

Utjecaj koncentracije metalnih iona na djelovanje optičkih bjelila za celulozne supstrate

Dr. sc. **Kristina Šimić**

Prof. dr. sc. **Tanja Pušić**

Prof. emeritus **Ivo Soljačić**

Doc. dr. sc. **Tihana Dekanić**

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju

Zagreb, Hrvatska

e-mail: kristina.simic@ttf.unizg.hr

Prispjelo 12. 12. 2020.

UDK 677.017.855
Izvorni znanstveni rad

U radu je istražen utjecaj metalnih iona, željeza i bakra, u koncentracijskom rasponu 1, 5, 10 i 30 ppm dodanih otopini optičkog bjelila u koncentracijama 0,08, 0,12 i 0,25 % za obradu celuloznih supstrata na sobnoj temperaturi. Utjecaj navedenih otopina na svojstva celuloznih supstrata praćen je kroz optičke i zaštitne učinke, pri čemu su analizirani spektri fluorescencije, stupanj bjeline i UPF (Ultraviolet Protection Factor) vrijednosti. Analizirani optički i zaštitni fenomeni se razlikuju za obrađene celulozne supstrate, tkaninu i filter papir. Optička bjelila utječu na povećanje bjeline i UV zaštite materijala. Utvrđeno je da metalni ion dodani u različitim koncentracijama utječu na smanjenje i gašenje fluorescencije te smanjenje bjeline celuloznih supstrata. Utjecaj metalnih iona na UPF ovisi o supstratu, vrsti i koncentraciji metalnog iona, te koncentraciji optičkog bjelila u koji su dodani.

Ključne riječi: metalni ioni, optičko bjelilo, UPF, gašenje fluorescencije, bjelina celuloznih supstrata

1. Uvod

Bjelina se često povezuje s pojmovima čistoće i svježine, pa se već od davnina nastoji postići što veća bjelina posebno na tekstilnim materijalima. Stupanj bjeline, W, za idealno bijelu površinu je 100, dok se veće vrijednosti od 100 dobivaju na uzorcima obrađenim fluorescentnim spojevima.

Optička bjelila su posebna vrsta fluorescentnih spojeva koja se istovremeno ili u odvojenim procesima koriste u kombinaciji s kemijskim bjelilima za postizanje

visoke bjeline. Fluorescencija pripada skupini fotoluminiscencije; ova pojava hladnog svjetla izazvana je elektromagnetskim zračenjem [1,2]. Luminescentna tvar apsorbira elektromagnetsko zračenje, pobuđena je fotonima koji pogađaju elektrone te oni prelaze na višu energetska razinu. Elektron pri povratku iz višeg u osnovno stanje emitiraju vidljivo svjetlo u plavom području, uz batokromni pomak, što se uočava kao luminescentno zračenje [3,4].

Optička bjelila su bezbojni ili slabo obojeni organski spojevi ko-

ji imaju najmanje 7 konjugiranih dvostrukih veza [5]. Ona su zapravo specijalna vrsta bojila koja na mjestu kromofora, koji je karakterističan za bojila, sadrže fluorescentni sustav. Tako poput bojila imaju određeni afinitet prema pojedinim supstratima za koji su namijenjena [6]. Klasična optička bjelila imaju također i određeni UV zaštitni učinak na tkanine od pamuka i njegovih mješavina [7]. Ultraljubičasto (UV) zračenje koje je štetno za zdravlje jednim dijelom doprinosi na Zemlju te dugotrajno i nezaštićeno iz-

laganje Sunčevom zračenju može biti štetno po zdravlje, može izazvati smanjenje imunološkog sustava, alergije, herpesa, kao i potencijalne mogućnosti malignih oboljenja kože koja su sve više učestala [8]. Jedan od mogućih mjera prevencije raka kože je uporaba zaštitne odjeće [9]. Faktor zaštite od UV zračenja, UPF (Ultraviolet Protection Factor) je veličina koja opisuje koliko je UV zračenja (UV-A i UV-B) blokirano od strane tekstilnog materijala. Temelji se na instrumentalnom definiranju zaštitnih svojstava tekstila i određivanju prolaznog UV zračenja (transmisije) kroz ispitivani uzorak. Kriteriji i klasifikacija zaštitnog djelovanja tekstila prema AS/NZS 4399:1996 UPF može biti u rasponu od 0 do 1000, a označava se ocjenama 0 do 50+. Već za UPF 15 i više smatra se da tekstil ima zaštitno djelovanje. Odjeća koja pruža izvrsnu UV zaštitu ima ocjenu 40, 45, 50 ili 50+ (za odjeću s najvećom sposobnošću zaštite) [10]. Dokazano je da metali u kupeljima za obradu tekstilija utječu na stabilnost optičkih bjelila, naročito kod stilbenskog tipa koji je korišten u ovom radu [2]. Tekstilije oprane uz prisutnost viših koncentracija metalnih iona imaju značajne razlike u promjeni tona u odnosu na uobičajeno oprane [11]. Prema istraživanju, dodatkom iona željeza najmanje koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-6}$ M intenzitet fluorescencije otopine se smanjuje. Povećanjem koncentracije metalnih iona fluorescencija se dodatno smanjuje te je pri najvećoj koncentraciji metalnih iona, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ M, značajno manji intenzitet fluorescencije otopine, dok samo najviša koncentracija iona bakra dovodi do smanjenja intenziteta fluorescencije otopine [12]. Provedeno je istraživanje utjecaja iona željeza i bakra na djelovanje optičkih bjelila praćenjem bjeline pamučne tkanine obradom u laboratorijskom aparatu [13].

U ovom radu su istražena dva celulozna supstrata, pamučna tkanina i celulozni filtar, kroz praćenje utjecaja metalnih iona, željeza i bakra, u koncentracijama 1, 5, 10 i 30 ppm na optičke i zaštitne fenomene ostvarene djelovanjem stilbenskog derivata primijenjenog u koncentracijama 0,08 %, 0,12 % i 0,25 %.

2. Eksperimentalni dio

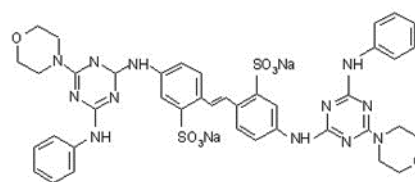
2.1. Materijali

U radu su korištena dva celulozna supstrata: standardna pred-bijeljena pamučna tkanina (T) dobavljača wfk - Cleaning Technology Institute, Njemačka i filtar papir (F) oznake 3w, proizvođača Filtrak, Njemačka, tab.1.

Tab.1 Značajke celuloznih supstrata

Pamučna tkanina (T)
- 100 % pamuk
- površinska masa: 175,6 g/m ²
- vez: platno
- gustoća niti: osnova: 25 cm ⁻¹ potka: 25 cm ⁻¹
- finoća pređe: osnova: 29,5 tex potka: 29,5 tex
- W _{CIE} = 64,6
Filtar papir (F)
- 100 % celuloza
- površinska masa: 65 g/m ²
- promjer: 7,5 cm
- W _{CIE} = 39,9

Odabrano optičko bjelilo je trgovački proizvod Tinopal DMS-X, Ciba, stilbeniski derivat, 4,4'-bis-(triazinilamino)stilben-2,2'-disulfonat, molekulske mase 924,93 g/mol [14], čija je struktura prikazana na sl.1.



Sl.1 Stilbeniski derivat, 4,4'-bis-(triazinilamino)stilben-2,2'-disulfonat [14]

Optičko bjelilo je priređeno u različitim koncentracijama, 0,08; 0,12 i 0,25 % destiliranom vodom. Otopine metalnih iona su priređene u koncentracijama 1,0; 5,0; 10,0 i 30,0 ppm pri čemu su korištene standardne otopine željeza (Fe) i bakra (Cu) koncentracije 100 mg/dm³ (100 ppm).

2.2. Postupak

Odabrani celulozni supstrati, pamučna tkanina (T) mase 0,8 g i filtar papir (F) mase 0,3 g obrađivani su u otopinama različite koncentracije optičkog bjelila bez (0) i uz dodatak metalnih iona Fe i Cu navedenih koncentracija (1; 5, 10 i 30 ppm) postupkom iscrpljenja. Ovaj postupak proveden je ulaganjem supstrata u prethodno priređene otopine, volumena 20 mL u Petrijevim zdjelicama. Kroz ukupno vrijeme 30 minuta supstrati su blago pokretani, pri čemu su nakon 15 minuta i preokrenuti na drugu stranu. Nakon provedenog postupka celulozni supstrati su u obješenom stanju osušeni na zraku u zatvorenom prostoru.

2.3. Metode

Karakterizacija celuloznih supstrata prije i nakon postupka iscrpljenja provedena je metodama fluorimetrije, remisije spektrofotometrije i UV/Vis spektrofotometrije.

2.3.1. Fluorimetrija

Mjerenje intenziteta fluorescencije materijala provedeno je na fluorimetru F-7000, Hitachi uz brzinu skeniranja 240 nm/min, mjerno područje 400-600 nm i napajanje 250 V. Prilikom mjerenja uzorci su uloženi u komoru gdje sekundarno fluorescentno svjetlo pada na fotočeliju ispred koje je smješten filtar za apsorpciju primarnog UV zračenja. Rezultati su izraženi kroz relativni intenzitet fluorescencije (Φ_{rel}).

2.3.2. Remisijska spektrofotometrija

Materijali su izmjereni na remisijskom spektrofotometru Spectraflash SF 600+ CT, tt. Datacolor, uz veličinu otvora blende 20 mm, standardno osvjetljenje D65, nagib 8°, mjerno područje: 360-700 nm. Na temelju izmjerenih spektralnih karakteristika programskim paketom izračunati su stupanj bjeline prema CIE (W_{CIE}), ton (TV) i odstupanje u tonu (TD) celuloznih supstrata prije i nakon provedenog postupka iscrpljenja.

2.3.3. UV/Vis spektrofotometrija

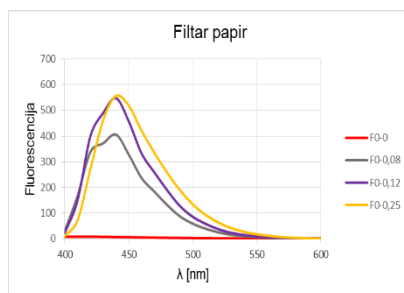
Mjerenje UPF vrijednosti izvedeno je na UV/Vis spektrofotometru, Cary50 Solascreen tvrtke Varian, s integriranom sferom. Ove vrijednosti mjerene su *in vitro* metodom u skladu s AS/NZS 4399 [15]. Dobiveni rezultati ukazuju na stupanj zaštite koju pruža materijal kada se nosi u neposrednoj blizini kože što je u ovom slučaju prilagođeno i za filter papir.

3. Rezultati i rasprava

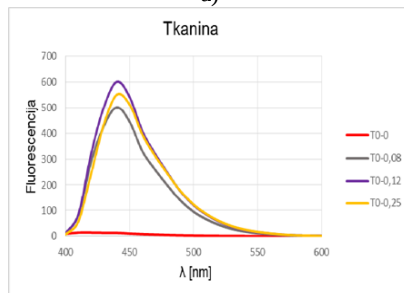
Vrednovanje utjecaja metalnih iona, Fe i Cu, na otopine stilben-skog optičkog bjelila načinjeno je indirektno kroz vrijednosti optičkih i zaštitnih značajki celuloznih supstrata praćenjem relativnog intenziteta fluorescencije, stupnja bjeline, tona, odstupanja u tonu i vrijednosti UPF.

3.1. Relativni intenzitet fluorescencije

Na sl.2-8 prikazane su krivulje relativnog intenziteta fluorescencije filter papira i pamučne tkanine obrađenih različitim koncentracijama optičkog bjelila (0; 0,08; 0,12 i 0,25 %) uz dodatak prethodno navedenih koncentracija metalnih iona, željeza i bakra (0, 1, 5, 10 i 30 ppm). Odabrane koncentracije su u prikazu rezultata numerički povezane uz svaki poje-

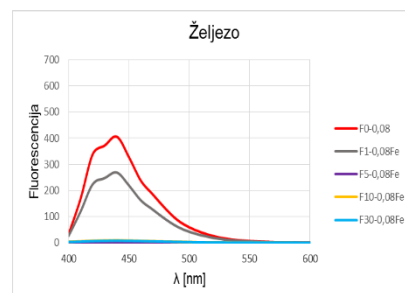


a)

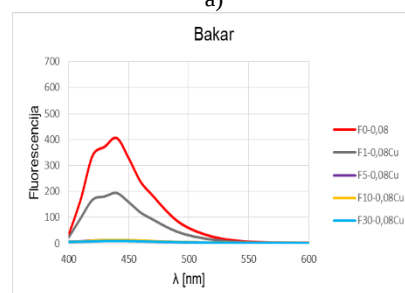


b)

Sl.2 Relativni intenzitet fluorescencije za a) filter papir (F) i b) pamučnu tkaninu (T) obrađene različitim koncentracijama optičkog bjelila



a)



b)

Sl.3 Relativni intenzitet fluorescencije filter papira obrađenog s 0,08 % optičkog bjelila bez i uz dodatak iona a) željeza (Fe) i b) bakra (Cu)

dini supstrat.

Povećanjem koncentracije optičkog bjelila povećava se i relativni intenzitet fluorescencije filter papira, pri čemu se karakteristični pikovi krivulja (0,12 i 0,25 %) gotovo preklapaju, sl.2a.

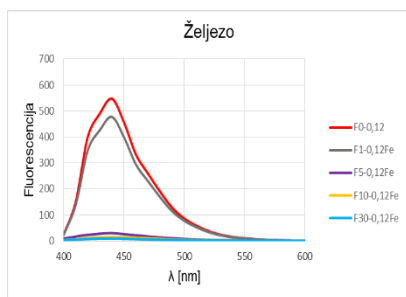
Kod pamučne tkanine uočavaju se manje razlike u intenzitetu fluorescencije primijenjenih koncentracija optičkog bjelila iako je ovdje došlo do blagog smanjenja fluorescencije kod najviše koncentracije optičkog bjelila (0,25 %), sl. 2b. Karakteristični pikovi krivulja intenziteta fluorescencije oba supstrata obrađenih s 0,25 % imaju istu vrijednost ($\Phi_{rel} = 550$), dok preostale koncentracije ne slijede ovaj odnos. Uočava se viši relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine obrađene s 0,08 i 0,12 % u odnosu na filter papir obrađen istim koncentracijama optičkog bjelila. Utvrđene razlike mogu se pripisati razlikama u početnim stupnjevima bjeline supstrata (tkanina: $W_{CIE} = 64,6$; papir: $W_{CIE} = 39,9$).

U nastavku je analiziran utjecaj metalnih iona dodanih u otopine optičkog bjelila na intenzitet fluorescencije filter papira, sl.3-5 i

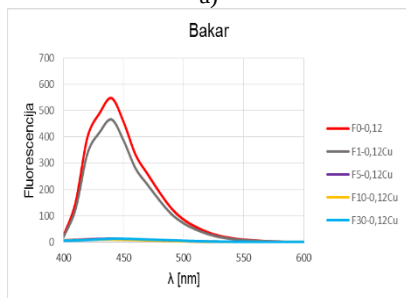
pamučne tkanine, sl.6-8.

Na sl.3 uočava se promjena intenziteta fluorescencije filter papira obrađenog optičkim bjelilom (0,08 %) uz dodatak iona željeza i bakra u kupelj za obradu. Koncentracija iona željeza i bakra (1 ppm) smanjuje intenzitet fluorescencije, pri čemu uočeni pad ovisi o vrsti metalnog iona. Iz rezultata prikazanih na sl.3 uočava se da bakrovi ioni (1 ppm) jače smanjuju fluorescenciju (sl.3b) nego ioni željeza (sl.3a) u istoj koncentraciji. Daljnjim povećanjem koncentracije iona željeza i bakra fluorescencija je u potpunosti ugašena.

Na sl.4 je vidljivo da su krivulje fluorescencije filtera obrađenog s 0,12 % optičkog bjelila uz dodatak iona željeza ili bakra gotovo identične (sl.4a i b). Ioni bakra i željeza u koncentraciji 1 ppm neznatno smanjuju fluorescenciju, dok ostale koncentracije dodane u 0,12 %, otopinu optičkog bjelila, gase u potpunosti fluorescenciju. Mala razlika se zapaža kod koncentracije 5 ppm, gdje je gašenje fluorescencije pod utjecajem iona željeza (sl.4a) manje nego kod iona bakra (sl.4b).



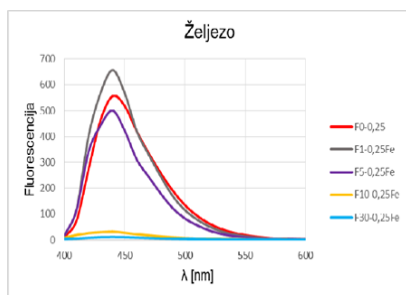
a)



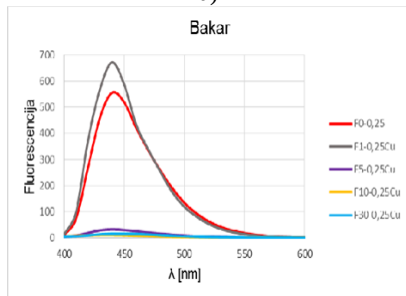
b)

Sl.4 Relativni intenzitet fluorescencije filter papira obrađenog s 0,12 % optičkog bjelila bez i uz dodatak iona a) željeza (Fe) i b) bakra (Cu)

Dodatak oba iona u koncentraciji 1 ppm u 0,25 % otopinu optičkog bjelila povećava intenzitet fluorescencije filtra gotovo za 100 jedinica u odnosu na otopinu optičkog bjelila (0,25 %) bez metalnih iona, sl.5. Dodatak iona željeza u koncentraciji 5 ppm smanjuje intenzitet fluorescencije za 56 jedinica,



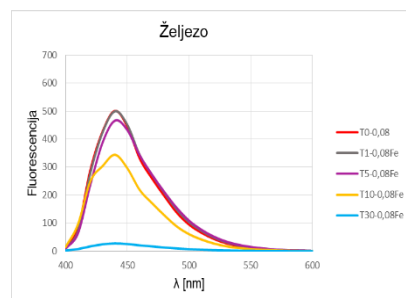
a)



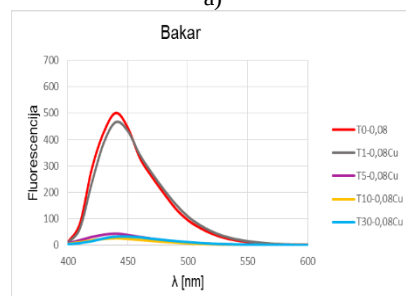
b)

Sl.5 Relativni intenzitet fluorescencije filter papira obrađenog s 0,25 % optičkog bjelila bez i uz dodatak iona a) željeza (Fe) i b) bakra (Cu)

sl.5a, dok ista koncentracija bakra gasi fluorescenciju (32,4), sl.5b. Krivulje fluorescencije filtra obrađenog s 0,25% optičkog bjelila uz dodatak oba metalna iona u koncentraciji 10 i 30 ppm su gotovo identične, došlo je do gašenja fluorescencije.



a)



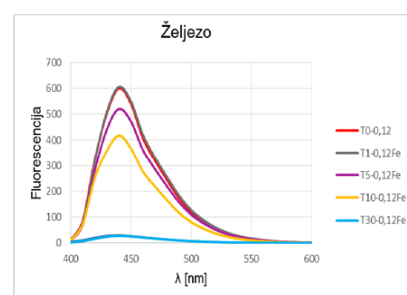
b)

Sl.6 Relativni intenzitet fluorescencije pamučnih tkanina obrađenih s 0,08 % optičkog bjelila bez i uz dodatak iona a) željeza (Fe) i b) bakra (Cu)

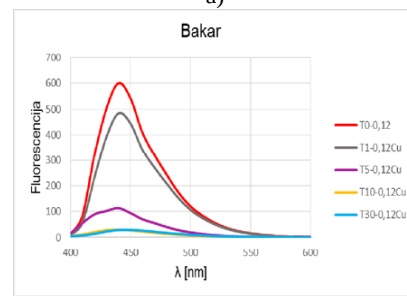
Na sl.6 prikazane su krivulje intenziteta fluorescencije pamučnih tkanina obrađenih u otopinama 0,08 % optičkog bjelila bez i uz dodatak koncentracijskog raspona iona željeza i bakra ovisno o valnoj duljini. Utjecaj metalnih iona na intenzitet fluorescencije pamučne tkanine je različit u odnosu na filter papir, a dodatno se razlikuju ovisno o vrsti metala kao i koncentraciji (sl.6a i b). Samo koncentracija željeza (30 ppm) dodanog u 0,08 % otopinu optičkog bjelila drastično smanjuje fluorescenciju pamučne tkanine, dok ostale koncentracije ne mijenjaju (1 ppm) ili postepeno smanjuju (5 i 10 ppm). Utjecaj iona bakra (sl.6b) u koncentraciji 1 ppm neznatno smanjuje intenzitet fluorescencije, dok ostale koncentracije iona bakra (5, 10 i 30 ppm) gasi fluorescenciju.

Krivulja fluorescencije filter papira obrađenog s 0,08 % optičkog bjelila uz dodatak 30 ppm bakrovih iona naznačuje da dolazi do gašenja fluorescencije i blagog batokromnog pomaka, što je u skladu s prethodno provedenim istraživanjima [16].

Željezo u koncentraciji 30 ppm jako smanjuje intenzitet fluorescencije odnosno gasi fluorescenciju pamučne tkanine obrađene u otopini 0,12 % optičkog bjelila. Preostale koncentracije iona željeza (1, 5 i 10 ppm) imaju sličan utjecaj na intenzitet fluorescencije tkanine, sl.7a kao i otopina 0,08 % sl.6a. Međutim, utjecaj iona bakra dodanih otopini optičkog bjelila 0,12 % je različit u odnosu na 0,08 %. Ovaj utjecaj se očituje kroz postepeno smanjenje intenziteta fluorescencije uvjetovano bakarnim ionima (1 ppm), dok ovi ioni u koncentracijama (5, 10 i 30 ppm) gasi fluorescenciju, sl.7b. I u ovom slučaju 30 ppm bakra izaziva blagi batokromni pomak, kako je zapaženo i za 0,08 %. Intenzitet fluorescencije pamučne tkanine obrađene s 0,25 % optičkog bjelila je niži u odnosu na

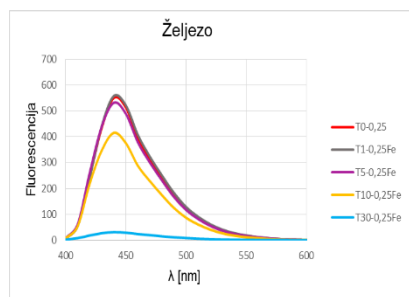


a)

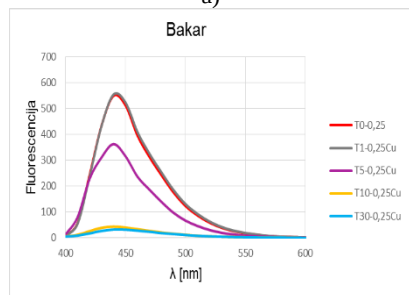


b)

Sl.7 Relativni intenzitet fluorescencije pamučnih tkanina obrađenih s 0,12 % optičkog bjelila bez i uz dodatak iona a) željeza (Fe) i b) bakra (Cu)



a)



b)

Sl.8 Relativni intenzitet fluorescencije pamučnih tkanina obrađenih s 0,25 % optičkog bjelila bez i uz dodatak iona a) željeza (Fe) i b) bakra (Cu)

intenzitet dobiven s 0,12 % optičkog bjelila (sl.7), što znači da se pri ovom povećanju koncentracije optičkog bjelila smanjuje intenzitet fluorescencije (sl.8).

Utjecaj dodatka iona željeza u otopinu 0,25 % optičkog bjelila na intenzitet fluorescencije tkanine, sl.8a je gotovo podjednak koncentraciji 0,12 %, sl.7a, dok je utjecaj bakrovih iona različit, sl.8b. Koncentracija 1 ppm ne mijenja intenzitet fluorescencije pamučne tkanine, koncentracija 5 ppm smanjuje, a preostale koncentracije (10 i 30 ppm) gase fluorescenciju pamučne tkanine.

Slične učinke je dokazao poznati znanstvenik K. Weber 1948. godine, koji je grafički prikazao pad, odnosno gašenje fluorescencije povećanjem koncentracije optičkih bjelila [17].

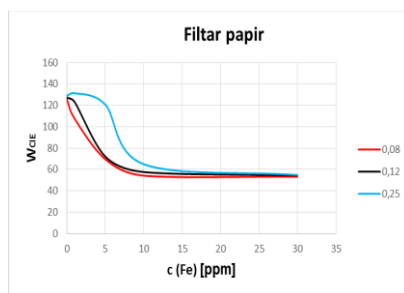
U tab.2 prikazani su izdvojeni uzorci kod kojih je došlo da batokromnog pomaka krivulja fluorescencije, odnosno uzorci filter papira obrađeni s 0,12 % i tkanine s 0,08 % i 0,12 % optičkog bjelila uz dodatak 30 ppm Cu pokazuju pomak karakterističnog pika s 440 nm na 450 nm.

Tab.2 Batokromni pomak krivulja fluorescencije filter papira i pamučne tkanine

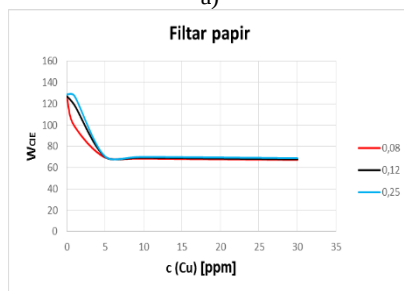
Cu (30 ppm)		
Filter papir		
c [%]	λ_{max} [nm]	Φ_{rel}
0,12	450	13,17
Pamučna tkanina		
c [%]	λ_{max} [nm]	Φ_{rel}
0,08	450	32,64
0,12	450	29,09

3.2. Stupanj bjeline W_{CIE}

Utjecaj koncentracije optičkog bjelila (0,08; 0,12 i 0,25 %) kao i ove koncentracije uz dodatak željezovih i bakrovih iona je praćen preko stupnja bjeline pamučne tkanine i filter papira, sl.9 i 10., te odstupanja u tonu, tab.3-5.



a)



b)

Sl.9 Stupanj bjeline filter papira nakon obrade različitim koncentracijama optičkog bjelila uz dodatke različitih koncentracija iona a) željeza i b) bakra

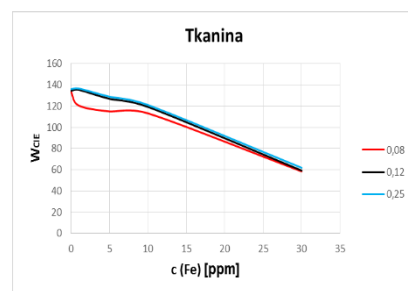
Dobiveni rezultati prikazani na sl.9 pokazuju da povećanje koncentracije metalnog iona utječe na pad stupnja bjeline filter papira obrađene svim koncentracijama optičkog bjelila. Međutim indeks smanjenja se razlikuje, a ovisi i o koncentraciji optičkog bjelila i koncentraciji metalnih iona. Stupanj bjeline filtera obrađenog s 0,08 i 0,12 % optičkog bjelila uz dodatak iona željeza do 10 ppm se

postepeno smanjuje. U odnosu na istaknute koncentracije 0,08 % i 0,12 %, krivulja koja opisuje smanjenje stupnja bjeline filtera obrađenog s 0,25 % optičkog bjelila uz dodatak iona željeza je blaža (manje strma), dok se kod koncentracije iznad 15 ppm potpuno izjednačuju, sl.9a.

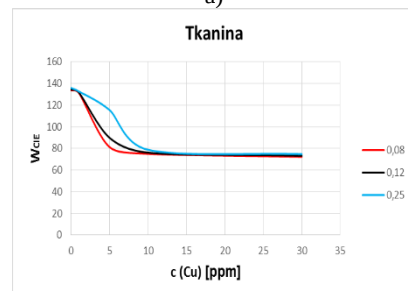
Iz rezultata prikazanih na sl.9b uočava se ujednačen i gotovo podjednak nagib krivulja, pri čemu se vidi da je utjecaj bakrovih iona nakon 5 ppm nepromjenjiv.

Važno je naglasiti da su stupnjevi bjeline filter papira obrađenih optičkim bjelilom uz dodatak iona željeza manji u odnosu na ione bakra, što u ravnoteži iznosi W_{CIE} ispod 60 (Fe), a W_{CIE} približno 70 (Cu).

Na sl.10 uočavaju se razlike u utjecaju iona željeza dodanih u otopinu optičkih bjelila na pad stupnja bjeline tkanine, sl.10a u odnosu na utjecaj iona bakra u istim uvjetima, sl.10b. Povećanjem koncentracije željeznih iona stupanj bjeline tkanine pada linearno, dok ioni bakra u koncentracijama do 10 ppm postepeno snižavaju bjelinu tkanine, te se nakon



a)



b)

Sl.10 Stupanj bjeline pamučne tkanine nakon obrade različitim koncentracijama optičkog bjelila uz dodatke različitih koncentracija iona a) željeza i b) bakra

toga postiže ravnotežna bjelina tkanina. Ističe se krivulja koja opisuje smanjenje stupnja bjeline tkanine obrađene s 0,25 % optičkog bjelila uz dodatak iona bakra jer je nešto blaža od krivulja smanjenja bjeline tkanina obrađenih s 0,08 i 0,12 % optičkog bjelila.

Tab.3 Promjena tona (TV, TD) filter papira (F) i pamučnih tkanina (T) prije i nakon obrade otopinama optičkog bjelila

Filtar	TV	TD
F0-0	-0,5	R1
F0-0,08	-1,7	R2
F0-0,12	-1,5	R2
F0-0,25	2,6	G3
Tkanina	TV	TD
T0-0	-0,1	
T0-0,08	0,6	G1
T0-0,12	1,4	G1
T0-0,25	2,9	G3

U tab.3 prikazane su promjene tona filter papira i tkanina nakon obrade različitom koncentracijom optičkog bjelila. Filter papir bez optičkog bjelila ima početni crvenkasti ton (R1) koji se pojačava na (R2) dodatkom optičkog bjelila u koncentracijama 0,08 i 0,12 %, dok koncentracija 0,25 % mijenja ton u zeleno (G3).

Tkanina nakon obrade 0,08 i 0,12 % optičkog bjelila ima zeleni ton (G1), dok nakon obrade s 0,25 % optičkog bjelila, tkanina ima još zeleniji ton (G3). Koncentracija 0,25 % optičkog bjelila je gotovo podjednako utjecala na promjenu stupnja bjeline i podjednako na ton oba supstrata (G3). To se može pripisati zelenkastom tonu odabranog optičkog bjelila.

Filter papir dodatkom željeznih iona u otopine optičkog bjelila svih navedenih koncentracija (tab.4) ima crvenkasti ton, dok dodatkom iona bakra u iste otopine optičkog bjelila ima zelenkasti ton. Obadva tona su niskog intenziteta (oznaka 1), što upućuje na blago odstupanje u zeleno (G1) i crveno (R1) od bijelog standarda.

Tab.4 Promjena tona (TV, TD) filter papira (F) obrađenog s otopinama optičkog bjelila uz dodatak iona željeza i bakra.

Filtar - Fe	TV	TD
F1-0,08Fe	-1,3	R1
F1-0,12Fe	-1,2	R1
F1-0,25Fe	-0,1	
F5-0,08Fe	-0,2	
F5-0,12Fe	-0,2	
F5-0,25Fe	-0,7	R1
F10-0,08Fe	-0,6	R1
F10-0,12Fe	-0,5	R1
F10-0,25Fe	0,3	
F30-0,08Fe	-0,9	R1
F30-0,12Fe	-0,7	R1
F30-0,25Fe	-0,8	R1
Filtar - Cu	TV	TD
F1-0,08Cu	-1,1	
F1-0,12Cu	-0,8	
F1-0,25Cu	0,4	G1
F5-0,08Cu	0,1	
F5-0,12Cu	0,1	
F5-0,25Cu	0,5	G1
F10-0,08Cu	0,2	
F10-0,12Cu	0,4	
F10-0,25Cu	0,8	G1
F30-0,08Cu	0,3	
F30-0,12Cu	0,8	G1
F30-0,25Cu	1,1	G1

Tkanina obrađena bakrovim ionima dodanim u otopine optičkih bjelila također ima zeleni ton, pri čemu se njegova vrijednost mijenja, od G1 do G4. Na temelju ovih promjena, može se reći da je kod tkanine obrađene optičkim bjelilom uz dodatak iona bakra ključna visoka koncentracija optičkog bjelila (0,25 %) na pojačanje zelenog tona.

Utjecaj koncentracije optičkog bjelila prevladava nad utjecajem nižih koncentracija iona željeza (1 ppm i 5 ppm) pa je ton zelen (G). Međutim, dodatak iona željeza u višim koncentracijama (10 ppm i 30 ppm) ima dominantan utjecaj na promjenu tona, koji se mijenja u crveno (R).

3.3. UV zaštita

U tab.6-8 prikazan je utjecaj različitih koncentracija optičkog bjelila bez i u kombinaciji s razli-

Tab.5 Promjena tona (TV, TD) pamučnih tkanina (T) obrađenih s otopinama optičkog bjelila uz dodatak iona željeza i bakra

Tkanina - Fe	TV	TD
T1-0,08Fe	2,9	G3
T1-0,12Fe	1,4	G1
T1-0,25Fe	3,2	G3
T5-0,08Fe	0,8	G1
T5-0,12Fe	1,2	G1
T5-0,25Fe	2,0	G2
T10-0,08Fe	-0,8	R1
T10-0,12Fe	0,2	
T10-0,25Fe	1,6	R1
T30-0,08Fe	-0,9	R1
T30-0,12Fe	-0,7	R1
T30-0,25Fe	-0,8	R1
Tkanina - Cu	TV	TD
T1-0,08Cu	1,9	G2
T1-0,12Cu	2,1	G2
T1-0,25Cu	3,6	G4
T5-0,08Cu	1,0	G1
T5-0,12Cu	1,0	G1
T5-0,25Cu	1,6	G2
T10-0,08Cu	1,0	G1
T10-0,12Cu	1,1	G1
T10-0,25Cu	1,7	G2
T30-0,08Cu	1,7	G2
T30-0,12Cu	1,8	G2
T30-0,25Cu	2,9	G3

čitim koncentracijama iona željeza i bakra na UV zaštitna svojstva filter papira i pamučnih tkanina što je praćeno preko srednje vrijednosti UPF i ocjena. Iz rezultata UV zaštite filtra i tkanine obrađenog različitim koncentracijama optičkog bjelila se vidi izvrsna zaštita oba supstrata.

Tab.6 Srednje vrijednosti UPF i ocjena UV zaštite za filter papir i pamučnu tkaninu obrađenih ili ne otopinama optičkog bjelila bez dodatka metalnih iona

	Srednja vrijednost UPF	Ocjena
Filtar		
F0-0	21,394	15
F0-0,08	1000,000	50+
F0-0,12	1000,000	50+
F0-0,25	1000,000	50+
Tkanina		
T0-0	11,124	10
T0-0,08	891,712	50+
T0-0,12	1000,000	50+
T0-0,25	1000,000	50+

Tab.7 Srednje vrijednosti UPF i ocjena UV zaštite celuloznog filtra obrađenog s otopinama optičkog bjelila uz dodatak iona željeza i bakra

	Srednja vrijed. UPF	Ocjena
Filtar - Fe		
F1-0,08Fe	621,720	50+
F5-0,08Fe	27,069	20
F10-0,08Fe	30,929	25
F30-0,08Fe	31,184	25
F1-0,12Fe	1000,000	50+
F5-0,12Fe	21,102	15
F10-0,12Fe	181,057	50+
F30-0,12Fe	65,127	50+
F1-0,25Fe	1000,000	50+
F5-0,25Fe	1000,000	50+
F10-0,25Fe	19,576	15
F30-0,25Fe	15,590	15
Filtar - Cu		
F1-0,08Cu	366,892	50+
F5-0,08Cu	28,592	25
F10-0,08Cu	16,994	10
F30-0,08Cu	16,963	15
F1-0,12Cu	1000,000	50+
F5-0,12Cu	19,818	15
F10-0,12Cu	27,180	20
F30-0,12Cu	17,578	15
F1-0,25Cu	1000,000	50+
F5-0,25Cu	24,894	20
F10-0,25Cu	21,611	15
F30-0,25Cu	21,295	15

Utjecaj metalnih iona na UV zaštitu filter papira je vidljiv iz rezultata u tab.7. Visoki stupanj zaštite (ocjena 50+) rezultat je djelovanja optičkog bjelila (visoki intenzitet fluorescencije). U skladu s time smanjen stupanj zaštite rezultat je temeljne bjeline, unatoč činjenici da je intenzitet fluorescencije smanjen ili ugašen.

Koncentracija iona željeza ili bakra 1 ppm ne mijenja ocjenu filter papira, iako srednja vrijednost pada na 621,720 uz dodatak željeza te na 366,892 uz dodatak bakra i to samo kod najmanje koncentracije optičkog bjelila. Razlog tomu je gašenje fluorescencije obrađenog filter papira. Kod viših koncentracija optičkog bjelila dolazi do gašenja fluorescencije no metalnim ionima ne utječe se značajno na UV zaštitu supstrata. Pove-

ćanjem koncentracije metalnih iona na 5 ppm ocjena pada na 20 ili 25, te nastavlja padati daljnjim povećanjem koncentracije iona bakra, dok ova pojava kod iona željeza nije toliko izražena.

Izvršna ocjena zaštite 50+, osim dodatkom 1 ppm željezovih iona javlja se i dodatkom od 10 ppm i 30 ppm u otopinu optičkog bjelila od 0,12 %, kao i dodatkom 5 ppm u otopinu optičkog bjelila od 0,25%.

Tab.8 Srednje vrijednosti UPF i ocjena UV zaštite pamučne tkanine obrađene s otopinama optičkog bjelila uz dodatak iona željeza i bakra

	Srednja vrijed. UPF	Ocjena
Tkanina - Fe		
T1-0,08Fe	1000,000	50+
T5-0,08Fe	1000,000	50+
T10-0,08Fe	1000,000	50+
T30-0,08Fe	493,338	50+
T1-0,12Fe	1000,000	50+
T5-0,12Fe	1000,000	50+
T10-0,12Fe	1000,000	50+
T30-0,12Fe	449,015	50+
T1-0,25Fe	1000,000	50+
T5-0,25Fe	1000,000	50+
T10-0,25Fe	1000,000	50+
T30-0,25Fe	591,837	50+
Tkanina - Cu		
T1-0,08Cu	1000,000	50+
T5-0,08Cu	24,676	20
T10-0,08Cu	15,661	10
T30-0,08Cu	20,662	15
T1-0,12Cu	1000,000	50+
T5-0,12Cu	24,470	20
T10-0,12Cu	21,120	20
T30-0,12Cu	20,103	15
T1-0,25Cu	1000,000	50+
T5-0,25Cu	1000,000	50+
T10-0,25Cu	29,936	25
T30-0,25Cu	30,602	25

Iz rezultata prikazanih u tab.8 vidi se da željezovi ioni nemaju utjecaj na smanjenje stupnja zaštite tkanine (ocjena je 50+), neovisno o koncentraciji optičkog bjelila i koncentraciji iona željeza. Međutim primjećuje se pad srednje vrijednosti UPF-a za najveću koncentraciju iona željeza od 30 ppm.

Bakrovi ioni utječu na smanjenje stupnja zaštite pamučne tkanine, kad je njihova koncentracija viša od 1 ppm. Iznimka je tkanina obrađena s 0,25 % optičkog bjelila uz dodatak 5 ppm iona bakra, gdje je stupanj zaštite i dalje ocjenjen 50+. To se može pripisati visokom stupnju fluorescencije ovog uzorka, sl.8b.

Valja istaknuti da povećanjem koncentracije optičkog bjelila dolazi do smanjenja intenziteta fluorescencije, a time i bjeline, dok UV zaštita ostaje i dalje maksimalna [18, 19]. Za razliku od istaknutog fenomena gašenja fluorescencije, utjecaj metalnih iona izaziva gašenje fluorescencije, ali utječe i na apsorpciju UV zračenja i smanjuje se UV zaštita.

4. Zaključak

Utjecaj koncentracije metalnih iona na djelovanje optičkih bjelila za celulozne supstrate, istraženo je kroz usporedbu optičkih i zaštitnih učinaka pamučne tkanine i filter papira, koji su kemijski srodni i strukturalno različiti. Dugi lanci makromolekula pamučne celuloze upređeni su u pređi guste strukture, čime je dostupnost i otvorenost pamučne celuloze manja u odnosu na kraće celulozne lance filter papira.

Rezultati istraživanja su pokazali pad bjeline i intenziteta fluorescencije celuloznih supstrata, tkanine i filter papira, nakon obrade optičkim bjelilom uz povećanje koncentracije željezovih i bakrovih iona. Smanjenje bjeline filter papira i pamučne tkanine kod primjene nižih koncentracija optičkog bjelila uz dodatak gasila je jače izraženo. Zbog toga su kod nižih koncentracija optičkih bjelila slobodne molekule optičkog bjelila prije iscrpljene nego kod viših koncentracija. To se može tumačiti time što je gašenje fluorescencije uzrokovano vanjskim statičkim mehanizmom to jest asocija-

cijom iona gasila (željezovih i bakrovih iona) s molekulom optičkog bjelila. Najveća koncentracija bakrovih iona nije utjecala na pad stupnja bjeline pamučne tkanine, što se može tumačiti time što ioni bakra daju otopinama plavičasti ton. Plavilo apsorbira dio žutog spektra i smanjuje se remisija u tom djelu što povećava bjelinu.

Na adsorbatima na tkaninama gašenje je slabije izraženo budući da molekule optičkog bjelila opterećene dodatkom gasila teže prodiru u strukturu tkanina i teže se vežu na celulozne lance. Dakle, manje je neaktivnih molekula optičkog bjelila u tkanini (u celuloznom lancu), pa je onda i gašenje fluorescencije slabije.

Profesor Weber je ustanovio da se u slučaju gašenja fluorescencije vanjskim statičkim mehanizmom na adsorbatima na papiru fluorescencija gotovo jednako intenzivno gasi kao i u otopinama. Ako je pak gašenje fluorescencije u otopinama izazvano vanjskim kinetičkim mehanizmom, onda gašenja fluorescencije na adsorbatima na papiru neće biti iako je gašenje u otopinama vrlo intenzivno. Kako je nađeno da je gašenje fluorescencije optičkih bjelila dodatkom metalnih iona izazvano vanjskim statičkim mehanizmom onda će ono biti izazvano i u otopinama i na adsorbatima na papiru. Optička bjelila utječu na povećanje UV zaštite pamučnih tkanina i filter papira. Također je zabilježeno smanjenje UV zaštite povećanjem koncentracije metalnih iona. Zaštitna svojstva tkanina se smanjuju nakon dodavanja 30 ppm iona željeza i 5 ppm bakrovih iona.

Literatura:

[1] Soljačić I.: O optičkim bjelilima, Tekstil 21 (1972.) 5, 377-398

[2] Dekanić T.: Utjecaj fluorescentnih spojeva na svojstva pamučnih tekstilija u procesu pranja, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 2014.

[3] Soljačić I., A.M. Grancarić: Ispitivanja efekata optičkih bjelila na tkaninama poliestera/pamuk bijeljenjem vodikovim peroksidom, Tekstil 24 (1975.) 3, 173-182

[4] Soljačić I. i sur.: Osnove oplemenjivanja tekstila, knjiga I, Pripremni procesi i strojevi za oplemenjivanje, Zagreb 1992

[5] Soljačić I.: Preobraženje Kristovo u očima fizikalnog kemičara, Obnovljeni život 52 (1997.) 2, 151-159

[6] Tiki A. *et al.*: Chemistry of optical brighteners and uses in textile industries, Pakistan Textile Journal 59 (2010.) 7, 42-43

[7] Saravanan D.: UV Protection Textile Materials, AUTEX Research Journal 7 (2007.) 1, 53-62

[8] Pezelj E. i sur.: Tekstil za zaštitu od Sunčeva zračenja, Tekstil 53 (2004.) 6, 301-316

[9] Hoffmann K. *et al.*: In vitro and in vivo determination of the UV protection factor for light weight cotton and viscose summer fabrics: A preliminary study, J. Am. Acad. Dermatol. 43 (2000.) 6, 1009-1016

[10] About AS/NZS 4399:1996 - Sun protective clothing - Evaluation and classification; <https://www.scandiagear.com/quality/norms-and-standards/workwear/asnzs-4399-1996-protection-against-ultraviolet-uv-radiation/>, pristupljeno: Oct 2020

[11] Mainali B. *et al.*: Maximum allowable values of the heavy metals in recycled water for household laundry, Science

of the Total Environment 452-453 (2013.) 427-432

[12] Perković M.: Fluorescentni pi-konjugirani heterociklički kemosenzori temeljeni na 1,2,3-triazolu: sinteza i optička svojstva, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015.

[13] Soljačić I., R. Čunko: Wirkung von Kupfer- und Eisensalzen auf die Weiss-effekte optisch aufgehelter Baumwolle (Effect of Copper and Iron Salts on the White Effects of Optically Brightened Cotton), Melliand Textilber 60 (1979.) 12, 1032-1037

[14] Dekanić T. *et al.*: The Influence of Iron Ions on Optical Brighteners and Their Application to Cotton Fabrics, Materials 14 (2021.) 4995, 1-14

[15] AS/NZS 4399:1996 Sun protective clothing - Evaluation and classification

[16] Grancarić A. M., A. Tarbuk: Quenching of Fluorescence in World of Whiteness; Book of Papers of 11th AIC 2009, Sydney, Australia, The Colour Society of Australia, 2009., 395-401

[17] Weber K., M. Lokar: Studies on quenching of fluorescence, A contribution to the theory of quenching of fluorescence, Transactions of the Faraday Society 51 (1955.) 394, 960-967

[18] Dekanić T. *et al.*: Light Conversion for UV Protection by Textile Finishing and Care, in Sunscreens: Properties, Role in Skin Cancer Prevention and Health Effects, Nova Science Publishers, New York 2015., 143-172

[19] Tarbuk A. *et al.*: Skin cancer and UV Protection, AUTEX research journal 16 (2016.) 1, 19-28

SUMMARY

Impact of metal ions concentration on effects of fluorescent whitening agents for cellulose substrates

K. Šimić, T. Pušić, I. Soljačić, T. Dekanić

The influence of metal ions, iron and copper, in the concentration range of 1, 5, 10 and 30 ppm added to the solution of fluorescent whitening agent (FWA) in concentrations of 0.08, 0.12 and 0.25% for processing cellulose substrates at room temperature was investigated. The properties of cellulose substrates were monitored through optical and protective effects, fluorescence spectra, degree of whiteness and UPF (Ultraviolet Protection Factor) values, were analysed. The analysed optical and protective phenomena differ for treated cellulose substrates, fabric and filter paper. FWAs increase the whiteness and UV protection of the material. It was found that the metal ion added in different concentrations affects the reduction and quenching of fluorescence and the reduction of the whiteness of cellulose substrates. The influence of metal ions on UPF depends on the substrate, the type and concentration of the metal ion, and the concentration of the fluorescent whitening agent to which they were added.

Keywords: metal ions, fluorescent whitening agent, UPF, fluorescence quenching, whiteness of substrates

*University of Zagreb Faculty of Textile Technology
Zagreb, Croatia
e-mail: kristina.simic@ttf.unizg.hr*

Received December 12, 2020

Der Einfluss der Konzentration von Metallionen auf die Wirkung optischer Aufheller für Zellulosesubstrate

Die vorliegende Studie untersucht den Einfluss von Metallionen, Eisen und Kupfer, im Konzentrationsbereich von 1, 5, 10 und 30 ppm, die der Lösung optischer Aufheller in Konzentrationen von 0,08, 0,12 und 0,25 % für die Verarbeitung von Zellulosesubstraten bei Raumtemperatur zugesetzt wurden. Der Einfluss der genannten Lösungen auf die Eigenschaften von Zellulosesubstraten wurde durch optische und schützende Wirkungen überwacht, wobei die Fluoreszenzspektren, der Weißgrad und die UPF-Werte (Ultraviolet Protection Factor) analysiert wurden. Die analysierten optischen und schützenden Phänomene unterscheiden sich für behandelte Zellulosesubstrate, Gewebe und Filterpapier. Optische Aufheller erhöhen den Weißgrad und den UV-Schutz des Materials. Es wurde festgestellt, dass die in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzten Metallionen die Verringerung und Löschung der Fluoreszenz sowie die Verringerung des Weißgrads von Zellulosesubstraten beeinflussen. Der Einfluss von Metallionen auf den UPF hängt vom Substrat, der Art und Konzentration der Metallionen und der Konzentration des optischen Aufhellers ab, dem sie zugesetzt wurden.