

Used textiles. Burdensome waste or valuable biotechnological raw material?

Zużyte tekstylia. Uciążliwy odpad czy wartościowy surowiec biotechnologiczny?

DOI: 10.15199/62.2024.2.5

Zarysowano problem gospodarki odpadami tekstylnymi w świetle propagowanego na świecie modelu biznesowego *fast fashion*. Realizowany obecnie sposób unieszkodliwiania tego rodzaju odpadów poprzez recykling materiałowy staje się nieefektywny wobec coraz to większego strumienia takich zanieczyszczeń wprowadzanego do środowiska oraz dodawania do wyrobów bawełnianych włókien syntetycznych wydłużających ich czas składowania w środowisku. Przedstawiono alternatywny model postępowania, w którym odpady bawełniane poddawane są hydrolizie kwasowej, a hydrolizaty po neutralizacji wykorzystywane są jako medium fermentacyjne do hodowli drożdży w kierunku etanolu lub białka mikrobiologicznego.

Słowa kluczowe: odpady tekstylne, gospodarka odpadami, hydroliza bawełny, hydrolizaty, fermentacja, etanol, proteiny

An alternative waste textile treatment model was developed, where cotton waste was subjected to acid hydrolysis. The hydrolysates were neutralized and used as a fermentation medium for yeast culture to produce EtOH or microbial protein.

Keywords: textile waste, waste management, cotton hydrolysis, cotton hydrolysates, fermentation, ethanol, microbial protein

W przemyśle tekstylnym dominuje model biznesowy *fast fashion*, polegający na szybkim dostarczaniu konsumentom wyrobów odzieżowych i akcesoriów, zgodnych z chwilowymi trendami światowymi. Wpływa to na wzrost produkcji wyrobów, które jako tekstylia nowe (niesprzedane) lub użytkowe stają się odpadami. Rynek mody nie jest jedynym dostawcą odpadów włókienniczych. Oprócz odzieży i domowych tkanin użytkowych, materiały włókiennicze znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, jako wyroby techniczne (filtry, sznury, tkaniny techniczne)^{1, 2)}. W ciągu ostatnich dwudziestu lat światowa produkcja tekstyliów podwoiła się, z 51 mln t w 2000 r. do 113 mln t w 2021 r.³⁾. Wartość rynku *fast fashion* została oszacowana na 38 mld USD w 2023 r.⁴⁾.

An increase in global textile production has resulted in an increase in the amount of textile waste, in the form of new (unsold) products and post-consumer items. Textile materials are used across many industries, including in technical products such as filters, cords, and technical fabrics^{1, 2)}. However, one of the primary drivers for the rising demand for textiles has been the growth of the “fast fashion” industry. The “fast fashion” business model is characterized by the rapid production and delivery of clothing and accessories to consumers, keeping pace with the latest global fashion trends. Over the last twenty years global textile production has doubled, from 51 million tons per year in 2000 to 113 million tons in 2021³⁾. The value of the “fast fashion” market was estimated at USD 38 billion in 2023⁴⁾.



Mgr inż. Justyna Z. ŻUBEREK (ORCID: 0000-0002-8184-9940) w roku 2020 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest doktorantką Interdyscyplinarnej Szkoły Doktorskiej tej samej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna.
Justyna Z. ZUBEREK, M.Sc. (ORCID: 0000-0002-8184-9940) graduated from the Faculty of Chemistry at Lodz University of Technology in 2020. She is currently a doctoral student in the Interdisciplinary Doctoral School at the same university. Specialty – chemical technology.



Dr inż. Michał J. BINCZARSKI (ORCID: 0000-0002-6734-9827) w roku 2012 ukończył studia na Wydziale Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej. W 2018 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Chemicznym tej samej uczelni. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ. Specjalność – technologia chemiczna.
Michał J. BINCZARSKI, Ph.D. (ORCID: 0000-0002-6734-9827) graduated from the Faculty of Biotechnology and Food Science at Lodz University of Technology in 2012. In 2018, he received his PhD degree from the Faculty of Chemistry at the same university. He is currently an assistant professor in the Institute of General and Ecological Chemistry at Lodz University of Technology. Specialty – chemical technology.

Wyroby włókiennicze, w zależności od przeznaczenia, produkowane są z włókien naturalnych (bawełna, wełna, len, jedwab), chemicznych (wiskoza, sztuczny jedwab) i włókien syntetycznych (poliester, poliamid, polipropylen, poliakrylonitryl) oraz zróżnicowanych mieszanek takich włókien. W celu nadania właściwości użytkowych, takich jak duża wytrzymałość, odporność chemiczna, odporność na zagniecenia, w mieszankach najczęściej stosuje się włókna poliestrowe i poliamidowe⁵). Najpopularniejszy produkt przemysłu modowego, ukośnie splatana tkanina denimowa, pierwotnie wytwarzana ze specjalnie skręconej bawełny lub z bawełny z dodatkiem innych włókien celulozowych, obecnie zawiera włókna poliestrowe i elastomerowe⁶). Podobną tendencję dodawania włókien syntetycznych do bawełny obserwuje się w przypadku tkanin dzianinowych używanych do produkcji popularnych T-shirtów i bielizny. Takie produkty bawełniane domieszkowane włóknami syntetycznymi nie nadają się do ponownego przerobu włókienniczego, ale mogą stanowić wartościowy recyklat możliwy do wykorzystywania w innych gałęziach przemysłu⁷⁻⁹).

Z bawełny, rośliny z rodzaju *Gossypium*, pozyskuje się włókna o długości 1–5 cm i średnicy 10–30 μm, które podlegają dalszym włókienniczym procesom technologicznym¹⁰⁻¹²). Uprawa bawełny oraz procesy wytwarzania wyrobów włókienniczych stanowią duże obciążenie dla środowiska, dlatego odpady bawełniane powinny być wykorzystane w maksymalnym stopniu. Głównym składnikiem bawełny jest celuloza (88,0–96,5%), a dodatkami: pektyny, białka, woski, tłuszcze i minerały¹⁰). Hydroliza bawełny w środowisku kwasów mineralnych (H_2SO_4 ,

Depending on their intended use, textile products are made from natural fibers (cotton, wool, linen, silk), chemical fibers (viscose, rayon), synthetic fibers (polyester, polyamide, polypropylene, polyacrylonitrile), or various mixtures of fibers. Polyester and polyamide fibers are commonly used in blends to provide functional properties such as high strength, chemical resistance and crease resistance⁵. For example, the fashion industry's most popular product is diagonally woven denim fabric. Originally made from specially twisted cotton or cotton with the addition of other cellulosic fibers, denim is now made with polyester and elastomeric fibers⁶. Similarly, it has become common to add synthetic fibers to cotton knitted fabrics used in T-shirts and underwear. Such cotton products doped with synthetic fibers are unsuitable for textile reprocessing, but may constitute a valuable recycle that can be used in other industries⁷⁻⁹.

Cotton, a plant of the Gossypium genus, produces fibers with lengths of 1–5 cm and diameters of 10–30 μm. These fibers are then subjected to further technological processes to produce a wide range of cotton products¹⁰⁻¹². The cultivation of cotton and the processes of manufacturing textile products place a heavy burden on the environment, so cotton waste should be used to the maximum extent. The main component of cotton is cellulose (88.0–96.5%). In addition to cellulose, cotton also containspectins, proteins, waxes, fats, and minerals¹⁰. Hydrolysis of cotton in the presence of mineral acids (H_2SO_4 , H_3PO_4) causes the release of glucose¹¹. The most popular synthetic admixture used to improve the performance of cotton is polyester fiber, which is made of synthetic long-chain polymers consisting of at least 85%

Table 1. Characteristics of the waste yarns used in the study

Tabela 1. Charakterystyka przędz odpadowych użytych do badań

Sample/ Oznaczenie próbki	Linear density/ Rzeczywista masa liniowa, tex	Fiber length/ Długość włókien, mm	Breaking strength/ Siła zrywająca, cN	Relative elongation at break/ Wydłużenie względne przy sile zrywającej,%	Number and direction of turns/ Liczba i kierunek skrętów	Specific strength/ Wytrzymałość właściwa, cN/tex
CO (100)	58.73±0.64	15–32	1083±64	5.8±0.3	Z 689×2 S 542	18.44
CO/PA (50/50)	41.03±2.16	22–40	1091±56	10.5±0.5	Z 809×2 S 309	26.59
CO/PES (50/50)	41.77±2.11	22–42	1042±46	10.3±0.4	Z 924×2 S 382	24.95



Dr Anna BARANOWSKA-KORCZYC (ORCID: 0000-0002-5709-2466) w roku 2013 uzyskała stopień doktora w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Pracowała w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku starszego specjalisty ds. naukowo-badawczych w Centrum Włókiennictwa Łódzkiego Instytutu Technologicznego (Sieć Badawcza Łukasiewicz). Specjalność – analiza spektrofotometryczna IR/RAMAN, elektrospinning oraz wytwarzanie i analiza struktur włókienniczych z jedwabiu. Anna BARANOWSKA-KORCZYC, Ph.D. (ORCID: 0000-0002-5709-2466) received her PhD degree from the Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences in Warsaw in 2013. She worked in the NanoBioMedical Center at Adam Mickiewicz University in Poznan.

She is currently employed as a senior research scientist in the Textile Center at Lodz Institute of Technology (Lukasiewicz Research Network). Specialty – IR/RAMAN spectrophotometric analysis, electrospinning and production and analysis of silk textile structures.



Dr hab. inż. Małgorzata CIEŚLAK (ORCID: 0000-0001-9867-7789) w roku 1983 ukończyła studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej. W 1996 r. uzyskała stopień doktora, a w 2016 r. stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych, dyscyplina naukowa włókiennictwo na Wydziale Technologii Materiałowej i Wzornictwa Tekstyliów tej samej uczelni. Obecnie jest Liderem Grupy Badawczej Chemicznych Technologii Włókienniczych w Łukasiewicz – Łódzkim Instytucie Technologicznym. Jest także ekspertem Grupy Roboczej Krajowej Inteligentnej Specjalizacji KIS 7 – Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ). Specjalność – inżynieria materiałowa. Małgorzata CIEŚLAK, Ph.D. (ORCID: 0000-0001-9867-7789) graduated from the Textiles Faculty at Lodz University of Technology in

1983. In 1996, she received her PhD degree and in 2016 she received her postdoctoral degree in the field of textile science from the Faculty of Material Technology and Textile Design at the same university. She is currently the Leader of the Chemical Textile Technologies Research Group at Lodz Institute of Technology (Lukasiewicz Research Network). She is also an expert in the Working Group of the National Intelligent Specialization KIS 7 – Closed-loop Economy (GOZ). Specialty – materials engineering.

H₃PO₄) powoduje uwalnianie glukozy¹¹). Najpopularniejszą domieszką syntetyczną, polepszającą właściwości użytkowe bawełny, są włókna poliestrowe, wytwarzane z syntetycznych długołańcuchowych polimerów, składających się w co najmniej 85% mas. z estru alkoholu diwodorotlenowego i kwasu tereftalowego. Najczęściej stosowanym poliestrem jest poli(tereftalan etylenu) (PET)^{13, 14}). Popularność włókien poliestrowych jako dodatków do bawełny wynika z niskich kosztów produkcji, łatwej przetwarzalności oraz łatwej mieszalności z włóknami naturalnymi¹⁵). Innym dodatkiem syntetycznym stosowanym w wyrobach bawełnianych są wysokokrystaliczne włókna poliamidowe, w których co najmniej 85% wiązań amidowych (-CO-NH-) jest przyłączonych bezpośrednio do dwóch pierścieni aromatycznych¹⁶). Najczęściej stosowane dodatki to poliamid 6 i poliamid 66, których włókna mają dużą odporność na ścieranie i zrywanie, wysoki moduł sprężysty i niski moduł początkowy¹⁷).

Przedstawiono potencjał odpadów tekstylnych jako surowca możliwego do przetworzenia metodami chemiczno-biologicznymi w użyteczne produkty, takie jak etanol i białko mikrobiologiczne. W tym celu przeprowadzono kwasową hydrolizę bawełny i jej mieszanin z włóknami syntetycznymi: poliamidem i poliestrem. Otrzymane hydrolizaty, zawierające w składzie glukozę, wykorzystano jako surowiec biotechnologiczny.

Część doświadczalna

Materiały

W tabeli 1 zestawiono charakterystyki przędz odpadowych: bawełny (CO), bawełny z dodatkiem poliamidu (CO/PA) oraz bawełny z dodatkiem poliestru (CO/PES). W badaniach stosowano H₃PO₄ (85%, Stanlab, Lublin, Polska), NH₄OH (roztwór 25-proc. cz.d.a., POCh, Gliwice, Polska), acetonitryl (ACN HPLC GR, Chempur, Piekary Śląskie, Polska), ekstrakt drożdżowy (ChemiLab, Tarnobrzeg, Polska), K-pepton (BTL sp. z o.o., Łódź, Polska), komórki drożdży *Saccharomyces cerevisiae* szczepów: Ethanol Red (Fermentis Division S.I., Lesaffre, Marcq-en-Baroeul, Francja) i Tokay ŁOCK 0204 (kolekcja ITFiM PŁ, Łódź, Polska) oraz sączki typ 5 H/N (Filtrak, Ahlstrom Munktell) i węgiel aktywny (Ercarbon GE, Erbslöh Geisenheim AG, Geisenheim, Niemcy).



Dr hab. inż. Izabela A. WITOŃSKA (ORCID: 0000-0001-9593-5818) w roku 1999 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W 2003 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych, a w 2012 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest profesorem w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ. Specjalność – technologia chemiczna.

Izabela A. WITOŃSKA, Ph.D. (ORCID: 0000-0001-9593-5818) graduated from the Faculty of Chemistry at Lodz University of Technology in 1999. In 2003, she received her PhD degree in technical sciences, and in 2012 she received her postdoctoral degree from the Faculty of Chemistry at the same university. She is currently a professor in the Institute of General and Ecological Chemistry at Lodz University of Technology. Specialty – chemical technology.

* Address for correspondence/Adres do korespondencji: Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska, e-mail: izabela.witonska@p.lodz.pl

by weight of an ester of dihydroxy alcohol and terephthalic acid. The most commonly used polyester is polyethylene terephthalate (PET)^{13, 14}). The popularity of polyester fibers as a cotton additive is due to their low production costs, easy processability and good miscibility with natural fibers¹⁵). High-crystalline polyamide fibers, in which at least 85% of the amide bonds (-CO-NH-) are attached directly to two aromatic rings, are another synthetic additive used in cotton products¹⁶). The most commonly used polyamide fibers used as additives are polyamide 6 and polyamide 66, which have high abrasion and tear resistance, high elastic modulus, and low initial modulus¹⁷).

This article demonstrates the potential use of textile waste as a raw material for processing by chemical and biological methods into useful products: ethanol and microbial protein. We performed acid hydrolysis of cotton and cotton blends with synthetic fibers (polyamide and polyester). The obtained hydrolysates, rich in glucose, were used as a fermentation medium for yeast cultures. This innovative approach not only contributes to waste reduction but also adds value by creating opportunities for biotechnological applications.

Experimental

Materials

Table 1 summarizes the characteristics of the studied waste yarns: cotton (CO), cotton with polyamide (CO/PA), and cotton with polyester (CO/PES). H₃PO₄ (85%, Stanlab, Lublin, Poland), NH₄OH (25%, p.d.a., POCh, Gliwice, Poland), ACN (HPLC GR, Chempur, Piekary Śląskie, Poland), yeast extract (ChemiLab, Tarnobrzeg, Poland), K-peptone (BTL sp. z o.o., Lodz, Poland), *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells, strains Ethanol Red (Fermentis Division S.I., Lesaffre, Marcq-en-Baroeul, France) and Tokay ŁOCK 0204 (collection of ITFiM PŁ, Lodz, Poland), filter paper type 5 H/N (Filtrak, Ahlstrom Munktell), activated carbon (Ercarbon GE, Erbslöh Geisenheim AG, Geisenheim, Germany) were used.

Methods

First, 20 g samples of ground ($l < 0.5$ cm) CO, CO/PA, or CO/PES fibers were hydrolyzed in a pressure reactor (Paar Instrument Company Series 4577, Moline, Illinois, USA) at 140°C for 2 h in 600 mL of H₃PO₄ (85%). The reaction mixture was cooled to room temperature, neutralized with NH₄OH (25%) to pH 7–7.5, and separated from the solid residue (type 5 H/N). Non-sugar compounds of the hydrolysates, which are potential fermentation inhibitors, were adsorbed on activated carbon. The concentration of glucose in the fermentation medium was determined (HPLC, Sykam GmbH, Eresing Germany): pump S1125, autosampler S5300, column thermostat S4115 and RI detector S3585, SETREX IEX-H+ column (300 × 8.0 mm ID), 80°C, mobile phase 0.008 mol/L H₂SO₄ + 2%-v/v ACN (0.8 mL/min). Quantitative analysis of glucose was per-

Table 2. Glucose concentration determined in unpurified (0) and activated carbon (C) CO, CO/PA, CO/PES hydrolysates

Tabela 2. Stężenie glukozy C w hydrolizatach CO, CO/PA, CO/PES nieoczyszczonych (0) i oczyszczonych na węglu aktywnym (C)

Sample/ Próbka	CO ₍₀₎	CO _(C)	CO/PA ₍₀₎	CO/PA _(C)	CO/PES ₍₀₎	CO/PES _(C)
C, g/L	8.33±0.42	10.26±0.29	9.38±0.61	10.53±0.25	12.68±0.42	13.68±0.41

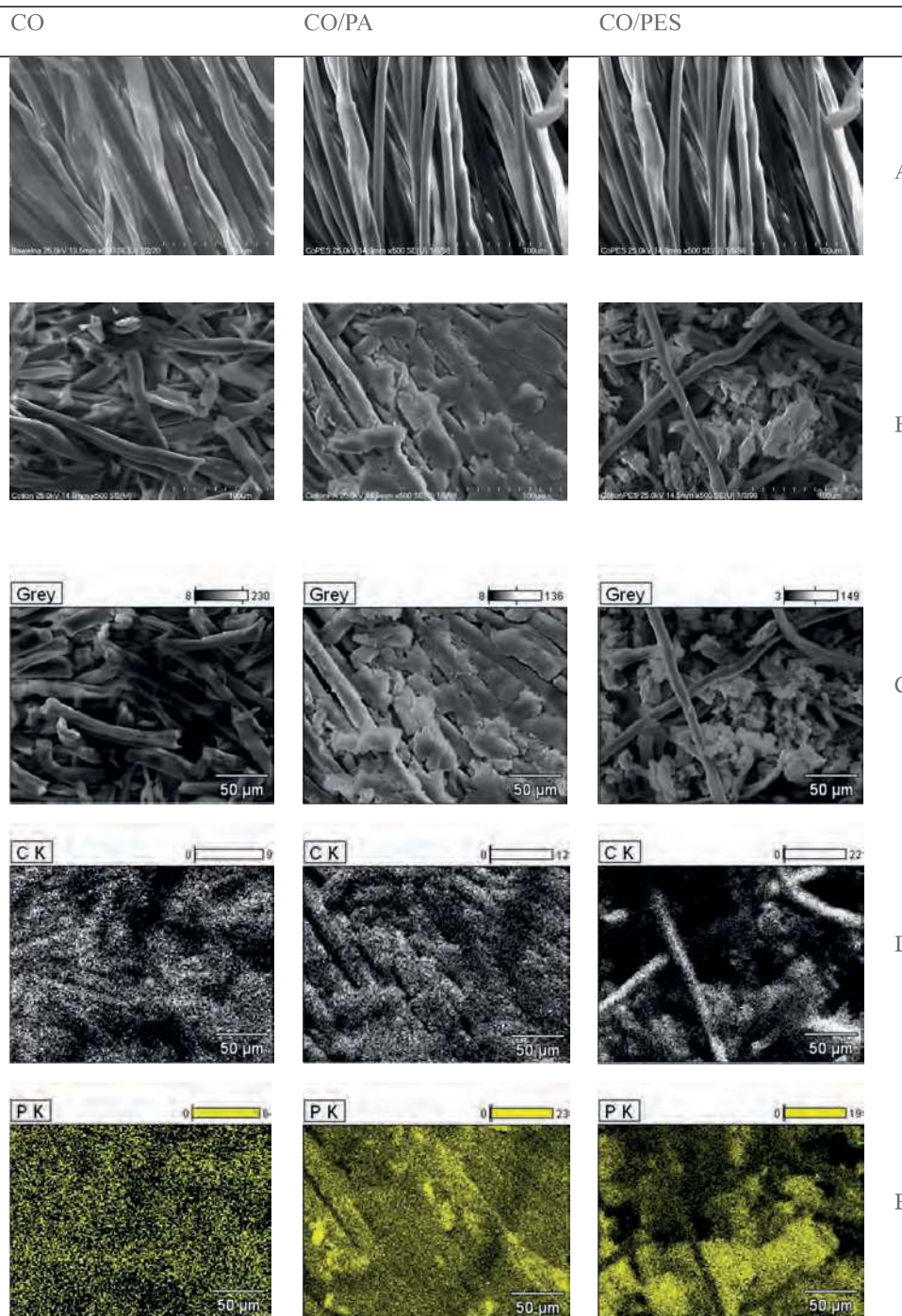


Fig. 1. SEM images for CO, CO/PA, CO/PES fibers (A) and for solid residues after hydrolysis of CO, CO/PA, CO/PES fibers (B), at 500× magnification. EDS images for solid residues of CO, CO/PA, CO/PES fibers after hydrolysis (C); total carbon ions (D); phosphorus (E)

Rys. 1. Fotografie SEM dla włókien CO, CO/PA, CO/PES (A) oraz dla stałych pozostałości po hydrolizie włókien CO, CO/PA, CO/PES (B), przy powiększeniu 500×. Wyniki EDS stałych pozostałości włókien CO, CO/PA, CO/PES po hydrolizie; (C) obraz dla sumy jonów, (D) obrazy dla węgla, (E) obrazy dla fosforu

formed using a calibration curve plotted for a concentration range of 0–10 g/L ($y = 0.19733 x$, $R^2 = 0.9998$)¹⁸⁾.

To 40 mL of CO, CO/PA, and CO/PES hydrolysates were added 0.4 g of yeast extract and 0.8 g of K-peptone. The resulting fermentation media were sterilized at 121°C for 15 min and inoculated with *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells, strains Ethanol Red and Tokay LOCK 0204. The samples were incubated at 30°C for 72 h.

A The degree of yeast cell proliferation was determined as change in turbidity (McFarland DEN-1B densitometer; Grant Instruments Ltd, Royston, UK), increase in cell count (Nikon Eclipse Ci, Nikon Corporation, Tokyo, Japan), and change in absorbance (Thermo Scientific Multiskan GO UV/Vis spectrophotometer; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Turbidity measurements were made using a McFarland densitometer for 5 mL of fermentation media inoculated with 1 mL of yeast inoculum, after incubation at 30°C for 72 h.

B Yeast cell counts were determined by Thoma chamber microscopy in 1 mL preparations inoculated with 0.2 mL of yeast inoculum, incubated at 30°C for 72 h. The average of counts from 50 are as were calculated in cfu/cm³.

C A UV-Vis spectrophotometer was used to describe yeast growth kinetics, according to the procedure described by Binczarski et al.^{18, 19)}.

To study the structures of the CO, CO/PA, CO/PES fibers, and of the solid fiber residue after hydrolysis were used: scanning electron microscopy (SEM S-4700, Hitachi, Tokyo, Japan), with EDS detection (Thermo-Noran Inc., Madison, WI, USA); Fourier infrared spectroscopy (BRUKER Vertex 70 FTIR spectrometer; Bruker, with the Diamond ATR Golden Gate reflectance attachment) in the measurement range of 600–4000 cm⁻¹, with a resolution of 2 cm⁻¹; Raman spectroscopy (Via Renishaw, Renishaw) with a 50× lens microscope (Leica), laser $\lambda = 785$ nm)

Metodyka badań

Odważono po 20 g rozdrobnionych ($l < 0,5$ cm) włókien CO, CO/PA i CO/PES i hydrolizowano je w reaktorze ciśnieniowym (Paar Instrument Company Series 4577, Moline, Illinois, USA) w temp. 140°C przez 2 h, w 600 mL 85-proc. H_3PO_4 . Mieszaninę poreakcyjną chłodzono do temp. pokojowej, neutralizowano 25-proc. roztworem NH_4OH do pH 7–7,5 i oddzielano od stałej pozostałości, wykorzystując bibułę filtracyjną 5 H/N. Związki niecukrowe hydrolizatów, stanowiące potencjalne inhibitory fermentacji, adsorbowano na węglu aktywnym. W medium fermentacyjnym określano stężenie glukozy (HPLC, Sykam GmbH, Eresing Niemcy): pompa S1125, autosampler S5300, termostat kolumny S4115 i detektor RI S3585, kolumna SETREX IEX-H⁺ ($300 \times 8,0$ mm ID), 80°C , faza ruchoma $0,008$ mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\%$ -obj. ACN, $0,8$ mL/min. Analizę ilościową glukozy wykonano na podstawie krzywej kalibracyjnej wykreślonej dla zakresu stężeń $0\text{--}10$ g/L ($y = 0,19733x$, $R^2 = 0,9998$)¹⁸.

Do 40 mL hydrolizatów CO, CO/PA, CO/PES dodawano $0,4$ g ekstraktu drożdżowego oraz $0,8$ g K-peptonu. Otrzymane media fermentacyjne sterylizowano w temp. 121°C przez 15 min i zaszczipiano inokulum komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, szczepów: Ethanol Red oraz Tokay LOCK 0204. Próbkę inkubowano w temp. 30°C przez 72 h. Stopień namnażania komórek drożdżowych określano jako zmianę zmętnienia (densytometr McFarlanda DEN-1B, Grant Instruments Ltd., Royston, UK), wzrost liczebności komórek (Nikon Eclipse Ci, Nikon Corporation, Tokio, Japonia), zmianę absorbancji (spektrofotometr Thermo Scientific Multiskan GO UV/VIS, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Pomiar zmętnienia densytometrem McFarlanda wykonano dla 5 mL mediów fermentacyjnych, zaszczipionych 1 mL inokulum drożdży, po inkubacji w temp. 30°C przez 72 h. Liczebność komórek drożdży określono mikroskopem w komorze Thoma, w 1 mL preparatów zaszczipionych $0,2$ mL inokulum drożdży, inkubowanych w temp. 30°C , przez 72 h, podając wyniki w jtk/cm³ jako średnią zliczeń z 50 obszarów. W celu opisu kinetyki wzrostu drożdży użyto spektrofotometru UV-Vis zgodnie z procedurą opisaną przez Binczarskiego i współpr.^{18, 19}.

Do badania struktury włókien CO, CO/PA, CO/PES oraz stałej pozostałości włókien po hydrolizie wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM S-4700, Hitachi, Tokio, Japonia) z detekcją EDS (Thermo-Noran Inc., Madison, WI, USA), spektroskopię fourierowską w podczerwieni (BRUKER Vertex 70 FTIR spectrometer, Bruker, z przystawką odbiciową Diamond ATR Golden Gate) w zakresie pomiarowym $600\text{--}4000$ cm^{-1} , z rozdzielczością 2 cm^{-1} oraz spektroskopię Ramana (Via Renishaw, Renishaw) z obiektywem mikroskopu $50\times$ (Leica), laserem $l = 785$ nm w zakresie $100\text{--}3200$ cm^{-1} , z korektą widm za pomocą oprogramowania WiRE™ 5.3¹⁸.

in the range from 100 to 3200 cm^{-1} , with spectra correction using WiRE™ 5.3 software¹⁸.

Discussion of the results

The hydrolysates of CO, CO/PA, CO/PES fibers, after neutralization with NH_4OH to pH = 7–7.5 and separation from the solid fraction, were separated into two parts. One part was directed to an activated carbon bed for adsorption of non-sugar compounds (e.g. levulinic acid or furfurals), which are potential inhibitors of fermentation. Glucose concentrations in the unpurified hydrolysates (0) and hydrolysates purified on activated carbon (C) were determined chromatographically. The results are summarized in Table 2, which shows the arithmetic mean of glucose concentrations in the hydrolysates obtained by three independent processes. The catalyst of the hydrolysis process, phosphoric(V) acid, causes the breaking of glycosidic bonds in cellulose chains and the release of glucose. The glucose concentrations in CO, CO/PA, and CO/PES hydrolysates are similar, regardless of the sample composition, at about

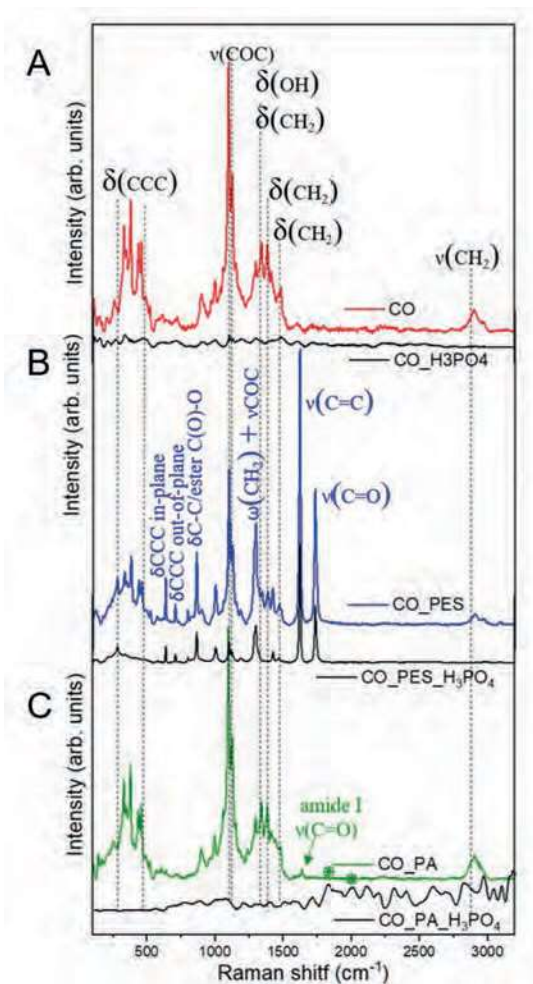


Fig. 2. Raman spectra of (A) CO, (B) CO/PES, and (C) CO/PA before and after treatment with H_3PO_4 acid for 2 h at 140°C

Rys. 2. Widma Ramana (A) CO, (B) CO/PES and (C) CO/PA przed i po traktowaniu kwasem H_3PO_4 przez 2 h w temp. 140°C

Table 3. Comparative analysis of FTIR spectra for CO, CO/PA, and CO/PES fiber samples before and after acid hydrolysis

Tabela 3. Analiza porównawcza widm FTIR próbek włókien CO, CO/PA i CO/PES przed i po hydrolizie kwasowej

Bands/Pasma, cm ⁻¹	Type of vibration/Typ drgań	Assigned function group/Przypisana grupa funkcyjna	CO	CO/PA	CO/PES	After hydrolysis/Po hydrolizie
717	swaying vibrations/drgania kołyszące	C-H	-	-	+	↓
869	bending/zginanie	C-H	-	-	+	↓
899	asymmetric stretching/asymetryczne rozciągające	β -glycosidic bond/wiązanie β -glikozydowe	+	+	+	↓↓
1014		O=C-O-C or alcohol secondary/O=C-O-C lub alkohol drugorzędowy	-	-	+	↓
1029 i 983	stretching/rozciągające	C-O	+	+	+	↓
1053	asymmetric stretching/asymetryczne rozciągające	-C=O	+	+	+	↓
1054		carboxylic anhydride/bezwodnik karboksylowy	-	-	+	↓
1098	stretching/rozciągające	-O-C-C-	-	-	+	↓
1159 i 1107	asymmetric stretching/asymetryczne rozciągające	-C-O-C-	+	+	+	↓↓
1200–1030	stretching/rozciągające	C-O-C	-	-	+	↓
1200–1600		strands formed by hydrolysis of cotton/pasma powstałe w wyniku hydrolizy bawełny ¹⁸⁾	-	-	-	+
1245	stretching/rozciągające	-C-C-O-	-	-	+	↓
1315	symmetric wagging/symetryczne wachlarzowe	-CH ₂	+	+	+	↓
1336		carboxylic ester/ester karboksylowy	-	-	+	↓
1407	stretching/rozciągające	-C-C-	-	-	+	↓
1428	symmetric bending/symetryczne zginające	-CH ₂	+	+	+	↓
1531	stretching/rozciągające	-C-N	-	+	-	↓
1531	bending/zginające	-N-H	-	+	-	↓
1650–1633	bending/zginające	-OH in H ₂ O adsorbed on cellulose -OH w H ₂ O zaadsorbowanej na celulozie	+	+	+	↓
1632	stretching/rozciągające	-C=O	-	+	-	↓
1710	vibrations/drgania	-C=O	-	-	+	↓
2900	asymmetric stretching/asymetryczne rozciągające	-CH ₂	+	+	+	↓
2907	stretching/rozciągające	-C-H	-	-	+	↓
2933	stretching/rozciągające	-C-H	-	-	+	↓
3296	stretching/rozciągające	-N-H	-	+	-	↓
3550–3100	stretching/rozciągające	-OH	+	+	+	↓

Omówienie wyników

Hydrolizaty włókien CO, CO/PA, CO/PES po neutralizacji NH₄OH do pH = 7–7,5 i oddzieleniu od frakcji stałej, podzielono na dwie części i jedną z nich kierowano na złożę węgla aktywnego w celu adsorpcji związków niecukrowych (np. kwasu lewulinowego lub furfurali), stanowiących potencjalne inhibitory fermentacji. W hydrolizatach nieoczyszczonych (0) i oczyszczonych na węglu aktywnym (C) określono chromatograficznie stężenie glukozy. Wyniki zestawione w tabeli 2 stanowią średnią arytmetyczną stężeń glukozy w hydrolizatach otrzymanych w trzech niezależnych procesach. Kwas fosforowy(V), katalizator procesu hydrolizy, powoduje pękanie wiązań glikozydowych w łańcuchach celulozy i uwalnianie glukozy. Stężenia glukozy w hydrolizatach CO, CO/PA i CO/PES były podobne, niezależnie od składu

10 g/L. In the samples purified on carbon, a slight increase in sugar concentrations was observed compared to unpurified samples.

SEM images of the solid residue of CO, CO/PA, and CO/PES fibers after hydrolysis show clear changes in the morphology of cotton fibers relative to the raw material (Fig. 1). Under the effect of the acid and temperature, the mainly cotton fibers (of which the main building block is cellulose) undergo significant fragmentation and structural loosening. The EDS images show the structure of the PA and PES synthetic fibers was preserved in the material after acid hydrolysis (Fig. 1 C, D, E), but significant fragmentation of cotton fibers.

Raman scattering radiation measurements and Fourier transform infrared spectroscopy were used to determine the degree of fiber degradation that occurred during acid

Table 4. Cell counts with a microscope, converted to colony-forming units cfu/cm³

Tabela 4. Wyniki badań liczebności komórek pod mikroskopem, przeliczone na jednostki tworzące kolonie jtk/cm³

Strain/ Szczep	Time/ Czas, h	Medium*					
		CO ₍₀₎	CO/PA ₍₀₎	CO/PES ₍₀₎	CO _(C)	CO/PA _(C)	CO/PES _(C)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> Ethanol Red	0	(0.86±0.05)·10 ⁷	(0.62±0.2)·10 ⁷	(0.60±0.03)·10 ⁷	(0.84±0.04)·10 ⁷	(0.60±0.01)·10 ⁷	(0.56±0.02)·10 ⁷
	7	(3.74±0.28)·10 ⁷	(3.52±0.45)·10 ⁷	(2.99±0.38)·10 ⁷	(3.23±0.18)·10 ⁷	(3.75±0.24)·10 ⁷	(3.01±0.09)·10 ⁷
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> Tokay ŁOCK 0204	0	(0.84±0.02)·10 ⁷	(0.68±0.03)·10 ⁷	(0.65±0.01)·10 ⁷	(0.86±0.02)·10 ⁷	(0.70±0.03)·10 ⁷	(0.68±0.02)·10 ⁷
	72	(4.26±0.12)·10 ⁷	(5.08±0.21)·10 ⁷	(5.01±0.58)·10 ⁷	(7.20±0.13)·10 ⁷	(5.88±0.23)·10 ⁷	(6.01±0.06)·10 ⁷

*Hydrolysates of CO, CO/PA, CO/PES: (0) untreated, (C) purified on activated carbon/Hydrolizaty CO, CO/PA, CO/PES: (0) nieoczyszczone, (C) oczyszczone na węglu aktywnym

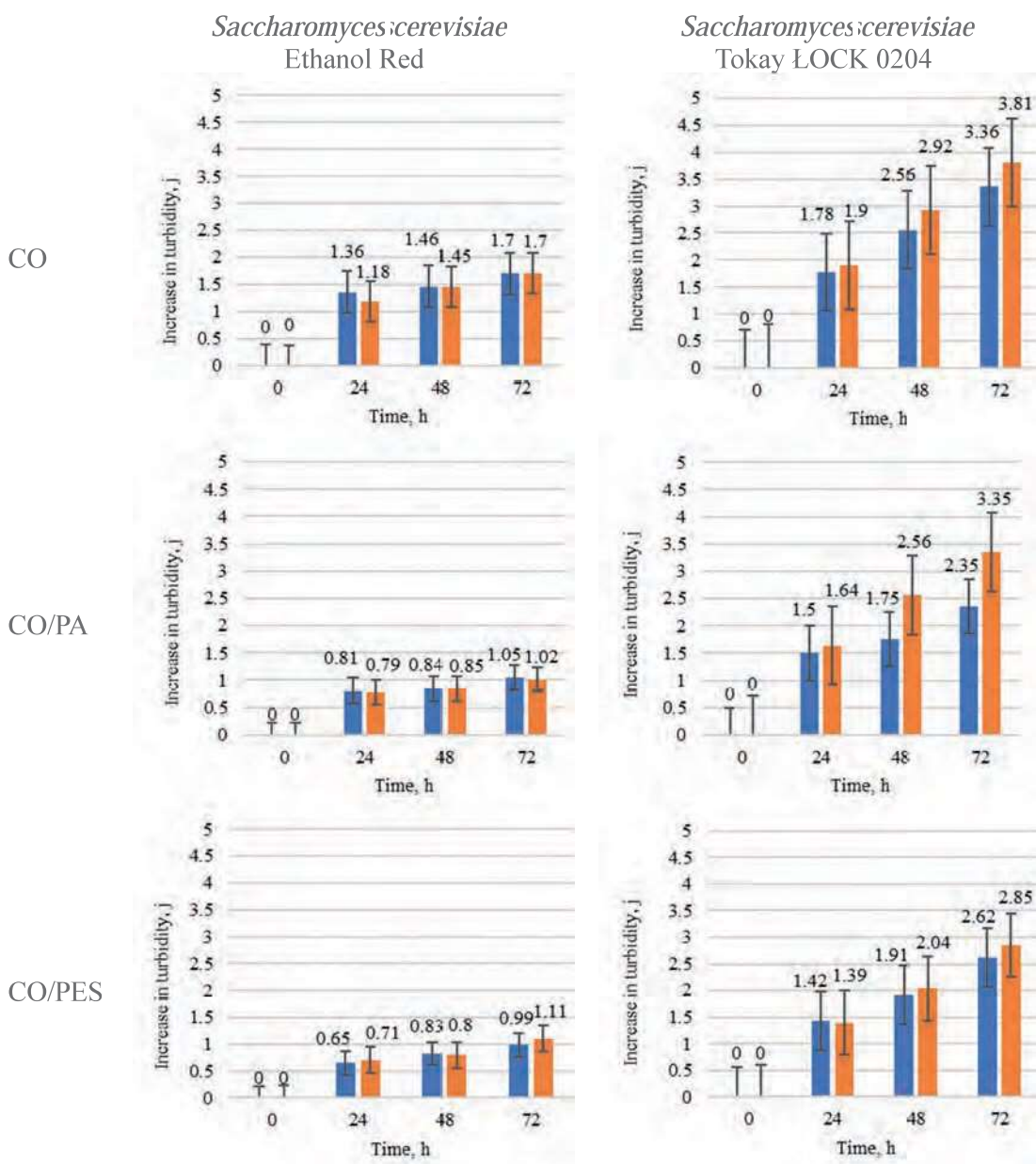
próbki i wynosiły ok. 10 g/L. Dla próbek oczyszczanych na węglu obserwowano nieznaczny wzrost stężenia cukru w stosunku do próbek nieoczyszczonych.

Fotografie SEM (rys. 1) stałej pozostałości włókien CO, CO/PA i CO/PES po hydrolizie wskazują wyraźne na zmiany morfologii włókien bawełny w stosunku do surowca. W wyniku działania kwasu i temperatury głównie włókna bawełny, których budulcem jest celuloza, ulegają wyraźnej fragmentacji i rozluźnieniu struktury. Obrazy z detektora EDS wskazują na zachowanie struktury włókien syntetycznych PA i PES w materiale po hydrolizie kwasowej (rys. 1C–E) oraz na znaczną fragmentację włókien bawełny.

W celu określenia stopnia degradacji włókien, jakie ma miejsce podczas hydrolizy kwasowej próbek CO, CO/PES i CO/PA, wykonano pomiary promieniowania rozproszenia Ramana i zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera. Widma Ramana przedstawiono na rys. 2, a porównanie wyników FTIR dla próbek włókien i stałych pozostałości po hydrolizie przedstawiono w tabeli 3.

W widmie CO odnotowano wszystkie cha-

hydrolysis of CO, CO/PES, and CO/PA samples. The Raman spectra are shown in Fig. 2. The FTIR results for the fiber and solid hydrolysis residue are compared in Table 3.



Hydrolysates/Hydrolizaty CO, CO/PA, CO/PES: ■ untreated/nieoczyszczone, ■ purified on activated carbon/oczyszczone na węglu aktywnym

Fig. 3. Turbidity measurements for CO, CO/PA, and CO/PES samples using a McFarland densitometer

Rys. 3. Pomiar zmętnienia próbek CO, CO/PA, CO/PES z wykorzystaniem densytometru McFarlanda

rakterystyczne dla bawełny pasma Ramana (przy 1098 i 1125 cm^{-1} związane są z asymetrycznym i symetrycznym rozciąganiem wiązań glikozydowych (C-O-C), pasmo przy 1485 cm^{-1} z modem wibracyjnym wiązania δ (-CH₂), pasma w zakresie 300–500 cm^{-1} z deformacją pierścienia na skutek zginania wiązań C-C-C, pasmo przy 1342 cm^{-1} z kombinacją drgań zginających -CH₂ i -OH, przy 1383 cm^{-1} ze zginaniem grupy -CH₂, a przy 2906 cm^{-1} z rozciąganiem -CH₂ (rys. 2A))^{20, 21}. W widmach Ramana przędzy CO/PES i CO/PA obserwowano wszystkie opisane powyżej pasma typowe dla bawełny (rys. 2B i C). Po obróbce przędz w H₃PO₄ znacznie spadła intensywność wszystkich pasm związanych z drganiami wiązań w celulozie (rys. 2A–C), a w przypadku pasm przy 1098 i 1125 cm^{-1} odnotowano wyraźne zmniejszenie intensywności. Potwierdziło to efektywność procesu hydrolizy i świadczy o rozerwaniu wiązań β -glikozydowych w celulozie i uwolnieniu cząsteczek glukozy.

Widmo Ramana przędzy CO/PES (rys. 2B) przedstawia pasma typowe dla bawełny oraz dodatkowe pasma związane z obecnością poliestru (przy 1620 i 1730 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi -C=C- i -C=O w obrębie pierścienia, przy 1422 cm^{-1} z drganiami rozciągającymi pierścień aromatyczny -C=C- i drganiami wachlarzowymi -O-CH₂, przy 1296 cm^{-1} z drganiami wachlarzowymi -CH₂ i asymetrycznym rozciąganiem -C-O-C-, przy 1119 cm^{-1} wskazujące na obecność pierścienia fenyłowego i zginanie wiązania -C-H w płaszczyźnie, przy 1096 i 1000 cm^{-1} związane z rozciąganiem -C-C-, przy 860 cm^{-1} ze zginaniem wiązania estrowego, przy 798 cm^{-1} z drganiem -C-H poza płaszczyzną, przy 703 i 633 cm^{-1} ze zginaniem -C-C-C-)^{22, 23}. W widmach przędzy CO/PES po obróbce H₃PO₄ obecne były wszystkie pasma charakterystyczne dla PES, natomiast nie zaobserwowano typowych pasm dla celulozy. Wskazuje to, że proces hydrolizy spowodował rozkład jedynie przędzy bawełnianej w próbce, bez naruszenia włókien PES.

W widmie Ramana przędzy CO/PA (rys. 2C) pasma związane z obecnością poliamidu nie były widoczne ze względu na nakładanie się pasm z CO oraz małej intensywności (np. pasmo przy 1638 cm^{-1} związane z rozciąganiem wiązania C=O amidu I)²⁴. To sprawiło, że pasm PA nie można było rozróżnić. Po procesie hydrolizy zniknęły pasma typowe dla bawełny, natomiast obserwowano pasma PA o małej intensywności (przy 1440 cm^{-1} związane ze zginaniem wiązań -CH₂ w PA, przy 1290 cm^{-1} z rozciąganiem -C-N- i drganiami wachlarzowymi -CH₂ amidu III oraz przy 1200–1000 cm^{-1} z rozciąganiem szkieletu -C-C-²⁴), co potwierdziło hydrolizę celulozy i brak oddziaływań kwasu fosforowego(V) z PA. Nowo powstałe pasma o małej intensywności zaobserwowano w obszarze widma Ramana nietypowym dla drgań materiałów na bazie celulozy, a więc nie pochodziły one od bawełny.

Widmo FTIR przędzy z odpadów bawełnianych wykazywało typową charakterystykę dla bawełny, z głównymi pasmami w zakresie 3550–3100 cm^{-1} , ok. 2900 cm^{-1} oraz 1053 cm^{-1} , opisanymi w tabeli 3^{25, 26}. Dla odpadowej przędzy

All cotton-specific Raman bands in the CO spectrum were noted. The bands at 1098 cm^{-1} and 1125 cm^{-1} are associated with asymmetric and symmetric stretching of glycosidic bonds (C-O-C). The band at 1485 cm^{-1} is associated with a vibrational mode of the δ (-CH₂) bond. The bands at 300–500 cm^{-1} are associated with ring deformation due to C-C-C bond bending. The band at 1342 cm^{-1} is associated with a combination of -CH₂ and -OH bending vibrations. The band at 1383 cm^{-1} is associated with -CH₂ group bending. The band at 2906 cm^{-1} is associated with -CH₂ stretching (Fig. 2A)^{20, 21}. Raman spectra of CO/PES and CO/PA yarns showed all the typical cotton bands described above (Fig. 2B, C). After the yarns were treated in H₃PO₄, the intensity of all bands associated with cellulose bond vibrations decreased significantly (Fig. 2A, B, C). There was also a marked reduction in intensity for the bands at 1098 cm^{-1} and 1125 cm^{-1} . This confirms the efficiency of the hydrolysis process and indicates the breaking of β -glycosidic bonds in cellulose and the release of glucose molecules.

The Raman spectrum of the CO/PES yarn (Fig. 2B) shows bands typical for cotton and additional bands associated with the presence of polyester (at 1620 cm^{-1} and 1730 cm^{-1} associated with -C=C- and -C=O stretching vibrations within the ring, at 1422 cm^{-1} associated with -C=C- aromatic ring stretching vibrations and -O-CH₂ fanning vibrations, at 1296 cm^{-1} associated with -CH₂ fanning vibrations and -C-O-C- asymmetric stretching, at 1119 cm^{-1} indicating the presence of a phenyl ring and in-plane -C-H bond bending, at 1096 and 1000 cm^{-1} associated with -C-C- stretching, at 860 cm^{-1} associated with ester bond bending, at 798 cm^{-1} associated with -C-H out-of-plane vibration, at 703 and 633 cm^{-1} associated with -C-C-C- bending)^{22, 23}. In contrast, the spectra of CO/PES yarns after H₃PO₄ treatment have all the bands characteristic of PES, while the typical bands for cellulose were not observed. This indicates that the hydrolysis process decomposed only the cotton yarn in the sample, without disturbing the PES fibers.

In the Raman spectrum of the CO/PA yarns (Fig. 2C), bands associated with the presence of polyamide are not visible, due to overlapping bands from CO and low intensity (e.g., the band at 1638 cm^{-1} associated with stretching of the C=O bond of amide I)²⁴. This makes PA bands indistinguishable. After the hydrolysis process, bands typical for cotton disappear, while PA bands of low intensity are observed (at 1440 cm^{-1} associated with bending of the -CH₂ bond in PA, at 1290 cm^{-1} associated with stretching of the -C-N- and fan vibration of the -CH₂ amide III, and at 1200–1000 cm^{-1} associated with stretching of the -C-C- skeleton²⁴), confirming the hydrolysis of cellulose and the absence of phosphoric(V) acid interactions with PA. Newly formed low-intensity bands were observed in a region of the Raman spectrum atypical for the vibrations of cellulose-based materials, so they were not from cotton.

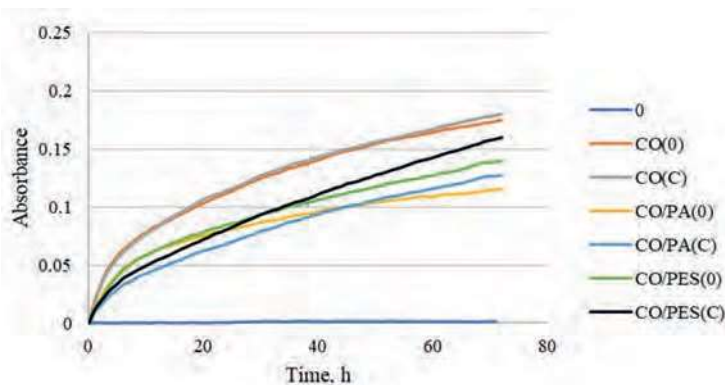


Fig. 4. Growth curve for *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red on media containing CO, CO/PA, CO/PES hydrolysate

Rys. 4. Krzywa wzrostu *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red na podłożach zawierających hydrolizat CO, CO/PA, CO/PES

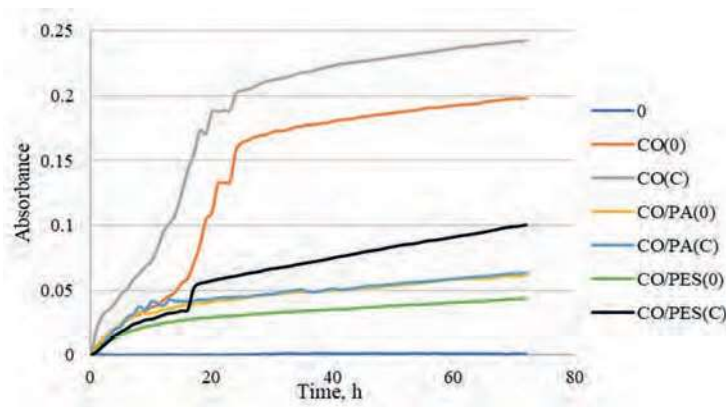


Fig. 5. Growth curve for *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 on media containing CO, CO/PA, CO/PES hydrolysate

Rys. 5. Krzywa wzrostu *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 na podłożach zawierających hydrolizat CO, CO/PA, CO/PES

dzy dwuskładnikowej (CO/PA i CO/PES) oprócz typowych pasm IR dla bawełny w widmach występowały dodatkowe pasma związane z obecnością poliamidu (pasma przy 1632 i 1531 cm^{-1} oraz 3296 i 2933 cm^{-1})²⁷⁾ lub poliestru (pasma przy 1710 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} , 1336 i 1054 cm^{-1} , 1245 i 1098 cm^{-1} , 1014 cm^{-1})^{25, 28)} (tabela 3). Po traktowaniu przędz kwasem H_3PO_4 intensywność wszystkich pasm związanych z obecnością CO, PA i PES spadła, wskazując na proces hydrolizy wszystkich składników przędzy, ale największe różnice odnotowano dla intensywności pasm związanych z modami wibracyjnymi wiązania glikozydowego w bawełnie, co potwierdzało uwalnianie D-glukozy²⁹⁾. Taki wynik potwierdził jedynie częściowy rozkład włókien naturalnych i syntetycznych w badanych warunkach hydrolizy kwasowej, co było zgodne z analizą SEM.

Przeprowadzone testy biologiczne potwierdziły możliwość wykorzystania hydrolizatów CO, CO/PA, CO/PES jako mediów fermentacyjnych w procesach namnażania drożdży. W zależności od warunków prowadzenia procesu fermentacji, produktami mogą być albo etanol, albo białko mikrobiologiczne. Obydwa produkty są pożądane ze względów ekonomicznych i ekologicznych, gdyż pierwszy z nich stanowi biokomponent do paliw płynnych, a drugi pozwala na ograniczenie ilości wysokobiałkowych dodatków do pasz, np. śrutu sojowej. Wyniki densytometryczne przedstawione na rys. 3 wykazały przyrost zmętnienia w każdej kolejnej dobie hodowli mikroorganizmów. Dla szczepu *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 zaobserwowano większy wzrost biomasy drożdży, gdy hydrolizaty oczyszczono na węglu aktywnym. Natomiast, w przypadku szczepu *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red nie zaobserwowano widocznych różnic spowodowanych oczyszczaniem hydrolizatów na węglu aktywnym. Szczep *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 w porównaniu z *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red był dużo bardziej wrażliwy na substancje niecukrowe obecne w hydrolizatach przed adsorpcją na węglu aktywnym.

The FTIR spectrum of the cotton waste yarn shows typical characteristics for cotton, with major bands at 3550 – 3100 cm^{-1} , around 2900 cm^{-1} , and at 1053 cm^{-1} , as presented in Table 3^{25, 26)}. The spectra for the waste binary yarns CO/PA and CO/PES, in addition to the typical IR bands for cotton, show additional bands related to the presence of polyamide (bands at 1632 cm^{-1} and 1531 cm^{-1} and 3296 and 2933 cm^{-1})²⁷⁾ or polyester (bands at 1710 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} and 1054 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} and 1098 cm^{-1} , and 1014 cm^{-1})^{25, 28)} (Table 3). After treating the yarns with H_3PO_4 acid, the intensity of all bands associated with the presence of CO, PA, and PES decreased, indicating the hydrolysis of all yarn components. The greatest differences were observed for the intensity of bands associated with the vibrational modes of the glycosidic bond in cotton, confirming the release of D-glucose²⁹⁾. This result confirms the partial decomposition of the natural and synthetic fibers under the conditions of acid hydrolysis, which is consistent with the SEM analysis.

The biological tests demonstrated the possibility of using CO, CO/PA, and CO/PES hydrolysates as fermentation media in yeast multiplication processes. Depending on the conditions of the fermentation process, the product may be either ethanol or microbial protein. Both products are desirable for economic and ecological reasons. Ethanol is a biocomponent for liquid fuels, while microbial protein can be used for the production of high-protein feed additives, e.g. soybean meal. The densitometric results presented in Fig. 3 show an increase in turbidity with each subsequent day of microorganism cultivation. For the *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 strain, a greater increase in yeast biomass was observed when the hydrolysates were purified on activated carbon. In contrast, for the *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red strain no visible differences were observed, due to purification of the hydrolysates on activated carbon. Compared to *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red, the

W celu określenia stopnia namnażania komórek drożdży wykonano dla tych samych preparatów pomiary w komorze Thoma. Pomiar liczebność komórek pod mikroskopem potwierdził wzrost mikroorganizmów po 72 h hodowli. W przypadku wszystkich preparatów w hydrolizatach CO, CO/PA, CO/PES nastąpił po tym czasie wzrost jtk/cm³ o jeden rząd wielkości (tabela 4). Wyniki potwierdziły większą wrażliwość szczepu *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 na składniki niecukrowe obecne w hydrolizatach przed oczyszczaniem na węglu aktywnym.

Krzywe wzrostu mikroorganizmów wyznaczone na podstawie pomiarów absorbancji promieniowania o długości fali 600 nm potwierdziły namnażanie się komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red oraz *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 na podłożach, w których jedynym źródłem cukrów były hydrolizaty CO, CO/PA oraz CO/PES (rys. 4 i 5). Dla obydwu szczepów *Saccharomyces cerevisiae* obserwowano lepszy wzrost mikroorganizmów na podłożach zawierających hydrolizaty CO/PA i CO/PES oczyszczone na węglu aktywnym, przy czym w przypadku szczepu Tokay ŁOCK 0204 wyraźnie było widać efekt hamujący wzrost mikroorganizmów w przypadku dodatków syntetycznych do włókien bawełnianych.

Podsumowanie

Gospodarka odpadami włókienniczymi, z uwagi na wzrastającą ilość tekstyliów wprowadzanych każdego roku na rynek światowy, musi szybko ulec przekształceniu w taki sposób, by odpady nie tylko były poddawane recyklingowi materiałowemu, ale aby metodami chemicznymi i biologicznymi można je było przekształcać w użyteczne chemikalia i paliwa. Bawełna, jako włókno naturalne, łatwo ulega biodegradacji, ale wprowadzenie do składu tekstyliów poprawiających walory użytkowe dodatków włókien syntetycznych (poliestrów, poliamidów) hamuje procesy zachodzące w naturze i przyczynia się do zalegania takich materiałów w środowisku. Hydroliza kwasowa włókien bawełnianych, w kontrolowanych warunkach ciśnienia i temperatury, uwalnia z celulozy glukozę, która jest naturalną pożywką dla mikroorganizmów (grzybów i bakterii). Prowadząc procesy hydrolizy włókien bawełnianych z dodatkiem włókien syntetycznych, należy tak dobrać parametry procesu, aby przy możliwie wysokim stopniu hydrolizy celulozy nie niszczyć struktury polimerów syntetycznych, które mogą stanowić inhibitory fermentacji. Co ciekawe, jak wynika z wyników prezentowanych w tej pracy, różne szczepy tego samego gatunku mikroorganizmów, np. drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, w różnym stopniu tolerują hydrolizaty włókien bawełnianych z dodatkiem włókien syntetycznych. Zatem, procesy chemiczno-biologicznego przekształcania odpadów tekstylnych należy zoptymalizować nie tylko pod kątem doboru warunków procesowych (temperatury, ciśnienia, czasu, rodzaju i ilości katalizatora), ale również wykorzystywanych w etapach

Saccharomyces cerevisiae Tokay ŁOCK 0204 strain is much more sensitive to non-sugar substances present in hydrolysates before adsorption on activated carbon.

To determine the degree of yeast cell multiplication, measurements were made for the same preparations in a Thoma chamber. Cell counts confirmed the growth of microorganisms after 72 h of culture. For all preparations, there was a one order of magnitude increase in cfu/cm³ in the CO, CO/PA, CO/PES hydrolysates (Table 4). The results confirmed the greater sensitivity of the *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 strain to the non-sugar components present in the hydrolysates before purification on activated carbon.

The microorganism growth curves determined from 600-nm radiation absorbance measurements confirm the multiplication of *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red and *Saccharomyces cerevisiae* Tokay ŁOCK 0204 yeast cells on media in which the only sources of sugars were the CO, CO/PA, and CO/PES hydrolysates (Fig. 4 and Fig. 5). For both *Saccharomyces cerevisiae* strains, better microbial growth was observed on media containing CO/PA and CO/PES hydrolysate purified on activated carbon. The Tokay ŁOCK 0204 strain showed a clear inhibitory effect on microbial growth when synthetic additives are added to the cotton fibers.

Conclusions

With the increasing volume of cotton textiles entering the world market each year, new strategies textile waste management are needed, beyond recycling. In this study, we have demonstrated a novel approach to converting textile waste into useful chemicals by chemical and biological methods. Acid hydrolysis of cotton fibers, under controlled conditions of pressure and temperature, releases glucose from cellulose, which is a natural medium for microorganisms (fungi and bacteria). While cotton, as a natural fiber, is easily biodegradable, the addition of synthetic fibers (polyesters, polyamides) to improve the functional properties of cotton fabrics reduces their biodegradability and prolongs their environmental persistence. When conducting hydrolysis processes of cotton fibers with the addition of synthetic fibers, it is necessary to choose the parameters of the process to ensure the highest possible degree of cellulose hydrolysis, while maintaining the structural integrity of synthetic polymers, which can be inhibitors of fermentation. Interestingly, the different strains of the same species of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* used in this study were found to tolerate cotton fiber hydrolysates with the synthetic fiber additives to different degrees. Therefore, the processes of chemical-biological transformation of textile waste should be optimized not only in terms of the process conditions (temperature, pressure, time, type and amount of catalyst), but also in terms of the microorganisms used. Non-sugar hydrolysis

biologicznych mikroorganizmów. Jak wykazano, niecukrowe produkty hydrolizy mieszanin włókien naturalnych i syntetycznych mogą zostać zaadsorbowane na węglu aktywnym, dzięki czemu procesy biologiczne są efektywniejsze.

Pracę wykonano w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr grantu OPUS 2019/33/B/ST8/02005.

Artykuł powstał w okresie, gdy pierwszy autor był doktorantem w Interdyscyplinarnej Szkole Doktorskiej na Politechnice Łódzkiej.

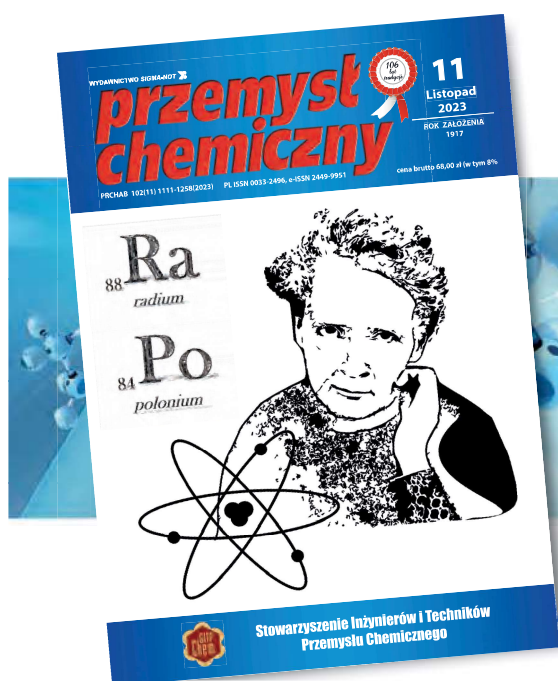
products of mixtures of natural and synthetic fibers can be adsorbed on activated carbon, making the biological processes more efficient.

The work was carried out as part of a project financed by the National Science Center, grant number OPUS 2019/33/B/ST8/02005.

This article was completed while the first author was a doctoral candidate in the Interdisciplinary Doctoral School at Lodz University of Technology, Poland.

REFERENCES/LITERATURA

- [1] Textile Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Wool, Chemical, Silk), By Product (Natural Fibers, Polyester), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2023–2030.
- [2] Global Manufacturing: Textiles – Industry Insights & Data Analysis, <https://www.statista.com/study/57190/manufacturing-textiles---global/>.
- [3] Production volume of chemical and textile fibers worldwide from 1975 to 2021, <https://www.statista.com/statistics/263154/worldwide-production-volume-of-textile-fibers-since-1975>.
- [4] N. Okur, *Autex Res. J.* 2022, **22**, 365.
- [5] Distribution of textile fibers production worldwide in 2021, by type, <https://www.statista.com/statistics/1250812/global-fiber-production-share-type>.
- [6] Global denim market – statistics & facts, <https://www.statista.com/topics/5959/denim-market-worldwide/#topicOverview>.
- [7] S. Haslinger, M. Hummel, A. Angheliescu-Hakala, M. Määttä, H. Sixta, *Waste Manag.* 2019, **97**, 88.
- [8] K. Kawamura, K. Sako, T. Ogata, K. Tanabe, *Bioresour. Technol. Reports.* 2020, **11**, 100478.
- [9] C. Costa, A. Viana, C. Silva, E.F. Marques, N.G. Azoia, *Waste Manag.* 2022, **153**, 99.
- [10] M. Muzyczek, R.M. Kozłowski (eds.), *Natural fibers. Properties, mechanical behavior, functionalization and applications*, Science Publishers Inc., 2017.
- [11] N.R. Irfanullah, M.B. Arain, N. Shah, *Pakhtunkhwa J. Life Sci.* 2014, **2**, No. 03/04, 125.
- [12] R. Paul (ed.), *Denim. Manufacture, finishing and applications*, Woodhead Publishing, Cambridge 2015.
- [13] C. Vigneswaran, M. Ananthasubramanian, P. Kandhavadi (eds.), *Bioprocessing of textiles. Fundamentals for applications and research prospective*, WPI, 2014.
- [14] S. Grishanov, [in:] *Handbook of textile and industrial dyeing. Principles: processes and types of dyes* (ed. by M. Clark), Woodhead Publishing, 2011.
- [15] M. Jaffe, A.J. Easts, X. Feng, [in:] *Thermal analysis of textiles and fibers*, (ed. by M. Jaffe, D.M. Joseph), Elsevier, Amsterdam 2020, 133.
- [16] Y. Yan, [in:] *Advances in technical nonwovens* (ed. by G. Kellie), Woodhead Publishing, Cambridge 2016, 19.
- [17] B.L. Deopura, [in:] *Polyesters and polyamides* (ed. by B.L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2008, 41.
- [18] M.J. Binczarski, J.Z. Malinowska, J. Berłowska, W. Cieciora-Włoch, S. Borowski, M. Cieslak, D. Puchowicz, I.A. Witonska, *Energies* 2022, **15**, 2856.
- [19] M.J. Binczarski, J.Z. Zuberek, P. Samadi, M. Cieslak, I. Kaminska, J. Berłowska, A. Pawlaczyk, M.I. Szykowska-Jozwik, I.A. Witonska, *RSC Adv.* 2023, **13**, 34681.
- [20] S. Nam, Y. Park, M.B. Hillyer, R.J. Hron, N. Ernst, S.C. Chang, B.D. Condon, D.J. Hinchliffe, E. Ford, B.C. Gibb, *RSC Adv.* 2020, **10**, 35214.
- [21] H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, A.C. Williams, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1994, **50**, 807.
- [22] S. Unnimaya, N. Mithun, J. Lukose, M.P. Nair, A. Gopinath, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023, **2426**, 1.
- [23] D. Puchowicz, M. Cieslak, *Recent developments in atomic force microscopy and Raman spectroscopy for materials characterization*, IntechOpen, 2022.
- [24] J.V. Miller, E.G. Bartick, *Appl. Spectrosc.* 2001, **55**, 1729.
- [25] M.X. Ruiz-Caldas, J. Carlsson, I. Sadiktsis, A. Jaworski, U. Nilsson, A.P. Mathew, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022, **10**, 3787.
- [26] C. Chung, M. Lee, E.K. Choe, *Carbohydr. Polym.* 2004, **58**, 417.
- [27] W.K. Kipnusu, E. Zhuravlev, C. Schick, F. Kremer, *Colloid Polym. Sci.* 2022, **300**, 1247.
- [28] S. Bhattacharya, S.B. Chaudhari, S. Bhattacharya, S. Chaudhari, *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.* 2014, **21**, 43.
- [29] Z. Wang, Z.J. Yao, J. Zhou, Y. Zhang, *Carbohydr. Polym.* 2017, **157**, 945.



Polub nas na Facebooku
facebook.com/przemyslchemiczny/