

Sorpcijska svojstva enzimski hidroliziranih poliesterskih vlakana tijekom bojadisanja

Marija Kodrić, mag. ing. techn.¹

Prof. dr. sc. **Suzana Đorđević**²

Izv. prof. dr. sc. **Anita Tarbuk**³

Ivana Čorak, mag. ing. techn. text.³

Prof. dr. sc. **Dragan Đorđević**³

¹Inovacioni Centar Univerziteta u Nišu, Niš, Srbija

²Akademija strukovnih studija Južna Srbija, Odsjek za tehnološke i umjetničke studije u Leskovcu, Leskovac, Srbija

³Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska

⁴Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Leskovac, Srbija

e-mail: izida50@gmail.com

Prispjelo 20. 12. 2021.

UDK 677.017.632
Izvorni znanstveni rad*

U ovom radu je istražen postupak sorpcije disperznog bojila na enzimski hidrolizirano poliestersko pletivo. Hidrolizom enzimom esterazom se mijenja površinska morfologija vlakana, odnosno dolazi do ljuštenja površine pri čemu vlakna postaju hidrofilnija, čime se poboljšavaju sorpcijska svojstva tijekom bojadisanja. Postupak bojadisanja hidroliziranog poliesterskog pletiva daje bolje rezultate u usporedbi s bojadisanjem nehidroliziranog pletiva. Do većeg postotka iscrpljenja bojila dolazi na početku postupka bojadisanja, dok se s vremenom postotak iscrpljenja bojila usporava. Povećanjem koncentracije bojila dolazi do smanjenja iscrpljenja bojila na vlakno. Veća količina bojila u otopini ili dulje vrijeme bojadisanja donose veću količinu apsorbiranog bojila po jedinici mase tekstila, tj. pri najvećim koncentracijama bojila i najduljem vremenu bojadisanja dolazi do najveće apsorpcije.

Ključne riječi: sorpcija, bojadisanje, poliestar, disperzno bojilo, esteraze

1. Uvod

PET, poli(etilen-tereftalat) je najrasprostranjenije sintetsko vlakno koje čini gotovo 80 % ukupne proizvodnje sintetskih vlakana.

Zbog svog kemijskog sastava i molekulske strukture, poliesterska vlakna su vrlo hidrofobna. Loša sorpcijska svojstva i slaba sposobnost uklanjanja mrlja glavni su uzroci loše udobnosti pri nošenju odjeće izrađene od ovih vlakana. Ovi se nedostaci mogu riješiti povećanjem hidrofilnosti površine poliesterskih vlakana, a time se

može poboljšati i učinkovitost kod bojadisanja, dorade i funkcionalizacije [1].

Hidrofilnost se može postići različitim metodama kao što su: fizičko impregniranje, obrada plazmom, sol-gel postupak, cijep-ljenjem (grafting) makromolekula, kemijskim obradama i drugo. Ove metode zahtijevaju veliku potro-

*Izlaganje na 14. znanstveno-stručnom savjetovanju „Tekstilna znanost i gospodarstvo“, 26. siječnja 2022., Zagreb, Hrvatska

šnju energije ili upotrebu jakih kemikalija, a nisu niti lako izvedive [2].

Istraživanje primjene biotehnologije, odnosno enzima, u poboljšanju hidrofilnosti poliesterskih vlakana je sve više zastupljeno posljednjih godina jer je takav postupak hidrolize ekološki prihvatljiv.

Nedavno je objavljeno da hidrolaze porijeklom iz gljivica i bakterija pokazuju hidrolitičku aktivnost prema PET filmovima i vlaknima. Među hidrolazama, kutinaze, lipaze, esteraze i njihovi homolozi pokazali su najveći potencijal za hidrolizu PET-a [3-13].

Esteraze djeluju na estere glicerola kraćih masnih kiselina i ne pokazuju međupovršinsku aktivnost i strukturu poklopca za razliku od većine lipaza. Osim serin esteraze iz *Pseudomonas spp.* ili p-nitrobenzil esteraze *Bacillus subtilis*, nema mnogo radova o sposobnosti esteraza za hidrolizu PET-a [2, 4]. Također, upotreba esteraza (usko povezanih s lipazama) poboljšava apsorpciju kemijskih sredstava na poliestersku tkaninu, kao što su sredstva za završnu obradu, bojila, antistatička sredstva, sredstva protiv mrlja, antimikrobna sredstva, sredstva protiv znojenja itd. [5].

Primjerice, uzorci PET-a, poliamida 6.6 i poli(metil-metakrilata) bili su izloženi, *in vitro*, brojnim otopinama enzima. Utvrđeno je da na PET utječu esteraze i papain, iako na različite načine, ali ne i tripsin ili kimotripsin. Na poliamid 6.6 nije utjecala esteraza, ali su ga ostala tri razgradila. Nijedan od ovih enzima nije utjecao na poli(metil-metakrilat). Ovo ukazuje da su neki polimeri zbog svoje strukture osjetljiviji na razgradnju enzimima pod određenim uvjetima dok drugi nisu [6].

U ovom radu korištena je komercijalna esteraza za modifikaciju pletiva iz poli(etilen-tereftalata).

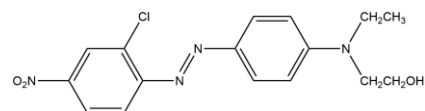
Učinak hidrolize ispitan je postupkom bojadisanja PET-a koji nam je pokazatelj hidrofilnosti vlakana jer je veća sorpcija disperznog bojila posljedica veće hidrofilnosti PET-a. Stoga je analiziran utjecaj enzimске hidrolize PET-a njegovim bojadisarskim svojstvima u uvjetima niže temperature, atmosferskim uvjetima i bez kerijera.

2. Eksperimentalni dio

U ovom radu korišteno je neobrađeno, neobojadivano pletivo koje je po sastavu 100 % poli(etilen-tereftalat). Karakteristike pletiva su: interlock pletivo, finoća pređe 10 tex, broj redova i nizova iznosi 16 po 1 cm, a površinska masa iznosi 150 g/m².

Pletivo je hidrolizirano esterazom iz *Bacillus stearothermophilus* (Merck KGaA, Njemačka). Karakteristike enzima su: liofilizirani oblik, specifična aktivnost $\geq 0,2$ U/mg, termostabilan. Hidroliza je provedena u trajanju od 180 min uz omjer kupelji (0,1 M Tris-HCl puferska otopina, pH 8) 1:100 na temperaturi od 70 °C. Postupak je proveden u čeličnim kivetama uz istovremeno pokretanje kupelji i tekstilnog materijala (uređaj Linitest Hanau). Potom je izvršena inaktivacija enzima na način da su uzorci poliestera uronjeni u vruću vodu (90 °C) s omjerom kupelji 1:40 na 30 min. Pletivo je zatim isprano velikom količinom hladne vode i osušeno na 80 °C u sušilici. Morfologija poliesterskih vlakana snimljena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) JEOL JSM 5300 s povećanjem od 2000x i 5000x.

Bojadisanje hidroliziranog PET pletiva provedeno je disperznim bojilom C.I. Disperse Red 13. Ovo bojilo je mono-azo bojilo molarne mase 348,8 g/mol. Strukturna formula bojila dobivena softverskim modeliranjem (ChemBio-Draw Ultra 14.0) prikazana je na sl.1.



Sl.1 Strukturna formula disperznog bojila
C.I. Disperse Red 13

Ispitivanje adsorpcije bojila provedeno je tako da je 1 g uzorka pletiva bojadisano u kupelji konstantnog volumena 0,1 dm³; koncentracija bojila bila je 50, 100, 200, 300 i 400 mg/dm³. Za bojadisanje je korištena destilirana voda. Vrijeme bojadisanja je bilo 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min. Krajnje vrijeme je 60 min jer je pokazano da kod duljeg bojadisanja nema značajnih promjena u stupnju iscrpljenja bojila. Vodena otopina bojila sadržavala je dispergator (1,5 g/dm³ CHT dispergator SMS) i mravlju kiselinu (pH 4,5), a temperatura bojadisanja bila je 100 °C. Neobrađeni uzorak bojadisan je na isti način i korišten je za usporedbu rezultata. Iscrpljenje bojila [7] izračunato je prema jednadžbi:

$$\text{Iscrpjenje bojila} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

gdje su

C_0 i C_t (mg/dm³) početna koncentracija i koncentracija bojila u vremenu t .

Količina adsorbiranog bojila [7] ili sorpcijski kapacitet dobiven pomoću sljedećih jednadžbi:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \cdot V \quad (2)$$

i

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \cdot V \quad (3)$$

gdje je:

q_t (mg/g), masa adsorbiranog bojila po jedinici mase pletiva u vremenu bojadisanja t ;

q_e (mg/g), masa adsorbiranog bojila po jedinici mase pletiva u ravnoteži;

C_0 (mg/dm³), početna koncentracija bojila;

C_t (mg/dm³), koncentracija bojila u otopini u vremenu bojadisanja t ;

C_e (mg/dm³), ravnotežna koncentracija bojila u otopini;

w (g), masa pletiva i

V (dm³), volumen otopine za bojadisanje.

3. Rezultati s raspravom

Enzimska hidroliza poliestera esterazama dovodi do stvaranja polarnih hidroksilnih i karboksilnih skupina na površini koje nastaju uslijed hidrolize esterskih veza [8,9]. Enzimska hidroliza nema značajan utjecaj na pad prekidne sile, što rezultira dobrim mehaničkim svojstvima, jer enzim ne može prodrijeti u vlakno i stoga je ograničen na djelovanje samo na površini, a to ujedno povećava sposobnost vlaženja površine tekstilije.

Esteraza iz *Bacillus stearothermophilus* je termostabilna do 70 °C. Navedena temperatura je vrlo blizu temperature staklastog prijelaza poliestera pri kojoj amorfnu područja PET-a postaju savitljivija i pristupačnija za djelovanje enzima. Doista, enzimska hidroliza

provedena na temperaturi blizu T_g rezultirala je povoljnim učincima na poliestere jer na temperaturama iznad 65 °C (temperatura staklastog prijelaza PET-a) amorfni dijelovi polimera postaju savitljiviji i pristupačniji enzimskom djelovanju.

Učinci hidrolize poliestera esterazom mogu se ispitati izravnom ili neizravnom (sorpcijom dispergirano bojila tijekom bojadisanja) metodom. Naime, ako je sorpcija bojila hidroliziranog uzorka veća u odnosu na nehidrolizirani uzorak, djelovanje esteraze je potvrđeno jer je vlakno postalo hidrofilnije. S obzirom na to, hidrolizirana poliesterska vlakna apsorbirat će više kapljavine, imat će manji statički elektricitet, bolji opip, manju sklonost zaprljanju i druga svojstva povezana s hidrofilnošću. Na sl.2 prikazne su mikrofotografije površine PET vlakana iz pletiva prije i nakon hidrolize esterazom pri povećanju od 2000x odnosno 5000x. Za razliku od glatke površine nehidroliziranih vlakana, promjene na površini hidroliziranih vlakana su vrlo uočljive jer je došlo do ljuštenja površine. Ljuštenje površine pospješuje hidrofilnost vlakana te mijenja taktilna svojstva pletiva čineći ga sličnim opipu tekstilija od prirodnih

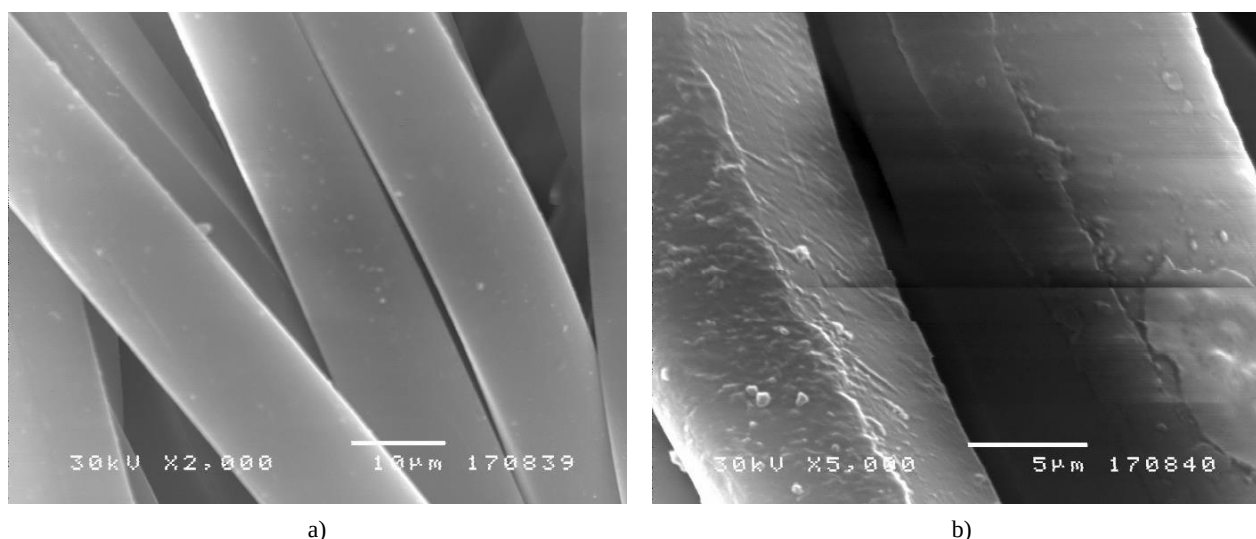
vlakana za razliku od karakterističnog opipa sintetskih tekstilija.

U usporedbi s tradicionalnom alkalnom hidrolizom, hidroliza esterazom nije samo ekološki prihvatljivija, već je i bolja za očuvanje cjelovitosti poliesterskih vlakana te njihovih mehaničkih svojstava.

Utjecaj koncentracije disperznog bojila i vremena bojadisanja na stupanj iscrpljenja bojila nakon enzimske hidrolize prikazan je grafički na sl.3.

Postoji kontinuitet u promjenama tijekom vremena, tj. što je duže vrijeme obrade to je veća razina iscrpljenja bojila. Do većeg postotka iscrpljenja bojila dolazi na početku postupka bojadisanja, dok se s vremenom postotak iscrpljenja bojila usporava.

Linearni dijelovi krivulje predstavljaju difuziju u površinskom sloju, dok povišeni dijelovi na krivulji odgovaraju difuziji u porama. Povećanjem koncentracije bojila dolazi do smanjenja iscrpljenja bojila na vlakno. Povećanjem koncentracije bojila u kupelji, u početku dolazi do nešto slabijeg iscrpljenja bojila, kako bi pri kraju bojadisanja taj pad bio manji za 8-15 % za svako pojedinačno vrijeme bojadisanja u trajanju od 10 do 60 min.



a)

b)

Sl.2 Morfologija PET vlakana a) prije i b) nakon hidrolize esterazama

Veće iscrpljenje bojila može se objasniti poznatom činjenicom da se kristaličnost poliesterskih vlakana mijenja tijekom hidrolize, posebno u temperaturnom području blizu temperature staklastog prijelaza poliestera. Ljuštenje površine pospješuje difuziju molekula bojila u slobodni volumen u unutrašnjost vlakana. Slobodni volumen se mijenja tijekom toplinskog kretanja lanaca kao i ulaskom molekula bojila koje ulaze u ovaj slobodni prostor.

Rezultati promjene apsorbirane količine bojila na pletivu hidroliziranom enzimima za različite koncentracije bojila i vrijeme bojadisanja prikazani su grafički

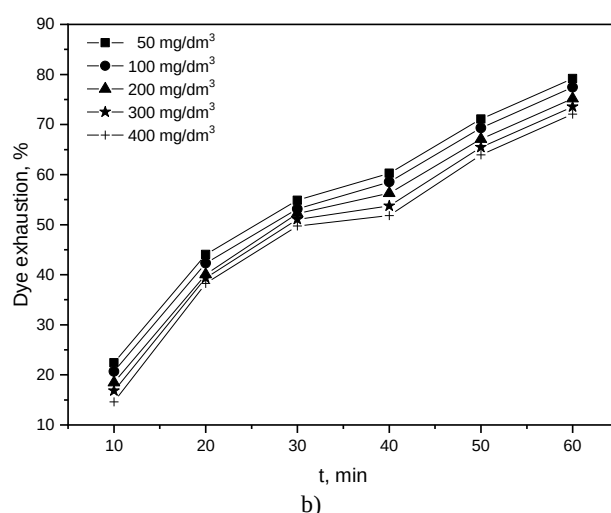
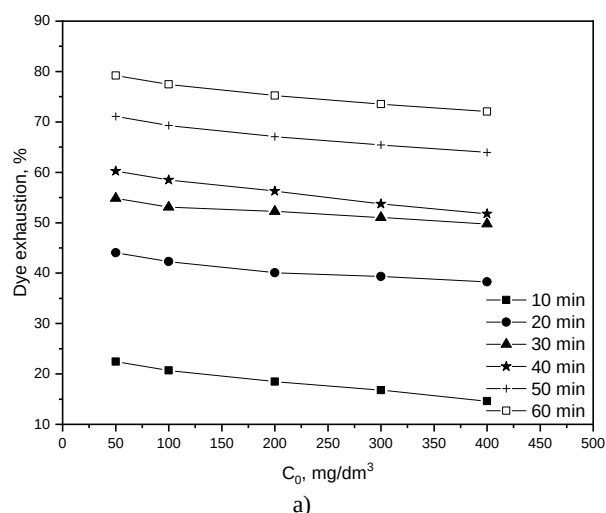
na sl.4. Veća količina bojila u otopini ili dulje vrijeme bojadisanja donose veću količinu apsorbiranog bojila po jedinici mase tekstila, tj. pri najvećim koncentracijama bojila i najduljem vremenu bojadisanja dolazi do najveće apsorpcije.

U literaturi je razmatrana mogućnost primjene komercijalnog enzima lipaze kao i laboratorijski proizvedenoga enzima iz mikroorganizma *Penicillium sp.* OIL1 za modificiranje poliesterskih tkanina. Rezultati su pokazali površinske promjene na poliesterskom vlaknu, tj. poboljšana su sorpcijska svojstva i bojadisanje. Bojadisanje disperznim bojilima poka-

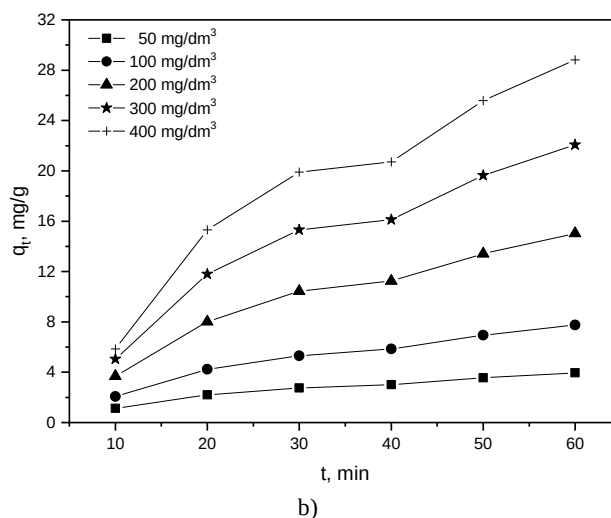
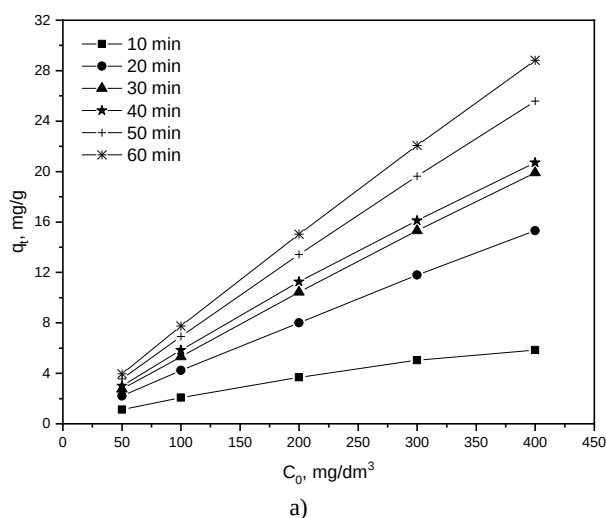
zalo je bolje vezivanje bojila za vlakno, odnosno bolje iscrpljenje bojila iz kupelji za bojadisanje. Budući da su enzimi biorazgradivi i djeluju u blagim uvjetima, takve obrade predstavljaju potencijalnu mogućnost primjene u biorazgradnji drugih poliesterskih proizvoda radi svojih ekološki povoljnih karakteristika [7, 10-13].

Usporedne krivulje stupnja iscrpljenja i sorpcijskih sposobnosti nehidroliziranog i enzimski hidroliziranog poliestera prikazane su na sl.5.

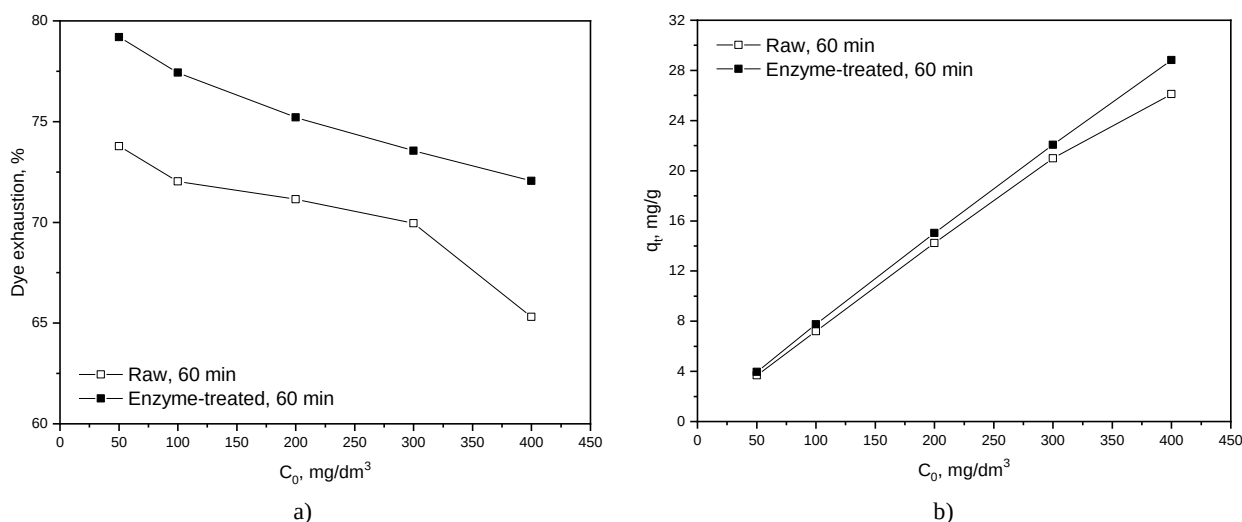
Kod nehidroliziranog uzorka je u oba slučaja vidljiva manja sposobnost sorpcije bojila.



Sl.3 Utjecaj a) koncentracije bojila i b) vremena bojadisanja na stupanj iscrpljenja bojila nakon enzimске hidrolize PET-a



Sl.4 Utjecaj a) koncentracije bojila i b) vremena bojadisanja na količinu apsorbiranog bojila na pletivu nakon enzimске hidrolize PET-a



Sl.5 Usporedne krivulje sorpcijskih parametara nehidroliziranog i enzimski hidroliziranog PET-a

Na sl.5a vidljiva je značajna razlika između krivulja za obojadesani nehidrolizirani i obojadesani hidrolizirani uzorak nego na sl.5b. Najveće razlike u ovim sorpcijskim parametrima uočene su pri najvišoj koncentraciji od 400 mg/dm³.

Za pretpostaviti je da pri višim koncentracijama bojila oljuštena površina vlakana, odnosno hidrolizirana površina enzimima, apsorbira više bojila zbog velike količine bojila oko vlakana, uzimajući u obzir postojanje velikog koncentracijskog gradijenta između otopine i vlakana.

5. Zaključak

Hidroliza esterazama omogućava poboljšanje sorpcijskih svojstava poliesterskih tekstilija uz ekološki prihvatljiv pristup.

Primjena enzima u tekstilnoj tehnologiji opravdana je s ekonomskog i održivog gledišta te zaštite okoliša.

Hidroliza poli(etilen-tereftalata) esterazom pokazala je željene učinke na vlaknima, što je potvrđeno mikrofijama na elektronskom mikroskopu kao i kod bojadisanja, uzimajući u obzir vrijednosti sorpcijskih parametara kao što je primjerice stupanj

iscrpljenja. Poliestar hidroliziran enzimima ima bolje sorpcijske parametre u odnosu na nehidrolizirani uzorak, što govori u prilog opravdanosti korištenja ove vrste enzima esteraze u povećanju hidrofilnosti poliestera.

Zahvala

Ministarstvu prosvjete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Program financiranja znanstveno-istraživačkog rada, broj 451-03-9/2021-14/200133. Ministarstvo prosvjete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i Ministarstvu znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske za bilateralni projekt "Bio-inovirani poliesteri" između Tehnološkog fakulteta u Leskovcu i Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet.

Literatura:

- [1] Wei R., W. Zimmermann: Biocatalysis as a green route for recycling the recalcitrant plastic polyethylene terephthalate, *Microbial Biotechnology* **10** (2017) 6, 1302-1307

- [2] Wu J. *et al*: Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment, *Applied Surface Science* **295** (2014) 3, 150-157
- [3] Wavhal S.D., R.H. Balasubramanya: Role of biotechnology in the treatment of polyester fabric, *Indian Journal of Microbiology* **51** (2011) 2, 117-123
- [4] Perz V. *et al*: An esterase from anaerobic clostridium hathewayi can hydrolyze aliphatic-aromatic polyesters, *Environmental Science and Technology*, 50 (2016) 6, 2899-2907
- [5] Kellis J.T.Jr. *et al*: Enzymatic modification of the surface of a polyester fiber or article, US6254645B1, United States patent (2001)
- [6] Shoda S. *et al*: Enzymes as green catalysts for precision macromolecular synthesis, *Chemical Reviews*, **116** (2016) 4, 2307-2413
- [7] Kodrić M. *et al*: Modeling of disperse dye adsorption on modified polyester fibers, *Acta Periodica Technologica*, 51 (2020) 1-7

- [8] Patra A.K.: Enzymes for wet-processing pretreatments, *Textile Asia*, **34** (2003) 9, 46-51
- [9] Linko Y.Y. et al.: Role of Biotechnology in the Treatment of Polyester Fabric, *Journal of Biotechnology*, **66** (2003) 1, 41-50
- [10] Đorđević D. et al: Commercial and Laboratory Application of Enzymatic Lipase Preparation in the Polyester Fabric Processing to Improve the Sorption and Dyeability Properties, *Tekstil*, **55** (2006) 8, 402-409
- [11] Čorak, I. i sur.: Enzimi za hidrolizu poliestera (Enzymes for Polyester Hydrolysis), *Tekstil* **68** (2019), 7-9, 142-151
- [12] Tarbuk, A. et al: Cutinase Hydrolysis of Poly(ethylene-terephthalate) Fabric, in Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Dekanić, T.; Tarbuk, A. Eds.; University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia, 2015, 97-102
- [13] Brueckner, T. et al: Enzymatic and Chemical Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Fabrics. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **46** (2008.), 6435–6443

SUMMARY

Sorption properties during dyeing of enzyme-treated polyester fibers

M. Kodrić¹, S. Đorđević², A. Tarbuk³, I. Čorak³, D. Đorđević⁴

In this paper the process of sorption of a disperse dye on enzymatically hydrolyzed polyester knitted fabric with the enzyme esterase was researched. Hydrolysis changes the surface morphology of the fibers, i.e., the peeling of the surface occurs, making the fibers more hydrophilic, which improves the sorption properties during dyeing. The process of dyeing hydrolyzed polyester knitted fabric gives better results compared to dyeing non-hydrolyzed fabric. A higher percentage of dye exhaustion occurs at the beginning of the dyeing process, while the percentage of dye exhaustion slows down over time. By increasing the dye concentration, the depletion of dye on the fiber is reduced. A greater amount of dye in the solution or a longer dyeing time results in a greater amount of dye absorbed per unit mass of the textile, i.e., the highest absorption occurs at the highest dye concentration and the longest dyeing time.

Keywords: sorption, dyeing, polyester, disperse dye, esterase.

¹*Innovation Center, University of Niš, Niš, Serbia*

²*Academy of Vocational Studies in Southern Serbia, Department of Technological and Artistic Studies in Leskovac, Leskovac, Serbia*

³*University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia*

⁴*University of Niš, Faculty of Technology in Leskovac, Leskovac, Serbia*

e-mail: izida50@gmail.com

Received December 20, 2021

Sorptionseigenschaften beim Färben enzymbehandelter Polyesterfasern

In dieser Arbeit wurde der Prozess der Sorption eines Dispersionsfarbstoffs auf enzymatisch hydrolysiertem Polyestergewebe untersucht. Die Hydrolyse mit dem Enzym Esterase verändert die Oberflächenmorphologie der Fasern, d.h. es kommt zu einem Peeling der Oberfläche, wodurch die Fasern hydrophiler werden, was die Sorptionseigenschaften beim Färben verbessert. Das Verfahren zum Färben von hydrolysierten Polyestergewirken führt zu besseren Ergebnissen als das Färben von nicht hydrolysierten Gewirken. Zu Beginn des Färbeprozesses ist der Prozentsatz des Ausziehens des Farbstoffs höher, während der Prozentsatz des Ausziehens des Farbstoffs mit der Zeit abnimmt. Durch die Erhöhung der Farbstoffkonzentration wird das Ausziehen des Farbstoffs auf die Faser verringert. Eine größere Farbstoffmenge in der Lösung oder eine längere Färbezeit führt zu einer größeren Farbstoffmenge, die pro Masseneinheit des Textils absorbiert wird, d. h. die höchste Absorption erfolgt bei der höchsten Farbstoffkonzentration und der längsten Färbezeit.