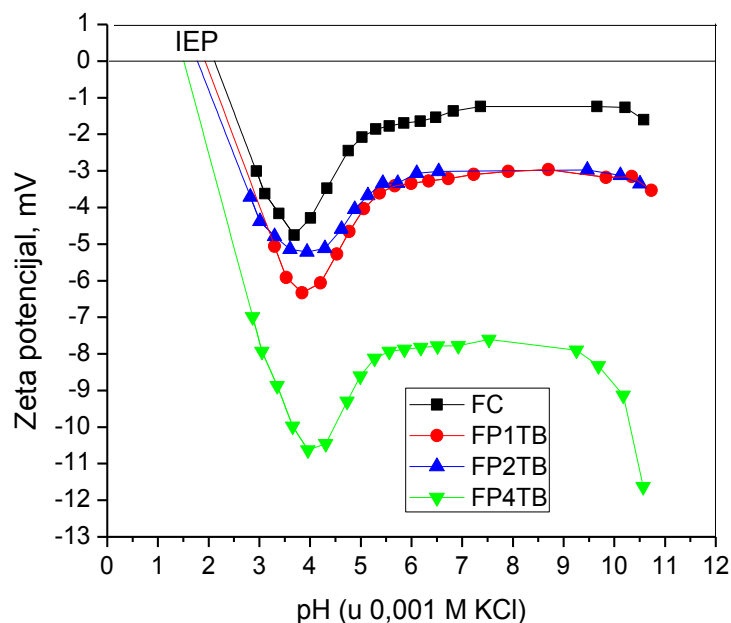
Analiza elektrokinetičkih svojstava, odnosno površinskog naelektrisanja kod vlakana modificiranih u oksidativnim uslovima sa vodonik-peroksidom, vršena je određivanjem vrijednosti zeta potencijala. Vrijednost zeta potencijala je mjerena u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora. Promjena zeta potencijala kod vlakana modificiranih rastvorom vodonik-peroksida različitih koncentracija na različitim temperaturama obrade, uporedo sa polaznim vlaknom, prikazana je na slikama 6.17.-6.19.



**Slika 6.17.** Zeta potencijal kao funkcija pH vrijednosti za polazna vlakna (FC) i vlakna lana modifikovana vodonik-peroksidom na temperaturi 50°C



**Slika 6.18.** Zeta potencijal kao funkcija pH vrijednosti za polazna vlakna (FC) i vlakna lana modifikovana vodonik-peroksidom na temperaturi 80°C



**Slika 6.19.** Zeta potencijal kao funkcija pH vrijednosti za polazna vlakna (FC) i vlakna lana modifikovana vodonik-peroksidom na temperaturi ključanja

Generalno, kod svih vlakana modifikovanih vodonik-peroksidom, vrijednosti zeta potencijala su negativne, nezavisno od pH vrijednosti rastvora, što je u saglasnosti sa dobijenim vrijednostima zeta potencijala kod vlakana lana modifikovanih u alkalnim uslovima tj. natrijum-hidroksidom i oksidativnim uslovima tj. natrijum-hloritom (poglavlje 6.1.2.)

Vrijednosti zeta potencijala u baznom području pH vrijednosti ( $\zeta_{\text{plato}}$ ), kod svih modifikovanih vlakana su negativnije i iznosile su u prosjeku od -3,105 mV do -8,428 mV u odnosu na vrijednost  $\zeta_{\text{plato}}$  kod polaznog vlakna lana koja je iznosila -1,449 mV. Ovakva zapažanja se mogu objasniti otvorenijom strukturom vlakana, do koje dolazi usljed uklanjanja neceluloznih primjesa, pri čemu disocirane funkcionalne grupe na površini vlakna postaju pristupačnije. Slično, ali neznatno negativnije vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$ , u odnosu na polazna vlakna, su dobijene i kod alkalno obrađenih vlakana (od -1,558 mV do -1,904 mV) (slika 6.6.).

Međusobnim poređenjem vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$  vlakana modifikovanih rastvorom 1% i 2% vodonik-peroksida na temperaturama 50°C, 80°C i temperaturi ključanja, utvrđeno



je da gotovo nema razlike između vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$  za uzorke modificovane različitim koncentracijama vodonik-peroksida, dok je povećanje temperature modificovanja praćeno smanjenjem vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$ , koje su za ovu grupu vlakana, u prosjeku iznosile od -3,105 mV do -4,177 mV.

Kod vlakana modificovanih rastvorom 4% vodonik-peroksida na istim temperaturama (50°C, 80°C i temperaturi ključanja) uočene su daleko negativnije vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$  i iznosile su od -5,450 mV (FP4T50) do -8,428 mV (FP4TB). Ovako dobijene negativne vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$ , osim povećanjem pristupačnosti disociranih funkcionalnih grupa, dodatno se mogu objasniti i formiranjem novih COOH grupa, koje nastaju usljed jakih oksidativnih procesa (tabela 6.7.).

Pored vrijednosti  $\zeta_{\text{plato}}$ , kao pokazatelj prirode funkcionalnih grupa i površinskog naelektrisanja vlakana praćena je izoelektrična tačka (IEP), što je takođe prikazano na slikama 6.17.-6.19. Poklapanje ili neznatno odstupanje izoelektrične tačke vlakana modificovanih vodonik-peroksidom u odnosu na polazna vlakna, pokazuje da generalno nije došlo do značajnih promjena u sadržaju negativno naelektrisanih funkcionalnih grupa na površini vlakna. S obzirom da je kod polaznih vlakana (tabela 6.7.) nađen veći sadržaj aldehidnih i karboksilnih grupa u odnosu na većinu modificovanih vlakana, dobijeni rezultat pokazuje da je povećanje negativnosti uzrokovano time što su disocirane funkcionalne grupe na površini vlakna postale pristupačnije usljed uklanjanja neceluloznih komponenata (tabela 6.6.).

Izoelektrična tačka kod većine vlakana modificovanih na temperaturama 50°C i 80°C je, zbog promjena u hemijskom sastavu, prije svega zbog smanjenja sadržaja lignina i povećanja sadržaja hemiceluloza (tabela 6.6.), ostala nepromijenjena ili je blago pomjerena ka nižoj pH vrijednosti u odnosu na polazna vlakna. Izuzetak predstavlja vlakno modificovano pri najblažim uslovima, rastvorom 1% vodonik-peroksida na temperaturi 50°C (FP1T50), kod kog nisu u značajnoj mjeri uklonjene nečistoće, niti su oksidativni procesi doveli do značnog povećanja karboksilnih grupa, te je izoelektrična tačka nešto viša u odnosu na polazno vlakno.

Kod oštrijih uslova modificovanja vlakana na temperaturi ključanja uočeno je značajnije pomjeranje izoelektrične tačke ka nižoj pH vrijednosti, što se može smatrati posljedicom formiranja novih COOH grupa, uz istovremeno povećanje njihove

pristupačnosti, što je posebno izraženo kod vlakana modificovanih rastvorom 4% vodonik-peroksida (FP4TB) (slika 6.19.).

Razlika između minimuma vrijednosti zeta potencijala i  $\zeta_{\text{plato}}$ , koja ukazuje na stepen bubrenja vlakana, je daleko manja kod vlakana modificovanih sa vodonik-peroksidom (2,395 mV) u odnosu na vlakna modificovana natrijum-hidroksidom (4,497 mV) i natrijum-hloritom (5,009 mV), što ukazuje na manji stepen bubrenja ovih vlakana. Prema literaturnim podacima [262, 297, 298], kao i rezultatima dobijenim za oksidativno modifikovanje vlakana natrijum-hloritom (poglavlje 6.1.2.), bubrenje značajno utiče na pomjeranje ravni smicanja u tečnu fazu i samim tim dovodi do smanjenja vrijednosti zeta potencijala, što nije slučaj pri datim uslovima modifikovanja vodonik-peroksidom. Značajnije bubrenje nije uočeno kod ovih vlakana, usljed zaostalih količina lignina u vlaknu (tabela 6.6.), koji održava strukturu i sprečava bubrenje vlakana, na što ukazuje i približno jednaka razlika između minimuma vrijednosti zeta potencijala i  $\zeta_{\text{plato}}$  kod polaznog vlakna (3,310 mV).

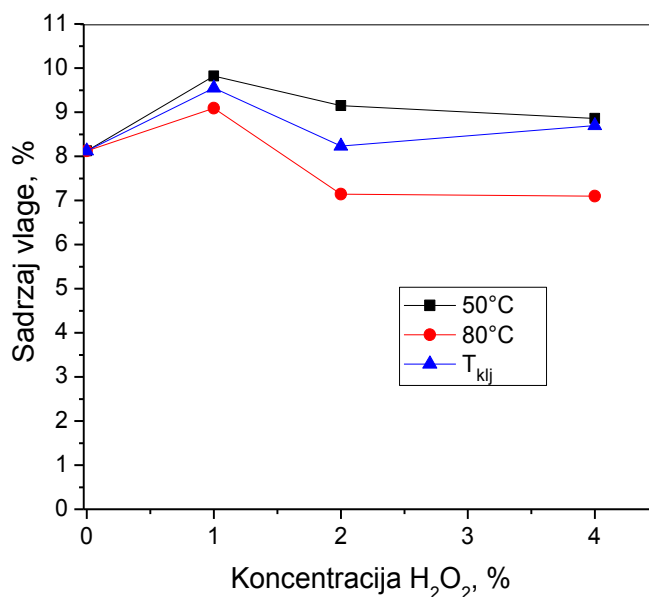
### **6.2.2. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana**

Uklanjanjem neceluloznih komponenata i oksidacionim djelovanjem vodonik-peroksida došlo je do promjena u hemijskom sastavu i strukturi vlakana, ali i u sadržaju funkcionalnih grupa, što će svakako u značajnoj mjeri uticati na sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana. Sorpciona svojstva su praćena određivanjem sadržaja vlage (w), sposobnosti zadržavanja vode (SZV) i sorpcijom joda izraženom kao jodni broj ( $I_{\text{broj}}$ ). Vrijednosti za navedena svojstva određena za nemodifikovana i modifikovana vlakna lana su prikazana u tabeli 6.8.

**Tabela 6.8.** Sadržaj vlage, jodni broj, indeks kristalnosti i sposobnost zadržavanja vode nemodifikovanih i vlakana lana modifikovanih vodonik-peroksidom

Uzorak	w, %	Jodni broj, mg I <sub>2</sub> /g celuloze	Indeks kristalnosti, %	SZV, %
FC	8,12	118,1	71,3	39,91
FP1T50	9,82	72,4	82,4	27,95
FP1T80	9,09	58,1	85,9	31,06
FP1TB	9,55	58,1	85,9	28,10
FP2T50	9,15	73,9	82,1	27,79
FP2T80	7,14	53,9	86,9	33,38
FP2TB	8,23	62,9	84,7	27,42
FP4T50	8,86	85,6	79,2	28,63
FP4T80	7,10	103,6	74,9	29,70
FP4TB	8,70	104,8	74,6	22,60

Na osnovu rezultata za sadržaj vlage u vlaknima lana modifikovanim vodonik-peroksidom (tabela 6.8., slika 6.20.) uočava se da uzorci oksidisani na 50°C, pri svim koncentracijama vodonik-peroksida, imaju veći sadržaj vlage u odnosu na nemodifikovani uzorak. Povećanjem temperature na 80°C, za sve tri korištene koncentracije vodonik-peroksida uočava se smanjenje sorpcije vlage, pri čemu uzorci oksidisani sa rastvorom 1% vodonik-peroksida i dalje imaju veći sadržaj vlage u odnosu na nemodifikovani uzorak, dok vlakna lana oksidisana sa rastvorom 2% i 4% vodonik-peroksida na 80°C, imaju manji sadržaj vlage od nemodifikovanih vlakana. Modifikovanje vlakana na temperaturi ključanja, dovodi do povećanja sadržaja vlage u odnosu na vlakna modifikovana na 80°C, pri čemu je ovo povećanje izraženije kod uzoraka modifikovanih rastvorom 2% i 4% vodonik-peroksida.



**Slika 6.20.** Zavisnost sadržaja vlage od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

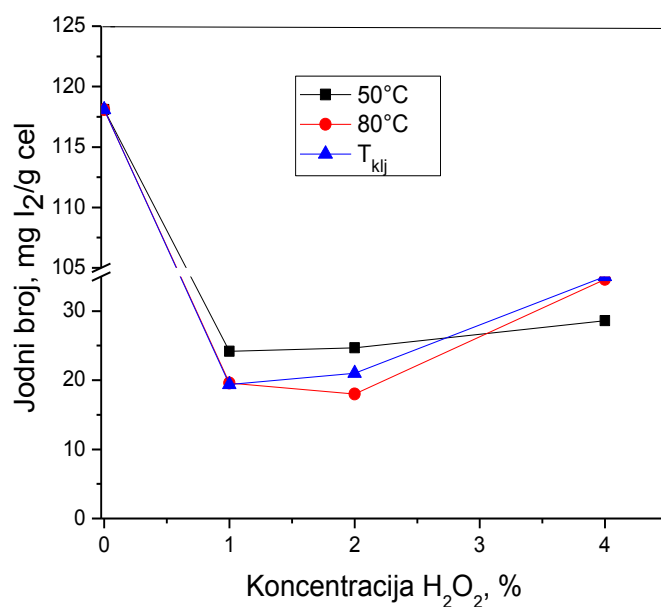
Kod modifikovanja vlakana lana rastvorima vodonik-peroksida, između koncentracije vodonik-peroksida, temperature tretmana i sadržaja vlage u vlaknima nije uočena jasna korelacija. To bi se moglo objasniti različitim promjenama u strukturi vlakana, ali i hemijskim svojstvima površine, koji nesinhronizovano mogu da utiču na sorpciona svojstva vlakana. Modifikovanjem vlakana dolazi do parcijalnog uklanjanja hemiceluloza, a samim tim i do uklanjanja slobodnih hidroksilnih i karboksilnih grupa hemiceluloza, koje su odgovorne za sorpciju vode. Pored toga, usljed oksidacije, dolazi do prevođenja određenog broja hidroksilnih grupa celuloze u karbonilne grupe, koje su manje sklone sorpciji molekula vode u odnosu na hidroksilne grupe. Takođe, konstatovana je i promjena u indeksu kristalnosti tj. odnosu amorfnih i kristalnih područja (tabela 6.8.), pri čemu su za sorpciju vlage odgovorne slobodne hidroksilne i karboksilne grupe koje se nalaze u amorfnim područjima celuloze i na površini kristala celuloze [302].

Veći sadržaj vlage kod modifikovanih vlakana lana, u odnosu na nemođifikovana vlakna, može se objasniti djelimičnim uklanjanjem nečistoća sa površine vlakana, kao i djelimičnim uklanjanjem lignina koji predstavlja hidrofobnu komponentu u vlaknima lana. Ove nečistoće i lignin predstavljaju hidrofobnu barijeru,

tako da se njihovim djelimičnim uklanjanjem omogućava molekulama vode da dopru do celuloznih komponenata koje su sposobne da sorbuju vlagu. Pri rigoroznijim uslovima oksidacije, moguće je uspostavljanje neke vrste ravnoteže između uklanjanja hemiceluloza (hidrofilna komponenta) i lignina (hidrofobna komponenta), pa promjene u stepenu kristalnosti i sadržaju karbonilnih i karboksilnih grupa imaju dominantan uticaj na sadržaj, odnosno sorpciju vlage modificovanim vlaknima lana [135].

Vrijednosti sadržaja vlage (slika 6.8.) u vlaknima modificovanim natrijum-hidroksidom, kod kojih su u značajnoj mjeri uklonjene hemiceluloze i vlaknima modificovanim natrijum-hloritom, kod kojih je u značajnoj mjeri uklonjen lignin, potvrđuju da smanjenje sadržaja hemiceluloza doprinosi smanjenju sadržaja vlage, dok smanjenje sadržaja lignina i povećanje sadržaja dostupnih funkcionalnih grupa doprinosi povećanju sadržaja vlage.

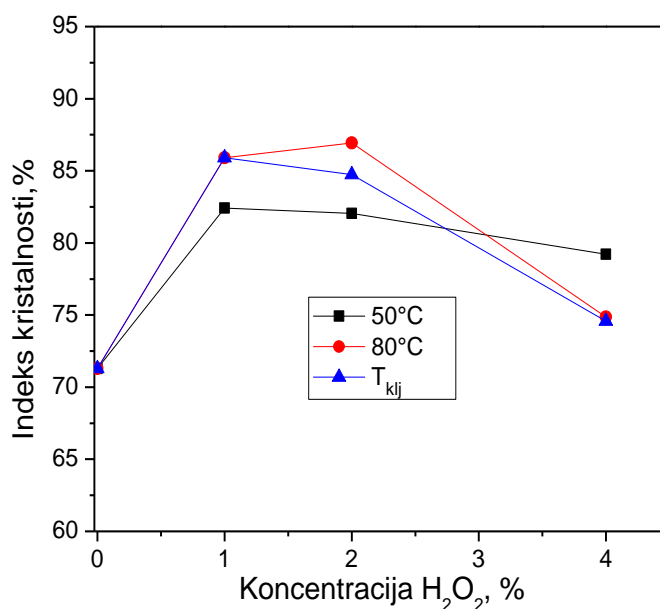
Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata (tabela 6.8., slika 6.21.) utvrđeno je da su vrijednosti jodnog broja kod svih modificovanih uzoraka manje u odnosu na nemodifikovana vlakna, čija vrijednost jodnog broja iznosi 118,1, dok se vrijednosti jodnog broja za oksidisane uzorke kreću u rasponu od 53,9 do 104,8.



**Slika 6.21.** Zavisnost jodnog broja od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

Smanjenje vrijednosti jodnog broja za sve modificovane uzorke je posljedica rastvaranja pristupačnih celuloznih frakcija, kao i uvođenja karboksilnih grupa u toku oksidacije. Naime, do smanjenja sorpcije joda dolazi usljed smanjenja broja hidroksilnih grupa i povećanja stepena kristalnosti, jer trijodid anjon se inkorporira u vlakno preko specifičnih interakcija sa parcijalno pozitivnim vodonikom hidroksilne grupe molekula celuloze smeštenih u amorfne oblasti i na površini kristala [303]. Za uzorke modificovane rastvorom 1% i 2% vodonik-peroksida uočeno je smanjenje vrijednosti jodnog broja sa povećanjem temperature tretmana, dok je za uzorke tretirane sa rastvorom 4% vodonik-peroksida uočeno povećanje vrijednosti jodnog broja sa povećanjem temperature tretmana. Navedeno se može objasniti djelimičnom destrukcijom vlakana, do koje dolazi prilikom obrade vlakana pri oštrijim uslovima obrade.

Kako je vrijednost sorpcije joda mjera pristupačnosti amorfne oblasti celuloznih vlakana, njena inverzna vrijednost proporcionalna je kristalnim oblastima vlakana i izražava se kao indeks kristalnosti. Indeks kristalnosti oksidisanih celuloznih vlakana, izračunat na bazi vrijednosti za sorpciju joda, prikazan je na slici 6.22.



**Slika 6.22.** Zavisnost indeksa kristalnosti od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

Nemodifikovana vlakna lana imaju indeks kristalnosti 71,3%, koji se nakon modifikovanja rastvorom vodonik-peroksida povećava. Vrijednosti indeksa kristalnosti modifikovanih uzoraka kreću se u rasponu od 74,6 do 86,9% (tabela 6.8.). Indeks kristalnosti uzoraka modifikovanih rastvorom 1% i 2% vodonik-peroksida se povećava sa povećanjem temperature modifikovanja, što se može objasniti djelimičnim gubitkom neuređenih oblasti u toku oksidacije i ispiranja, jer se povećava njihova rastvorljivost u vodi. Međutim, kod uzoraka modifikovanih rastvorom 4% vodonik-peroksida, usljed destrukcije celuloze zbog oštrijih uslova oksidacije, dolazi do smanjenja indeksa kristalnosti.

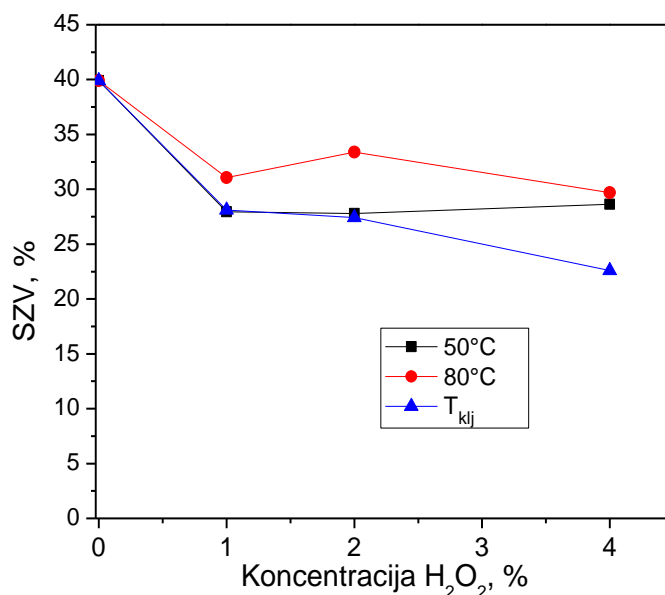
Kao što je već rečeno, sposobnost zadržavanja vode (SZV) je veoma bitna karakteristika vlakana lana koja zavisi od strukture vlakana u smislu rasporeda i veličine kristalnih i amorfni područja, dostupnosti funkcionalnih grupa, prisustva šupljina, pora i mikropukotina i ima veliki uticaj na ponašanje vlakana u daljim postupcima oplemenjivanja i upotrebe.

Na slici 6.23. je prikazana zavisnost SZV od temperature modifikovanja vlakana i koncentracije vodonik-peroksida. Sposobnost zadržavanja vode kod modifikovanih vlakana se kretala od 22,60% do 33,38% i ona je manja u odnosu na polazna vlakna kod kojih je sposobnost zadržavanja vode iznosila 39,91%. Najmanja sposobnost zadržavanja vode (22,60%) utvrđena je kod vlakana modifikovanih pri najoštrijim uslovima obrade, tj. rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja.

Smanjenje sposobnosti zadržavanja vode kod modifikovanih vlakana u odnosu na polazna vlakna se može objasniti promjenama koje nastaju na površini vlakna i promjenama u hemijskom sastavu vlakana. Naime, modifikovanjem se skida površinski sloj vlakna, pri čemu usljed transfera mase i određenih naprezanja dolazi do stvaranja šupljina i pukotina koje u toku centrifugiranja olakšavaju udaljavanje molekula vode iz vlakana. Tome doprinosi i oksidacija hidrofilnih OH-grupa do karbonilnih grupa, koje imaju manju sposobnost vezivanja molekula vode.

Povećanjem koncentracije rastvora vodonik-peroksida nije zapažena određena zakonitost po kojoj dolazi do promjena sposobnosti zadržavanja vode modifikovanih vlakna lana, pri čemu je uticaj koncentracije rastvora vodonik-peroksida manje izražen u poređenju sa temperaturom obrade. Izuzetak predstavljaju vlakna lana obrađena na

temperaturi ključanja kod kojih se uočava da sa povećanjem koncentracije rastvora vodonik-peroksida dolazi do opadanja sposobnosti zadržavanja vode.



**Slika 6.23.** Zavisnost sposobnosti zadržavanja vode (SZV) od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

Na slici 6.23. se može vidjeti da su vlakna tretirana na temperaturi 80°C pokazala veću sposobnost zadržavanja vode u odnosu na vlakna tretirana na temperaturi ključanja i na 50°C. Visok stepen SZV je povezan sa visokim sadržajem hemiceluloza, koje su smještene u međulamelarnom sloju i amorfnim područjima, lako su pristupačne i imaju veliki broj slobodnih hidroksilnih grupa koje vodoničnim vezama vezuju molekule vode. Međutim, iako vlakna modifikovana na temperaturi 50°C imaju nešto veći sadržaj hemiceluloza (10,23%) u odnosu na vlakna modifikovana na temperaturi 80°C (10,13%), ona istovremeno imaju i veći sadržaj lignina u odnosu na vlakna modifikovana na 80°C, tako da je očigledno veći sadržaj lignina, koji predstavlja hidrofobnu barijeru, imao presudan uticaj na manju SZV kod vlakana modifikovanih na 50°C. Kod vlakana modifikovanih na temperaturi ključanja sadržaj lignina je manji u odnosu na vlakna modifikovana na temperaturama 50°C i 80°C, ali su oštri uslovi obrade istovremeno uticali i na veliki stepen uklanjanja hemiceluloza, što je kod obrade rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja rezultovalo najmanjom



vrijednosti SZV (22,60%). Dakle, uklanjanje hemiceluloza je doprinijelo smanjenju sposobnosti zadržavanja vode kod vlakana modificovanih pri oštrijim uslovima obrade. Može se zaključiti da je sposobnost zadržavanja vode kod vlakana modificovanih rastvorom vodonik-peroksida posljedica istovremenog uticaja i uzajamnog odnosa u sadržaju hemiceluloza i lignina. Takođe, u radu [126] je ispitivan uticaj hemiceluloza i lignina na sorpciona svojstva vlakana konoplje i utvrđeno je da se uklanjanjem (smanjenjem sadržaja) hemiceluloza smanjuje SZV, dok se uklanjanjem (smanjenjem sadržaja) lignina povećava SZV. Ovakav trend pokazuju i rezultati ispitivanja SZV za vlakna sa selektivno uklonjenim hemicelulozama i ligninom tj. vlakna modificovana natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom, koji su prikazani u poglavlju 6.1.4. Sposobnost zadržavanja vode vlakana modificovanih rastvorom natrijum-hidroksida drastično je manja (najmanja vrijednost SZV iznosi 15,43%) u odnosu na SZV polaznih vlakana (39,91%) što je posljedica visokog stepena uklanjanja hemiceluloza. Međutim, SZV vlakana modificovanih rastvorom natrijum-hlorita je nešto manja u odnosu na polazna vlakna, jer se obradom vlakana natrijum-hloritom u značajnoj mjeri uklanja lignin, bez značajnog uklanjanja hemiceluloza.

Obradom vlakana vodonik-peroksidom istovremeno se uklanjaju i hemiceluloze i lignin ali u mnogo manjoj mjeri u odnosu na obradu natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom, pri čemu je sadržaj, ali i međusobni omjer hemiceluloza i lignina veoma značajan za stepen SZV. Kod obrade vlakana rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja (najoštiji uslovi) uklanjaju se i lignin i hemiceluloze, a međusobni odnos u sadržaju hemiceluloza i lignina utiče na manju SZV u odnosu na SZV vlakana modificovanih na 50°C i 80°C.

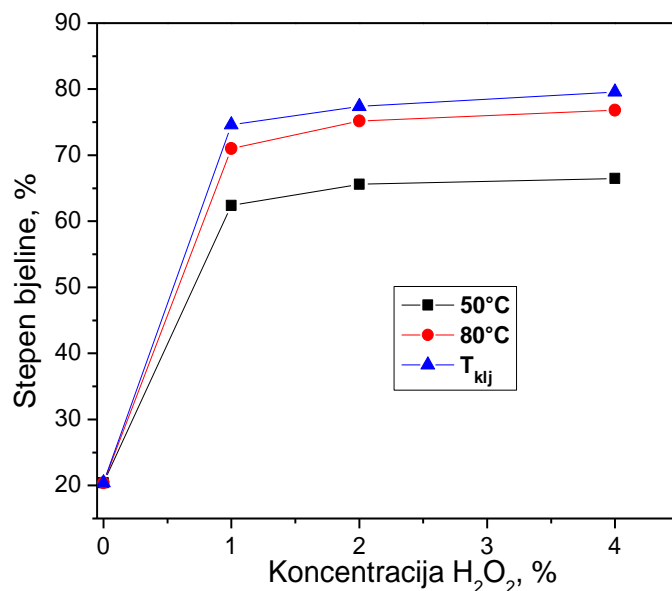
Imajući u vidu da se modifikovanjem vlakana lana natrijum-hidroksidom uklanjaju hemiceluloze, modifikovanjem vlakana lana natrijum-hloritom uklanja lignin, a da se modifikovanjem vlakana lana vodonik-peroksidom istovremeno uklanjaju i hemiceluloze i lignin, moguće je modifikovanjem vlakana vodonik-peroksidom u širokom rasponu uticati na strukturu vlakana, uz mogućnost dobijanja vlakana „željenih” svojstava.

Uklanjanjem neceluloznih komponenata i oksidacionim djelovanjem vodonik-peroksida došlo je do promjena u sorpcionim svojstvima modificovanih vlakana lana,

ali i do promjena u fizičko-mehaničkim svojstvima, koja su praćena određivanjem finoće, prekidne jačine i stepena bjeline modificovanih vlakana.

### 6.2.3. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na stepen bjeline modificovanih vlakana lana

Na slici 6.24. je prikazana zavisnost stepena bjeline od temperature obrade i koncentracije vodonik-peroksida. Kod svih obrada vlakana lana rastvorom vodonik-peroksida postignut je veoma visok stepen bjeline u odnosu na polazna vlakna lana. Stepens bjeline modificovanih vlakana se kretao od 62,4% do 79,6%, dok je stepen bjeline polaznih vlakana iznosio 22,4%.



**Slika 6.24.** Zavisnost stepena bjeline od temperature modifikovanja vlakana lana i koncentracije vodonik-peroksida

Povećanjem temperature obrade i koncentracije vodonik-peroksida dolazi do povećanja stepena bjeline modificovanih vlakana, pri čemu je uticaj temperature modifikovanja vlakana veći u odnosu na uticaj koncentracije vodonik-peroksida. Povećanjem koncentracije vodonik-peroksida od 1% do 4%, došlo je do povećanja stepena bjeline za oko 6%, dok je povećanjem temperature modifikovanja sa 50°C do temperature ključanja stepen bjeline povećan i za 20%. Najveći stepen bjeline (79,6%),

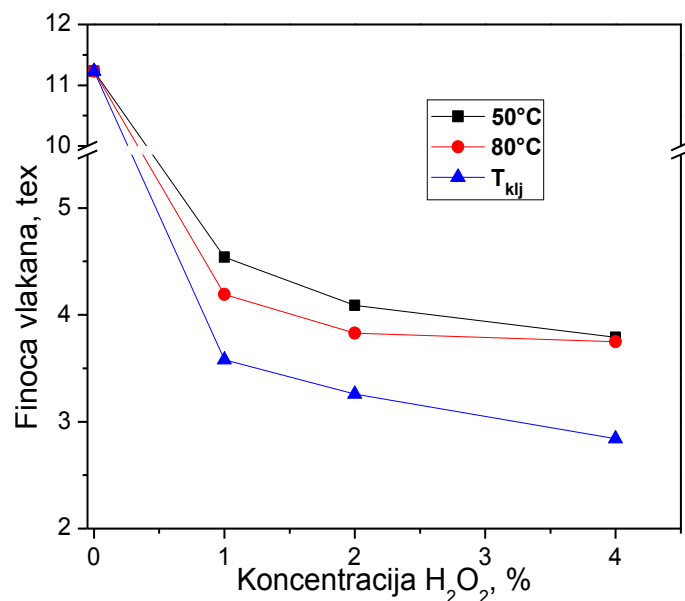
koji je skoro četiri puta veći u odnosu na polazna vlakna, postignut je obradom vlakana rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su modifikovanjem vlakana vodonik-peroksidom dobijena vlakna, čiji je stepen bjeline na nivou stepena bjeline uzoraka modifikovanih natrijum-hloritom. Najveći stepen bjeline kod vlakana modifikovanih natrijum-hloritom je iznosio 77,1%, a kod istih je u najvećoj mjeri smanjen sadržaj lignina (Kappa broj 1,07). S obzirom, da vlakna modifikovana vodonik-peroksidom, kod kojih je stepen bjeline 79,6%, imaju znatno veći sadržaj lignina (Kappa broj 6,14), povećanje stepena bjeline modifikovanih vlakana u odnosu na polazna vlakna lana može se objasniti oksidacijom hromofornih grupa zaostalih pratećih supstanci vlakna, koje uzrokuju određena obojenja vlakana. Pored toga, obradom vlakana vodonik-peroksidom postiže se visok stepen stabilnosti bjeline, što se objašnjava razgradnjom krajnjih karbonilnih grupa na makromolekulama celuloze.

Vlakana modifikovana rastvorima natrijum-hidroksida imala su mnogo manji stepen bjeline u odnosu na vlakna modifikovana natrijum-hloritom i vodonik-peroksidom, pri čemu je postignut najveći stepen bjeline 50,6%. Kod svih obrada na temperaturi ključanja, stepen bjeline vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom je niži u odnosu na stepen bjeline vlakana modifikovanih na 20°C. Kappa broj vlakana modifikovanih natrijum-hidroksidom se kretao u rasponu od 8,55 za uzorak koji je modifikovan na najblažim uslovima (temperatura 20°C, 5% NaOH, vrijeme obrade 30 min) i imao veći stepen bjeline, do 5,57 za uzorak koji je modifikovan pri najoštrijim uslovima (temperatura ključanja, 10% NaOH, vrijeme obrade 120 min) i imao najmanji stepen bjeline što potvrđuje da, kao i u slučaju obrade natrijum-hloritom, udio lignina nije imao presudan uticaj na stepen bjeline, već oksidacija sekundarnih hidroksilnih grupa na makromolekulama celuloze.

#### **6.2.4. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na finoću modifikovanih vlakana lana**

Obrada vlakana lana vodonik-peroksidom, usljed uklanjanja neceluloznih komponenata, uticala je na dijeljenje i profinjavanje vlakana. Dobijena su vlakna tri do četiri puta finija u odnosu na polazna vlakna lana, čija je finoća iznosila 11,23 tex (slika 6.25.).



**Slika 6.25.** Zavisnost finoće vlakana lana od temperature modifikovanja i koncentracije vodonik-peroksida

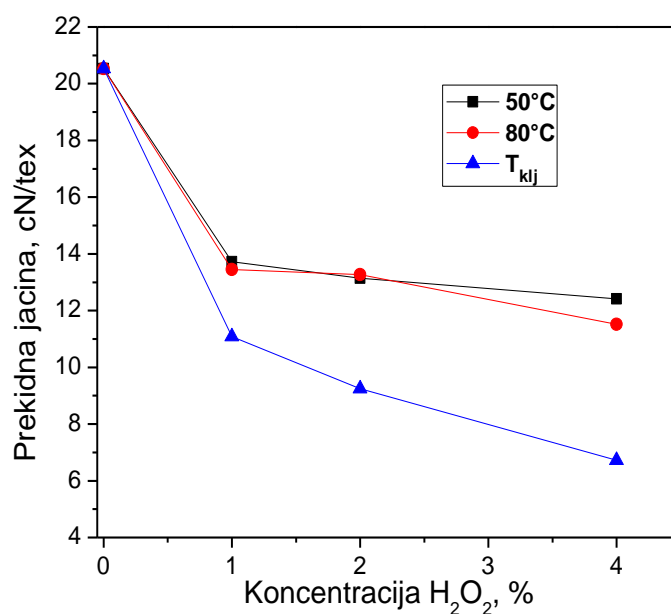
Povećanje koncentracije rastvora vodonik-peroksida i povećanje temperature obrade uticalo je na povećano uklanjanje neceluloznih komponenata, te su dobijena vlakna velike finoće (2,84-4,54 tex). Vlakna najveće finoće (2,84 tex) su dobijena primjenom najoštrijih uslova obrade polaznih vlakana lana, odnosno rastvorom 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja. Dobijena finoća vlakana je na nivou finoće vlakana obrađenih rastvorom 10% natrijum-hidroksida na temperaturi ključanja i vremenu obrade 120 min (3,18 tex) i vlakana obrađenih rastvorom 20 g/l natrijum-hlorita u vremenu trajanja obrade 60 min (2,76 tex).

Kod vlakana modifikovanih natrijum-hloritom, pri datim uslovima je utvrđen najmanji sadržaj lignina (Kappa broj 1,07, gubitak mase vlakana 9,4%), za razliku od vlakana modifikovanih vodonik-peroksidom (Kappa broj 6,14, gubitak mase vlakana 13,37%) i natrijum-hidroksidom (Kappa broj 5,57, gubitak mase vlakana 21,8%). Kod navedenih uslova obrade sa natrijum-hloritom i natrijum-hidroksidom, u najvećoj mjeri su uklonjeni lignin, odnosno hemiceluloze, a dobijena su vlakna približno jednake finoće. Kod vlakana modifikovanih vodonik-peroksidom došlo je do djelimičnog

uklanjanja i lignina i hemiceluloza, pa se može zaključiti da je do profinjavanja polaznih vlakana lana došlo usljed uklanjanja ostalih primjesa i nečistoća, prije svega pektina kao biljnog lijepka, koje su odgovorne za povezivanje snopića elementarnih vlakana u tehnička vlakna.

### 6.2.5. Uticaj modifikovanja vodonik-peroksidom na prekidnu jačinu modifikovanih vlakana lana

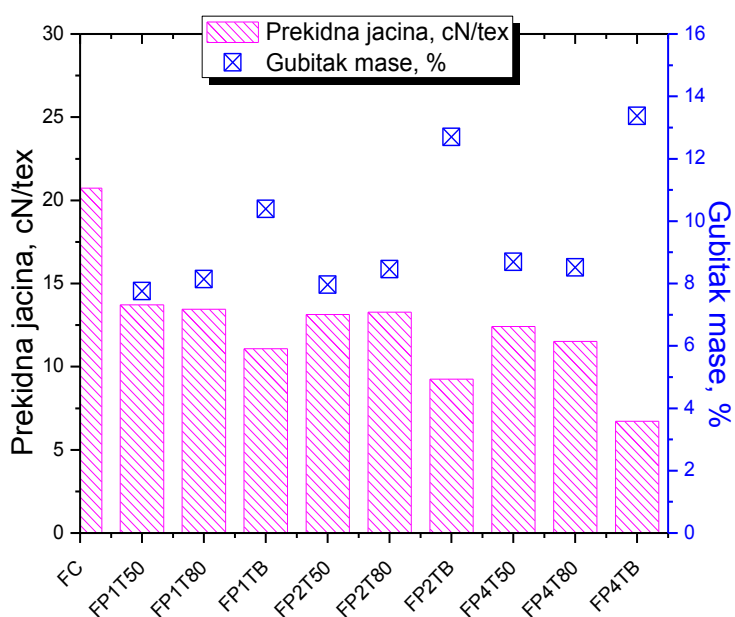
Pored finoće, praćena je i prekidna jačina vlakana lana modifikovanih vodonik-peroksidom. Prekidna jačina vlakana je u direktnoj vezi sa hemijskim sastavom i strukturom vlakana, a dobijeni rezultati pokazuju uticaj uklanjanja pojedinih komponenata vlakana prilikom modifikovanja pri različitim uslovima na prekidnu jačinu. Zavisnost prekidne jačine modifikovanih vlakana od temperature i koncentracije vodonik-peroksida je prikazana na slici 6.26.



**Slika 6.26.** Zavisnost prekidne jačine vlakana lana od temperature modifikovanja i koncentracije vodonik-peroksida

Na osnovu slike 6.26. se može zaključiti da je došlo do pada prekidne jačine modificovanih vlakana u odnosu na polazna vlakna lana. Povećanjem temperature obrade i koncentracije vodonik-peroksida uočava se smanjenje prekidne jačine. Tako je, već kod vlakana obrađenih pri najblažim uslovima (rastvor 1% vodonik-peroksida i temperatura obrade 50°C) izmjerena za 33% niža vrijednost prekidne jačine (13,72 cN/tex) u odnosu na prekidnu jačinu polaznih vlakana (20,53 cN/tex). Kod blažih uslova modifikovanja rastvorom 1% i 2% vodonik-peroksida na temperaturama 50°C i 80°C, dolazi do približno jednakog trenda u smanjenju prekidne jačine vlakana. Smanjenje prekidne jačine vlakana je značajnije na temperaturi ključanja, pri čemu je značajniji i uticaj koncentracije rastvora vodonik-peroksida. Vlakna modificovana pri najrigoroznijim uslovima, rastvor 4% vodonik-peroksida na temperaturi ključanja, su imala prekidnu jačinu 6,72 cN/tex, odnosno oko tri puta nižu vrijednost prekidne jačine u odnosu na polazna vlakna i 51% nižu vrijednost u odnosu na prekidnu jačinu vlakana obrađenih pri najblažim uslovima (13,72 cN/tex).

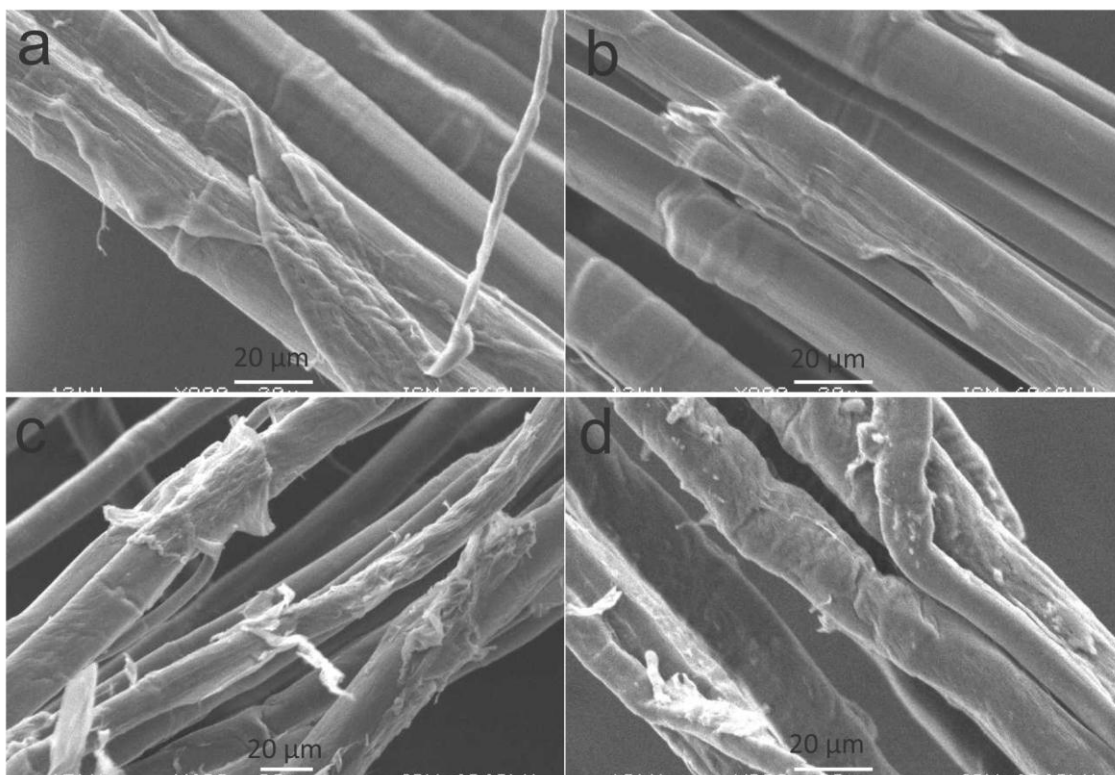
Uzimajući u obzir ukupan pad prekidne jačine vlakana modificovanih vodonik-peroksidom u odnosu na polazna vlakna, možemo zaključiti da dobijena prekidna jačina ovih vlakana (6,72 cN/tex – 13,72 cN/tex) približno odgovara nivou prekidne jačine vlakana modificovanih natrijum-hloritom (8,45 cN/tex - 12,54 cN/tex), što se može povezati sa gubitkom mase vlakana, odnosno uklanjanjem pratećih supstanci vlakana, prvenstveno lignina (slika 6.27.).



**Slika 6.27.** Gubitak mase i prekidna jačina polaznih vlakana i vlakana modifikovanih vodonik-peroksidom

Uslovi obrade vlakana tj. povećanje temperature i koncentracije rastvora vodonik-peroksida, utiču na povećano uklanjanje pratećih komponenata, gubitak mase i pad prekidne jačine modifikovanih vlakana.

Kod modifikovanja natrijum-hloritom, u najvećoj mjeri na navedena svojstva utiče uklanjanje lignina (Kappa broj 1,07), dok kod modifikovanja sa vodonik-peroksidom pri ovim uslovima, pored uklanjanja lignina (Kappa broj 6,14), istovremeno dolazi do djelimičnog uklanjanja hemiceluloza (tabela 6.6.). Značaj uklanjanja hemiceluloza u kontekstu razmatranja njihovog uticaja na smanjenje prekidne jačine je uočen i objašnjen kod vlakana dobijenih modifikovanjem natrijum-hidroksidom u poglavlju 6.1.5. Dakle, može se zaključiti da smanjenju prekidne jačine doprinosi i proces fibrilacije vlakana, pri čemu usljed uklanjanja pratećih supstanci i pektina dolazi do pojave strčećih fibrila “vlakana” na površini vlakana, kao i različitih oštećenja na površini vlakna (slika 6.28.). Istovremeno dolazi do gubitka čvrste strukture vlakana usljed uklanjanje lignina i/ili hemiceluloza. Uklanjanje hemiceluloza dovodi do smanjenja gustine interfibrilarnih područja, dok uklanjanje odrvenjene komponente lignina, koji je uglavnom lociran u srednjoj lameli i predstavlja čvrst sloj između ćelija, direktno utiče na smanjenje prekidne jačine kod modifikovanih vlakana.



**Slika 6.28.** SEM snimci vlakana lana modifikovanih rastvorom 4% vodonik-peroksida na: (a) 50°C, (b) 80°C, (c) i (d) temperaturi ključanja

### 6.3. Mogućnost korištenja vlakana lana za nova područja primjene

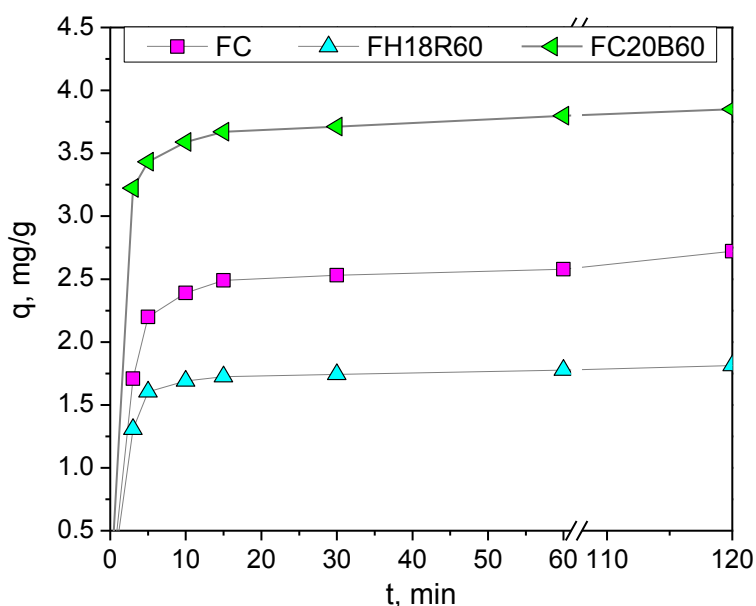
Primjena vlakana lana kao jeftinijih i biorazgradivih sorbenata za nova, nekonvencionalna područja primjene, kao što je oblast prečišćavanja voda u kojima su prisutni joni teških metala mogla bi da bude veoma korisna. U ovom poglavlju su prikazani rezultati ispitivanja primjene vlakana lana za sorpciju jona teških metala iz vode, kao i antimikrobna aktivnost vlakana lana na kojim su prethodno sorbovani joni srebra.



### 6.3.1. Sorpcija $\text{Ag}^+$ jona vlaknima lana

Nemodifikovana i modifikovana vlakna lana su u prvoj fazi korištena za sorbovanje jona srebra iz vodenih rastvora. Poznato je i široko prihvaćeno antimikrobno djelovanje srebra, zbog čega su u drugoj fazi ispitana antimikrobna svojstva vlakna, koja su u prethodnoj fazi sorbovala određenu količinu jona srebra.

Sorpcija jona srebra vršena je iz vodenog rastvora srebro-nitrata koncentracije 25 mg/l, u toku 24 časa. Kao sorbenti su korištena: nemodifikovana vlakna lana (FC), vlakna lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama, koja su modifikovana natrijum-hidroksidom (FH18R30 i FH18R60) i vlakna lana sa parcijalno uklonjenim ligninom, koja su modifikovana natrijum-hloritom (FC20B30, FC20B60). Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 6.29. i 6.30.

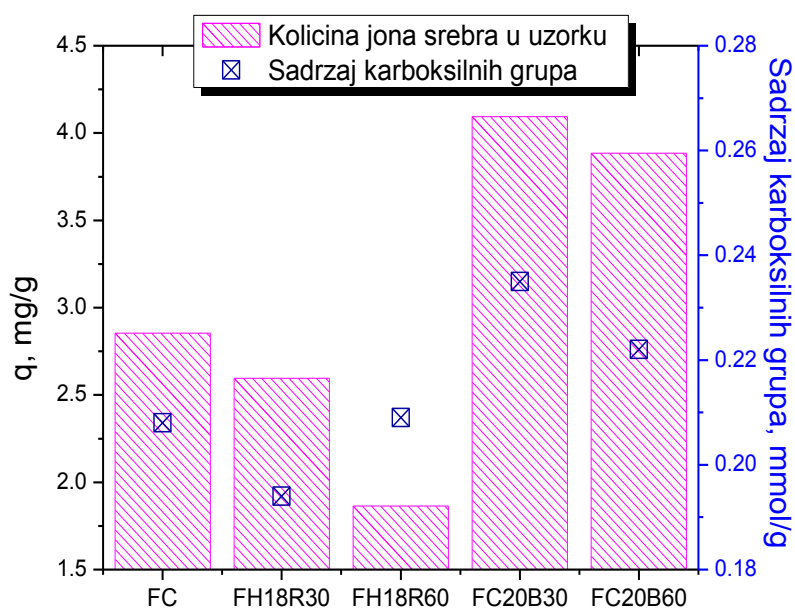


**Slika 6.29.** Zavisnost količine sorbovanih jona srebra iz rastvora jona koncentracije 25 mg/l od dužine trajanja sorpcije za: nemodifikovana vlakna lana (FC), alkalno obrađena vlakna lana (FH18R60) i oksidisana vlakna lana (FC20B60)

Sorpcija srebra se kod svih uzoraka najbrže odvija u prvih 10-15 minuta obrade, kada se sorbuje najveći dio jona. Produženjem vremena obrade ne dolazi do značajnih promjena u količini sorbovanih jona srebra.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 6.29. može se zaključiti da oksidisani uzorci vlakana lana, odnosno vlakna obrađena natrijum-hloritom u trajanju 60 minuta, kod kojih je u velikom stepenu uklonjen lignin, sorbuju najveću količinu jona srebra (uzorak FC20B60). Najmanju količinu jona srebra sorbovali su uzorci kod kojih su u velikoj mjeri uklonjene hemiceluloze (uzorak FH18R60), odnosno alkalno obrađena vlakna lana modifikovana natrijum-hidroksidom u trajanju 60 minuta.

Kod sorpcije nemodifikovanim vlaknima lana, ravnotežni sorpcioni kapacitet je iznosio 2,85 mg/g, dok je kod sorpcije srebra oksidisanim vlaknima, ravnotežni kapacitet sorpcije srebra povećan i kod uzoraka vlakana FC20B30 i FC20B60 je iznosio 4,09 mg/g, odnosno 3,89 mg/g (slika 6.30.). Za razliku od prethodnog, kod sorpcije alkalno obrađenim vlaknima došlo je do smanjenja sorpcionog kapaciteta, te je ravnotežni sorpcioni kapacitet kod uzoraka vlakana FH18R30 i FH18R60 iznosio 2,59 mg/g, odnosno 1,86 mg/g. Očigledno je da na količinu srebra sorbovanog vlaknima lana utiče vrijeme sorpcije (slika 6.29.), ali i sadržaj funkcionalnih (karboksilnih) grupa u vlaknima (slika 6.30.).



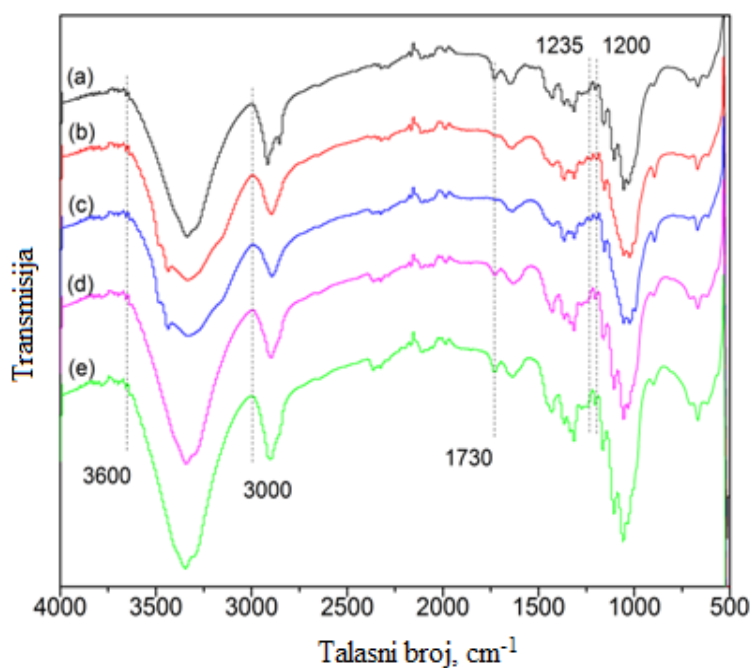
**Slika 6.30.** Zavisnost količina sorbovanog srebra od sadržaja karboksilnih grupa ( $q$ ) kod nemodifikovanih vlakana lana (FC), alkalno obrađenih vlakana lana (FH18R30, FH18R60) i oksidisanih vlakana lana (FC20B30, FC20B60)

Adsorpcija jona metala, posebno srebra, je u direktnoj vezi sa strukturom vlakana, sadržajem hemiceluloza i lignina, te prirodom, količinom i pristupačnošću funkcionalnih grupa u vlaknima lana. Joni srebra reaguju sa celulozom i neceluloznim supstancama u kiselu-neutralnoj sredini pri čemu dolazi do jon-dipol interakcije sa hidroksilnim grupama [304] ili jonske interakcije sa karboksilnim grupama [146, 305, 306].

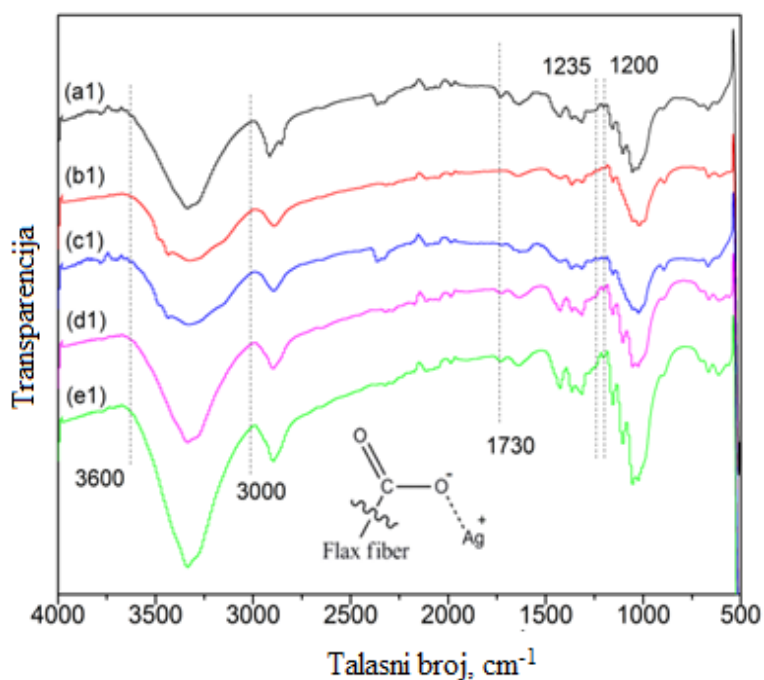
Poređenjem količine sorbovanih jona srebra sa sadržajem karboksilnih grupa u vlaknima lana, može se zaključiti, da vlakna sa većim sadržajem karboksilnih grupa u većoj količini sorbuju jone srebra (slika 6.30.). To ukazuje da jonska interakcija predstavlja osnovni mehanizam vezivanja jona srebra za vlakna lana, što je dodatno potvrđeno ATR-FTIR spektrima vlakana lana prije i poslije sorpcije jona srebra (slika 6.31.).

Poslije sorpcije srebra, kod svih uzoraka je uočeno opadanje relativnog intenziteta pika na oko  $1730\text{ cm}^{-1}$ , koje se može pripisati istežanju C=O veze iz karboksilnih grupa. Ovo je posebno naglašeno kod uzoraka sa parcijalno uklonjenim ligninom i većim sadržajem karboksilnih grupa (FC20B30 i FC20B60).

Međutim, opadanje relativnog intenziteta pika u području od  $3600\text{ cm}^{-1}$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$  (vibracija vodonične veze) i u području od  $1235\text{ cm}^{-1}$  do  $1200\text{ cm}^{-1}$  (OH savijanje u ravni) ukazuje na to da se joni srebra putem jon-dipol interakcije vezuju i sa hidroksilnim grupama celuloze (slika 6.31.). Ovo je posebno izraženo kod uzoraka modificovanih natrijum-hidroksidom FH18R30 i FH18R60 kod kojih su parcijalno uklonjene hemiceluloze. Tako na primjer, uzorak FH18R60 i nemodifikovano vlakno lana imaju približno jednak sadržaj karboksilnih grupa, ali različit sadržaj jona srebra što ukazuje na to da karboksilne grupe nisu jedine odgovorne za adsorpciju jona srebra.



a)



b)

**Slika 6.31.** ATR-FTIR spektri: a) prije sorpcije jona srebra i b) poslije sorpcije jona srebra za nemodifikovana vlakna lana FC (a, a1), za vlakna lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama FH18R30 (b, b1) i FH18R60 (c, c1) i vlakna lana sa parcijalno uklonjenim ligninom FC20B30 (d, d1) i FC20B60 (e, e1)

### 6.3.2. Antimikrobna aktivnost vlakana lana sa vezanim $\text{Ag}^+$ jonima

Antimikrobna aktivnost nemodifikovanih i modifikovanih vlakana lana (vlakna lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama (FH18R30 i FH18R60) i vlakna lana sa parcijalno uklonjenim ligninom (FC20B30, FC20B60)) sa sorbovanim  $\text{Ag}^+$  jonima je ispitivana kvalitativno pomoću metode difuzije na agarnoj ploči. Antibakterijska aktivnost je ispitivana prema bakterijama Gram (+) *Staphylococcus aureus* i Gram (-) *Escherichia coli*, dok je antifungalna aktivnost ispitivana prema gljivicama iz familije *Candida*, *Candida albicans*. U tabeli 6.9. su prikazani rezultati antimikrobne aktivnosti ispitanih uzoraka vlakana lana.

**Tabela 6.9.** Antimikrobna aktivnost nemodifikovanih (FC), alkalno modifikovanih (FH18R30 i FH18R60) i oksidisanih (FC20B30 i FC20B60) vlakana lana sa sorbovanim jonima srebra prema *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*

Oznaka uzorka	Širina zone inhibicije (mm) nakon 24 sata		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
FC	0	0	0
FC + $\text{Ag}^+$	0,5	0,5	CI
FH18R30 + $\text{Ag}^+$	0,5	0,5	CI
FH18R60 + $\text{Ag}^+$	0,25	1	CI
FC20B30 + $\text{Ag}^+$	1,0	2,0	0,25
FC20B60 + $\text{Ag}^+$	1,5	2,0	0,25

CI - Inhibicija u zoni kontakta

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli, može se vidjeti da nemodifikovana vlakna lana ne pokazuju antimikrobnu aktivnost, dok je kod svih vlakana lana sa sorbovanim jonima srebra uočena antimikrobna aktivnost prema svim testiranim mikroorganizmima. Gljivice *Candida albicans* su pokazale najmanju osjetljivost na vlakna lana sa sorbovanim jonima srebra, dok su bakterije Gram (-) *Escherichia coli* osjetljivije na antimikrobno djelovanje ispitivanih vlakana od Gram (+) *Staphylococcus aureus*.

Najveću antimikrobnu aktivnost prema svim testiranim mikroorganizmima su pokazala vlakna lana prethodno modifikovana natrijum-hloritom, odnosno vlakna sa parcijalno uklonjenim ligninom (FC20B30 i FC20B60). Ovo se može objasniti time što su oksidisana vlakna sorbovala veće količine jona srebra u odnosu na nemodifikovana vlakna lana i vlakna lana modifikovana natrijum-hidroksidom. S druge strane, ova vlakna su pokazala bolja sorpciona svojstva (slika 6.8.) i veću mogućnost bubrenja (slika 6.6.) što doprinosi povećanom oslobađanju jona srebra, a samim tim se ostvaruje i bolje antimikrobno dejstvo.

Iako ne postoji jasna veza između količine sorbovanih jona srebra (slika 6.29.) i antimikrobne aktivnosti (tabela 6.9.), izvjesno je da se sorpcijom jona srebra razvija odgovarajuća antimikrobna aktivnost vlakana lana. Antimikrobni mehanizam djelovanja srebra još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Neka od tumačenja navode da se interakcija srebra sa mikroorganizmima zasniva na interakciji sa tiolnim grupama iz molekula proteina, dok se kod drugih navodi da djelovanjem srebra dolazi do promjene u funkcionalnosti ćelijske membrane, što neminovno dovodi do uništavanja mikroorganizma. Ovakav model antimikrobnog djelovanja ne zavisi od količine sorbovanih jona srebra, već zavisi od dostupnosti srebra u makromolekulama celuloze, kao i njegove sposobnosti da ostvari kontakt i reaguje sa ćelijama mikroorganizama [307, 308].

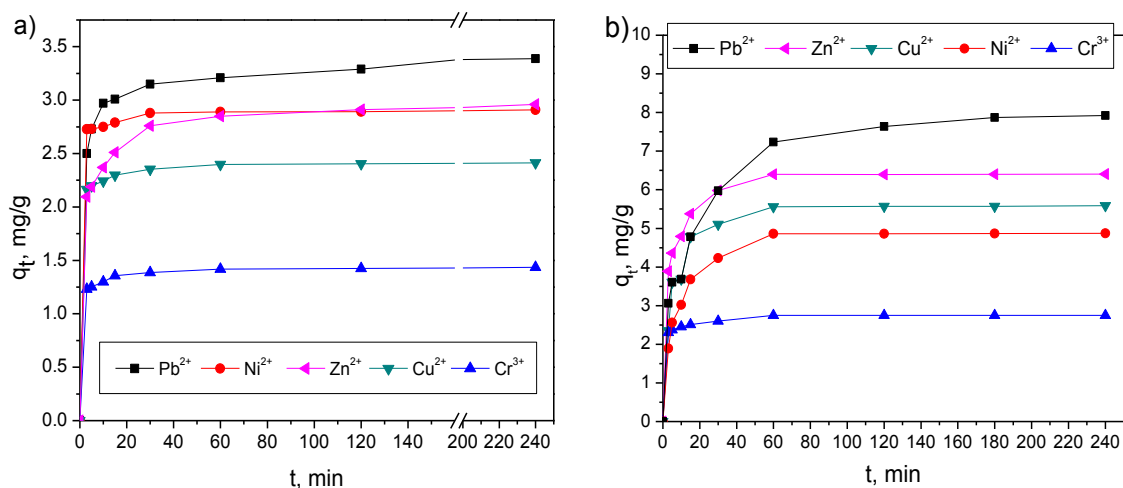
Dobijeni rezultati sugerišu da lanena vlakna, posebno ona sa niskim sadržajem lignina i postignutim antibakterijskim svojstvima, mogu naći primjenu u visokovrijednim proizvodima kao što je odjeća za specijalne medicinske uslove (kožne bolesti), bolnička posteljina i drugi tekstilni proizvodi za zdravstvenu njegu.

Pored toga, postoji mogućnost primjene vlakana lana sa sorbovanim jonima srebra za izradu filtera za dezinfekciju vode [309, 310], što bi mogao biti predmet daljih istraživanja.

### 6.3.3. Sorpcija jona teških metala kratkim vlaknima lana

Prilikom izdvajanja vlakana iz stabljike tekstilnog lana, pored dugih vlakana koja se dalje koriste u tekstilnoj industriji, dobijaju se i kratka, zamršena vlakna koja nemaju značajnu praktičnu primjenu i do sada su tretirana kao otpad. S druge strane, ozbiljan ekološki problem svjetskih razmjera predstavlja prisutnost sve većih količina izuzetno toksičnih jona teških metala kako u otpadnim vodama, tako i u cijeloj životnoj sredini. Do sada korištene metode uklanjanja teških metala iz vode imaju određene nedostatke od kojih se prije svega izdvajaju visoka cijena i problemi vezani za biodegradabilnost sorbenata nakon završene sorpcije. Zbog toga se prišlo upotrebi nekonvencionalnih metoda kao što su sorbenti na bazi prirodnih, biodegradabilnih materijala.

U dosadašnjim istraživanjima, lignocelulozni materijali su se pokazali kao odlična sirovina za izradu filtera za prečišćavanje vode kontaminirane jonima teških metala, a dosad najčešće korišteni vlaknasti lignocelulozni sorbenti su vlakna konoplje, jute, kenafa i ramije [214, 219, 222, 230, 311-314]. S obzirom da vlakna lana pripadaju istoj grupi materijala, došlo se do zaključka da bi se kratka i zamršena vlakna lana, koja predstavljaju otpadni materijal iz tekstilne industrije, mogla koristiti za izradu filtera za prečišćavanje vode kontaminirane jonima teških metala. U skladu sa tim, ispitana je mogućnost sorpcije jona teških metala kratkim vlaknima lana iz vodenih rastvora jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ , koji su kao kontaminanti prisutni u otpadnim vodama različitih industrija. Na slici 6.32. je prikazana zavisnost količine sorbovanih jona teških metala od dužine trajanja procesa sorpcije.



**Slika 6.32.** Zavisnost količine sorbovanih jona teških metala ( $q_t$ ) od dužine trajanja sorpcije ( $t$ ) nemodifikovanim vlaknima lana iz rastvora jona koncentracije a) 10 mg/l i b) 25 mg/l

Sorpcija jona teških metala nemodifikovanim vlaknima lana je vršena pojedinačno iz vodenih rastvora jona  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Cr^{3+}$  koncentracije 10 mg/l i 25 mg/l.

Provedeni eksperimenti su potvrdili mogućnost upotrebe nemodifikovanih vlaknana lana za sorpciju jona teških metala iz pripremljenih vodenih rastvora, pri čemu je utvrđen različit sorpcioni kapacitet vlakana u zavisnosti od vrste metala i početne koncentracije jona u rastvoru.

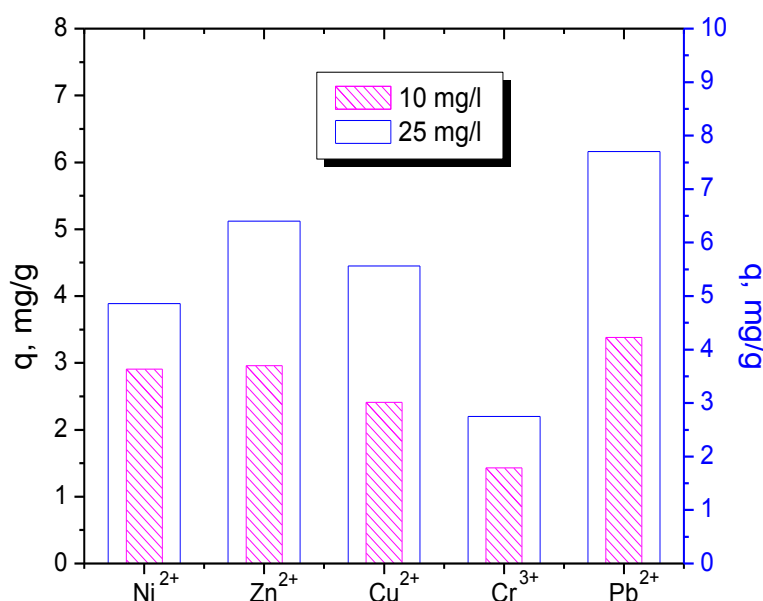
Najveća brzina procesa adsorpcije, odnosno najveća količina sorbovanih jona je postignuta u prve 3 minute, prilikom sorpcije iz rastvora početne koncentracije 10 mg/l. Nakon deset minuta sorpcije, promjene su bile neznatne, odnosno postignut je ravnotežni sorpcioni kapacitet kod svih ispitivanih jona. Tako npr. kod sorpcije  $Pb^{2+}$ , iz rastvora koncentracije 10 mg/l nakon 3 minute obrade, sorbovano je 63% jona, što predstavlja 90% od ukupne količine sorbovanih jona. Sa druge strane, prilikom sorpcije različitih jona iz rastvora početne koncentracije 25 mg/l do postizanja ravnotežnog sorpcionog kapaciteta dolazi nakon 10 do 60 minuta, zavisno od vrste jona.



Nakon uspostavljanja sorpcione ravnoteže, količina sorbovanih jona iz vodenih rastvora jona  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Cr^{3+}$  koncentracije 10 mg/l se kretala od 30% kod sorpcije  $Cr^{3+}$  do 75% kod sorpcije  $Pb^{2+}$ , a kod sorpcije iz vodenih rastvora navedenih jona koncentracije 25 mg/l od 30% kod sorpcije  $Cr^{3+}$  do 80% kod sorpcije  $Pb^{2+}$ .

Stepen sorpcije jona teških metala vlaknima lana iz rastvora koncentracije 10 mg/l može se prikazati sledećim nizom  $Pb^{2+} > Zn^{2+} \sim Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$ , a kod sorpcije iz rastvora koncentracije 25 mg/l sledećim nizom  $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$ .

Postignuti ravnotežni sorpcioni kapacitet za ispitivane jone metala u zavisnosti od početne koncentracije jona za nemodifikovana vlakna i njihov međusobni odnos je prikazan na slici 6.33.



**Slika 6.33.** Zavisnost ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ( $q$ ) od početne koncentracije jona metala u rastvoru za nemodifikovana vlakna lana

Niži sorpcioni kapacitet vlakana lana je utvrđen kod sorpcije jona metala iz vodenih rastvora koncentracije 10 mg/l u odnosu na sorpcioni kapacitet vlakana lana iz rastvora koncentracije 25 mg/l, za sve metala (slika 6.33.).

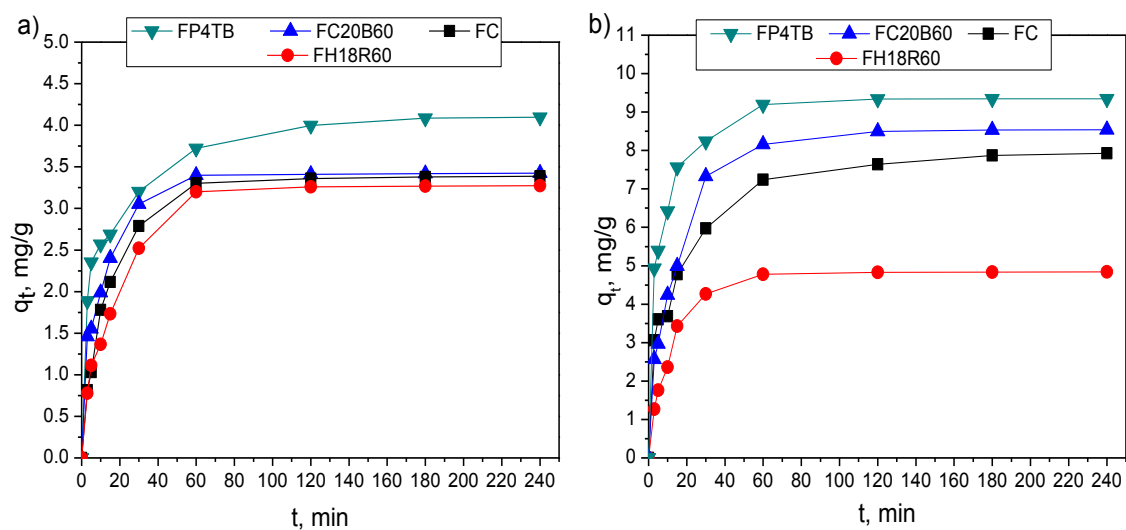
Može se uočiti da su nemodifikovana vlakna lana u najvećoj količini sorbovala jone olova, odnosno kod sorpcije  $Pb^{2+}$  je postignut najveći ravnotežni sorpcioni kapacitet za obe koncentracije. Kod sorpcije iz rastvora jona koncentracije 10 mg/l

ravnotežni sorpcioni kapacitet je iznosio 3,1 mg/g, dok je kod sorpcije iz rastvora jona koncentracije 25 mg/l ravnotežni sorpcioni kapacitet iznosio 7,7 mg/g. Najniži ravnotežni sorpcioni kapacitet kod sorpcije iz rastvora koncentracije 10 mg/l i rastvora koncentracije 25 mg/l je zabilježen za jone hroma i iznosio je 1,3 mg/g, odnosno 2,8 mg/g.

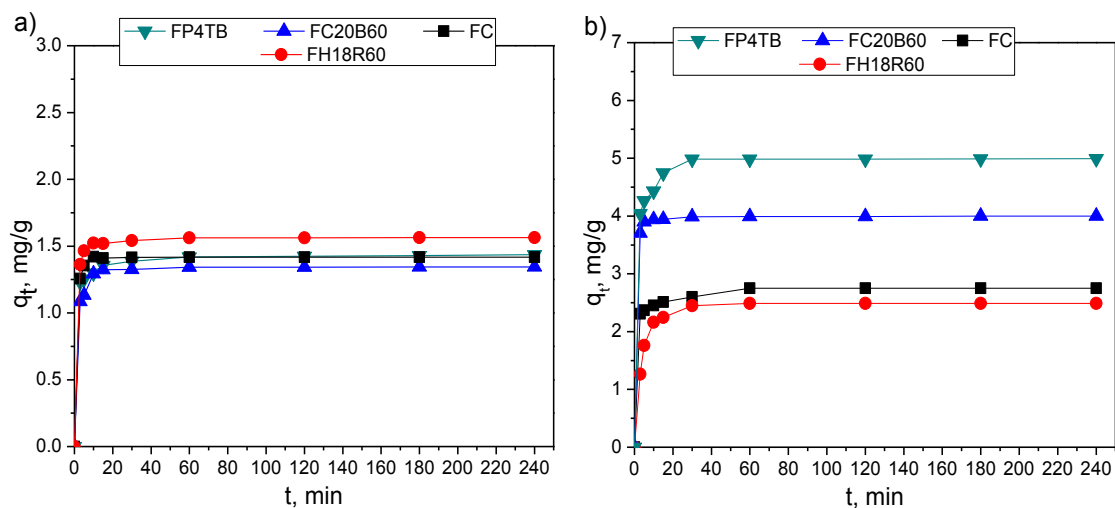
Interakcija između vlakana lana i metala zavisi od velikog broja faktora, i to hemijskih i morfoloških karakteristika vlakana, ali i fizičko - hemijskih karakteristika metala. Različit procenat sorpcije jona metala iz rastvora istih koncentracija, obzirom da je sorpcija vršena pod istim uslovima, ukazuje prvenstveno na značaj zavisnosti sorpcije od fizičko - hemijskih karakteristika metala [315, 316]. Između ostalog, pokazana je linearna zavisnost između kapaciteta adsorpcije i radijusa metala [317]. Olovo ima najmanji hidratizirani radijus u odnosu na ispitivane jone [318], što bi moglo objasniti najveći sorpcioni kapacitet vlakana lana za  $Pb^{2+}$  jone. Imajući u vidu strukturu nemodifikovanih vlakana, na čijoj površini su prisutne različite primjese i nečistoće, koje pored ostalog sprečavaju prodor prema unutrašnjosti vlakna, mogućnost sorpcije je značajno ograničena veličinom sorbovanih jona.

#### **6.3.4. Sorpcija jona $Pb^{2+}$ i $Cr^{3+}$ nemodifikovanim i modifikovanim vlaknima lana**

Prethodno provedenim eksperimentima pomoću nemodifikovanih vlakana lana, došlo se do rezultata da nemodifikovana vlakna u najmanjoj količini sorbuju jone hroma, a najviše jone olova. Da bi se dobili bolji rezultati i poboljšala sorpcija ovih jona, provedena su dalja ispitivanja korištenjem modifikovanih vlakana lana za sorpciju  $Pb^{2+}$  i  $Cr^{3+}$  jona iz vodenog rastvora. U tu svrhu su korištena alkalno obrađena vlakna lana (FH18R60) i oksidizirana vlakna lana (FC20B60 i FP4TB). Na slikama 6.34. i 6.35. su prikazane zavisnosti količine sorbovanog  $Pb^{2+}$ , odnosno  $Cr^{3+}$  od dužine trajanja sorpcije, koncentracije rastvora metala i vrste vlakana korištenih za sorbovanje.



**Slika 6.34.** Zavisnost količina sorbovanog olova ( $q_t$ ) od dužine trajanja sorpcije ( $t$ ) za nemodifikovana vlakna lana (FC), alkalno obrađena vlakna lana (FH18R60) i oksidisana vlakna lana (FC20B60 i FP4TB) iz rastvora jona koncentracije a) 10 mg/l i b) 25 mg/l



**Slika 6.35.** Zavisnost količina sorbovanog hroma ( $q_t$ ) od dužine trajanja sorpcije ( $t$ ) za nemodifikovana vlakna lana (FC), alkalno obrađena vlakna lana (FH18R60) i oksidisana vlakna lana (FC20B60 i FP4TB) iz rastvora jona koncentracije a) 10 mg/l i b) 25 mg/l

Na prikazanim dijagramima se može uočiti da vlakna lana u najvećem stepenu sorbuju jone metala u prvih 3-10 minuta. Nakon toga, sorpcija se odvija mnogo manjom brzinom, odnosno vrijeme sorpcije ima manji uticaj na kinetiku sorpcije. Kod sorpcije  $Pb^{2+}$  jona sorpciona ravnoteža se uspostavlja nakon 60 minuta, a kod sorpcije  $Cr^{3+}$  jona nakon 15 minuta, pri čemu dolazi do zasićenja vlakana i postizanja ravnotežnog sorpcionog kapaciteta vlakana.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da kod sorpcije oksidisanim vlaknima lana dolazi do povećanja sorpcije  $Pb^{2+}$  i  $Cr^{3+}$  jona u odnosu na nemodifikovana vlakna. Izuzetak predstavlja sorpcija  $Cr^{3+}$  jona iz rastvora koncentracije 10 mg/l, gdje se između nemodifikovanih i modifikovanih vlakana lana, uključujući i oksidisana vlakna lana, ne uočava značajna razlika u brzini sorpcije i količini maksimalno sorbovanih jona. Ovo bi se moglo objasniti nižom koncentracijom jona hroma, a samim tim i manjom količinom jona koji bi penetrirali i zadržali se u unutrašnjoj strukturi vlakana u periodu uspostavljanja sorpcione ravnoteže. S druge strane, moglo bi se reći da nije postignuta dovoljna otvorenost unutrašnje strukture vlakana, a samim tim dostupnost funkcionalnih grupa za vezivanje jona je ograničena.

Kod sorpcije olova zabilježen je veći sorpcioni kapacitet kod oksidisanih vlakana lana, u odnosu na alkalno obrađena i nemodifikovana vlakna lana (slika 6.34.). Maksimalni kapacitet sorpcije  $Pb^{2+}$  jona je postignut kod vlakana modifikovanih vodonik-peroksidom (FP4TB), pri čemu je sorpcioni kapacitet kod rastvora koncentracije 10 mg/l i rastvora koncentracije 25 mg/l iznosio 4,1 mg/g, odnosno 9,3 mg/g. Vlakna modifikovana vodonik-peroksidom su, u oba slučaja, sorbovala 20% više  $Pb^{2+}$  jona u odnosu na količinu  $Pb^{2+}$  jona sorbovanih nemodifikovanim vlaknima. Kod sorpcije  $Pb^{2+}$  jona vlaknima modifikovanim natrijum-hloritom iz rastvora koncentracije 10 mg/l nije se pokazala značajnija razlika, dok je kod sorpcije iz rastvora koncentracije 25 mg/l sorbovano oko 10% više  $Pb^{2+}$  jona u odnosu na količinu jona sorbovanu nemodifikovanim vlaknima.

Takođe, sorpcija jona hroma iz rastvora koncentracije 25 mg/l višestruko je poboljšana modifikovanjem vlakana lana oksidacionim sredstvima (slika 6.35.), pri čemu je maksimalan sorpcioni kapacitet postignut upotrebom vlakana modifikovanih vodonik-peroksidom (FP4TB) i iznosio je 5,0 mg/g. Vlakna obrađena vodonik-

peroksidom su, pod istim uslovima sorpcije, sorbovala dva puta veću količinu  $\text{Cr}^{3+}$  jona, dok su vlakna modifikovana natrijum-hloritom sorbovala oko 30% više  $\text{Cr}^{3+}$  jona u odnosu na nemodifikovana vlakna.

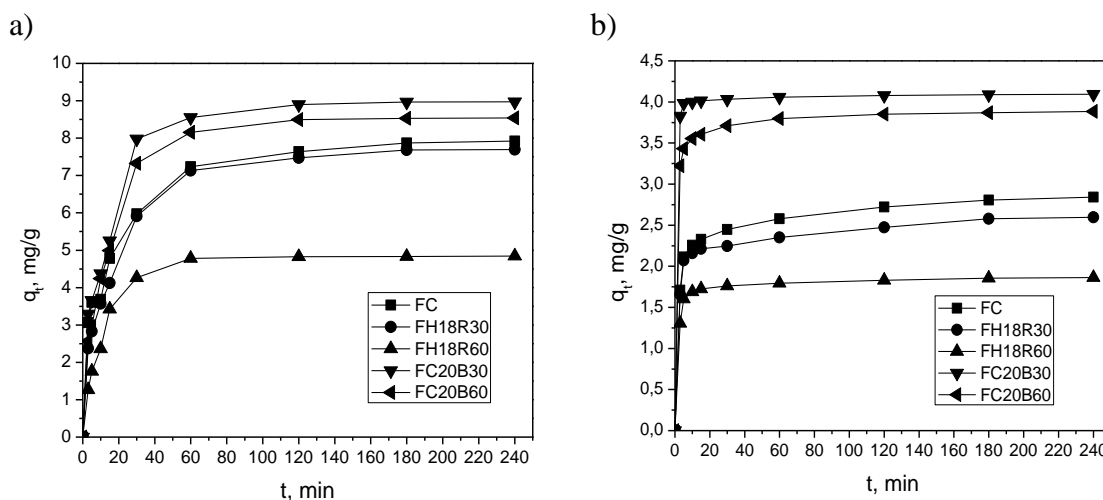
Tretman natrijum-hloritom i vodonik-peroksidom dovodi do uklanjanja lignina i drugih neceluloznih primjesa prisutnih u vlaknima (supstance rastvorljive u vodi, masti, voskovi, pektini), pri čemu ne dolazi do značajnog uklanjanja hemiceluloza (tabele 6.3. i 6.6.). Pored toga, modifikovanjem se „skida“, odnosno oksidiše površinski sloj vlakna (slike 6.4.e, 6.28. ), a usljed transfera mase i određenih naprezanja dolazi do stvaranja pukotina u strukturi vlakana. Na taj način dolazi do otvaranja unutrašnje strukture vlakana, čime se olakšava penetracija jona i istovremeno povećava dostupnost funkcionalnih grupa, a samim tim se povećava i mogućnost vezivanja jona unutar vlakna. Smanjenje vrijednosti bakrovog broja kod modifikovanih vlakana pokazuje da je došlo do oksidacije krajnjih aldehidnih grupa do karboksilnih (tabele 6.3., 6.6.). Generalno, kod oksidisanih vlakana korištenih u svrhu sorpcije jona metala utvrđen je povećan sadržaj aldehidnih i karboksilnih grupa (tabele 6.4., 6.7.). Na ovaj način se olakšava pristup vodi i hemikalijama, pospješuju interakcije između vlakana i jona metala i samim tim poboljšavaju sorpciona svojstva vlakana. Do sličnih rezultata i zaključaka, u slučaju kokosovih vlakana, došli su *Shukla* i saradnici [229]. Pored toga, eksperimentalno dobijeni podaci su, kroz odnos količine karboksilnih grupa i količine sorbovanih jona srebra (slika 6.30.), uz ATR-FTIR spektre vlakana (slika 6.31.), pokazali da vlakna sa većim sadržajem karboksilnih grupa bolje sorbuju jone metala, što ukazuje na to da jonska interakcija predstavlja osnovni mehanizam vezivanja jona metala sa vlaknima lana.

Modifikovanjem vlakana lana natrijum-hidroksidom (FH18R60) nije došlo do povećanja sorpcije jona  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u odnosu na nemodifikovana vlakna. Naprotiv, vlakna modifikovana natrijum-hidroksidom imala su manji sorpcioni kapacitet od nemodifikovanih vlakana, što se može objasniti visokim stepenom uklanjanja hemiceluloza (tabela 6.3.), koje predstavljaju amorfnu frakciju vlakana lana bogatu funkcionalnim grupama. Ovo posebno dolazi do izražaja kod sorpcije iz rastvora jona koncentracije 25 mg/l (slika 6.34. i 6.35.), pri čemu je najveće smanjenje sorpcionog kapaciteta vlakana uočeno pri sorpciji jona  $\text{Pb}^{2+}$  (4,84 mg/g za uzorak FH18R60 u odnosu na 7,92 mg/g za uzorak FC).

### 6.3.5. Adsorpcione izoterme i kinetika adsorpcije: uticaj hemijskog sastava vlakana lana

Rezultati ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta polaznih vlakana lana dobijeni za jone  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  (slika 6.32., poglavlje 6.3.3.), pokazali su da su joni olova najkonkurentniji u procesu adsorpcije iz rastvora obe ispitivane koncentracije (10 mg/l i 25 mg/l). Polazeći od tih rezultata, ali imajući u vidu i visoku toksičnost jona olova, izvršeno je ispitivanje adsorpcije ovog jona na vlaknima lana različitog hemijskog sastava. U eksperimentima sorpcije korištena su polazna i modifikovana vlakna lana sa različitim sadržajem hemiceluloze i lignina. Hemijski modifikovana vlakna lana su pokazala veoma dobar adsorpcioni kapacitet u odnosu na jone olova (slika 6.34., poglavlje 6.3.4.), pri čemu je količina sorbovanih jona zavisila kako od hemijskog sastava, tako i od sadržaja hidroksilnih i karboksilnih grupa u modifikovanim vlaknima lana. U cilju razjašnjavanja mehanizma adsorpcije jona olova iz vodenih rastvora na površini vlakana lana dobijeni rezultati adsorpcije analizirani su primjenom različitih adsorpcionih izoterma i adsorpcionih kinetičkih modela. Takođe, u cilju definisanja mehanizma adsorpcije (fizička, hemijska ili kombinovana) ovih jona, na polaznim i modifikovanim vlaknima lana određeni su i termohemijski parametri procesa adsorpcije. Sa druge strane, identična testiranja procesa adsorpcije izvršena su i za jone srebra, koji su izabrani zbog dobrih antimikrobnih svojstava materijala na koji su adsorbovani.

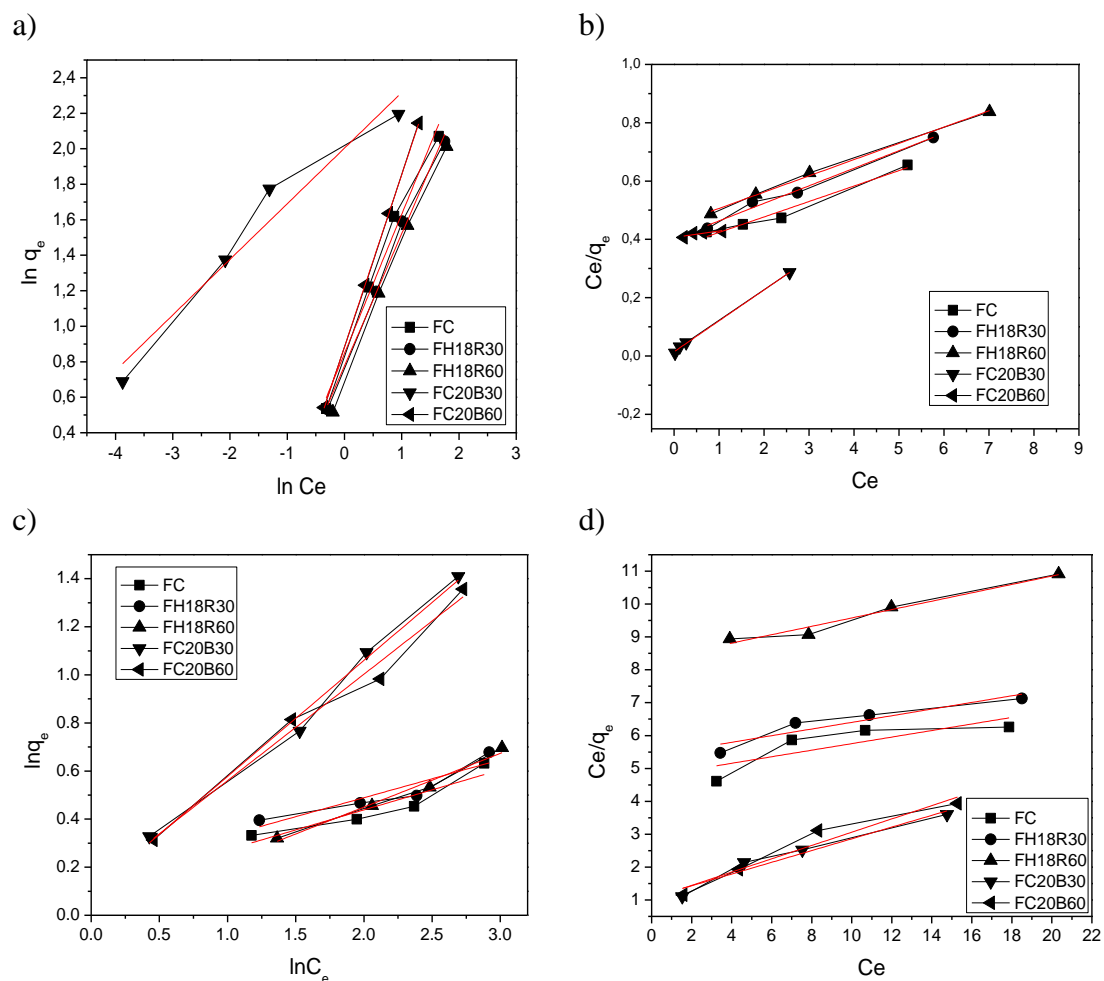
Količina adsorbovanih jona olova i srebra, praćena je tokom određenih vremenskih intervala i prikazana je kao zavisnost količine izdvojenog olova i srebra na polaznim vlaknima lana (FC), kao i na vlaknima lana sa različitim sadržajem hemiceluloza i lignina (vlakna tretirana sa  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaClO}_2$ ), od vremena adsorpcije (slika 6.36.).



**Slika 6.36.** Zavisnost adsorbovane količine a) olova i b) srebra iz rastvora koncentracije 25 mg/l na sobnoj temperaturi, od vremena adsorpcije

Ravnoteža procesa adsorpcije za jone olova postiže se nakon 60 min, dok se u slučaju jona srebra maksimalni sorpcioni kapacitet postiže već nakon 10-15 minuta. Vrijednosti ravnotežnih sorpcionih kapaciteta svih ispitivanih uzoraka prate isti trend u odnosu na oba jona. Najveće količine jona olova i srebra izdvojene su na uzorcima FC20B30 i FC20B60 (vlakna lana sa parcijalno uklonjenim ligninom), zatim na uzorku FC, a potom na alkalno tretiranim vlaknima lana FH18R30 i FH18R60 (vlakna lana sa parcijalno uklonjenim hemicelulozama).

Na osnovu ravnotežnih vrijednosti adsorpcionog kapaciteta (slika 6.36.), dobijenih za adsorpciju jona olova i srebra na polaznim vlaknima lana, kao i na vlaknima lana sa različitim sadržajem hemiceluloza i lignina (vlakna tretirana sa NaOH i NaClO<sub>2</sub>), konstruisane su adsorpcione izoterme. Slaganje eksperimentalnih podataka sa Frojndlihovom i Lengmirovom izotermom (jednačine prikazane u poglavlju 5.3.20.) prikazano je na slici 6.37., dok su parametri ovih izotermi dati u tabeli 6.10.



**Slika 6.37.** Slaganje ravnotežnih podataka adsorpcije sa Frojndlihovom i Lengmirovom adsorpcionom izotermom za jone olova (slike a) i b) redom) i jone srebra (slike c) i d) redom) na polaznim i modificovanim vlaknima lana

Dobijene vrijednosti korelacionih koeficijenata pokazuju da se ravnotežni podaci dobijeni adsorpcijom jona olova dobro slažu sa obe adsorpcione izoterme, pri čemu se uzorci FC20B30 i FC20B60 bolje slažu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, dok je kod uzoraka FC, FH18R30 i FH18R60 primjećeno bolje slaganje sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom. Sa druge strane, vrijednosti korelacionih koeficijenata za jone srebra, pokazuju zadovoljavajuće slaganje sa obe izoterme, sa razlikom da se u ovom slučaju uzorci FC i FH18R30 bolje slažu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, a svi ostali uzorci sa Frojndlihovom izotermom (tabela 6.10.).



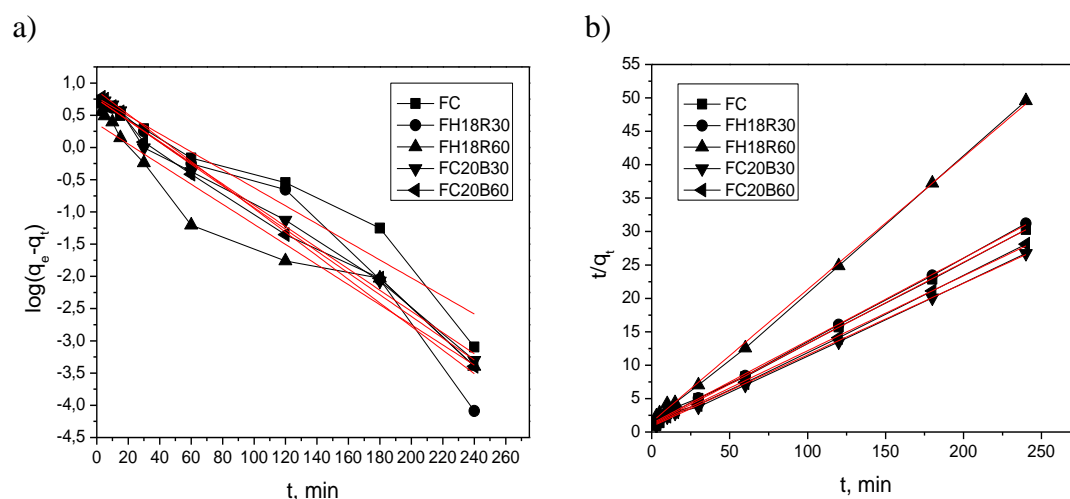
**Tabela 6.10.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme i korelacioni koeficijenti za adsorpciju jona olova i srebra na površini uzoraka polaznih i modificovanih vlakana

<b>Pb<sup>2+</sup></b>						
Uzorak	Lengmirova izoterma			Frojndlihova izoterma		
	R <sup>2</sup>	<i>b</i>	<i>Q</i> <sub>0</sub> , mg/g	R <sup>2</sup>	ln <i>K<sub>f</sub></i>	1/ <i>n</i>
FC	0,95842	0,143	18,87	0,97842	0,8471	0,7843
FH18R30	0,98280	0,149	16,63	0,99250	0,7768	0,7444
FH18R60	0,99289	0,124	17,95	0,99579	0,8472	0,3596
FC20B30	0,99810	0,735	94,34	0,93370	2,0035	0,3134
FC20B60	0,99980	0,054	45,45	0,97835	0,9695	0,9695
<b>Ag<sup>+</sup></b>						
Uzorak	Lengmirova izoterma			Frojndlihova izoterma		
	R <sup>2</sup>	<i>b</i>	<i>Q</i> <sub>0</sub> , mg/g	R <sup>2</sup>	ln <i>K<sub>f</sub></i>	1/ <i>n</i>
FC	0,89656	0,021	10,04	0,81169	0,1737	0,1667
FH18R30	0,81620	0,019	9,90	0,80060	0,1669	0,1576
FH18R60	0,95317	0,015	7,85	0,97354	0,1051	0,2235
FC20B30	0,93370	0,166	5,60	0,98610	0,0954	0,4824
FC20B60	0,92330	0,194	4,95	0,97760	0,1177	0,4425

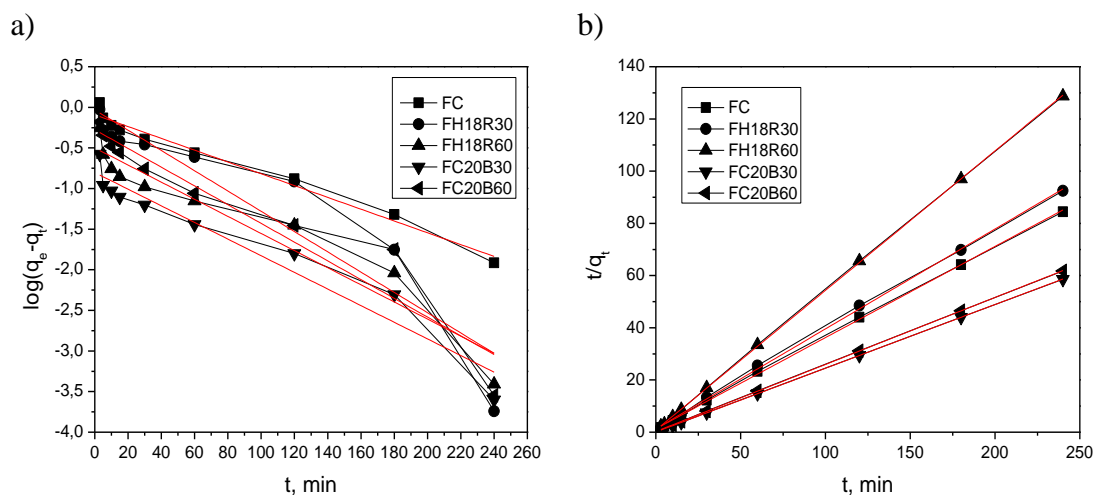
Na osnovu odsječaka i nagiba prikazanih izoterma, u tabeli 6.10. su prikazani njihovi parametri. Prilikom primjene Frojndlihove adsorpcione izoterme u oba slučaja (za jone olova i srebra), treba uzeti u obzir da relativno mali nagib, tj. više vrijednosti koeficijenta *n* ukazuje na dobru adsorpciju u čitavom opsegu ispitivanih koncentracija, dok strmiji nagib kojim se dobija mala vrijednost koeficijenta *n* pokazuje da je adsorpcija bolja za visoke koncentracije. Takođe, više vrijednosti odsečka (konstante *K<sub>f</sub>*) ukazuju na više vrijednosti kapaciteta adsorpcije, što je posebno vidljivo u slučaju jona olova, za koje je pokazano da najbolji sorpcioni kapacitet ima uzorak FC20B30. Posmatrajući vrijednosti Lengmirovog parametra *Q*<sub>0</sub>, dobijenog za adsorpciju olova, može se zaključiti da se maksimalni sorpcioni kapaciteti kreću u opsegu od 16,63 mg/g, za uzorak FH18R30 do 94,34 mg/g za uzorak FC20B30. Poredeći vrijednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta i sadržaj karboksilnih i aldehidnih grupa (tabela 6.4.) uočava se veoma dobra zavisnost rasta adsorpcionog kapaciteta sa porastom sadržaja grupa za sve ispitivane uzorke. Sa druge strane vrijednosti *Q*<sub>0</sub>, dobijenog za adsorpciju srebra, ne pokazuju određeni trend koji bi se mogao povezati sa nekim drugim svojstvom adsorbenta.

Obzirom na to da adsorpcioni kapacitet i ostali parametri dobijeni testiranjem procesa adsorpcionim izotermama, često nisu dovoljni za detaljno opisivanje sorpcionih karakteristika adsorbenta, kao i razumijevanje samog procesa adsorpcije, potrebno je odrediti i kinetiku adsorpcije.

Kinetika adsorpcije ispitivana je poređenjem eksperimentalno dobijenih podataka, za adsorpciju olova i srebra iz rastvora koncentracije 25 mg/l, sa podacima dobijenim testiranjem procesa adsorpcije kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Na slici 6.38., dati su grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za jone olova, dok je na slici 6.39., prikazano grafičko slaganje eksperimentalnih vrednosti sa kinetičkim modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za jone srebra. Ova dva kinetička modela primijenjena su na adsorpcioni proces jona olova i srebra, koji se odvija na polaznim, alkalno tretiranim i oksidisanim uzorcima.



**Slika 6.38.** Slaganje eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda za adsorpciju jona olova iz rastvora polazne koncentracije 25 mg/l



**Slika 6.39.** Slaganje eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelom a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda za adsorpciju jona srebra iz rastvora polazne koncentracije od 25 mg/l

Parametri kinetike za oba kinetička modela ispitivanog adsorpcionog procesa određeni su iz nagiba i odsječka odgovarajućih linearizovanih 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 (dobijeni prema modelu pseudo-drugog reda i eksperimentalno) ispitivanih uzoraka, za jone olova i srebra, prikazani su u tabeli 6.11. Na osnovu dobijenih pravolinijskih zavisnosti i korelacionih koeficijenata prikazanih u tabeli 6.11., u slučaju primjene jednačina pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za oba jona, može se zaključiti da se kinetika procesa adsorpcije olova i srebra na ispitivanim uzorcima vlakana lana može opisati modelom pseudo-drugog reda.

**Tabela 6.11.** Korelacioni koeficijenti ispitivanih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i parametri kinetike adsorpcije pseudo-drugog reda za jone olova i srebra na polaznim i modifikovanim uzorcima vlakana lana, iz rastvora koncentracije 25 mg/l

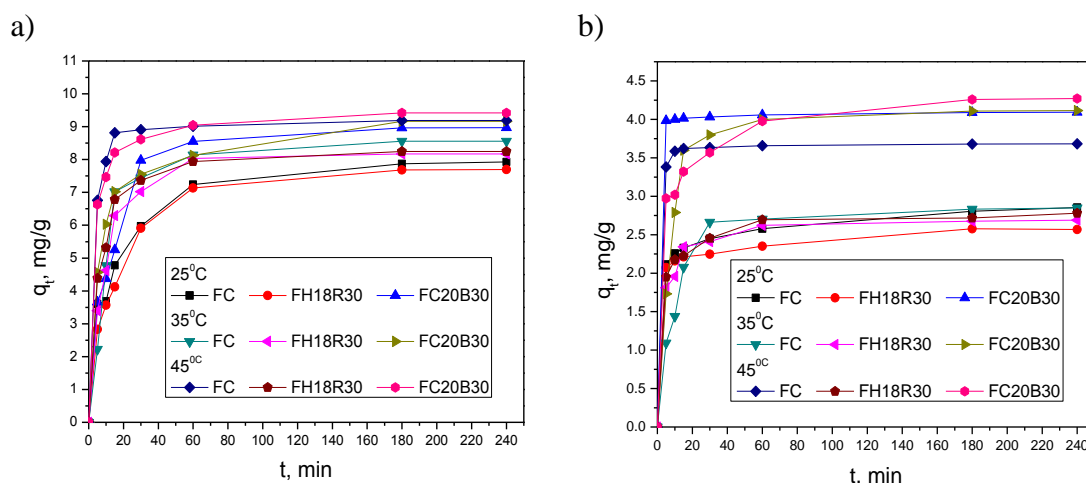
<b>Pb<sup>2+</sup></b>					
Uzorak	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red			q <sub>e,exp</sub> , mg/g
	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g/mg min	
FC	0,9396	0,9991	8,230	0,01346	7,9237
FH18R30	0,9490	0,9991	8,077	0,01199	7,6933
FH18R60	0,9418	0,9990	5,040	0,02613	4,843
FC20B30	0,9901	0,9990	9,328	0,01389	8,972
FC20B60	0,9900	0,9991	8,928	0,01295	8,539
<b>Ag<sup>+</sup></b>					
Uzorak	Pseudo-prvi red	Pseudo-drugi red			q <sub>e,exp</sub> , mg/g
	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g/mg min	
FC	0,9765	0,9995	2,862	0,09542	2,842
FH18R30	0,8601	0,9992	2,612	0,11547	2,596
FH18R60	0,9154	0,9999	1,870	0,34965	1,864
FC20B30	0,9305	1,0000	4,096	0,73529	4,094
FC20B60	0,9060	0,9999	3,895	0,23585	3,885

Vrijednosti korelacionih koeficijenata za kinetiku adsorpcije pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i izuzetno dobro slaganje vrijednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta izračunatih preko kinetičkog modela pseudo-drugog reda i eksperimentalno dobijenih vrijednosti iste veličine, potvrđuju zaključak da adsorpcioni procesi za jone olova i srebra prate kinetiku pseudo-drugog reda. Takođe, više vrijednosti konstante brzine adsorpcije  $k_2$  za jone srebra, u odnosu na jone olova, prati trend prikazan na slici 6.36.

Treći kinetički model se odnosi na ispitivanje kinetike i definisanje mehanizma adsorpcije preko intračestične difuzije. Model intračestične difuzije zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz vodenog rastvora, a prenos mase se modeluje kao difuzija adsorbata kroz čvrst adsorbent. Modelom intračestične difuzije testirana je adsorpcija Pb<sup>2+</sup> iz rastvora koncentracije 25 mg/l, na uzorcima FC, FH18R30 i FC20B30. Na osnovu zavisnosti  $q_t - t^{1/2}$  dobija se multilinearost koja ukazuje da adsorpcioni proces prolazi kroz tri različite faze. Prvi linearni dio odnosi se na transport jona kroz rastvor do same površine adsorbenta, tj. na površinsku adsorpciju, drugi dio se odnosi na proces intračestične difuzije, a treća faza predstavlja završni dio adsorpcije, tj. dostizanje ravnoteže. Na osnovu dijela koji se odnosi na intračestičnu difuziju, dobija se

konstanta brzine intračestične difuzije  $k_{id}$  čije vrijednosti za adsorpciju olova na ispitivanim uzorcima FC, FC20B30 i FH18R30, redom iznose 0,1531; 0,1640 i 0,2726. Sa druge strane, vrijednosti konstante  $C_i$  pokazuju suprotan trend u odnosu na konstante brzina intračestične difuzije (FC: 7,1534; FC20B30: 5,9880 i FH18R30: 4,6308). Na osnovu ovih vrijednosti može se zaključiti da na brzinu difuzije direktno utiče struktura korištenih materijala, jer uzorak FH18R30 koji je najrazvlaknjeniji ima najveću vrijednost konstante brzine intračestične difuzije i ujedno najmanji uticaj površinske adsorpcije u kontrolisanju brzine procesa.

Na osnovu rezultata dobijenih praćenjem količine adsorbovanih jona olova i srebra, u zavisnosti od vremena i temperature adsorpcije (slika 6.40.), a u cilju utvrđivanja mehanizma vezivanja olova i srebra za vlakna lana sa različitim sadržajem hemiceluloza i lignina, na polaznim vlaknima lana i hemijski tretiranim uzorcima tokom kraćih vremenskih intervala, određeni su termohemijski parametri procesa adsorpcije.



**Slika 6.40.** Zavisnost adsorbovane količine a) olova i b) srebra iz rastvora koncentracije 25 mg/l, od vremena i temperature adsorpcije

U tabelama 6.12. i 6.13. prikazane su vrijednosti termohemijskih parametara adsorpcionog procesa za jone srebra i olova, za različite temperature i koncentracije rastvora ovih jona. Vrijednosti za  $\Delta G^\theta$  i  $\Delta H^\theta$  mogu dati informaciju da li je adsorpcioni proces fizičke, hemijske ili kombinovane prirode. Opšte je prihvaćeno da se fizički proces javlja kada se vrijednosti za entalpiju kreću u opsegu od 2-21 kJ/mol i vrijednosti za Gibsovu energiju nalaze u intervalu od -20 do 0 kJ/mol. Sa druge strane hemijska adsorpcija podrazumijeva da se vrijednosti za entalpiju nalaze u opsegu od 80-200 kJ/mol, a za Gibsovu energiju od -400 do -80 kJ/mol [319].

**Tabela 6.12.** Vrijednosti entalpije, entropije i Gibsove energije za sorpciju  $\text{Ag}^+$  na uzorke vlakana lana FC, FH18R30 i FC20B30

Uzorak	$c_0$ , mg/l	Temperatura, K	Termodinamički parametri		
			$\Delta H^\theta$ , kJ/mol	$\Delta S^\theta$ , kJ/mol K	$\Delta G^\theta$ , kJ/mol
FC	5	298,15	13,77	0,0335	3,78
		308,15			3,45
		318,15			3,11
	10	298,15	11,16	0,0227	4,39
		308,15			4,16
		318,15			3,93
	15	298,15	4,78	0,0009	4,50
		308,15			4,49
		318,15			4,48
	25	298,15	14,74	0,0337	4,70
		308,15			4,37
		318,15			4,03
FH18R30	5	298,15	5,70	0,0043	4,42
		308,15			4,38
		318,15			4,33
	10	298,15	8,98	0,0150	4,51
		308,15			4,36
		318,15			4,21
	15	298,15	0,77	-0,0131	4,68
		308,15			4,81
		318,15			4,95
	25	298,15	3,69	-0,0037	4,87
		308,15			4,91
		318,15			4,95
FC20B30	5	298,15	2,29	0,0069	0,24
		308,15			0,17
		318,15			0,10
	10	298,15	3,78	0,0064	1,87
		308,15			1,81
		318,15			1,74
	15	298,15	4,92	0,0088	2,31
		308,15			2,22
		318,15			2,13
	25	298,15	2,86	-0,0012	3,20
		308,15			3,21
		318,15			3,23

**Tabela 6.13.** Vrijednosti entalpije, entropije i Gibsove energije za sorpciju  $Pb^{2+}$  na uzorke vlakana lana FC, FH18R30 i FC20B30

Uzorak	$c_0$ , mg/l	Temperatura, K	Termodinamički parametri		
			$\Delta H^\theta$ , kJ/mol	$\Delta S^\theta$ , kJ/mol K	$\Delta G^\theta$ , kJ/mol
FC	5	298,15	45,01	0,1576	-1,97
		308,15			-3,54
		318,15			-5,12
	10	298,15	56,47	0,1969	-2,25
		308,15			-4,22
		318,15			-6,19
	15	298,15	40,46	0,1431	-2,19
		308,15			-3,62
		318,15			-5,05
	25	298,15	42,81	0,1468	-0,95
		308,15			-2,42
		318,15			-3,89
FH18R30	5	298,15	11,13	0,0444	-2,09
		308,15			-2,54
		318,15			-2,98
	10	298,15	38,88	0,1365	-1,82
		308,15			-3,19
		318,15			-4,55
	15	298,15	40,50	0,1409	-1,51
		308,15			-2,92
		318,15			-4,32
	25	298,15	13,64	0,0485	-0,81
		308,15			-1,29
		318,15			-1,78
FC20B30	5	298,15	9,71	0,0690	-10,86
		308,15			-11,55
		318,15			-12,24
	10	298,15	26,31	0,1168	-8,51
		308,15			-9,67
		318,15			-10,84
	15	298,15	20,72	0,0949	-7,58
		308,15			-8,53
		318,15			-9,48
	25	298,15	24,56	0,0925	-3,02
		308,15			-3,95
		318,15			-4,87

Iz tabela 6.12. i 6.13. može se zapaziti da su vrijednosti za  $\Delta H^\theta$  pozitivne, što ukazuje na činjenicu da je proces adsorpcije jona olova i srebra na korištenim uzorcima endotermne prirode. Pozitivne vrijednosti promjene entropije sorpcije ukazuju na

strukturne promjene sorbata i sorbenta tokom procesa sorpcije, što po Baker-u i saradnicima [319-322] ukazuje na porast neuređenosti granične površine između čvrste i tečne faze. Ovo je u saglasnosti i sa istraživanjima Saha i Chowdhury [323], na osnovu kojih se može zaključiti da se pokretljivost jona u rastvoru i afinitet adsorbata ka adsorbentu povećava na višim vrijednostima temperature rastvora. Sa druge strane, na manjem broju slučajeva prilikom sorpcije jona srebra (tabela 6.12), može se zapaziti da su vrijednosti promjene entropije negativne, što ukazuje na smanjenje neuređenosti granične površine između čvrste i tečne faze tokom odvijanja procesa adsorpcije [324]. Pored toga, ove vrijednosti su gotovo jednake nuli, pa bi se negativan predznak mogao zanemariti.

Negativne vrijednosti promjene Gibsove energije ( $\Delta G^\theta$ ) i pozitivne vrijednosti promjene entalpije, dobijene za proces adsorpcije jona olova na svim uzorcima pri različitim koncentracijama i temperaturama rastvora, govore u prilog činjenici da je adsorpcije jona olova spontan endoterman proces i da se vjerovatnoća odvijanja procesa adsorpcije povećava sa povećanjem temperature (tabela 6.13). S druge strane, za proces adsorpcije jona srebra (tabela 6.12), dobijaju se pozitivne vrijednosti Gibsove energije u svim ispitivanim slučajevima. Ovo upućuje na zaključak da se proces adsorpcije  $\text{Ag}^+$  na ispitivanim materijalima odvija, ali da on nije spontan. Takođe, može se primijetiti i da sa povećanjem temperature rastvora uglavnom dolazi do smanjenja Gibsove energije, što navodi na pretpostavku da je za spontanu adsorpciju srebra potrebno povećati temperaturu rastvora [322]. Na osnovu vrijednosti za promjene entalpije i Gibsove energije (tabele 6.12. i 6.13.) može se zaključiti da se u oba slučaja proces adsorpcije odvija kombinovanim mehanizmom u kome postoji udio i fisisorpcije i hemisorpcije, što je u saglasnosti i sa literaturnim izvorom [319]. Ova pojava se direktno može objasniti kombinovanim uticajem strukture ispitivanih uzoraka sa jedne strane, kao i različitim sadržajem i uticajem hemijske strukture komponenata hemijskog sastava vlakana lana sa druge strane. S tim u vezi, može se doći do zaključka da na adsorpcioni proces jona olova i srebra na korištenim uzorcima, u isto vrijeme imaju uticaj nadmolekulska struktura i morfologija vlakana, kao i hemija njihove površine, tj. vrsta i sadržaj funkcionalnih grupa koje predstavljaju aktivna mjesta za vezivanje jona.



## 7. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitivan je uticaj postupaka fizičko-hemijskog modifikovanja: natrijum-hidroksidom, natrijum-hloritom i vodonik-peroksidom na strukturu i svojstva vlakana lana. Na osnovu teorijskih razmatranja i rezultata eksperimentalnih istraživanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

- ❖ Hemijsko modifikovanje vlakana lana dovodi do promjena u hemijskom sastavu i strukturi ovih vlakana, što direktno utiče na promjenu fizičko-mehaničkih i sorpcionih svojstava vlakana lana, a samim tim i na kvalitet vlakana lana.
- ❖ Primijenjeni hemijski tretmani dovode do uklanjanja pratećih neceluloznih supstanci: obradom vlakana lana natrijum-hidroksidom dolazi do progresivnog uklanjanja hemiceluloza, pri čemu sadržaj lignina ostaje gotovo nepromijenjen; obradom vlakana lana natrijum-hloritom dolazi do progresivnog uklanjanja lignina, dok se sadržaj hemiceluloza neznatno mijenja; i obradom vlakana lana vodonik-peroksidom istovremeno se uklanjaju i hemiceluloze i lignin, ali u manjoj mjeri u poređenju sa prethodna dva tretmana.
- ❖ Modifikovanje vlakana lana natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom, praćeno selektivnim uklanjanjem hemiceluloza, odnosno lignina, omogućilo je uspostavljene korelacija između strukture i svojstava vlakana lana, koje su omogućile analizu i tumačenje rezultata dobijenih modifikovanjem vlakana lana vodonik-peroksidom, s obzirom da je tokom modifikovanja vodonik-peroksidom došlo do istovremenog uklanjanja i hemiceluloza i lignina.
- ❖ Uklanjanje hemiceluloza i lignina iz vlakana lana praćeno je promjenama nadmolekulske strukture vlakana, kao i morfologije njihove površine. Naime, hemiceluloze se nalaze u interfibrilarnim oblastima vlakana i njihovim uklanjanjem dolazi do povećanja broja amorfnih oblasti u strukturi vlakana lana, kao i do djelimičnog ili potpunog razvlaknjivanja tehničkih vlakana uz čestu pojavu fibrilacije. Progresivnim uklanjanjem lignina iz srednje lamele i djelimično iz sekundarnog zida vlakna lana, ona postaju manje kruta, a dolazi i do dezintegracije i fibrilacije tehničkih vlakana. Primjećeno je da se stepen

kristalnosti povećava u slučaju obrade vlakana sa natrijum-hloritom i vodonik-peroksidom, dok je ova pojava u slučaju tretmana natrijum-hidroksidom prisutna samo pri nižim koncentracijama ovog agensa. Primjenom viših koncentracija natrijum-hidroksida, za razliku od oksidativnih tretmana, dolazi do značajnijeg bubrenja mikrofibrila celuloze i disocijacije vodoničnih veza u celulozi I, praćenog transformacijom celuloze I u celulozu II, pri čemu jedan dio ostaje kao manje sređena, amorfna oblast, što dovodi do smanjenja indeksa kristalnosti. Takođe, primijećeno je i da nakon svih primjenjenih hemijskih tretmana, dolazi do tzv. pilinga površine vlakana čime površina ovih vlakana postaje čistija i manje hrapava. Međutim, treba napomenuti da istovremeno dolazi i do stvaranja novih mikropora i mikropukotina, kako na površini vlakana, tako i u interfibrilarnim oblastima.

- ❖ Navedene strukturne promjene direktno utiču na fizičko-mehanička svojstva svih modifikovanih uzoraka. Djelimična ili potpuna dezintegracija vlakana nastala nakon hemijskih tretmana, kao i njihova fibrilacija (najizraženija u slučaju tretmana natrijum-hloritom), dovode do profinjavanja vlakana lana koja postaju mekša i nekoliko puta finija u odnosu na polazna vlakna, koja su veoma gruba i kruta. Uklanjanje pratećih komponenata, a posebno lignina, pored smanjenja gustine pakovanja fibrila i njihove orijentisanosti uz narušavanja odnosa između amornih i kristalnih područja, dovodi i do manje ili više izražene fibrilacije vlakana (pojava štrčećih fibrila “vlakana” na površini vlakana), kao i različitih oštećenja na njihovoj površini, što dovodi do pada jačine svih hemijski tretiranih uzoraka vlakana lana.
- ❖ Uklanjanje neceluloznih komponenata, naročito prilikom oksidativnih tretmana, dovodi do promjene stepena bjeline. Stepent bjeline modifikovanih vlakana je znatno veći u odnosu na polazna vlakna, što je posljedica uklanjanja hromofornih grupa, koje su strukturni dio neceluloznih komponenata. Treba napomenuti da jako oksidaciono djelovanje natrijum-hlorita i vodonik-peroksida, dovodi do znatno većeg stepena bjeline vlakana u odnosu na polazna i alkalno tretirana vlakna lana.

- ❖ Uklanjanje hemiceluloza, iako sadrže veću količinu karboksilnih grupa, nije dovelo do značajnih promjena u sadržaju funkcionalnih grupa i elektrokinetičkih svojstava modifikovanih vlakana lana, dok je uklanjanje lignina dovelo do povećanja sadržaja karboksilnih grupa i blagog pomjeranja izoelektrične tačke ka nižim pH vrijednostima, pri čemu se vrijednost zeta potencijala u području pH 5-10 približava nuli, što je posljedica djelimičnog oslobađanja elementarnih vlakana i povećanog bubrenja vlakana pri ovim uslovima.
- ❖ Parametri kojima se mogu definisati sorpciona svojstva modifikovanih vlakana lana, značajno se razlikuju u poređenju sa polaznim vlaknima. Promjene u hemijskom sastavu i strukturi vlakana dovode do značajnijih promjena vrijednosti sorpcije joda, sposobnosti zadržavanja vode i sorpcionog kapaciteta modifikovanih vlakana lana. Zapaža se da je obrada vlakana natrijum-hidroksidom, usljed povećanja sadržaja amorfnih područja i transformacije celuloze I u celulozu II, dovela do povećanja sorpcije joda, a da je pri tome sposobnost zadržavanja vode bilježila trend pada (smanjen sadržaj mikropora i mikropukotina), kao i vrijednost za sadržaj vlage (manji ukupni sadržaj grupa na površini vlakna) u odnosu na polazna i oksidisana vlakna.
- ❖ Ispitivanjem sorpcionog kapaciteta alkalno tretiranih i oksidisanih vlakana lana u odnosu na jone srebra, u cilju dobijanja vlakana sa antimikrobnim svojstvima, dobijeni su rezultati koji ukazuju da vlakna sa većim sadržajem karboksilnih grupa (oksidativno tretirani uzorci) u većoj količini sorbuju  $Ag^+$  jone. To ukazuje da jonska interakcija predstavlja osnovni mehanizam vezivanja  $Ag^+$  jona sa vlaknima lana.
- ❖ Antimikrobna aktivnost nemođifikovanih i modifikovanih vlakana lana sa sorbovanim  $Ag^+$  jonima je ispitivana prema bakterijama Gram (+) *Staphylococcus aureus* i Gram (-) *Escherichia coli*, dok je antifungalna aktivnost ispitivana prema gljivicama iz familije *Candida*, *Candida albicans*. Polazna vlakna lana nisu pokazala antimikrobnu aktivnost, dok je za sve uzorke vlakana lana (polazna i modifikovana vlakna) sa sorbovanim jonima srebra uočena antimikrobna aktivnost prema svim testiranim mikroorganizmima. Gljivice *Candida albicans* su pokazale najmanju osjetljivost na vlakna lana sa sorbovanim jonima srebra,

dok su se bakterije Gram (-) *Escherichia coli* pokazale kao osjetljivije na antimikrobno djelovanje ispitivanih vlakana od Gram (+) *Staphylococcus aureus*. Najveću antimikrobnu aktivnost prema svim testiranim mikroorganizmima su pokazala vlakna lana iz kojih je progresivno uklonjen lignin. Iako ne postoji jasna veza između količine sorbovanih jona srebra i antimikrobne aktivnosti, izvjesno je da se sorpcijom jona srebra razvija odgovarajuća antimikrobna aktivnost vlakana lana.

- ❖ Nemodifikovana i modifikovana kratka vlakna lana su se pokazala i kao dobri sorbenti, koji bi se mogli koristiti u prečišćavanju voda kontaminiranih jonima teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ ). Stepem sorpcije jona teških metala vlaknima lana iz rastvora koncentracije 10 mg/l može se prikazati sledećim nizom  $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ , a kod sorpcije iz rastvora koncentracije 25 mg/l sledećim nizom  $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ . Povećanje sorpcionog kapaciteta vlakana lana za jone  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  je postignuto modifikovanjem vlakana oksidacionim sredstvima, natrijum-hloritom i vodonik-peroksidom, dok modifikovanjem vlakana lana natrijum-hidroksidom nije došlo do značajnijeg povećanja sorpcije jona  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u odnosu na nemodifikovana vlakna. Pri tome je količina sorbovanih jona zavisila kako od hemijskog sastava, tako i od sadržaja hidroksilnih i karboksilnih grupa u modifikovanim vlaknima lana.
- ❖ U cilju definisanja procesa adsorpcije i mehanizma vezivanja jona srebra i olova za polazna i hemijski tretirana vlakna lana (fizička, hemijska ili kombinovana adsorpcija), određeno je slaganje eksperimentalno dobijenih parametara procesa adsorpcije sa Lengmirovom i Frojndlihovom adsorpcionom izotermom, kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i definisani su termohemijski parametri procesa adsorpcije. Dobijene vrijednosti korelacionih koeficijenata pokazuju da se ravnotežni podaci dobijeni adsorpcijom jona olova dobro slažu sa Lengmirovom i Frojndlihovom adsorpcionom izotermom i da se za oba jona proces adsorpcije može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Na osnovu rezultata dobijenih za definisanje mehanizma adsorpcije preko intračestične difuzije, može se zaključiti da na brzinu difuzije direktno utiče struktura korištenih materijala. Termohemijski parametri procesa adsorpcije, su pokazali da se kod sorpcije jona srebra i olova, proces adsorpcije odvija

kombinovanim mehanizmom u kome postoji udio i fizisorpcije i hemisorpcije, što potvrđuje da na adsorpcioni proces jona olova i srebra, u isto vrijeme imaju uticaj nadmolekulska struktura i morfologija vlakana, kao i hemija njihove površine, tj. vrsta i sadržaj funkcionalnih grupa koje predstavljaju aktivna mjesta za vezivanje jona.

- ❖ Dobijeni rezultati su pokazali da vlakna lana, kao ekonomični i ekološki prihvatljivi materijali, mogu naći primjenu u oblasti biosorpcije za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda i kao materijali sa antimikrobnim dejstvom u oblasti odjevne industrije, medicine, ali i za dezinfekciju vode zagađene patogenim mikroorganizmima, čime se značajno mogu proširiti područja upotrebe lana i lanenih vlakana.

## LITERATURA

- [1] J. Gordon Cook, *Natural Fibres*, Merrow Publishing Co Ltd, England, 1984
- [2] F. Pasković, *Predivo bilje I dio*, Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1966
- [3] R. Kozłowski, S. Manys, *Textile Asia* **27** (1) (1996) 66-70
- [4] *Studija Privredne komore SR Bosne i Hercegovine* [SPKSRBIH], 1980
- [5] J. A. Foulk, W. Y. Chao, D. E. Akin, R. B. Dodd, P. A. Layton, *Journal of Polymers and the Environment* **12** (2004) 165-171
- [6] S. Goutianos, T. Peijs, B. Nystrom, M. Skrifvars, *Applied Composite Materials* **13** (2006) 199–215
- [7] J. Kondić, M. Nožinić, Possibilities in flax and hemp production in Bosnia and Herzegovina. In R. Kozłowski (Ed.), *Proceedings of the 2nd global workshop "Bast Plants in the New Millennium"*, 2001
- [8] B. Lazić, S. Janjić, M. Ristić, Domestic Flax and Hemp - Cultivation, Fiber Extraction and Properties. In R. Kozłowski (Ed.), *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> global workshop "Bast fibrous plants for healthu life"*, Session II-3, Banja Luka: FAO/SCORENA, Agricultural institute of Republic of Srpska, 2004
- [9] B. Lazić, M. Ristić, N. Ilišković, S. Janjić, Svojstva lanenih vlakana različitih sorti lana uzgojenih u okolini Banjaluke, *Zbornik radova sa VI simpozijuma "Savremene tehnologije i privredni razvoj"*, Leskovac, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, 2005
- [10] B. Lazić, M. Kostić, S. Janjić, *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske* **13** (2017) 31-39
- [11] M. Nožinić, B. Rajčević, D. Jović, L. Kluga, T. Malčić, V. Bojić, *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences, Section B* **67** (4/5) (2013) 324–328
- [12] M. Ristić, S. Janjić, B. Vujašinović, *Glasnik hemičara i tehnologa Republike Srpske* **42** (2000) 43-49
- [13] M. T. Pailthorpe, J. I. Curiskis, "Sun protection and apparel textiles", *Proceedings of International Textile Conference*, Coimbatore, India, 1995
- [14] U. -C. Hipler, P. Elsner, *Biofunctional textiles and the skin*, vol. 33, Karger, Basel, 2006

- [15] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Journal of Polymers and the Environment* **15** (2007) 25-33
- [16] V. V. Zhivetin, L. N. Ginzburg, *Len na rubezhe XX i XXI vekov*, IPO Poligran, Moskva, 1998
- [17] M. Kostić, Celulozna vlakna na početku XXI veka (sekcijsko predavanje), *40 Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad, 2001
- [18] R. Kozłowski, Flax Relity and Future Possibilities, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Global Workshop "Bast Fibrous Plants for Healthy Life"*, Banja Luka, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, 2004
- [19] A. J. Jhala, L. M. Hall, *Australian Journal of Basic and Applied Science* **4** (2010) 4304-4312
- [20] R. Jovanović, *Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna*, Beograd, Građevinska knjiga, 1989
- [21] M. Kostić, P. Škundrić, Interakcija celuloze iz konoplje i aminoksidnih rastvarača, *42. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 2004
- [22] <http://www.lucintel.com/lucintelbrief/lucintel-brief-opportunity-and-challenges-in-automotive-composites-industry.pdf> (posjećeno 21.11.2017)
- [23] M. Kostić, P. Škundrić, S. Milosavljević, *Tekstilna industrija* **51** (1-2) (2003) 9-16
- [24] MAFF UK Project: The Use of Natural Fibres in Nonwoven Structures for Applications as Automative Component Substrates, Research and Development Report, Ref. NF0309, 2000
- [25] R. Brunšek, M. Andrassy, J. Butorac, *Tekstil* **63** (2014) 49-58
- [26] M. Pavelek, E. Tejklová, *Journal of Natural Fibers* **1** (4) (2004) 17-36
- [27] D. Raffaelli, M. Andrassy, *Tekstil* **39** (2) (1990) 75-81
- [28] S. Jevtić, *Posebno ratarstvo*, Nauka, Beograd, 1992
- [29] I. Todorović, *Proizvodnja ratarskih kultura II dio*, Viša poljoprivredna škola Križevci, Križevci, 1968
- [30] V. V. Zhivetin, L. N. Ginzburg, *Len na rubezhe XX i XXI vekov*, IPO Poligran, Moskva, 1998
- [31] D. M. El-Hariri, M. S. Hassanein, A. H. H. El-Sweify, *Journal of Natural Fibers* **1** (2) (2004) 1-12

- [32] P. M. Tahir, A. B. Ahmed, S. O. A. SaifulAzry, Z. Ahmed, *BioResources* **6** (2011) 5260-5281
- [33] J. A. Foulk, D. E. Akin, R. B. Dodd, D. D. McAlister, Flax fiber: Potential for a new crop in the Southeast, In J. Janick and A. Whipkey (Ed.), *Trends in new crops and new uses*, Alexandria, VA: ASHS Press, 2002
- [34] H. Henriksson, K. -E. L. Eriksson, *Textile Research Journal* **68** (12) (1998) 942-947
- [35] [www.flaxandhemp.bangor.ac.uk](http://www.flaxandhemp.bangor.ac.uk) (posjećeno 21.11.2017)
- [36] D. E. Akin, L. L. Rigsby, *Textile Research Journal* **72** (9) (2002) 789-794
- [37] J. Butorac, R. Šurina, M. Bujan, M. Pospišil, M. Brčić, *Proceedings of the 49th Croatian & 9th International Symposium on Agriculture* 342-346., Dubrovnik, Croatia, 16<sup>th</sup>-21<sup>th</sup> February 2014
- [38] D. E. Akin, H. E. Epps, D. D. Archibald, H. S.S. Sharma, *Textile Research Journal* **70** (10) (2000) 852-858
- [39] M. Kostić, P. Škundrić, B. Pejić, *Vlakna konoplje za konvencionalna i nova područja primene, Monografija - Konoplja-sirovina budućnosti*, TMF, Beograd, 2004
- [40] D. E. Akin, L. L. Rigsby, H. Henriksson, K. -E. L. Eriksson, *Textile Research Journal* **68** (7) (1998) 515-519
- [41] J. Zhang, G. Henriksson, G. Johansson, *Journal Biotechnology* **81** (2000) 85-89
- [42] D. E. Akin, W. H. Morrison III, G. R. Gamble, L. L. Rigsby, *Textile Research Journal* **67** (4) (1997) 279-287
- [43] D. E. Akin, L. L. Rigsby, N. Patel, K. -E. L. Eriksson, *Textile Research Journal* **67** (11) (1997) 829-836
- [44] D. E. Akin, L. L. Rigsby, W. Perkins, *Textile Research Journal* **69** (10) (1999) 747-753
- [45] D. E. Akin, D. S. Himmelsbach, W. H. Morrison III, *Journal of Polymers and the Environment* **8** (3) (2000) 103-107
- [46] D. E. Akin, D. Slomczynski, L. L. Rigsby, K. -E. L. Eriksson, *Textile Research Journal* **72** (1) (2002) 27-34
- [47] A. P. S. Adamsen, D. E. Akin, L. L. Rigsby, *Textile Research Journal* **72** (4) (2002) 296-302



- [48] J. D. Evans, D. E. Akin, W. H. Morrison III, D. S. Himmelsbach, D. D. McAlister, J. A. Foulk, *Textile Research Journal* **73** (10) (2003) 901-906
- [49] J. Zhang, G. Johansson, B. Pettersson, D. Akin, J. A. Foulk, S. Khalili, G. Henriksson, *Textile Research Journal* **73** (3) (2003) 263-267
- [50] D. J. Carr, N. M. Cruthers, R. M. Laing, B. E. Niven, *Textile Research Journal* **75** (2) (2005) 93-98
- [51] D. E. Akin, R. B. Dodd, J. A. Foulk, *Industrial Crops and Products* **21** (3) (2005) 369-378
- [52] R. Šurina, J. Butorac, M. Andrassy, *Tekstil* **60** (2011) 87-101
- [53] M. P. Ansell, L. Y. Mwaikambo, The structure of cotton and other plant fibers. In: S. J. Eichhorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe and T. Kikutani (eds.). *Handbook of textile fibre structure*, Vol. 2, Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2009
- [54] A. Bismarck, S. Mishra, T. Lampke, Plant fibers as reinforcement for green composites. In: A. K. Mohanty, M. Misra and L. T. Drzal (eds.), *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2005
- [55] R. R. Franck (ed.), *Bast and other plant fibres*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2005
- [56] R. Jovanović, *Struktura i svojstva vlakana*, TMF, Beograd, 1981
- [57] M. Shaw, *Feedstock and Process Variables Influencing Biomass Densification - M.Sc. Thesis*, Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, 2008
- [58] J. W. S. Hearle, R. H. Peters, *Fibre Structure*, The Textile Institute Butterworths, Manchester & London, 1963
- [59] J. Gassan, A. K. Bledzki, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **236** (1996) 129-138
- [60] S. Thomas, C. H. Chan, L. A. Pothen, J. Joy, H. Maria, *Natural Rubber Materials, Volume 2: Composites and Nanocomposites*, Chapter 14, RSC Publishing, 2014
- [61] D. Fengel, D. Wegener, *Wood chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989

- [62] Y. W. Sitotaw, *Synthesis of Carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse- Doctoral dissertation*, Addis Ababa, Ethiopia, 2011
- [63] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Fundamentals and Analytical Methods*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998
- [64] A. K. Bledzki, J. Gassan, *Progress in Polymer Science* **24** (1999) 221–274
- [65] S. N. Petrova, I. Yu. Volkova, A. G. Zakharov, *Russian Journal of Applied Chemistry* **76** (8) (2003) 1344-1347
- [66] R. Kozłowski, S. Manis, J. Kozłowska, Bast Fibre, *European Conference “Crops for a Green Industry”*, Gmunden (Austria), 1998
- [67] M. I. Voronova, S. N. Petrova, T. N. Lebedeva, O. N. Ivanova, A. N. Prusov, A. G. Zakharov, *Russian Journal of Applied Chemistry* **76** (12) (2003) 1993-1997
- [68] E. Treiber, *Die Chemie der Pflanzenzellwand*, Berlin: Springer, 1957
- [69] P. Zugenmaier, *Progress in Polymer Science* **26** (2001) 1341-1417
- [70] O. L. Sponsler, W. H. Dore, *Colloid Symposium Monograph* **4** (1926) 174-265
- [71] E. Schiebold, *Kolloid-Zeitschrift* **108** (1944) 248-265
- [72] K. H. Meyer, L. Misch, *Helvetica Chimica Acta* **20** (1937) 232-244
- [73] E. Schiebold, *Kolloid-Zeitschrift* **108** (1944) 248-265.
- [74] O. Stojanović, N. Stojanović, *Hemija ugljenih hidrata*, TMF, Beograd, 1971
- [75] D. W. Jones, *Journal of Polymer Science* **32** (1958) 371-394
- [76] A. Sarko, R. Muggli, *Macromolecules* **7** (1974) 486-494
- [77] K. H. Gardner, J. Blackwell, *Biopolymers* **13** (1974) 1975-2001
- [78] K. C. Ellis, J. O. Warwicker, *Journal of Polymer Science* **56** (1962) 339-357
- [79] P. J. C. Smith, S. LALS Arnott, *Acta Crystallographica A* **34** (1978) 3-11
- [80] R. H. Atalla, D. L. Van der Hart, *Science* **223** (1984) 283-284
- [81] K. Perepelkin, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **6** (2) (1998) 39-43
- [82] V. L. Finkenstadt, R. P. Millane, *Macromolecules* **31** (1998) 3776-3778
- [83] F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, *Polymer Bulletin* **10** (1983) 357-361
- [84] T. Kondo, C. Sawatari, *Polymer* **37** (1996) 393-399
- [85] T. Kondo, E. Togawa, R. M. Brown, *Biomacromolecules* **2** (2001) 1324-1330

- [86] A. C. O'Sullivan, *Cellulose* **4** (1997) 173-207
- [87] R. D. Gilbert, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1994
- [88] D. L. Van der Hart, R. H. Atalla, *Macromolecules* **17** (1984) 1465-1472
- [89] J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, F. Horii, H. Odani, *Abstract of papers of the American Chemical Society*, Boston: 31-Cell, Part 1, 1990
- [90] F. Horii, A. Yamamoto, R. Kitamaru, M. Tanahashi, T. Higuchi, *Macromolecules* **20** (1987) 2946-2949
- [91] F. J. Kolpak, J. Blackwell, *Macromolecules* **9** (1976) 273-278
- [92] A. J. Stipanovic, A. Sarko, *Macromolecules* **9** (1976) 851-857
- [93] T. Okano, A. Sarko, *Journal of Applied Polymer Science* **30** (1985) 325-332
- [94] H. Nishimura, A. Sarko, *Journal of Applied Polymer Science* **33** (1987) 867-874
- [95] J. Hayashi, A. Sueoka, S. Watanabe, J. Hayashi, A. Sueoka, S. Watanabe, *Journal of Applied Polymer Science Part C: Polymer Letter* **13** (1975) 23-27
- [96] E. J. Kontturi, *Surface chemistry of cellulose: from natural fibers to model surfaces, Doktorska disertacija*, Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2005
- [97] A. Sarko, J. Southwick, J. Hayashi, *Macromolecules* **9** (1976) 857-863
- [98] A. K. Kulshreshtha, *Journal of the Textile Institute* **70** (1979) 13-18
- [99] Ø. Ellefsen, J. Gjønnnes, N. Norman, *Acta Chemica Scandinavica* **13** (1959) 853-855
- [100] A. Idi, SA. Mohamad, *Interdisciplinary Journal of Contemporary Research Business* **3** (8) (2011) 919-935
- [101] S. N. Sun, T. Q. Yuan, M. F. Li, X. F. Cao, F. Xu and Q. Y. Liu, *Cellulose Chemistry and Technology* **46** (3-4) (2012) 165-176
- [102] R. H. Atalla, J. M. Hackney, I. Ulhin, N. S. Thompson, *International Journal of Biological Macromolecules* **15** (1993) 109-112
- [103] S. E. C. Whitney, E. Wilson, J. Webster, A. Bacic, R. J. S. Grant, M.J. Gidley, *American Journal of Botany* **93** (2006) 1402-1414
- [104] N. Ilišković, *Organska hemijska tehnologija*, Svjetlost, Sarajevo, 1992

- [105] K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig, *Lignins (Structure and Reactions)*, Goslesbumizdat, Moskva, 1975
- [106] V. M. Nikitin, *Lignin*, Goslesbumizdat, Moskva, 1961
- [107] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, *Bioresource Technology* **79** (3) (2001) 277-299
- [108] S. Tsubaki, J. I. Azuma, Application of microwave technology for utilization of recalcitrant biomass, In: Grundas S ed. *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials*, InTech, 2011, 697–722
- [109] P. Lend`el, Sh. Morvai, *Khimiya i tekhnologiya tsellyuloznogo proizvodstva, Lesnaya promyshlennost*, Moskva, 1978
- [110] A. Isogai, R. H. Atalla, *Cellulose* **5** (1998) 309-319
- [111] B. Široka, M. Noisternig, U. J. Griesser, T. Bechtold, *Carbohydrate Research* **343** (12) (2008) 2194-2199
- [112] R. Kotek, "Regenerated cellulose fibers", in *Handbook of fiber chemistry, Third Edition*, Editor: M. Lewin, London, Taylor & Francis Group, 2007
- [113] T. Stevanović-Janežić, *Hemija drveta sa hemijskom preradom, Prvi deo: Hemija drveta*, Jugoslavijapublik, 1993
- [114] T. Nikolić, M. Kostić, J. Praskalo, B. Pejić, Z. Petronijević, P. Škundrić, *Carbohydrate Polymers* **82** (3) (2010) 976-981
- [115] S. Vicini, E. Princi, G. Luciano, E. Franceschi, E. Pedemonte, D. Oldak, H. Kaczmarek, A. Sionkowska, *Thermochimica Acta* **418** (1-2) (2004) 123-130
- [116] E. Moskaliuk, D. Katović, *Tekstil* **46** (3) (1997) 139-144
- [117] E. C. Yackel, W. O. Kenyon, *Journal of the American Chemical Society* **64** (1) (1942) 121-127
- [118] N. I. Nikitin, *Khimiya drevesiny i cellyulozy*, Akademija nauk SSSR, Moskva, 1962
- [119] S. P. Papkov, Z. Faynberg, *Vzaimodeystvie tsellyulozy i tsellyulozn`ikh materialov s vodoy*, Khimiya, Moskva, 1967
- [120] M. Novaković, D. Džokić, S. Đorđević, *Teorija i tehnologija oplemenjivanja tekstila hemijskom doradom*, BMG-Beograd, 1998
- [121] R. Marks, "Sun protection by numbers", *Australian Standards* 14/1 (1993) 6-8
- [122] M. Kostić, B. Pejić, P. Skundrić, *Bioresource Technology* **99** (2008) 94–99

- [123] O. Faruk, A. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain, *Progress in Polymer Science* **37** (2012) 1552–1596
- [124] I. I. Shamolina, A. M. Bocek, N. M. Zabivalova, D. A. Medvedeva, S. A. Grishanov, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **11** (1) (2003) 33-36
- [125] H. M. Wang, R. Postle, R. W. Kessler, W. Kessler, *Textile Research Journal* **73** (2003) 664-669
- [126] B. M. Pejić, M. M. Kostić, P. D. Skundrić, J. Z. Praskalo, *Bioresource Technology* **99** (2008) 7152–7159
- [127] M. Kostić, B. Pejić, K. A. Asanović, V. M. Aleksić, P. D. Skundrić, *Industrial Crops and Products* **32** (2010) 169–174
- [128] M. Gorenšek, M. Gorjanc, V. Bukošek, *Textile Research Journal* **80** (3) (2010) 253–262
- [129] B. D. Lazić, B. M. Pejić, A. Kramar, M. M. Vukčević, K. R. Mihajlovski, J. D. Rusmirović, M. M. Kostić, *Cellulose* **25** (1) (2018) 697-709
- [130] Q. Wei, Editor, *Surface modification of textiles*, Cambridge, United Kingdom, Woodhead Publishing Limited and The Textile Institute, 2009
- [131] H. S. S. Sharma, C. F. Van Sumere, *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* **12** (1992) 19-23
- [132] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, K. Erdmann, *Composites Science and Technology* **70** (2010) 854–60
- [133] Z. Saleem, H. Rennebaum, F. Pudel, E. Grimm, *Composites Science and Technology* **68** (2008) 471–477
- [134] B. Lipp-Symonowicz, B. Tanska, A. Wolukanis, H. Wrzosek, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **12** (2004) 61–65
- [135] B. D. Lazić, S. D. Janjić, T. Rijavec, M. M. Kostić, *Journal of the Serbian Chemical Society* **82** (1) (2017) 83–97
- [136] D. Fakin, V. Golob, K. Stana Kleinschek, A. Majcen Le Marechal, *Textile Research Journal* **76** (2006) 448-454
- [137] M. N. Belgacem, A. Gandini, *Composite Interfaces* **12** (2005) 41-75
- [138] J. A. Figueiredo, M. I. Ismael, C. M. S. Anjo, A. P. Duarte, *Topics in Current Chemistry* **294** (2010) 117-128

- [139] S. Kalia, B. S. Kaith, I. Kaur, *Polymer Engineering & Science* **49** (2009) 1253–1272
- [140] E. T. N. Bisanda, *Applied Composite Materials* **7** (2000) 331–340
- [141] K. Goda, M. S. Sreekala, A. Gomes, T. Kaji, J. Ohgi, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **37** (2006) 2213–2233
- [142] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, N. R. Bose, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **32** (2001) 119 - 127
- [143] B. Lazić, N. Ilišković, S. Janjić, M. Ristić, *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologija Republike Srpske* **1** (2009) 85-90
- [144] J. Rout, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, M. Misra, A. K. Mohanty, *Journal of Applied Polymer Science* **79** (2001) 1169 -1177
- [145] J. Milanovic, M. Kostic, P. Milanovic, P. Skundric, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **51** (2012) 9750-9759
- [146] T. Saito, A. Isogai, *Carbohydrate Polymers* **61** (2005) 183-190
- [147] A. Potthast, M. Kostic, S. Schiehser, P. Kosma, T. Rosenau, *Holzforchung* **61** (2007) 662–667
- [148] M. Ek, G. Josef, J. Kerstin, *Holzforchung* **43** (6) (1989) 391-396
- [149] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, V. S. Gutowski, *Express Polymer Letters* **2** (2008) 413-422
- [150] N. E. Zafeiropoulos, C. A. Baillie, J. M. Hodgkinson, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **33** (2002) 1185–1190
- [151] J. Seená, P. Koshy, S. Thomas, *Composite Interfaces* **12** (2005) 581–600
- [152] V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, C. Panayiotou, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **36** (2005) 1110–1118
- [153] H. P. S. A. Khalil, H. Ismail, H. D. Rozman, M. N. Ahmad, *European Polymer Journal* **37** (2001) 1037–1045
- [154] S. Carter Fox, b. Li, D. Xu, K. J. Edgar, *Biomacromolecules* **12** (2011) 1956–1972
- [155] V. K. Varshney, S. Naithani, Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources, in: S. Kalia et al. (eds.) *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer, Berlin Heidelberg, 2011

- [156] S. Mukhopadhyay, R. Figueiro, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **22** (2009) 135-162
- [157] S. George, M. Chae, D. Bressler, *Progress in Materials Science* **83** (2016) 1-23
- [158] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. -P. Fink, M. Sain, *Macromolecular Materials and Engineering* **299** (2014) 9-26
- [159] M. N. Belgacem, A. Gandini, *Composite Interfaces* **12** (2005) 41-75
- [160] S. Marais, F. Gouanve, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, M. Metayer, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **36** (2005) 975-986
- [161] A. R. Martin, S. Manolache, L. H. C. Mattoso, R. M. Rowell, F. Dense, Plasma modification of sisal and high-density polyethylene composites: effect on mechanical properties, *Proceedings from the Third International Symposium on Natural Polymers and Composites*, 2000
- [162] Y. Seki, K. Sever, M. Sarikanat, H. A. Guelec, I. H. Tavman, The influence of oxygen plasma treatment of jute fibre reinforced thermoplastic composites, *Proceedings of 5th international advanced technologies symposium (IATS'09)*, 2009
- [163] E. Sinha, S. Panigrahi, *Journal of Composite Materials* **43** (2009) 1791–1802
- [164] Y. Seki, M. Sarikanat, K. Sever, S. Erden, H. A. Gulec, *Fibers and Polymers* **11** (2010) 1159-1164
- [165] E. M. Liston, *Plasmas and Surfaces-A Practical Approach to Good Composites*, Kluwer Academic Publishers, London, 1993
- [166] M. Radetić, Z. Petrović, *Hemijaska Industrija* **58** (2) (2004) 55-63
- [167] J. Gassan, S. Voytek, S. Gutowski, A. Bledzki, *Macromolecular and Materials Engineering* **283** (2000) 132–139
- [168] M. Ragoubi, D. Bienaime, S. Molina, B. George, A. Merlin, *Industrial Crops and Products* **31** (2010) 344–349
- [169] A. Pizzi, R. Kueny, F. Lecoanet, B. Massetau, D. Carpentier, A. Krebs, F. Loiseau, S. Molina, M. Ragoubi, *Industrial Crops and Products* **30** (2009) 235–240
- [170] M. N. Belgacem, P. Bataille, S. J. Sapielha, *Journal of Applied Polymer Science* **53** (1994) 379–385

- [171] A. Kramar, V. Prysiashnyi, B. Dojčinović, K. Mihajlovski, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, M. Kostić, *Surface & Coatings Technology* **234** (2013) 92–99
- [172] Z. Chang-E, K. Chi-wai, *Cellulose* **21** (2014) 2951–2962
- [173] R. W. Kessler, U. Becker, R. Kohler, B. Goth, *Biomass and Bioenergy* **14** (3) (1998) 237–249
- [174] Z. Peršin, A. Vese, K. S. Kleinschek, M. Mozetič, *Textile Research Journal* **82** (20) (2012) 2078-2089
- [175] R. Šurina, M. Andrassy, *Textile Research Journal* **83** (1) (2013) 66–75
- [176] P. Willems, *Pulp & Paper Magazine Canada* **63** (1962) T455–T462
- [177] J. E. Laine, D. A. I. Goring, *Cellulose Chemistry and Technology* **11** (5) (1977) 561–567
- [178] J. Kolar, M. Strlic, D. Müller-Hess, A. Gruber, K. Troschke, S. Pentzien and W. Kautek, *Journal of Cultural Heritage* **1** (2000) S221-S232
- [179] V. R. Botaro, C. G. Santos, G. Arantes, A. R. Da Costa, *Applied Surface Science* **183** (2001) 120-125
- [180] K. Mizoguchi, M. Ishikawa, S. Ohkubo, A. Yamamoto, A. Ouchi, M. Sakuragi, I. Ito, O. Sugiyama, *Composite Interfaces* **7** (2001) 497-509
- [181] M. Strlic, J. Kolar, S. Vid-Simon and M. Marinček, *Applied Surface Science* **207** (2003) 236-245
- [182] W. Cierpucha, J. Mankowski, W. Rynduch, *Hemp as a Raw Material for Cottonine Production*, 4<sup>th</sup> Workshop of the FAO Network on Flax-Rouen, France, 1996
- [183] K. M. Nebel, *Journal of the International Hemp Association* **2** (1) (1995) 6-9
- [184] V. V. Zhivetin, A. I. Rižov, L. N. Ginzburg, *MOVOLEN*, Moskva, 2000
- [185] M. Sohn, D. S. Himmelsbach, D. E. Akin, F. E. Barton II, *Textile Research Journal* **75** (8) (2005) 583-590
- [186] N. Zafeiropoulos, D. Williams, C. Baillie, F. Matthews, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **33** (8) (2002) 1083-1093
- [187] R. Joffe, J. Andersons, L. Wallstrom, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **34** (7) (2003) 603-612
- [188] M. Baiardo, E. Zini, M. Scandola, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **35** (6) (2004) 703-710



- [189] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, A. Licciardello, *Journal of Applied Polymer Science* **83** (2002) 38-45
- [190] MAFF UK Project: *Hemp for Europe - Manufacturing and Production Systems, Research and Development – Final Project Report*, Ref: NF0307, 1999
- [191] M. S. Huda, L. T. Drzal, D. Ray, A. K. Mohanty, M. Mishra, Natural-fiber composites in the automotive sector, In: K.L. Pickering (ed.), *Properties and performance of natural-fibre composites*, Woodhead Publishing Limited, CRC Press LLC, New York, 2008
- [192] S. B. Roy, S. C. Shit, R. A. Sengupta, P. R. Shukla, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* **3** (2014) 16814-16824
- [193] B. Singh, M. Gupta, Natural fiber composites for building applications, In: A. K. Mohanty, M. Misra and L. T. Drzal (eds.), *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2005
- [194] S. Kalia, B. S. Kaith, I. Kaur, *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011
- [195] J. Müssig, *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*, Wiley, Chichester, 2010
- [196] D. D. Stokke, Q. Wu, G. Han, *Introduction to wood and natural fiber composites*, Wiley, Chichester, 2014
- [197] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindstroem, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, *Angewandte Chemie International Edition* **50** (2011) 5438–5466
- [198] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, *Carbohydrate Polymers* **90** (2012) 735–764
- [199] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, A. Isogai, *Biomacromolecules* **10** (2009) 1992–1996
- [200] S. Alila, I. Besbes, M. R. Vilar, P. Mutjé, S. Boufi, *Industrial Crops and Products* **41** (2013) 250-259
- [201] A. Bhatnagar, M. Sain, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **24** (2005) 1259-1268
- [202] B. Puangsin, Q. Yang, T. Saito, A. Isogai, *International Journal of Biological Macromolecules* **59** (2013) 208-213

- [203] X. Cao, Y. Chen, P. R. Chang, A. D. Muir, G. Falk, *eXPRESS Polymer Letters* **2** (2008) 502–510
- [204] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale* **3** (2011) 71-85
- [205] J. Lin, L. Yu, F. Tian, N. Zhao, X. Li, F. Bian, J. Wang, *Carbohydrate Polymers* **109** (2014) 35–43
- [206] B. Deepa, E. Abraham, N. Cordeiro, M. Mozetic, A. P. Mathew, K. Oksman, M. Faria, S. Thomas, L. A. Pothen, *Cellulose* **22** (2015) 1075–1090
- [207] M. F. Rosa, E. S. Medeiros, J. A. Malmonge, K. S. Gregorski, D. F. Wood, L. H. C. Mattoso, G. Glenn, W. J. Orts, S. H. Imam, *Carbohydrate Polymers* **81** (2010) 83–92
- [208] J. Lin, L. Yu, F. Tian, N. Zhao, X. Li, F. Bian, J. Wang, *Carbohydrate Polymers* **109** (2014) 35–43
- [209] V. Kumar, T. Yang, *Carbohydrate Polymers* **48** (2002) 403-412
- [210] J. V. Edwards, D. R. Yager, I. K. Cohen, R. F. Diegelmann, S. Montante, N. Bertoniere, A. F. Bopp, *Wound Repair and Regeneration* **9** (1) (2001) 50-58
- [211] B. A. Khan, P. Warner, H. Wang, *Bioresources* **9** (2014) 3642-3659
- [212] K. Skórkowska-Telichowska, A. Kulma, M. Żuk, T. Czuj, J. Szopa, *Journal of Palliative Medicine* **15** (2012) 146-148
- [213] M. Kostić, M. Vukčević, B. Pejić, A. Kalijadis, *Hemp Fibers: Old Fibers - New Applications, in Textiles: History, Properties and Performance and Applications*, ed. Md. Ibrahim M. Mondal, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2014
- [214] B. Volesky, *Water Research* **41** (2007) 4017–4029
- [215] A.M. Florea, D. Büsselberg, *Biometals* **19** (2006) 419–427
- [216] J. C. Igwe, A. A. Abia, *African Journal of Biotechnology* **5** (12) (2006) 1167-1179
- [217] K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, *Bioresource Technology* **76** (2001) 63–65
- [218] A. Mudhoo, V. K. Garg, S. Wang, *Environmental Chemistry Letters* **10** (2012) 109–117
- [219] B. Pejić, M. Vukčević, M. Kostić, P. Škundrić, *Journal of Hazardous Materials* **164** (2009) 146-153

- [220] A. Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* **157** (2008) 220-229
- [221] L. Tofan, C. Paduraru, I. Volf, C. Balan, *Agronomy Journal* **53** (2010) 146-149
- [222] M. Vukcevic, B. Pejic, M. Lausevic, I. Pajic-Lijakovic, M. Kostic, *Fibers and Polymers* **15** (2014) 687-697
- [223] S. Loiacono, G. Crini, G. Chanet, M. Raschetti, V. Placet, N. Morin-Crini, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, First online published: 2 april 2018, <https://doi.org/10.1002/jctb.5612>
- [224] S. R. Shukla, R. S. Pai, *Bioresource Technology* **96** (2005) 1430-1438
- [225] 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, *International Journal of Civil and Environmental Engineering* **15** (6) (2005) 14-25
- [226] S. R. Shukla, R. S. Pai, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **80** (2005) 176-183
- [227] C. M. Hasfalina, R. Z. Maryam, C. A. Luqman, M. Rashid, *APCBEE Procedia* **3** (2012) 255-263
- [228] W. N. L. dos Santos, D. D. Cavalcante, E. G. P. da Silva, C. F. das Virgens, F. S. D. Dias, *Microchemical Journal* **97** (2011) 269-273
- [229] S. R. Shukla, S. P. Roshan, A. D. Shendarkar, *Separation and Purification Technology* **47** (2006) 141-147
- [230] B. G. Lee, R. M. Rowell, *Journal of Natural Fibers* **1** (2004) 97-108
- [231] W. S. Wan Ngah, M. A. K. M. Hanafiah, *Bioresource Technology* **99** (2008) 3935-3948
- [232] S. H. Min, J. S. Han, E. W. Shin, J. K. Park, *Water Research* **38** (2004) 1289-1295
- [233] B. M. Pejic, M. M. Vukcevic, I. D. Pajic-Lijakovic, M. D. Lausevic, M. M. Kostic, *Chemical Engineering Journal* **172** (2011) 354- 360
- [234] B. Lazić, S. Janjić, M. Mozetič, G. Primc, M. Gorjanc, Adsorption of lead (Pb) on flax fibres treated using classical wet-chemical and dry plasma treatment, *15th Autex World Textile Conference 2015, Proceedings 10\_Technical and protective textiles* ID 26, 1-6, Bucharest, Romania, June 10-12, 2015.
- [235] K. Kutasi, R. Zaplotnik, G. Primc, M. Mozetič, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 025203 (11pp)

- [236] L. Järup, *British Medical Bulletin* **68** (2003) 167–182
- [237] S. Khan, Q. Cao, Y. M. Zheng, Y. Z. Huang, Y. G. Zhu, *Environmental Pollution* **152** (2008) 686-692
- [238] K. Jazbec, M. Sala, M. Mozetic, A. Vesel, M. Gorjanc, *Journal of Nanomaterials* Vol. 2015, Article Number: 346739, 9 pages
- [239] S. Janjić, B. Lazić, M. Kostić, Upotreba kratkih vlakana lana za sorpciju hroma (Cr), Zbornik radova Naučni skup “Savremeni materijali”, Banja Luka, 2017
- [240] M. Vukčević, B. Pejić, A. Kalijadis, I. Pajić-Lijaković, M. Kostić, Z. Laušević, M. Laušević, *Chemical Engineering Journal* **235** (2014) 284-292
- [241] M. Czemplik, A. Boba, K. Kostyn, A. Kulma, A. Miś, M. Sztajnert, M. Wróbel- Kwiatkowska, M. Żuk, J. Szopa, K. Skórkowska-Telichowska, Flax Engineering for Biomedical Application, M.A. Komorowska, S. Olsztyńska-Janus (Eds.), *Biomedical Engineering, Trends, Research and Technologies*, InTech, Rijeka, Croatia, 2011
- [242] L. I. F. Moura, A. M. A. Dias, E. Carvalho, H. C. de Sousa, *Acta Biomaterialia* **9** (2013) 7093–7114
- [243] K. Skórkowska-Telichowska, A. Kulma, M. Żuk, T. Czuj, J. Szopa, *Journal of Palliative Medicine* **15** (2012) 146-148
- [244] R. Cassano, S. Trombino, T. Ferrarelli, F. P. Nicoletta, M. V. Mauro, C. Giraldi, N. Picci, *Cellulose* **20** (2013) 547-557
- [245] N. A. Ibrahim, B. M. Eid, M. M. Hashem, R. Refai, M. El-Hossamy, *Journal of Industrial Textiles* **39** (2010) 233-265
- [246] M. M. Kostic J. Z. Milanovic, M. V. Baljak, K. Mihajlovski, A. D. Kramar, *Fibers and Polymers* **15** (2014) 57-64
- [247] J. Milanović, T. Mihailović, K. Popović, M. Kostić, *Journal of the Serbian Chemical Society* **77** (12) (2012) 1759–1773
- [248] F. Paladini, R. A. Picca, M. C. Sportelli, N. Cioffi, A. Sannino, M. Pollini, *Materials Science and Engineering:C* **52** (2015) 1–10
- [249] C. Silva, T. Matamá, S. Y. Kim, J. Padrão, E. N. Prasetyo, T. Kudanga, G. S. Nyanhongo, G. M. Guebitz, M. Casal, A. Cavaco-Paulo, *Reactive and Functional Polymers* **71** (2011) 713–720

- [250] T. Enomae, R. Asakawa, F. Onabe, M. Yoshizaki, H. Fukasawa, K.H., Hiyoshi, T. Kurata, *Textile Research Journal* **76** (2006) 41–48
- [251] S. A. A. X. Michel, R. R. M. Vogels, N. D. Bouvy, M. L. W. Knetsch, N. M. S. Akker, M. J. J. Gijbels, C. Marel, J. Vermeersch, D. G. M. Molin, L. H. Koole, *Journal of Biomedical Materials Research B* **102** (2014) 477–487
- [252] M. Kostić, P. Škundrić, J. Praskalo, B. Pejić, A. Medović, *Hemijska industrija* **61/5** (2007) 233-237
- [253] J. Praskalo, *Dobijanje celuloznih vlakana specijalnih svojstava metodama hemijskog modifikovanja, Doktorska disertacija*, Beograd, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2010
- [254] T. Nikolić, *Dobijanje biološki aktivnih vlakana na bazi selektivno oksidisane celuloze, Doktorska disertacija*, Beograd, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2011
- [255] C. Racu, A. M. Cogeana, R. M. Diaconescu, A. Grigoriu, *Textile Research Journal* **82** (2012) 1317-1328
- [256] V. Prysiazhnyi, A. Kramar, B. Dojcinovic, A. Zekic, B. M. Obradovic, M. M. Kuraica, M. Kostic, *Cellulose* **20** (2013) 315–3257
- [257] H.E. Emam, M. Rehan, H. M.Mashaly, H. B.Ahmed, *Dyes and Pigments* **133** (2016) 173-183
- [258] W.Garner, *Textile Laboratory Manual*, American Elsevier P. K. I. New York, 1966
- [259] TAPPI UM-246, *Micro Kappa number*, 1991
- [260] TAPPI T-430, om-94, *Copper number: Pulp, paper and paper board*, 1998
- [261] J. Röhrling, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, A. Borgards, H. Sixta, P. Kosma, *Biomacromolecules* **3** (2002) 969-975
- [262] T. Luxbacher, *The Zeta guide Principles of the streaming potential technique*, Anton Paar, Graz Austria, 2014
- [263] ASTM D 2402-01, *Standard Test Method for Water Retention of Fibers (Centrifuge Method)*, in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2001
- [264] U. Stankovič, A. Elesini, P. Čuden, *Acta Chimica Slovenica* **49** (2002) 815-833
- [265] B. Siroka, M. Noisternig, U.J. Griesser, T. Bechtold, *Carbohydrate Research* **343** (2008) 2194-2199

- [266] M. L. Nelson, M.-A. Rousselle, S. J. Cangemi, P. Trouard, *Textile Research Journal* **40** (1970) 870-880
- [267] *Gebrauchsanleitung Elektrisches Remissionsphotometar RFA 2*, Opton Feintechnik GmbH Oberkochen BRD, Germany, VIII/69
- [268] B. J. Gresham, in: *Bioactive Fibers and Polymers*, eds. J. V. Edwards, L. T. Vigo, American Chemical Society, Washington, 2001
- [269] Marija Vukčević, *Uticaoj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode, Doktorska disertacija*, Beograd, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2013
- [270] E. Ayrançi, N. Hoda, *Chemosphere* **60** (2005) 1600-1607
- [271] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, *Water Research* **44** (2010) 1489-1497
- [272] B. H. Hameed, J. M. Salman, A. L. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials* **163** (2009) 121-126
- [273] R. Han, L. Zhang, C. Song, M. Zhang, H. Zhu, L. Zhang, *Carbohydrate Polymers* **79** (2010) 1140-1149
- [274] M. A. Fontecha-Camara, M. V. Lopez-Ramon, L. M. Pastrana-Martinez, C. Moreno-Castilla, *Journal of Hazardous Materials* **156** (2008) 472-477
- [275] Y. Liu, *Journal of Chemical and Engineering Data* **54** (2009) 1981-1985
- [276] M. M. Vukčević, B. M. Pejić, I. S. Pajić-Lijaković, A. M. Kalijadis, M. M. Kostić, Z. V. Laušević, M. D. Laušević, *Journal of the Serbian Chemical Society* **82** (12) (2017) 1417-1431
- [277] T. Kreze, S. Iskrac, M. Sfiligoj Smole, K. Stana Kleinschek, S. Strnad, D. Fakin, *Journal of Natural Fibers* **2** (2005) 25-33
- [278] S. Abdel-Halim, W. Konczewicz, M. Zimniewska, S. S. Al-Deyab, M. H. El-Newehy, *Carbohydrate Polymers* **82** (2010) 195-201
- [279] A. Mustata, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **18** (2010) 7-12
- [280] M. K. Zahran, H. B. Ahmed, *Journal of Industrial Textiles* **101** (2010) 674-679
- [281] Y. Cao, F. Chan, Y.-H. Chui, H. Xiao, *Bioresources* **7** (2012) 4109-4115
- [282] A. Mukherjee, P. K. Ganguly, D. Sur, *Journal of the Textile Institute* **84** (1993) 348-353

- [283] A. E. O. Ben Sghaier, Y. Chaabouni, S. Msahli, F. Sakli, *Industrial Crops and Products* **36** (2012) 257-262
- [284] V. Titok, V. Leontiev, S. Yurenkova, T. Nikitinskaya, T. Barannikova, L. Khotyleva, *Journal of Natural Fibers* **7** (2010) 61-66
- [285] E. I. Valko, in *Chemistry and Chemical Technology of Cotton*, K. Ward, Ed., Interscience Publishers Inc., New York, 1955
- [286] A. Kantouch, A. Hebeish, M. H. El-Rafie, *Textile Research Journal* **40** (1970) 178-184
- [287] A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, *Advances in Polymer Science* **205** (2006) 1-6
- [288] A. -AMA. Nada, M. L. Hassan, *Journal of Applied Polymer Science* **102** (2006) 1399-1404
- [289] J. Široky, R. S. Blackburn, T. Bechtold, J. Taylor, P. White, *Cellulose* **17** (2010) 103-115
- [290] F. Carrillo, X. Colom, J. J. Sunol, J. Saurina, *European Polymer Journal* **40** (9) (2004) 2229-2234
- [291] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, *Vibrational Spectroscopy* **36** (2004) 23-40
- [292] S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, G. Seo, *Carbohydrate Polymers* **340** (2005) 417-428
- [293] H. Zhang, R. Ming, G. Yang, Y. Li, Q. Li, H. Shao, *Polymer Engineering Science* **55** (2015) 2553-2558
- [294] H. S. Mohapatra, R. K. Malik, *International Journal of Textile Science and Engineering* **6** (2015) 229-233
- [295] M. A. Sawpan, K. L. Pickering, A. Fernyhough, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* **42** (2011) 888-895
- [296] M. A. Hubbe, *Bioresources* **1** (2006) 116-149
- [297] B. Jimenez, A. Bismarck, *Cellulose* **14** (2007) 115-127
- [298] C. Bellmann, A. Caspari, V. Albrecht, T. T. Loan Doan, E. Mäder, T. Luxbacher, R. Kohl, *Colloid Surface A* **267** (2005) 19-23
- [299] P. Muensri, T. Kunanopparat, P. Menut, S. Siritwattanayotin, *Composites* **42** (2011) 173-179

- [300] P. Ghosh, A. K. Samanta, *Journal of the Textile Institute* **88** (1) (1997) 209-221
- [301] P. F. Tavčer, P. Križman, *Tekstil* **52** (7) (2003) 309-315
- [302] B. Pejić, M. Kostić, P. Škundrić, *Tekstilna industrija* **51** (11-12) (2003) 15-20
- [303] A. Schenek, *Tekstil* **51** (2002) 282-286
- [304] J. He, T. Kunitake, A. Nakao, *Chemistry of Materials* **15** (2003) 4401-4406
- [305] S. Ifuku, M. Tsuji, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, *Biomacromolecules* **10** (2009) 2714-2717
- [306] J. Praskalo, M. Kostic, A. Potthast, G. Popov, B. Pejic, P. Skundric, *Carbohydrate Polymers* **77** (2009) 791-798
- [307] T. Maneerung, S. Tokura, R. Rujiravanit, *Carbohydrate Polymers* **72** (2008) 43-51
- [308] M. Montazer, F. Alimohammadi, A. Shamei, M. Karim Rahimi, *Colloid Surface B* **89** (2012) 196-202
- [309] M. Meier, A. Suppiger, L. Eberl, S. Seeger, *Small* **13** (2017) 1601072
- [310] S. M. Praveena, L. S. Han, L. T. L. Than, A. Y. Aris, *Journal of Experimental Nanoscience* **11** (2016) 1307-1319
- [311] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, *Water Research* **33** (11) (1999) 2469-2479
- [312] G. Crini, *Progress in Polymer Science* **30** (1) (2005) 38-70
- [313] K. Conrad, H.C.B. Hansen, *Bioresource Technology* **98** (1) (2007) 89-97
- [314] B. Wang, K. Wang, *Bioresource Technology* **136** (2013) 244-250
- [315] M. A. Hubbe, S. H. Hasan, J. J. Ducoste, *BioResources* **6** (2) (2001) 2161-2287
- [316] M. Šćiban, *Biosorpcija teških metala iz vode*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2013
- [317] J. Tobin, D. Cooper, *Applied and Environmental Microbiology* **47** (1984) 821-824
- [318] E. R. Nightingale, *Journal of Physical chemistry* **63** (9) (1959) 1381-1387
- [319] Z. Liu, F. S. Zhang, *Journal of Hazardous Materials* **167** (2009) 933-939
- [320] H. Baker, *Desalination* **244** (2009) 48-58
- [321] Y. Nuhoglu, E. Malkoc, *Bioresource Technology* **100** (2009) 2375-2380



- [322] M. R. Malekbala, M. A. Khan, S. Hosseini, L. C. Abdullah, T. S. Y. Choong, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21** (2015) 369–377
- [323] P. Saha, S. Chowdhury, *Insight into Adsorption Thermodynamics*, Thermodynamics, Prof. Mizutani Tadashi (Ed.), In-Tech, Vienna, 2011
- [324] V. O. Shikuku, F. F. Donato, C. O. Kowenje, R. Zanella, D. Osmar, A. Prestes, *South African Journal of Chemistry* **68** (2015) 245–252

## **Biografija**

Mr Biljana Lazić, dipl. inž. tehn. rođena je 07.05.1974. godine u Prnjavoru, Bosna i Hercegovina, gdje je završila osnovnu i srednju školu. Godine 1993. upisala je Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, Odsjek tekstilnog inženjerstva na kome je diplomirala 1998. godine sa prosječnom ocjenom 8,33 i ocjenom 10 za diplomski rad.

Magistarske studije je upisala 2001. godine na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci. Ispite predviđene planom i programom postdiplomskih studija je položila sa prosječnom ocjenom 9,75, a magistarsku tezu je odbranila u junu 2006. godine, čime je stekla zvanje magistra tehničkih nauka.

Od novembra 1998. godine radila je na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci u zvanju asistenta, a nakon završetka postdiplomskih studija na istom fakultetu je izabrana u zvanje višeg asistenta. Pored izvođenja nastavnog procesa na Odsjeku tekstilnog inženjerstva, bila je angažovana i u izvođenju nastavnog procesa u oblasti fundamentalne i primijenjene hemije.

Oktobra 2007. godine zasnovala je radni odnos u Institutu za javno zdravstvo Republike Srpske u Službi za sanitarnu hemiju, gdje i danas obavlja poslove načelnika i tehničkog rukovodioca laboratorija Službe za sanitarnu hemiju. U aprilu 2018. godine je završila Specijalizaciju zdravstvenih radnika i zdravstvenih saradnik a iz oblasti sanitarne hemije na Farmaceutskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, čime je stekla naziv specijaliste sanitarne hemije.

Mr Biljana Lazić je autor i koautor više naučnih i stručnih radova i saopštenja, a takođe je učestvovala u realizaciji većeg broja naučno-istraživačkih projekata.

Прилог 1.

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Потписани-а Биљана Лазић

број индекса  /

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Утицај различитих поступака физичко-хемијског модификовања на структуру и  
и својства влакана лана“

---

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 16.04.2018.

---

Прилог 2.

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ  
ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА**

Име и презиме аутора Биљана Лазић

Број индекса   /  \_\_\_\_\_  .

Студијски програм Хемија и хемијска технологија

Наслов рада „Утицај различитих поступака физичко-хемијског модификовања на  
структуру и својства влакана лана“

Ментор Др Мирјана Костић, редовни професор

Потписани/а Биљана Лазић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда**

У Београду, 16.04.2018.

---

### Прилог 3.

## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

„Утицај различитих поступака физичко-хемијског модификовања на структуру и својства влакана лана“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, 16.04.2018.

---