

# Metode dobivanja i svojstva nanoceluloze

---

**Horvat, Melani**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:281240>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-22**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Melani Horvat

# **ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Melani Horvat**

**Metode dobivanja i svojstva nanoceluloze**

ZAVRŠNI RAD

**Voditelj rada:** doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

dr. sc. Zvonimir Katančić, zn. suradnik, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

*Posebne zahvale dugujem voditeljici završnog rada, doc. dr. sc. Ljerki Kratočil Krehuli, zbog pružene prilike za izradu završnog rada. Zahvaljujem joj na izboru teme završnog rada, njezinom vodstvu, savjetima te strpljenju tijekom pisanja.*

*Najveću zahvalu dugujem svojim roditeljima i prijateljima na njihovoj ljubavi, razumijevanju i podršci tijekom studiranja.*

# METODE DOBIVANJA I SVOJSTVA NANOCELULOZE

## SAŽETAK

Celuloza je linearni biopolimer koji se prirodno nalazi u biljnim stanicama kao što su drvo, pamuk i lan. Posjeduje svojstva poput dobre biokompatibilnosti, niske cijene, visoke čvrstoće te dobrih mehaničkih svojstava. Njena vlakna mogu se mehaničkom ili kemijskom obradom prevesti u celulozne mikro/nanofibrile (MFC/NFC) ili celulozne nanokristale (CNC). Ova dva strukturna oblika posjeduju izvrsna svojstva u usporedbi s izvornim celuloznim vlaknima. Uz celulozne mikro/nanofibrile i nanokristale poznata je još i bakterijska nanoceluloza (BNC) čija se proizvodnja vrši uz pomoć mikroorganizama.

Cilj ovog rada bio je opisati celulozu, njene izvore i supstrate, tehnike pripreme, svojstva i primjenu nanoceluloznih materijala te predstaviti nanocelulozu kao materijal nove generacije.

Nanoceluloza u svojim različitim oblicima pokazuje sve veću mogućnost primjene poput medicinskih i higijenskih proizvoda, pakiranja, papira, kartona, prehrambene industrije, boja, kozmetike i optičkih senzora. Korištenje nanoceluloze i njezinih derivata u određenoj je mjeri ograničeno zbog početnih investicija te visokih troškova proizvodnje i ispitivanja. U novije se vrijeme sve više ubrzava istraživanje i razvoj nanoceluloznih materijala pa se u budućnosti očekuje još snažniji razvoj i jednostavnija te novčano isplativija proizvodnja.

**Ključne riječi:** celuloza, nanoceluloza, prirodni polimer

# PRODUCTION METHODS AND PROPERTIES OF NANOCELLULOSE

## SUMMARY

Cellulose is a linear biopolymer naturally found in plant cells such as wood, cotton and flax. It possesses properties of good biocompatibility, low cost, high strength and good mechanical properties. Cellulose fibres can be converted by mechanical or chemical processing into cellulose micro/nanofibrils (MFC/NFC) or cellulose nanocrystals (CNC). These two structural forms have excellent properties compared to the original cellulose fibres. Besides the cellular micro/nanofibrils and nanocrystals, the bacterial nanocellulose (BNC) is known. The production of BNC is carried out by microorganisms.

The aim of this paper was to describe cellulose, its sources and substrates, properties and preparation techniques as well as its application area and to introduce nanocellulose as a material of a new generation.

Nanocellulose in its various forms demonstrates an increasing potential of applications such as medical and hygienic products, packaging, paper, cardboard, food industry, paints, cosmetics and optical sensors. The use of nanocellulose and its derivatives is, to some extent, limited by initial investment and high production and testing costs. More recently, the development of nanocellulose materials is accelerating and their easier, more cost-effective production is expected in the future.

**Key words:** cellulose, nanocellulose, natural polymer

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. CELULOZA .....	3
2.1.1. Struktura i svojstva celuloze .....	4
2.1.2. Pojavljivanje celuloze u prirodi .....	10
2.1.3. Primjena celuloze i njezinih derivata .....	10
2.1.4. Sintetska celuloza.....	12
2.1.5. Biosinteza celuloze .....	12
2.1.6. Povezivanje vodika među molekulama celuloze .....	12
2.2. NANOCELULOZA.....	14
2.2.1. Vrste nanoceluloze.....	18
2.2.1.1. Celulozni nanokristali, CNC.....	18
2.2.1.2. Mikro/nanofibrirana celuloza (MFC/NFC).....	22
2.2.1.3. Bakterijska nanoceluloza, BNC .....	23
2.2.2. Metode dobivanja nanoceluloze .....	24
2.2.3. Svojstva nanoceluloze.....	27
2.2.4. Primjena nanoceluloze .....	28
3. PREGLEDNI DIO .....	31
4. RASPRAVA .....	33
5. ZAKLJUČAK .....	38
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	39
7. LITERATURA .....	41
8. ŽIVOTOPIS.....	43

# 1. UVOD

Celuloza predstavlja najobilniji obnovljiv resurs polimera proizveden u biosferi, s godišnjom proizvodnjom od  $7.5 \times 10^{10}$  tona. Ovaj fascinantni održivi polimer, koji je praktički nemoguće potrošiti, posjeduje izvanredna kemijska i fizikalna svojstva koja omogućuju njegovu upotrebu u različitim oblicima za širok spektar materijala i proizvoda. Upotreba celuloze za izradu građe, tekstila ili užadi datira tisuću godina unazad. Industrijska celuloza korištena je skoro 150 godina, kao sirov kemijski materijal, da bi se dobili razni proizvodi uključujući papir, celofan, eksplozivi, tekstil, dijetetska vlakna itd.

Pored ovih primjera koji su relativno jednostavni proizvodi, celulozna vlakna imaju i napredniju primjenu kao što je recimo ojačanje nanokompozita na bazi plastike. Ipak, ono što nije bilo poznato donedavno je to da, kada su celulozna vlakna izložena mehaničkom smicanju ili kontroliranoj kiselinskoj hidrolizi, daju izdužene vlaknaste ili štapićaste kristalne čestice bez defekta koje imaju najmanje jednu dimenziju u nanodimenziji.

Fokus na "nanotehnologiju", koja uključuje ove celulozne supstrate, izazvao je ogroman interes zbog svojih izvanrednih fizičkih i kemijskih osobina. U posljednje vrijeme objavljen je veliki broj znanstvenih radova o važnosti ovog novog obnovljivog građivnog materijala, u kojima su navedeni detalji vezani za proizvodnju, izolaciju, karakteriziranje i primjenu nanoceluloze.

Zaista, s prisustvom velikog broja hidroksilnih grupa u strukturi nanoceluloze, ovaj građivni materijal predstavlja jedinstvenu osnovu za značajno poboljšanje površine različitih funkcionalnih makromolekula koristeći raznovrsne kemijske modifikacije. Ove kemijske modifikacije uglavnom se koriste kako bi se poboljšala preradljivost i svojstva materijala baziranih na nanocelulozi.

Očigledno, s obzirom na njenu celuloznu prirodu, većina kemijskih modifikacija nanoceluloze logičan su nastavak onih primijenjenih na celulozna vlakna. Ipak, očuvanje integriteta originalne morfologije nanoceluloze, izbjegavanje svakog polimorfnog pretvaranja i održavanje njene urođene kristalne strukture postaju još veći izazov nego kada se radi o kemijskoj modifikaciji celuloznih vlakana. Impresivna mehanička svojstva, mogućnosti ojačanja, dostupnost, mala gustoća i biorazgradljivost čestica nanoceluloze čine je idealnim kandidatom za proizvodnju polimernih nanokompozita. S obzirom na površinu od nekoliko stotina  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , smatra se materijalom koji obećava. Međutim, glavni izazov predstavlja kemijska modifikacija koja bi omogućila homogenu disperziju čestica nanoceluloze u nepolarnoj polimernoj matrici.



Cilj ovog rada objasniti je način i postupak dobivanja nanoceluloze te dati uvid u suvremena nastojanja za stvaranjem izvora koji su obnovljivi, a koji bi potencijalno zadovoljili sve veće potrebe za naprednim materijalima.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. CELULOZA

Teško je zamisliti bilo što sveprisutnije i ekološki prihvatljivije od biljaka - rastu pomoću sunčeve svjetlosti, ugljičnog dioksida, vode i hranjivih tvari tla. Sve biljke, od najmanjih algi do najvećeg stabla crvenog drveta, sadrže celulozu.

Biljna vlakna mogu se podijeliti u nekoliko razreda, prikazanih na slici 1.



*Slika 1.* Shematski prikaz podjele biljnih vlakana<sup>1</sup>

„Celuloza čini najbogatiji, obnovljivi polimer dostupan danas širom svijeta. Procjenjuje se da se fotosintezom proizvodi „od  $10^{11}$  do  $10^{12}$  tona godišnje u prilično čistom obliku“<sup>2</sup>.

Celuloza je polimer koji se koristi za dvije glavne svrhe, prvenstveno kao građivni materijal ili kao početni materijal za kemijske reakcije u mnogim područjima za proizvodnju umjetne celuloze. Kao građivni materijal najvažnija je celuloza koja se nalazi u drvu, jer je od samih početaka drvo bilo ono čime su se ljudi koristili za podizanje svojih nastambi.

Ipak, treba napomenuti kako je empirijsko znanje o bojanju vlakna celuloze, paljenju drva, korištenju ugljena i biorazgradnji celuloze putem truljenja stečeno prije tisuće godina. Celuloza je prisutna u svakodnevnom životu čovjeka od samih početaka razvijanja čovječanstva. „Tako

je već 1838. godine prepoznata kao tvar i stvoren je naziv celuloza<sup>2</sup>. Celuloza je korištena od čovjeka u svakodnevnoj uporabi, čak i prilikom kemijskih reakcija, čak i kad nije bio svjestan o čemu se zapravo radi.

Činjenica koja je promijenila cijelo shvaćanje istraživanja celuloze je bio pronalazak „celuloznog nitrata“, koji je pogrešno nazvan nitroceluloza od strane Scönbeina i pri pripremi Ascweizerovog reagensa, otopine koja predstavlja prvo celulozno otapalo te pri sintezi organski topljivog celuloznog acetata od strane Schützenbergera 1865. godine<sup>2</sup>. Neposredno nakon toga je nastao Celulloid (trgovački naziv), a koji podrazumijeva djelomično funkcionalizirani celulozni nitrat pomiješan s kamforom kao omekšivačem. On je predstavljao jedan od prvih polimernih materijala koji se koristi kao plastika u svakodnevne svrhe dok se celulozni nitrati s većim udjelom dušika koriste u vojne svrhe<sup>2</sup>.

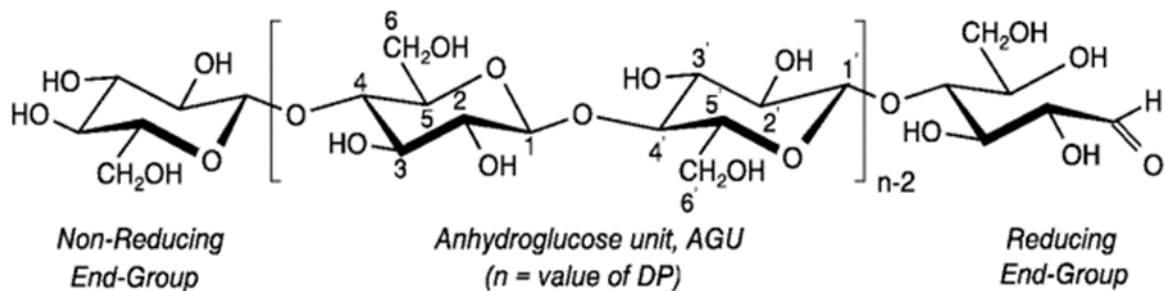
U prošlom stoljeću su se vlakna uglavnom proizvodila takozvanim viskoznom procesom, kojeg su izumili 1892. godine Cross i ostali, koji i danas proizvodi oko 3 tone celuloze godišnje.

Početke istraživanja celuloze u kemiji možemo datirati od fundamentalnih eksperimenata Staudingera 1920-tih i 1930-tih putem acetiliziranja i deacetiliziranja celuloze. Navedeni koncept izjednačuje reakcije koje se događaju u spojevima bez obzira na broj molekula koje oni sadrže. Tvrdi da skupine makromolekula kakve se javljaju u celulozi imaju ekvivalentne reakcije u spojevima s malim brojem molekula.

### **2.1.1. Struktura i svojstva celuloze**

Celuloza (lat. celula – stanica) bijela je vlaknasta tvar, bez okusa i mirisa. Najrasprostranjeniji je prirodni polimer i nalazi se u nekim biljkama kao što su: lan, pamuk, konoplja, juta te u drveću.<sup>3,4</sup> Po kemijskom je sastavu ugljikohidrat, složeni šećer, tj. polisaharid sastavljen od molekula glukoze koja je monosaharid.

Formula celuloze je  $(C_6H_{10}O_5)_n$  gdje n označava stupanj polimerizacije, tj. broj molekula glukoze u makromolekuli celuloze.<sup>3</sup>



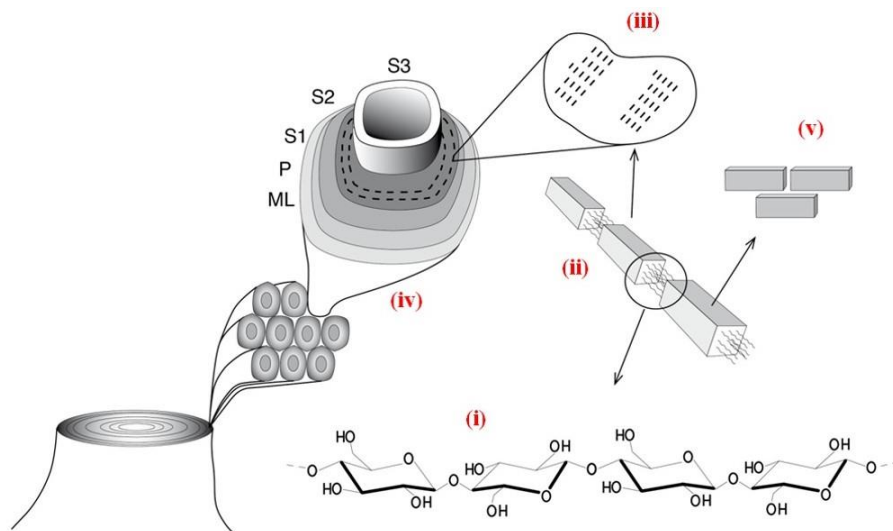
*Slika 2.* Molekularna struktura celuloze<sup>2</sup>

Struktura celuloznog vlakna može se podijeliti na tri različite razine: molekularnu razinu, supramolekularnu razinu i morfološku razinu. Kod strukturnog prikaza (Slika 2.) molekule celuloze vidi se svaka druga ponavljajuća jedinica glukoze zarotirana za 180 stupnjeva oko glavne osi lanca i u odnosu na zadnju ponavljajuću jedinicu. Njeni dugački lanci međusobno su povezani jakim vodikovim vezama koji tvore fibrile (fino vlakno, promjera oko 1nm) te je zbog toga pogodna za izradu vlakana.<sup>4</sup>

Te jake vodikove veze teško se mogu razoriti, no celuloza se može otopiti u otopinama anorganskih kiselina, cinkovog klorida, kalijevog tiocijanata te dimetil dibenzil amonijeva hidroksida. U vodi je ona teško topljiva, odnosno netopljiva u vrućoj vodi što je i jako bitno jer je veliki dio odjeće izrađen od pamuka. Njena mehanička svojstva jako su dobra što se vidi po tome da je celuloza dovoljno jaka da se iz nje izrađuju vlakna za odjeću, konopci te papir.<sup>4</sup>

Na osnovi različitih rezultata ispitivanja došlo se do zaključka da u makromolekulskom sustavu celuloze nema razgranavanja, tj. da se celuloza javlja kao linearna makromolekula.

Nakon što je opisana molekularna razina slijedi supramolekularna razina. To su polimerni lanci koji se nalaze u kristalnim i nekristalnim područjima zbog vodikovih veza, a morfološka razina se sastoji od celuloznih vlakana i njegovih staničnih zidova (Slika 3.).



**Slika 3:** Različite razine celulozne strukture: (i) molekularna struktura celuloznog polimera, (ii) polimeri koji se nalaze u mikrofibrili s kristalnim i nekristalnim područjima, (iii) nekoliko mikrofibrila skupljenih zajedno da tvore makrofibril i (iv) različiti slojevi u staničnoj stijenci. Brojevi (ii) i (v) prikazuju, na primjer, celulozne mikrofibrile (CMF) i celulozne nanokristale (CNC).<sup>5</sup>

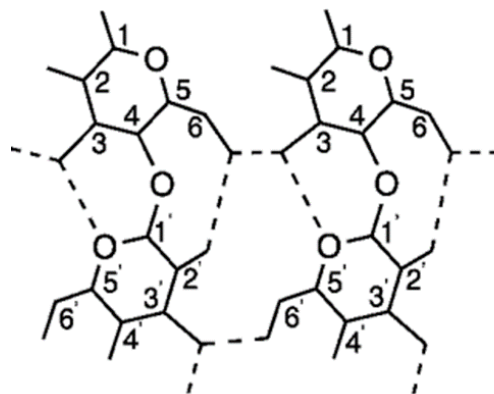
Slika 3. prikazuje različite razine celulozne strukture u kojoj se celulozni polimeri (i) agregiraju kako bi se formirali mikrofibrili (ii). Nekoliko mikrofibrila se skupljaju zajedno kako bi formirali makrofibril (iii), koji su orijentirani u različitim slojevima stanične stijenke (iv), a različiti slojevi se razlikuju u smjeru fibrila, gustoći i teksturi. Postoje četiri različita sloja u staničnoj zoni P (primarni), S1, S2 i S3 (sekundarni), a svaki se sloj uglavnom sastoji od kombinacije triju polimera: celuloze, hemiceluloze i lignina. Slojevi S2 u staničnoj stijenci viših biljaka, na primjer drva, imaju najveću količinu celuloze. Između stanica nalazi se srednja lamela (ML) koja se sastoji od pektina, polisaharida koji veže stanice zajedno osiguravajući stabilnost vlakana. Brojevi (ii) i (v) na slici 3. predstavljaju nanocelulozu, gdje (ii) prikazuju celulozne mikrofibrile (CMF) i (v) prikazuju celulozne nanokristale (CNC). Mikrofibrili imaju širok raspon od 2 do 30 nm ovisno o izvoru celuloze i duljini koja može biti nekoliko mikrometara. Fibrili se skupljaju u dugačke niti poput celuloznih molekula stabiliziranih vodikovim vezama.<sup>5</sup>

Glavni ciljevi strukturalnih istraživanja na mikrofibrilima celuloze i celuloznim vlaknima su utvrđivanje:

- veličine i rasporeda pojedinačnih ćelija,
- konformacije i pakiranja makromolekulskih lanaca unutar jedinične ćelije uključujući dugogodišnju polemiku oko paralelnog ili antiparalelnog pakiranja i
- prijelaz paralelnog rasporeda lanaca, sada generalno prihvaćenog za nativnu celulozu I, u antiparalelni u regeneriranoj ili merceriziranoj celulozi II. Ova vrsta promjene orijentacije je zapažena i kod hitina prijelazom  $\beta$  hitina u  $\alpha$  hitin

Celuloza postoji u nekoliko različitih polimorfnih kristalnih struktura. Razlikujemo nativnu celulozu (celuloza I), koja se regeneracijom i mercerizacijom mijenja u celulozu II, koja ima istu jedinicu ponavljanja oko osi vlakna kao i celuloza I, ali je promijenjena u ostalim dimenzijama jedinice stanice. Kod obrade celuloze jakom lužinom prilikom mercerizacije i nakon uklanjanja lužine dolazi do prelaska celuloze I u celulozu II.

Postoje i drugi polimorfni oblici celuloze kao što su celuloza III i celuloza IV. Vjeruje se da to nisu pravi polimorfni oblici, već da su to dezorijentirane varijante celuloze I i celuloze II.<sup>3</sup>

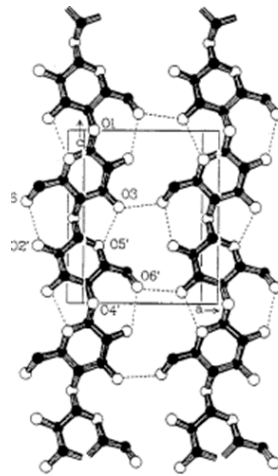


*Slika 4.* Sustav vodikovih veza u celulozi I<sup>2</sup>

Premda ima nekih razlika, može se zaključiti kako su u celulozi II kristaliti, vodikove veze u suštini iste kao one predložene za celulozu I, s obzirom na O-3-H i O-5 vodikove veze.

„Oblik C-6 hidroksimetilne skupine razlikuje se u svakom lancu budući da su lanci orijentirani anti-paralelno u jediničnoj ćeliji, tj., CH<sub>2</sub>OH skupine odgovarajućih lanaca nisu ekvivalentne“<sup>2</sup>. Ono po čemu se celuloza I i II razlikuju jest u tome što su vodikove veze u molekuli celuloze II znatno kompleksnije, jer činjenica da lanac nije paralelan omogućuje ispresijecane vodikove

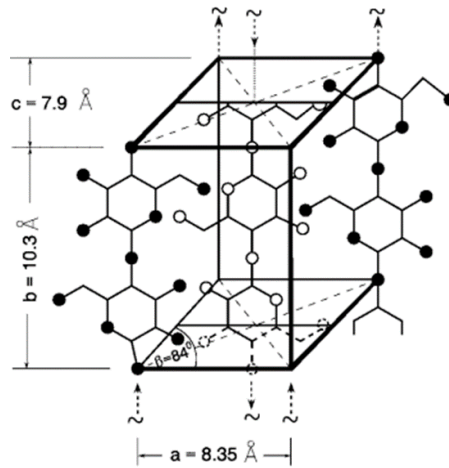
veze. Zbog toga je sustav veza prikazan od strane Kolpaka i Blackwella 1978. godine. (Slika 5.)



**Slika 5.** Najvjerojatniji uzorak veza celuloze I (Kolpak i Blackwell, 1976, 1978)<sup>2</sup>

Redoslijed makromolekula u vlaknima celuloze nije ujednačen u cijeloj strukturi. Postoje područja niskog (tzv. amorfna područja) i područja visokog kristalnog reda. Eksperimentalni dokazi koji su nam dostupni danas su adekvatno interpretirani modelom u dvije faze. Ti modeli se dijele u dva ekstrema, onaj niskog kristalnog reda i onaj visokog kristalnog reda. To su tzv., amorfne i kristalizirane zone. Problem takvog objašnjavanja strukture makromolekula jest u tome što ostaju zanemarene stvari koje se nalaze u malim količinama i ne uklapaju se u ta dva polarizirana oblika molekularnog poretka.<sup>2</sup>

Kristali u celulozi mogu biti različitih dimenzija i oblika, pri čemu se razlikuje kristalna struktura native celuloze u višim biljkama (celuloza I) i struktura regenerirane celuloze (celuloza II, III, IV), što je dokazano difrakcijom X-zraka. Kao primjer osnovne celuloze visokog kristalnog reda naveli su 1937. godine jedinicu kristalne ćelije znanstvenici Meyer i Mark, a ista je primjenjiva još i danas u praktične svrhe.



**Slika 6.** Ćelija celuloze I (nativne celuloze) prema Meyer-Misch modelu<sup>2</sup>

Rentgenske snimke native celuloze razliĉitog porijekla su meĊusobno sliĉne (alge *Valonia*, pamuka, drveta, ramije), Ńto znaĉi da je kristalna struktura native celuloze uvijek ista, bez obzira na porijeklo. Kod algi *Valonia* susreće se veći stupanj kristalnosti celuloze u odnosu na ostale native celuloze. To olakšava analizu celuloze kristalografskim metodama, zbog ĉega se većina objavljenih radova o strukturi native celuloze bazira na ispitivanjima ove celuloze. Osim celuloze I, celuloza II je najvaŹniji kristalni oblik celuloze s tehniĉke i komercijalne toĉke gledišta, a moŹe se pripraviti taloŹenjem otopljene celuloze u vodenom mediju.



## 2.1.2. Pojavljivanje celuloze u prirodi

*Tablica 1.* Količina celuloze u nekim uobičajenim biljkama<sup>6</sup>

<b>Biljka</b>	<b>% vlakana celuloze (volumen)</b>
Pamuk	82.7
Juta	64.4
Lan	64.1
Rafija	68.6
Sisal	65.8
Drvo	40 – 45

Glavni izvor celuloze u prirodi pojava je tog polisaharida u različitim vrstama biljaka u kombinaciji s ostalim biopolimerima.

Najviše celuloze se nalazi u drvu, a drugi izvori su otpaci proizvedeni u poljoprivredi, vodene biljke, trave i ostale biljne supstance. Biljke od kojih se iz stabljike dobivaju vlakna veoma su pogodne za organsku proizvodnju za neprehrambene svrhe, a izdvojena celuloza ima industrijski prihvatljivu reaktivnost. Ove biljke, među koje spadaju konoplja i lan, obnavljaju se svake godine a sadrže, kao i drvenasti materijal, dovoljne količine celuloze. Njihova upotreba za dobivanje celuloze predstavlja alternativu sve manjim zalihama podzemnih izvora organskih sirovina kao što su nafta, plin i ugljen, a ima i veliki ekološki značaj jer se time štite šumska bogatstva, koja su do sada bila osnovni izvor ove sirovine.

Proizvodnja komercijalne celuloze bazirana je na iskorištavanju drva ili na čistim izvorima kao što je pamuk. Formiranje celuloze enzimatskom sintezom u biljkama predstavlja neiscrpan izvor nastanka prirodnih vlakana, ali i sirovog materijala za kemijsku preradu i dobivanje novih vrsta materijala. Celuloza se jedino u pamučnom vlaknu javlja u skoro čistom obliku, oko 98%, ali su izvori celuloze iz pamuka vrlo ograničeni. Kod ostalih tekstilnih vlakana biljnog porijekla ona je vezana sa neceluloznim komponentama, što zahtijeva primjenu posebnih postupaka za odvajanje celuloze od pratećih supstanci, jer osim celuloze oni sadrže i hemicelulozu i lignin.<sup>2</sup>

## 2.1.3. Primjena celuloze i njezinih derivata

Održivost, industrijska ekologija, ekološka učinkovitost i zelena kemija predvode razvoj sljedeće generacije materijala, proizvoda i procesa. Biorazgradljiva plastika i polimerni

proizvodi, bazirani na biološkom podrijetlu, na obnovljivim poljoprivrednim izvorima i biomasi, mogu stvoriti bazu za ekološki proizvod koji se mogu natjecati na tržištu kojim trenutno dominiraju proizvodi temeljeni na nafti.

U nekoliko posljednjih godina, javlja se povećani interes za razvoj biorazgradljivih materijala i materijala biljnog podrijetla, na koje se ponekad referira kao „zelene kompozite“, a sve zbog jake globalne potrebe za cirkulirane ekonomije. U slučajevima „zelenih kompozita“, različite vrste prirodnih vlakana dodaju se biorazgradljivoj smoli, kao što su polimljična kiselina i modificiran škrob, da bi se pojačali materijali biljnog podrijetla i da bi im se poboljšala mehanička svojstva.

Prirodna vlakna, s druge strane, kao što su vuna i pamuk, dolaze od obnovljivih životinjskih ili biljnih izvora, ali im nedostaju karakteristike velike izdržljivosti, a koja imaju sintetička vlakna. Prirodna vlakna ili lignocelulozni materijali dijele se prema tome od kojeg dijela biljke dolaze. Pet različitih klasifikacija vlakana uključuju: 1. vlakna lika ili stabljike, koja su vlaknaste tvorevine u unutarnjoj kori biljke, a koja se protežu duž duljine stabljike, 2. vlakna lista, koja se prostiru diljem lista, 3. vlakna sjemena, 4. vlakna jezgre, koštice i vlakna koja tvore spužvast unutarnji dio stabljike određenih biljaka, i 5. ostala biljna vlakna.

Vlakna stabljike nalaze se u juti, lanu, konoplji, kenafu, ramiji, rozelu i ureni, lisna vlakna se nalaze u banani, sisal konoplji, pitomom bosiljku, ananasu, agavi kantali i formiju, sjemena vlakna u pamuku, kapoku i mliječnoj travi, a vlakna srčike predstavljaju središnja vlakna biljaka kao što je kenaf i juta i mogu predstavljati više od 85 % suhe težine biljke. Ostala vlakna spadaju u korijenje, listove, cvjetne glavice, nakupine sjemenki i kratka vlakna stabljike.

Navedeno razvijanje novog područja materijala, koji su biološkog podrijetla, daje perspektivu razvitka materijala koji su povoljni za okoliš, ali imaju dobra svojstva i mogu zamijeniti neke od sintetičkih materijala.

Kako je celuloza sveprisutan organski spoj i strukturalna je komponenta staničnih zidova mnogih biljaka, njezina industrijska upotreba uglavnom je u proizvodnji papira i kartona. Ipak od nedavno je privukla znatan interes kao izvor biogoriva. Istraživači koji imaju iskustva u nanotehnologiji zainteresirani su za takvo iskorištavanje celuloze jer visoko kristalizirana vlakna celuloze, koja se u velikoj mjeri pojavljuju u biljkama, imaju jedinstvena svojstva i veličinu, različite od sintetskih nanovlakana. Oni vjeruju da celulozna nanovlakna imaju velik potencijal u upotrebi kao veoma jako sredstvo u mnogo različitih područja. To bi moglo dovesti do nastajanja sastojaka koji su kompatibilni s okolišem, a imaju viske performanse. Prema sadašnjim studijama, celuloza je najčešći organski polimer, predstavlja oko  $1,5 \times 10^{12}$  tona

cjelokupne godišnje proizvodnje biomase i smatra se gotovo neiscrpnim izvorom sirovog materijala u sve većoj potražnji za ekološki prijateljskim i biokompatibilnim proizvodima.

Studija istraživanja celuloznih nanovlakana započela je prije dva desetljeća i od tada je velika količina literature posvećena celuloznim nanovlaknima, a kao tema je s vremenom postala sve važnijom.

#### **2.1.4. Sintetska celuloza**

Kemosinteza funkcionalne celuloze putem polimerizacije otvaranjem prstena „3,6-di-O-benzil- $\alpha$ -d-glukopiranoza 1,2,4-orto-pivalata“, ili putem stupnjevite reakcije selektivno zaštićene  $\beta$ -d-glukoze, kao što je npr., „1-alil-2,6-di-O-acetil-3-benzil -4-O-(p-metoksibenzil)- $\beta$ -d-glukopiranozid“ eksperimentalno je ostvarena.

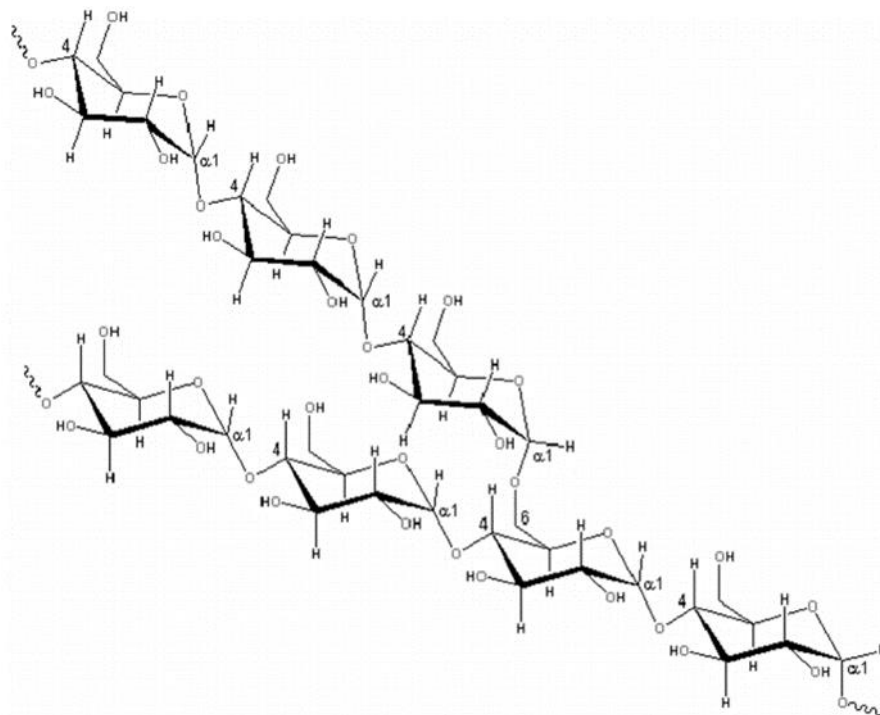
#### **2.1.5. Biosinteza celuloze**

Biosinteza celuloze još nije u potpunosti razjašnjena. Štoviše kontrarni rezultati su opisivani i objašnjavani u mnogim radovima. Tijekom posljednjih nekoliko godina broj patenata na tome području je porastao zbog zanimljive mogućnosti da se poveća udio celuloze u biljkama i da se stvore nove, a time i učinkovitije biljke. „Zbog sposobnosti nekih bakterijskih sojeva da oblikuju celulozu i zbog sličnosti biosintetičkog aparata u nekim aspektima, provedena su istraživanja koristeći te bakterije. Tako je korištena i bakterija *Gluconacetobacter xylinum* kao modelni organizam“<sup>2</sup>.

#### **2.1.6. Povezivanje vodika među molekulama celuloze**

U celulozi se događa povezivanje vodika na unutarmolekularnoj i međumolekularnoj razini. Detaljna struktura te mreže vodikovih veza još je uvijek predmet diskusije. Prisutnost međumolekularnih vodikovih veza veoma je važna s obzirom na jednolančano ustrojstvo i ukočenost. „Postojanja vodikovih veza između O-3-H i O-5 susjedne glukopiranozne jedinice, i O-2-H i O-6 osnovne kristalne celuloze mogu se zaključiti iz rendgenske difrakcije i NMR i IR spektroskopije“<sup>2</sup>. Međumolekularno vezanje vodika u celulozi odgovorno je za izgled tog prirodnog polimera u obliku plošnog lista. Stoga, zbog toga što se međumolekularno povezivanje vodika događa samo između OH grupe na C-6 i C-3 poziciji, pretpostavlja se da su molekule celuloze položene u blizini jedna drugoj u istoj ravnini rešetke“<sup>2</sup>. Tu se radi o jednostavnijem obliku celuloze, nazvanom celuloza I, dok je u tzv., celulozi II međumolekularna veza među vodikom mnogo složenija. Lanac je okomit jedan na drugi što

omogućuje formaciji da međusobno veže vodikove atome u više smjerova. Najšire objašnjenje načina povezivanja vodika unutar molekula celuloze je dana od strane Kolpaka i Blackwella<sup>2</sup>.



*Slika 7.* Vodikove veze među molekulama celuloze<sup>7</sup>

## 2.2. NANOCELULOZA

Kako čovječanstvo zalazi sve dublje u 21. stoljeće, vidimo ekspanziju potražnje za materijalima, energijom, hranom i vodom potaknutu rastućom svjetskom populacijom. Danas svjetska populacija doseže sedam milijardi ljudi, a prema sadašnjim projekcijama očekuje se da će 2050. godine stanovništvo dosegnuti 10,5 milijardi.<sup>9</sup> Brzo povećanje ljudske populacije tijekom 20. stoljeća, a uz to i povećanje korištenja fosilnih goriva, odgovorno je za sve veću cijenu sirove nafte i ekološke prijetnje kao što je globalno zatopljenje i onečišćenje. Količina građevnih materijala kakve danas upotrebljavamo, uz porast broja stanovnika, neće biti dovoljna, i čovječanstvo će se morati ponovno okrenuti materijalima iz šumskih i poljoprivrednih izvora. Kako se današnja populacija koristi uglavnom fosilnim gorivima, što znači sve veći trošak sirove nafte, svake godine potreba za pronalaskom novih izvora postaje sve aktualnija.

Kao potencijalna alternativa, traže se obnovljivi građevni materijali i energenti koji bi mogli postupno preuzeti mjesto neobnovljivih rudnih bogatstava. Mnogi materijalni sustavi koji se nalaze u prirodi pokazuju kombinacije svojstava koja se trenutno ne nalaze u sintetičkim sustavima.<sup>8</sup>

Nanoceluloza je materijal nove generacije dobiven iz celulozne biomase, ima veliku specifičnu površinu, visoki modul i veoma hidrofилnu prirodu. Ona se nalazi u obitelji nanomaterijala koji će, po svemu sudeći, u budućnosti imati široku primjenu u raznim područjima gdje su važne karakteristike materijala kao što je snaga, težina, reologija, njihova optička svojstva i slična, a koje mogu pozitivno utjecati na uspješnost tih područja.

Iz sve veće potražnje za hranom i njezinim kvalitetnijim vrstama bit će potrebno tu hranu i učinkovitije zapakirati. Ako je pakiranje loše, i sama hrana gubi na svojoj vrijednosti čime se smanjuje i sama količina hrane u opskrbi. Stoga nanočestice na osnovi celuloze imaju izvrsna svojstva barijere kisika što je korisno kod problema pakiranja i transporta hrane. Klimatske promjene uz sve dovode i do oživljavanja interesa za celulozu zbog skretanja fokusa na obnovljive materijale.<sup>9</sup>

Društvo zahtijeva od znanstvenika i proizvođača da se usredotoče na istraživanje o održivim materijalima i razvijaju ih tako da su jednostavni za proizvodnju, pristupačni potrošaču i široko dostupni, a nanotehnologija može igrati važnu ulogu u proizvodnji tekućih biogoriva iz lignocelulozne biomase.

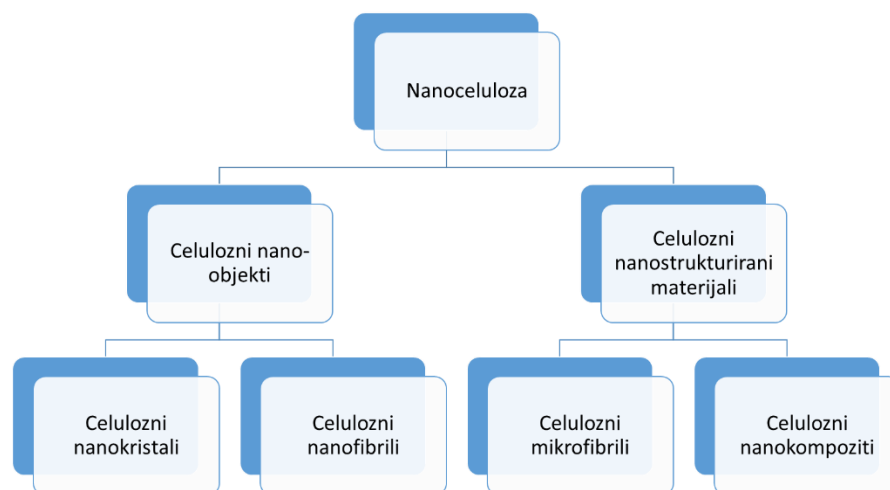
Različiti oblici nanomaterijala koji se mogu proizvesti iz celuloze često se nazivaju celuloznim nanomaterijalima ili nanocelulozom.

Nanoceluloza, uključujući nanokristalnu celulozu, nanofibrilnu celulozu i bakterijska nanovlakna celuloze, postala je fascinantna gradivni element za kreiranje novih biopolimera. Dobivena iz najizdašnjeg i najobnovljivijeg biopolimera, ona privlači veliku pažnju koja će svakako nastaviti rasti u budućnosti zbog održivosti ovog materijala. Ovaj rastući interes povezan je s njezinim nenadmašnim suštinskim fizičkim i kemijskim osobinama. Ipak, zbog njene hidrofilne prirode, primjena joj je svedena na korištenje koje uključuje hidrofilne ili polarne sredine, a što ograničava njeno istraživanje. S prisustvom velikog broja kemijskih funkcionalnosti u njenoj strukturi, ovaj gradivni materijal daje jedinstvenu polaznu osnovu za značajna površinska poboljšanja na razne kemijske načine.

Ova kemijska poboljšanja su preduvjet, ponekad neizbježan, da bi se međuprostorne osobine nanocelulozinih supstrata prilagodile ili da bi postavio njihov hidrofilni-hidrofobni balans. Razvijeni su razni načini kemijske modifikacije s ciljem da površinski poboljšaju ove nanosubstrate, kako bi se postigle odgovarajuća svojstva, šireći tako njihovu primjenu i na napredniju upotrebu.

Kratice koje se obično koriste za označavanje nanočestica jesu celulozni nanokristali (cellulose nanocrystals, CNC), nanokristalna celuloza (nanocrystalline cellulose, NCC), nanočestice celuloze (cellulose nanoparticles, CNP), mikrofibrilirana celuloza (microfibrillated cellulose, MFC) i nanofibrilirana celuloza (nanofibrillated cellulose, NFC)<sup>10</sup>.

Ipak bismo mogli reći da se nanoceluloza sastoji od dva strukturalna oblika: nanofibrilirane celuloze (NFC) i nanokristalne celuloze (NCC).

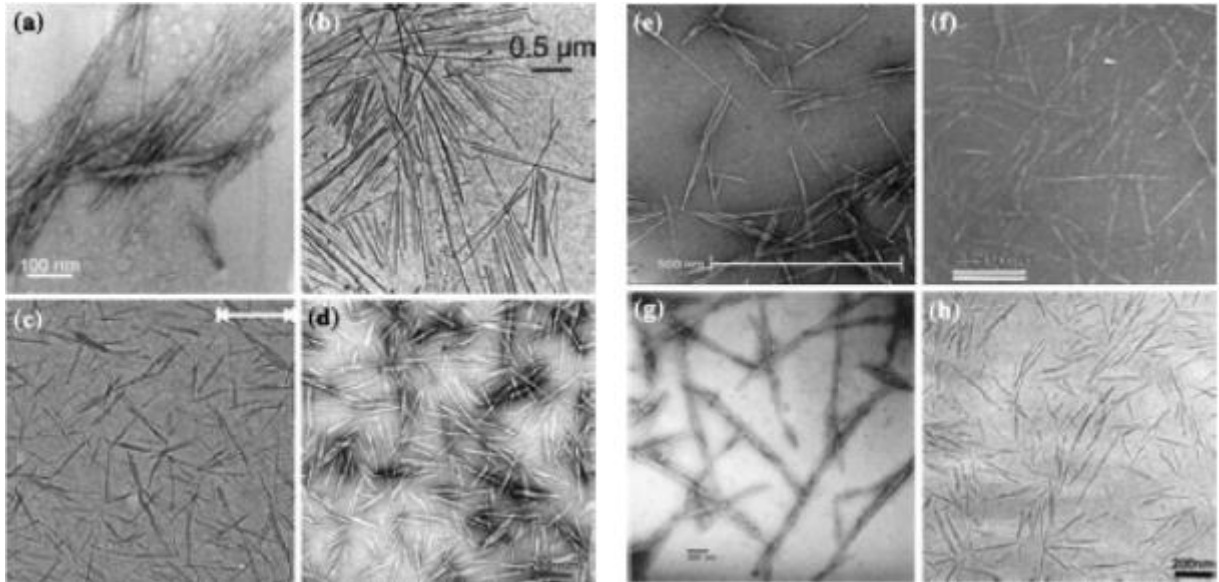


*Slika 8.* Imenovanje hijerarhije nanoceluloze prema TAPPI radionici održanom u Arlingtonu 9. lipnja 2011.<sup>10</sup>

Prva uspješna izolacija celuloznih mikrovlakana objavljena je 1983. godine (Herrick, Casebier, Hamilton & Sandberg, 1983; Turbak, Snyder & Sandberg, 1983). U pokusu je korišten Gaulinov laboratorijski homogenizator, a sam eksperiment je obavljen na način da su razrijeđene suspenzije od rezanih celuloznih čestica iz mekog drva pulpe podvrgnute jakim smičnim silama da bi se dobili individualizirani mikroorganizmi iz celuloze. Rezultirajući gelovi pokazali su jasno povećanje viskoznosti nakon nekoliko prolaza kroz homogenizator. Izvlačenje celuloznih nanofibrila (CNF) i celuloznih nanokristala (CNC) iz biljaka, bakterija i nekih životinja dovodi do širokog raspona svjetskih istraživanja za korištenje ovih nanomaterijala. CNF je upotrebljavan zbog visoke čvrstoće i relativno niskih troškova, a CNC zbog nevjerojatno visoke čvrstoće, obnovljivosti, lagane površine i jedinstvenih fotonskih svojstava<sup>9</sup>.

Premda u svijetu postoji više od desetak pilot postrojenja, uglavnom u razvijenim zemljama, u kojima se pokušava iskoristiti potencijal nanoceluloze kao sredstva za ojačavanje papira, betona, gume itd., korištenje nanoceluloze uglavnom je ograničeno zbog početnog ulaganja, visokog troška proizvodnje i nedostatka toksikoloških podataka. Važna je uloga cijene upotrebe i implementacije nanoceluloze u tvornicama, a sve s ciljem povećanja proizvodnje. Bez obzira na to što je utjecaj na okoliš upotrebom nanoceluloze povoljan, početna ulaganja u takvu proizvodnju često su kočnica u istraživanjima, a posredno tome i primjeni. Ipak moramo priznati da je s dolaskom naprednijeg vremena i zahtjeva koji su pred nama, a koji su vezani uz

očuvanje okoliša, perspektiva za razvoj nanotehnologije i upotrebu nanuceluloze svjetlija nego ranije.



**Slika 9.** Nanokristalne dimenzije ovise o početnom materijala, a) mikrokrystalna celuloza, b) tunikat, c) sisal, d) slama, e) pamuk, f) ramija, g), bakterijska celuloza, h) šećerna repa<sup>11</sup>

Nanotehnologija proučava tvari dimenzija otprilike od 1 do 100 nm, gdje jedinstveni fenomeni omogućuju nove primjene. Nanomaterijali iz celuloze i lignoceluloze veoma su važni u području nanotehnologije i razvoj celuloznih nanovlakana (CNF) privukao je značajan interes jer posjeduju karakteristike koje su jedinstvene i iskoristive u modernim vremenima. Te karakteristike su kao što su visoki omjer površine prema volumenu, visok Youngov modul, visoka vlačna čvrstoća i niski koeficijent termičke ekspanzije<sup>12</sup>.

Za ekološku svjesnost i međunarodnu potražnju za zelenom tehnologijom, biološke nanotvorenine imaju potencijala da zamijene sadašnje materijale temeljene na petrokemiji. Korištenje prirodnih vlakana umjesto tradicionalnih materijala za pojačavanje kao što su staklena vlakna, ugljik i kređa nudi nekoliko prednosti: nisku gustoću, nisku cijenu, dobra specifična mehanička svojstva, smanjeno trošenje alata i biorazgradljivost.

Celulozni nanofibrili imaju veliki potencijal u nekoliko područja među koje ubrajamo i biomedicinu, nanotvorenine, plinske barijere i kod stvaranja optički transparentnih



funkcionalnih materijala. Kao što je već u prethodnim dijelovima napomenuto, celulozna nanovlakna mogu se iscrpiti iz algi, tunikata i bakterijske celuloze, ipak su glavni izvor celuloze kao bio materijala prirodni stanični zidovi biljaka. Mnogi istraživači opsežno su proučavali izvlačenje nanovlakana iz biljaka jer su ona obnovljiva, ima ih u obilju, jeftina su i mogu se iz njih izvući u tanjem obliku od vlakana iz bakterijske celuloze.

To je razlog zašto su morfologija i svojstva nanovlakana dobivenih iz raznih otpadnih lignoceluloznih materijala razmatrani i uspoređivani.

## 2.2.1. Vrste nanoceluloze

### 2.2.1.1. Celulozni nanokristali, CNC

Celulozni nanokristali (CNC) obično imaju širinu od oko 2-30 nm i mogu biti dugi do nekoliko stotina nanometara. Nastaju tijekom kisele hidrolize celuloznih vlakana gdje se odvija selektivna degradacija pristupačnijih dijelova. Celulozni nanokristali hidroliziraju se iz mnogih različitih celuloznih izvora kao što su tvrdo drvo, pulpa od mekanog drveta, mikrokristalna celuloza (MCC), sisal, pamuk, pšenična slama, bakterijska celuloza, alge, šećerna repa, tunicin i drugi. Drugi biopolimeri za koje je zabilježeno da tvore nanokristale tijekom kisele hidrolize su kitin, krumpirova pulpa, žuta grašak i voštani kukuruz. Različiti celulozni izvori imaju različite strukture nanokristala, a omjer aspekta razlikuje se za različite izvore. Dimenzije i omjer aspekata za neke različite izvore celuloze prikazani su u tablici.<sup>5,13,14</sup>

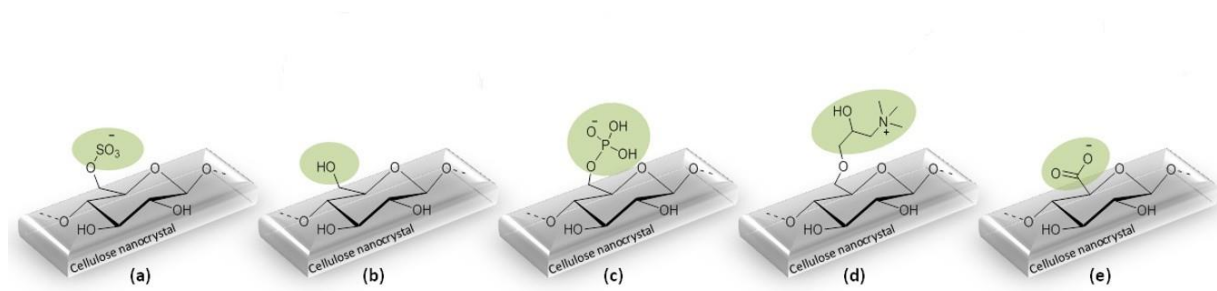
**Tablica 2.** Geometrijske značajke nanokristala iz različitih izvora celuloze.<sup>5</sup>

Izvori celuloze	Dužina, L (nm)	Poprečni presjek, D (nm)	Aksijalni omjer, L/D
Drvo	100-300	3-5	30-70
Pamuk	100-400	7-15	10-20
Alge (Valonia)	100 nm do $\mu\text{m}$	10-20	N/A
Bakterijska celuloza	100 nm do $\mu\text{m}$	5-10	N/A
Pulpa šećerne repe	210	5	40
Pšenična slama	220	5	45

## Kiselinski tretman na celulozi

Koncentracija kiseline, vrijeme reakcije i reakcijska temperatura neki su od najvažnijih parametara za kontrolu kiselinske hidrolize drvene pulpe. Predugo vrijeme reakcije potpuno će hidrolizirati celulozne kristale, a prekratko vrijeme reakcije dat će visoki stupanj polimerizacije zbog velikih nedisperziranih vlakana. Temperatura reakcije i vrijeme proporcionalni se te veća reakcijska temperatura, skraćuje vrijeme reakcije. Osim vremena i temperature reakcije, na svojstva nanoceluloze, utječe i koncentracija kiseline te omjer kiseline i pulpe. Nakon hidroliziranja i pročišćavanja kroz dijalizu, malene kristalne čestice poput štapića dobit će se u vodenoj suspenziji. Nanokristalna celuloza koja se formira kroz kiselu tretman koloidnih je dimenzija i kada se stabilizira tvori vodenu suspenziju.<sup>5,13</sup>

Za kiselinski tretman koristi se najčešće sumporna kiselina ( $H_2SO_4$ ), no može se još koristiti i klorovodična kiselina ( $HCl$ ), bromovodična kiselina ( $HBr$ ) te fosforna kiselina ( $H_3PO_4$ ). Kada se za tretiranje koristi klorovodična i bromovodična kiselinu, nema površinskog naboja, a stabilnu koloidnu disperziju je zbog toga teže oblikovati.<sup>5,13</sup>



**Slika 10.** Primjeri različitih funkcionalnih skupina pričvršćenih na površinske celulozne polimere gdje (a) prikazuje površinski polimerni lanac nakon hidrolize  $H_2SO_4$ , (b) nakon hidrolize  $HCl$  ili  $HBr$ , (c) nakon hidrolize  $H_3PO_4$ , (d) nakon hidrolize  $H_2SO_4$  nakon čega slijedi kationska površina, i (e) nakon hidrolize  $HCl / HBr$  nakon koje slijedi TEMPO oksidacija<sup>5</sup>

### **A) Izolacija CNC-a pomoću sumporne kiseline**

Proces je to u kojem se kiselina raspršuje u celulozna vlakna i cijepa glikozidne veze u celuloznom polimeru. Zavisno o vremenu reakcije, hidroliza se također može pojaviti na kristalnim područjima, a neke od hidroksilnih skupina na kristalnoj površini pretvorit će se u sulfatne skupine (npr. konverzija celuloze-OH u celulozu  $\text{OSO}_3^- \text{H}^+$ , slika 12. a)). Druge bočne reakcije također su moguće tijekom kisele hidrolize kao što su dehidracija i oksidacija. Najopćenitiji način proizvodnje CNC-a pomoću 64%-tne sumporne kiseline na  $45^\circ \text{C}$  tijekom 45-60 min uz stalno miješanje. Nakon toga slijedi gašenje suspenzije deseterostruko deioniziranom vodom, koncentriranje CNC-a centrifugiranjem i dijalizom na deioniziranu vodu do postizanja konstantnog neutralnog pH. Kako bi se postigli zasebni kristali, suspenzija se mora ponoviti nekoliko puta.<sup>5</sup>

Reakcije su rađene pri različitim uvjetima, korištene su različite koncentracije sumporne kiseline te različit omjer kiseline i pulpe. Uz 64%-tnu sumpornu kiselinu, omjer kiseline i pulpe bio je 8,75 ml / g, a pulpa se tretirala pri  $45^\circ \text{C}$  u dva različita vremena reakcije, 25 i 45 min. Dulje vrijeme reakcije pokazuje manju raspodjelu duljine polidispergiranja i veći sadržaj sumpora nego u kraćem vremenu reakcije. Kada povećamo omjer kiseline i pulpe na 17,5 ml / g, a tretiranje pulpe 45 min na  $45^\circ \text{C}$ , primjećuje se manja duljina i polidisperzija. Također, opaženo je da se pri različitim koncentracijama sumporne kiseline mijenja stupanj polimerizacije, kristalnost te veličina kristala.<sup>5</sup>

Ispitivane su tri različite koncentracije sumporne kiseline (16 %-tna, 40 %-tna i 64 %-tna). Omjer kiseline i celuloze je bio 8,75 ml / g i imali smo tri različite reakcijske temperature ( $45^\circ \text{C}$ ,  $65^\circ \text{C}$  i  $85^\circ \text{C}$ ) u reakcijskom vremenu od 25 min. Veća koncentracija kiseline i veća reakcijska temperatura rezultiraju manjim stupnjem polarizacije. Najviša kristaličnost dobivena je za najveću koncentraciju sumporne kiseline, koja također daje najmanji kristal i najniži stupanj polimerizacije.<sup>5</sup>

### **B) Izolacija CNC-a korištenjem alternativnih kiselina**

Za izolaciju CNC-a osim sumporne kiseline možemo koristiti i druge, npr. klorovodična, fosforna, bromovodična kiselina. Klorovodična kiselina neće davati nabijene skupine na površini kristala celuloze (Slika 10.b)

Postupak za hidrolizu klorovodične kiseline opisali su Araki i suradnici. Hidroliza je pripremljena tretiranjem Kraft pulpe s omjerom 30 ml / g.

Lee i suradnici proučavali su HBr-CNC za njihovu uporabu u PVA kompozitorima korištenjem hidrobromne i fosforne kiseline. HBr-CNC pokazao je smanjenje stupnja polimerizacije kod veće koncentracije kiseline i veću toplinsku stabilnost i za CNC i kompozitne filmove.<sup>5</sup>

Zhang i suradnici proučavali su učinak četiri različite kiseline za hidrolizu CNC-a na celulozi od bambusa. To su bile otopina sumporne kiseline, otopine klorovodične kiseline, otopine fosforne kiseline i smjese otopine octene kiseline i dušične kiseline (omjer 10: 1). Sumporna kiselina daje najveći indeks kristaliničnosti, klorovodična kiselina i miješana otopina octene kiseline i dušične kiseline dala su najniži indeks kristaliničnosti.<sup>5,17</sup>

Araki i suradnici su opisali metodu za spajanje sulfatnih skupina na kristale celuloze pripremljene od hidrolize klorovodične kiseline kroz reakciju esterifikacije sa sumpornom kiselinom. Ovom metodom bilo je moguće kontrolirati površinski naboj na nanokristalima celuloze.<sup>5</sup>

Stabilni vodeni sustavi CNC-a pripremljeni hidrolizom klorovodične kiseline postignuti su cijepljenjem polietilen glikola (PEG) na nanokristale. Cijepljenje je izvedeno primjenom postupka oksidativne karboksilacije-amidacije poznatog kao TEMPO. Cijepljenje nanokristala djeluje kao sterička prepreka u CNC suspenziji i inhibira agregaciju čestica i poboljšava stabilnu koloidnu CNC otopinu. Primjer takvih površinskih skupina iz TEMPO oksidacije prikazan je na slici 10.e.

### **TEMPO- posredovana oksidacija**

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil - posredovana oksidacija, ili TEMPO - posredovana oksidacija celuloze se koristi za konvertiranje (prevođenje) hidroksimetil (-OCH<sub>3</sub>)-grupa u karboksilne (-COOH)- grupe. Ova oksidacijska reakcija, koja je krajnje selektivna za primarne hidroksilne grupe, veoma je jednostavna. Obično, predstavlja nanošenje stabilnih nitroksi radikala, TEMPO-a, na (u prisustvu) NaBr i NaOCl-a.

### **2.2.1.2. Mikro/nanofibrirana celuloza (MFC/NFC)**

Mikrofibrirana celuloza (MFC), ponekad nazvana i nanofibrirana celuloza (NFC) nastaje mehaničkom obradom vlakana gdje ostaju nekristalna i kristalna područja, gdje se neke od međufibričnih veza prekidaju stvarajući fibrile nanometarske veličine u širini i mikrometara u duljinu. Mikrofibriili su dugački, konjugirani snop celuloznih molekula koji su stabilizirani vodikovim vezama između mnogih hidroksilnih skupina u celuloznom polimeru.<sup>5,13,14</sup>

Postoji nekoliko postupaka za dobivanje mikro/nanofibrirane celuloze. Mehaničkim postupkom prvo se pročišćava celuloza, nakon čega slijedi homogenizacija, koja će individualizirati nanofibrile i dati stabilnu disperziju kada se razrijedi u vodi. Druga tehnika za proizvodnju MFC/NFC-a je kroz regeneraciju i elektrospinning celulozne polimerske taline. Razvijene su i druge metode, ali su u vrlo ranoj fazi i daleko su od toga da budu značajnije zastupljene, kao primer može se navesti sjeckanje na velikim brzinama, mikromljevenje, visoko intenzivni ultrazvučni tretman i eksplozija pare.<sup>5,14</sup>

MFC/NFC priprema se od različitih izvora celuloze među kojima su meko i tvrdo drvo, vlakna lana i konoplje, banana, kaktus, Kraft pulpa, pšenična slama, bambus i drugi.

Primjena MFC/NFC-a je u kompozitnim materijalima. Zbog svoje velike količine i niskih troškova proučavala se i mogućnost korištenja celuloznih nanofibrila iz biljnih stanica. Korištenje biljnih vlakana kao pojačanja u kompozitima poboljšalo je mehanička svojstva u kompozitnom materijalu u usporedbi s čistim PVA.<sup>5,14</sup>

### **Mehanička obrada celuloznih vlakana**

Mehanička obrada celuloznih vlakana sastoji se od pročišćavanja celuloze, nakon čega slijedi postupak homogenizacije (putem Manton-Gaulin homogenizatora) kako bi se dobili individualizirani celulozni nanofibrili. Da bi se ta vlakna mogla mehanički obraditi, prvo se pročišćavaju i smanjuje se količina lignina, hemiceluloze i pektina. Za to su potrebni kemijski tretmani. Postoje uglavnom dva različita postupka za ekstrakciju vlakana prije homogenizacije otopine nanofibrila: pomoću rafiniranja ili pomoću kriolomljenja. U procesu rafiniranja, razrijeđena suspenzija celuloze (1-2 %-tna) tretira se silama u miješalici gdje se vlakna podvrgavaju ponovljenim cikličkim naprezanjima koja mijenjaju morfologiju i veličinu vlakana. Proces rafiniranja provodi se prije individualizacije celuloznih vlakana jer rafiniranje izaziva vanjsku fibrilaciju uklanjanjem vanjskih slojeva staničnih stijenki (P i S1 slojevi, vidi sliku 3.) i izlaganje S2 sloja, sloja s najvećom količinom celuloze.<sup>5,13</sup>

Rafiniranje također uzrokuje unutarnju fibrilaciju koja otklanja stijenke vlakana. Drugi proces za ekstrakciju celuloznih vlakana je krio lomljenje. Tekućina se zaledi dušikom i mehanički drobi. Kristali leda, koji se formiraju unutar stijenke pulpe, dovode do oslobađanja staničnih zidnih fragmenata koji se kasnije razrijede vodom prije njihove homogenizacije u CNF suspenziju u homogenizatoru.<sup>5</sup>

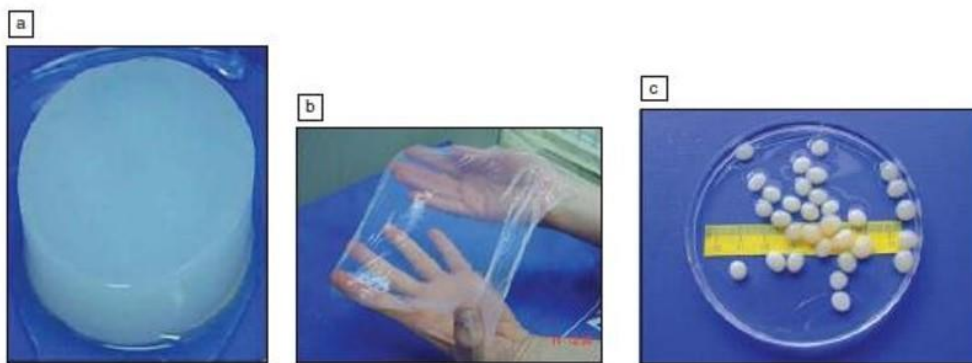
Izdvajanje nanofibrila odvija se u homogenizatoru. U postupku homogenizacije, rafinirane i razrijeđene suspenzije celuloznih vlakana pumpaju se pod visokim tlakom i prenose se kroz sklop visokotlačne opruge. Ventil se vrlo brzo otvara i vrlo brzo zatvara što dovodi do velikog pada tlaka. Broj prolaza kroz ventil varira ovisno o početnom materijalu. Kombinacija visokog tlaka i sila na celuloznim vlaknima daje visok stupanj mikrofibrilacije, što rezultira otopinom CNF.<sup>5</sup>

### **2.2.1.3. Bakterijska nanoceluloza, BNC**

Istraživači su počeli ispitivati sposobnost proizvodnje celuloze kroz mikroorganizme. Proizvodnja bakterijske nanoceluloze postala je sve popularnija zbog svojih ekološki prihvatljivih svojstava.

Proizvodnja BNC-a pomoću mikroorganizama industrijski je važna jer takvi mikroorganizmi pokazuju brz rast što omogućuje visoku stopu prinosa i dostupnost proizvoda tijekom cijele godine. Bakterijska nanoceluloza (BNC) sintetizira se iz posebnih bakterija kao što su *Acetobacter G. Xylinus*, uzgajane u vodenim podlogama koje stvaraju nanofibre veličine nanometara u promjeru i do duljine mikrometra. *Acetobacter* je mikroorganizam prisutan posvuda u prirodi gdje dolazi do fermentacije šećera i uključen je u konverziju etanola u octenu kiselinu. Postupak koji se koristi za proizvodnju bakterijske celuloze iz *Acetobacter* vrste je da se bakterije uzgajaju u mediju tijekom tri dana nakon čega slijedi oslobađanje bakterija ispiranjem s destiliranom vodom. Stanice se skupe centrifugiranjem i ponovno suspendiraju u kontrolnom mediju.<sup>5</sup>

BNC ima jedinstvene karakteristike kao što su iznimno fine i čiste strukture vlakana, visok stupanj kristaliničnosti, visoka gustoća, zadržavanje dobrog oblika, visoka sposobnost vezanja vode. Veze su dugačke i kompaktne strukture tako da se mogu formirati različiti oblici BCN-a. (Slika 11.). Imaju stupanj polimerizacije do 8.000, dobra mehanička svojstva kao što su visoka mehanička čvrstoća, biokompatibilnost i sposobnost zadržavanja vode.<sup>15</sup>



**Slika 11.** Bakterijska nanoceluloza dobivena iz reaktora s kružnim profilom; (b) Tanak film BCN; (c) BCN sfere <sup>13</sup>

BCN se može primjenjivati u različitim područjima. Glavno područje primjene je medicina, kao što su zavoji za zacjeljivanje rana ili opekline kože ili kao zamjena za medicinske materijale kao što su krvne žile. Neka druga područja primjene na kojima se može pronaći BNC uključuju prehrambenu industriju i industriju papira i ambalaže te tekstilnu industriju. Fragmentirani BNC koristi se u proizvodnji papira što omogućuje proizvodnju fleksibilnog / izdržljivog papira i papira s visokim sadržajem punila, što je idealno za papir za proizvodnju novčanica.<sup>5,13,15</sup>

Neki nedostaci s BNC-om su niska dostupnost bakterijske celuloze, neučinkovit proces sinteze bakterija celuloze i visoki troškovi, što otežava stvaranje BNC.<sup>5,13,15</sup>

### 2.2.2. Metode dobivanja nanoceluloze

Nanoceluloza je stekla pozornost zbog svojih dimenzija u nanoskali i odličnih svojstava. Pronalazak najprikladnije metode hitna je tema u studiji obrade celuloze.

Komparativnom studijom metoda dobivanja nanoceluloze, koju je napravio Latvijski državni institut kemije drva, na Sveučilištu Republike Latvije u Rigi, od strane znanstvenika Inese Sable, Laura Vikele, Arnis Treimanis i Liene Anteina<sup>18</sup> utvrđene su i uspoređene tri različite nanostrukturirane metode stvaranja celuloze (NSC): termokatalitička metoda, regeneracija nanočestica iz ionskih tekućina i tradicionalna kiselinska hidroliza.

Termokatalitičkom metodom materijali su „impregnirani otopinom slabe kiseline (HCl) i toplinski tretirani, nakon toga su raspršeni u vodenom mediju u kugličnom mlinu, pritom je

termokatalitički razorena pulpa također oksidirala s 2,2,6,6,- tetrametil-piperidinil-1-oksilom (TEMPO)<sup>18</sup>.

„Kisela hidroliza provodi se na tradicionalan način sa 64 %-tnom sumpornom kiselinom ( $H_2SO_4$ )<sup>18</sup>, a metoda regeneracije provedena je ionskim tekućinama 1-butil-3-metilimidazolij kloridom (BMImCl), 1-butil-3-metilimidazolij hidrogenovim sulfatom (BMIm HSO<sub>4</sub>) i 1-butil-3-metilimidazolij fosfatov metal (BMIm PO<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sup>18</sup>.

1-butil-3-metilimidazolij hidrogensulfat (BMIm HSO<sub>4</sub>) je smatran najprikladnijim, a analiza nad česticama je provedena posebnim atomskim mikroskopom Malvern ZetaNanosizerom i difrakcijom rendgenskih zraka (XRD).

Čestice NSC celuloze dobivene svim metodama pokazuju štapičastu formu, u rasponu veličine od 100 do 1000 nm, ali mora se priznati da je proučavanje atomskim mikroskopom pokazalo nešto manje dimenzije čestica. Stupanj kristalnosti NSC putem XRD pokazuje 48 % u slučaju termokatalitičke metode, 60 % nakon TEMPO modifikacije i 78 % u slučaju tradicionalne kiselinske hidrolize. Regeneracija iz ionskih tekućina dala je NSC s najvišim stupnjem kristalnosti od 82 %.

Postupak hidrolize s navedenim mehaničkim postupkom primjenjuje se za dobivanje celuloznih fibrila iz različitih celuloznih materijala. Ukratko, ove mehaničke operacije mogu biti popraćene kemijskim tretmanima za uklanjanje amorfne materijala.

Otkrivanje i primjena ionskih tekućina (IL) kao novog ekološkog otapala u otapanju i obradi celuloze počelo je u novije vrijeme. Zabilježena je dobra topljivost i regeneracija celuloze u ionskim tekućinama s alkil supstituiranim imidazolijem<sup>18</sup>. Ionske tekućine imaju sposobnost modificiranja celuloze, kako fizikalno tako i kemijski, čak do nanočestica u slučaju posebnih ionskih tekućina.

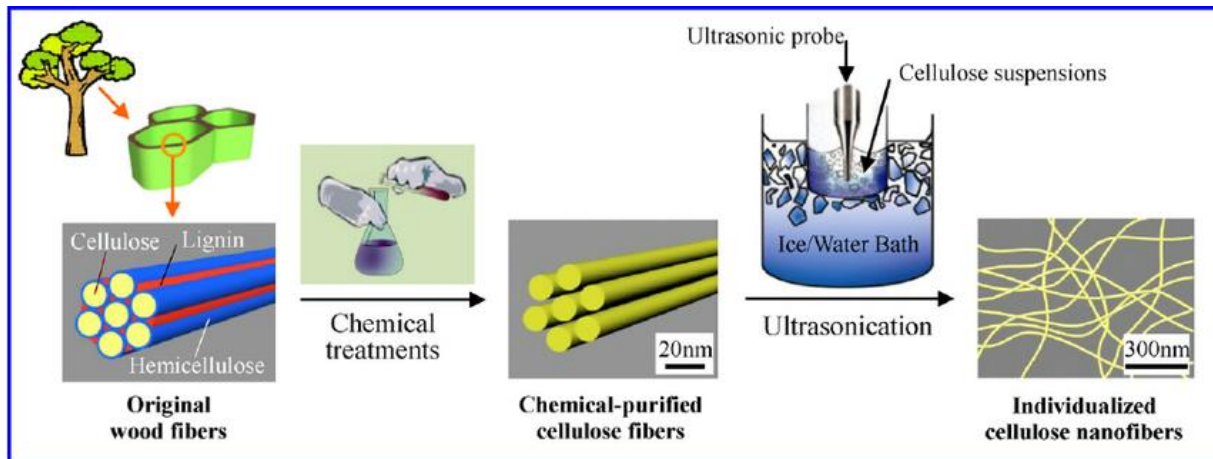
Metode za proizvodnju mikrofibrilne celuloze najranije su prijavljene od strane Herricka et al. i Turbaka et al. Princip njihovih metoda bio je proći razrijeđene suspenzije celulozne pulpe i vode kroz mehanički homogenizator, u kojem je veliki pad tlaka olakšao mikrofibrilaciju. Proizvodnja MFC-a sada se općenito provodi mehaničkim postupkom koji se sastoji od postupka pročišćavanja i visokog tlaka homogenizacije.

„Cryo Crushing“<sup>12</sup> alternativna je metoda za proizvodnju nanovlakana u kojima se vlakna zamrzavaju upotrebom tekućeg dušika i tada se primjenjuju velike sile smicanja.



Alemdar i Sain<sup>12</sup> (2008.) mehaničkom su obradom ekstrahirali MFC od slame pšenice i soje, i u takvoj opremi se celulozna mješavina propušta između statičnog mlinskog kamena i rotirajućeg mljevenog kamena koji se okreće brzinom od 1500 o min<sup>-1</sup>.

Pročišćavanje blagim alkalnim postupkom rezultira „solubilizacijom lignina, pektina i hemiceluloze“<sup>12</sup>, dok je „prethodna obrada oksidacije“<sup>12</sup> još jedna od metoda. Nju su uveli Saito et al.



**Slika 12.** Postupak za individualizaciju celuloznih nanovlakana iz drva <sup>12</sup>

Postupak individualizacije celuloznih nanovlakana odvija se u nekoliko stadija. U početku su drvena vlakna podvrgnuta kemijskom postupku kako bi se uklonili lignin i hemiceluloza, zatim su ta vlakna mehanički odvojena u nanofibre pomoću ultrazvuka visokog intenziteta. Također se izolira celulozne nanofibre (CNF) kemijskim ultrazvučnim postupkom iz četiri vrste biljnih celuloznih vlakana. Tim postupkom se karakteriziraju i uspoređuju kemijski sastav, morfologija, kristalna struktura i toplinska svojstva nanofibra i njihovih intermedijarnih proizvoda. CNF-ovi izvađeni iz drva, bambusa i pšeničnog slamnatog vlakna imali su jednolik promjer od 10 do 40 nm dok vlakna od lana nisu ravnomjerno nanofibrilirana zbog njihovog početno visokog sadržaja celuloze.<sup>12</sup>

### 2.2.3. Svojstva nanoceluloze

Nanoceluloza je najmanji strukturni dio celulozne biomase različitih organizama. Dok je nanofibrilirana celuloza (NFC) općenito proizvedena mehaničkim postupkom, nanokristalna celuloza (NCC) proizvedena je koncentriranom kiselinskom hidrolizom. Dakle, NFC je više amorfne prirode u usporedbi s NCC. Ove osnovne strukturne razlike dovode do različitih vrsta primjene za NFC i NCC. Nanoceluloza, uključujući nanokristalnu celulozu, nanofibrilnu celulozu i bakterijska nanovlakna celuloze, postala je fascinantan gradivni element za kreiranje novih biopolimera. Dobivena iz najizdašnjeg i najobnovljivijeg biopolimera, ona privlači veliku pažnju koja će svakako nastaviti rasti u budućnosti zbog održivosti ovog materijala. Ovaj rastući interes povezan je s njenim nenadmašnim suštinskim fizičkim i kemijskim osobinama. Ipak, zbog njene hidrofilne prirode, primjena je svedena na korištenje koje uključuje hidrofilne ili polarne sredine što ograničava njeno istraživanje. S prisustvom velikog broja kemijskih funkcionalnosti u njenoj strukturi, ovaj gradivni materijal daje jedinstvenu polaznu osnovu za značajna površinska poboljšanja na razne kemijske načine. Ova kemijska poboljšanja su preduvjet, ponekad neizbježna, da bi se međuprostorne osobine nanocelulozinih supstrata prilagodile ili postavio njihov hidrofilni-hidrofobni balans. Stoga su razvijeni razni načini kemijske modifikacije s ciljem da površinski poboljšaju ove nanosupstrate kako bi se postigla odgovarajuća svojstva, šireći tako njihovu primjenu i na naprednije upotrebe.

Visoka čvrstoća nanofibrilirane celuloze u kombinaciji s njezinim potencijalnim ekonomskim prednostima nudi priliku za stvaranje lakših i snažnijih materijala s većom trajnošću. Doista, zbog tih svojstava nanovlakna su privukla puno istraživanja u različitim disciplinama i nastavljaju biti iskorištavana zbog svoje korisnosti u svakodnevnim materijalima kao što su boje, pakiranja, kozmetičke baze, pigmenti, modifikatori hrane, senzori, biomedicinske znanosti i ostalih tvorevina.

Osnovna svojstva nanoceluloze su: promjer od 5 do 500 nm, dužina od 10 nm do 100  $\mu\text{m}$ , specifično područje površine – nekoliko desetaka-nekoliko stotina  $\text{m}^2/\text{g}$ , modifikacija površine: anionska, kationska, cijepljena, karboksimetilirana, itd. (analogno celuloznim mikrovlaknima). Čestice nanoceluloze u obliku šipke imaju jedinstvenu kombinaciju karakteristika: visoka aksijalna krutost ( $\sim 150$  GPa), visoka vlačna čvrstoća (7,5 GPa), mali koeficijent toplinske ekspanzije ( $\sim 1$  ppm), termičku stabilnost do  $\sim 300$  °C, omjer visine i širine u korist visine, niska gustoća ( $\sim 1.6$   $\text{g}/\text{cm}^3$ ) i izotropno tekuće kristalno ponašanje <sup>19</sup>.

Može se zaključiti kako su najvažnija svojstva nanoceluloze njezina biorazgradljivost, biokompatibilnost, velika snaga, velika površina, visoki omjer slike, kemijska funkcionalnost, dimenzijska stabilnost, apsorpcija vlage, toplinska stabilnost i još mnoge.

Nanofibrilnu celulozu možemo podijeliti na mehanički izolirane mikrofibrile, kemijski izolirane mikrofibrile (one koji su nastali TEMPO oksidacijom) i bakterijsku celulozu, a celuloznim nanokristalima nazivamo štapove visoko kristalične celuloze izolirane kiselom hidrolizom.

Po kriteriju terminologije postoje dva tipa nanoceluloze. Za nanofibriliranu celulozu u literaturi se upotrebljavaju i izrazi mikrofibrilarna celuloza, celuloza nanofibrila i celuloza mikrofibrila, a za celulozne nanokristale su sinonimi celulozni brkovi, celulozni nanobrskovi, celulozni mikrofibrili i nanokristalna celuloza.<sup>20</sup>

Procesi za izdvajanje nanofibrilirane celuloze sastoje se od razdvajanja celuloznih vlakana duž njihove dugačke osi. One uključuju jednostavne mehaničke metode, nekada u kombinaciji s enzimskim ili kemijskim predtretmanima. Celulozna vlakna su raspadnuta na njihova podstrukturalna vlakna koja imaju dužine u mikronskim skalama, a širine u rasponu od 10 do nekoliko stotina nanometara, zavisno od prirode staničnih zidova biljke.

#### **2.2.4. Primjena nanoceluloze**

Potencijalne primjene nanoceluloze mogu se grupirati na temelju nekih jedinstvenih kombinacija njezinih karakteristika.

Koristimo ju kao alternativu plastici, a krajnji cilj je da se dođe do obnovljivih, biorazgradivih materijala s dobrim karakteristikama. Uz to, ona ima priličnu čvrstoću, malu gustoću i obnovljiva je.

Nanoceluloza u različitim oblicima sadrži jedinstvene strukture i značajke koje možemo iskoristiti za razvoj novih zelenih proizvoda temeljenih na nanotehnologiji. Specifičan primjer je uporaba celuloznih nanomaterijala u laganim i visokoučinkovitim kompozitima.

To bi moglo dovesti do zamjene neobnovljivih i fosilnih materijala koji se trenutno koriste za izradu automobilskih dijelova kao što su nadzorne ploče, sjedala i prostirke.

Još jedan od primjera gdje se nanoceluloza upotrebljava u svakodnevnom životu je stakloplastika (fiberglass). Ona se koristi za proizvodnju različitih proizvoda, uključujući ručke alata, sportske torbe, pa čak i dijelove karoserije sportskih automobila. Stakloplastika još uvijek nije toliko

razvijena da bi bila prozirna i ima veliku masu. Zamjena stakloplastike s nanoceluloznim podloškom mogla bi dovesti do nastanka novih i lakših materijala, te materijala za proizvode koji sada za svoju proizvodnju koriste neobnovljive materijale.<sup>21</sup> Dodatna vrijedna značajka celuloznih nanomaterijala jest to što su kompatibilni s ljudskim tkivom što se očituje u pronalascima mnogih istraživanja usmjerenih na uzgoj tkiva.

Apsolutno je važno izgraditi znanstvenu i tehnološku bazu nano-proizvodne tehnologije kako bi se ukazalo na to da se nanomaterijali koji pokazuju jedinstvena svojstva mogu rutinski postaviti u komponente ili sustave, zadržavajući i kombinirajući njihova jedinstvena svojstva u matrici drugih materijala i rezultirajući superiornim i kontroliranim kompozitnim svojstvima.

Još nekoliko upotreba nanoceluloze navedeno je u sljedećem dijelu:

### **Modifikacija reologije**

Dodavanje nanoceluloze može promijeniti reologiju različitih medija (tekućine, polimerne taline, mješavina čestica) koje se koriste u mnogim industrijskim primjenama kao što su boje, premazi, ljepila, lakovi, hrana, kozmetika, lijekovi i cement.

### **Upotreba nanoceluloze za pojačanje polimernih materijala**

Dodavanje nanoceluloze različitim materijalima polimernih matrica mijenja mehanička svojstva dobivenih kompozita i mogu se koristiti u razvoju robusnih, fleksibilnih, izdržljivih, laganih, transparentnih i dimenzijski stabilnih filmova koji se mogu koristiti u ambalaži.

### **Barijerni filmovi**

Nanoceluloza se koristi kao barijerni film s mogućim korištenjem u selektivnoj filtraciji, baterijama i pakiranju.

### **Optički filmovi ili premazi**

Tekuća kristalnost CNC suspenzije, dovodi do zanimljivih optičkih fenomena koji se mogu iskoristiti za razvoj optičkog tretiranja za jedinstveno optičko oblikovanje površina.

### **CNC-hibridni kompoziti**

CNC kompoziti, koji integriraju anorganske nanočestice (ili kemijske vrste) na CNC površine i/ili u CNC mreže, imaju dodanu kemijsku funkcionalnost koja bi mogla biti korisna u

biosenzorima, katalizi, fotonaponskim sustavima, isporuci lijeka, filtrima i antimikrobnoj primjeni.

### **CNC pjena**

Ovo je visoko porozni materijal koji se može koristiti u laganim pakiranjima, laganim strukturama i toplinskim ili vibracijskim izolacijskim aplikacijama.

### **CNC kontinuirana vlakna**

Ova se vlakna proizvode kroz tipične tehnike pređenja vlakana (npr. elektrospinning, suha i vlažna vrtnja) i mogu se koristiti u razvoju tekstila i primjeni u ojačavanju dugih i kratkih vlakana.

Jedinstven skup značajki nanoceluloze i njezinih derivata te nedavni napredak u mogućnostima proizvodnje nanoceluloze ubrzali su temeljno i primijenjeno istraživanje i razvoj nanoceluloznih materijala za industrijsku upotrebu.

### 3. PREGLEDNI DIO

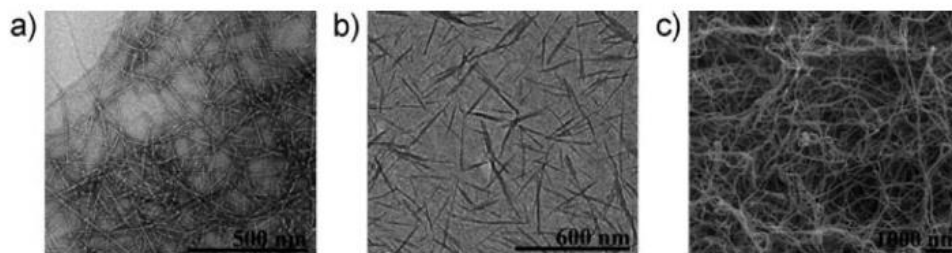
Celuloza predstavlja najrasprostranjeniji obnovljivi biopolimer koji se koristi za primjenu u proizvodnji građe, tekstila, užadi, papira, celofana, eksploziva, tekstila, dijetetskih vlakana itd., a u novije vrijeme i kao nanomaterijal za ojačavanje nanokompozita.

Nanoceluloza izaziva veliki interes u području nanotehnologije zbog izuzetnih mehaničkih svojstava, dostupnosti, male gustoće, biorazgradljivosti, kao i mogućnosti primjene za ojačavanje materijala što je čini idealnim materijalom za proizvodnju polimernih nanokompozita. Uslijed prisustva velikog broja hidroksilnih grupa u strukturi nanoceluloze, ovaj gradivni materijal predstavlja jedinstvenu osnovu za kemijsko modificiranje površine različitim funkcionalnim grupama u cilju poboljšanja preradljivosti, dobivanja materijala željenih svojstava i, još važnije, derivata nanoceluloze.

U 2011. godini Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) objavio je smjernice za razvoj međunarodnih standarda nanoceluloze gdje su naveli kratice za različite supstrate nanoceluloze kao što su: celulozni nanokristali (CNC), celulozni nanofibrili (CNF) i celulozni mikrofibrili (CMF).

Ovdje će biti navedeni postupci dobivanja različitih vrsta nanoceluloze te njihova primjena u različitim područjima.

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer. Posjeduje dobra svojstva poput biokompatibilnosti, niske cijene, niske gustoće, visoke čvrstoće i dobrih mehaničkih svojstava.. Mehaničkim obradama ili kemijskim modifikacijama na celuloznoj pulpi može se proizvesti celuloza nanometarske veličine kao što su celulozni nanofibrili (CNF) i celulozni nanokristali (CNC). Celulozni nanofibrili (CNF), ponekad također nazvani celuloznim mikrofibrilima (CMF), rezultat su mehaničkog trenja (smicanja ili struganja) gdje se celulozna vlakna mogu bočno razdvojiti na njihove substrukturne dijelove nanometarskih veličina (nanofibrili i nanovlakna). Celulozni nanokristali (CNC) visoko su kristalizirani štapićasti dijelovi bez defekata koji postoje jer celulozna vlakna mogu biti razdvojena poprečno. Postoji još i bakterijska nanoceluloza (BNC) koja je biosintetizirana pomoću mikroorganizama.<sup>5,13</sup> Dakle, može se zaključiti da se nanoceluloza može klasificirati u tri glavne vrste: mikrofibrilnu (MFC), nanokristalnu (NCC) i bakterijsku nanocelulozu (BNC). Na slici 13. prikazana je na elektronskim mikrofotografijama tipična struktura spomenutih vrsta.



*Slika 13.* TEM mikrofibrilne celuloze (MFC); b) TEM nanokristalne celuloze (NCC); c) SEM bakterijske nanoceluloze (BNC) <sup>13</sup>

## 4. RASPRAVA

Celuloza, koja je sveprisutan organski spoj, strukturna je komponenta staničnih stijenki mnogih biljaka. Njezina industrijska uporaba uglavnom je za izradu papira i kartona, ali nedavno je također privukla značajan interes kao izvor proizvodnje biogoriva. U prirodi, celuloza je sveprisutni strukturni polimer koji dodjeljuje mehanička svojstva biljnim stanicama. Iz tekuće istraživačke studije, celuloza je najkompleksniji organski polimer, koji predstavlja oko  $1,5 \times 10^{12}$  tona ukupne godišnja proizvodnja biomase, a gotovo se smatra neiscrpnim izvorom sirovina u povećanoj potražnji za ekološki prihvatljivim i biokompatibilnim proizvodima.

Hijerarhijska struktura prirodnih vlakana, temeljena na njihovim elementarnim nanofibrilnim komponentama, dovodi do jedinstvene čvrstoće i visokih svojstava različitih vrsta biljaka. Zaista, najznačajniji atributi drva i ostalih lignoceluloznih materijala su njihova mehanička svojstva, posebice njihova neobična sposobnost da osiguraju visoku mehaničku čvrstoću i dobar omjer jačine i težine, omogućujući fleksibilnost za suzbijanje velikih promjena u dimenzijama zbog oticanja i skupljanja. Postoji sve veća potražnja za proizvodima od obnovljivih i održivih izvora koji nisu nafta. Celuloza, najbrojniji polimer na Zemlji, je obnovljivi, biorazgradljivi, kao i netoksičan.

Celulozni nanokompoziti nanokompozitni su materijali u dvije faze u kojima jedna od faza dimenzija nano veličine (1-100 nm). Njihova svojstva su u mnogim aspektima bolja od običnih kompozita. Tu spadaju vrhunska toplinska, mehanička svojstva, bolja mogućnost recikliranja, prozirnost i lakoća. Oni imaju potencijal da poboljšaju biorazgradljive polimere zbog njihove sklonosti lomljivosti, niske toplinske stabilnosti i činjenice da nisu veoma dobra barijera.<sup>1</sup>

Pročišćavanje celuloze iz biljnih vlakana obuhvaća kemijske tretmane koji se sastoje od ekstrakcije i ekstrakcije s lužinom. Zahvaljujući svojoj hijerarhijskoj strukturi i polukristalnoj prirodi, nanočestice se mogu ekstrahirati iz ovog prirodnog polimera. Potencijal celuloznih nanočestica ili nanoceluloze pokazao se važan za posebne funkcionalne nanomaterijale, ali kao biorazgradivi polimer koji ojačava takav nanomaterijal, privukao je značajan interes tijekom proteklih 20 godina. Međutim, glavni izazov s nanočesticama odnosi se na njihovu homogenu disperziju unutar polimerne matrice. Štoviše, nanočestice celuloze imaju snažnu tendenciju nakupljanja zbog sveprisutnosti međudjelujućih površinskih hidroksilnih skupina. Ova svojstva, koja su temelj snage listova papira, poželjna su značajka. Međutim, ove interakcije



moгу uzrokovati agregaciju tijekom pripreme nanokompozita i ograničiti potencijal mehaničkog pojačanja. Taj se fenomen povećava kada se veličina čestice smanjuje.

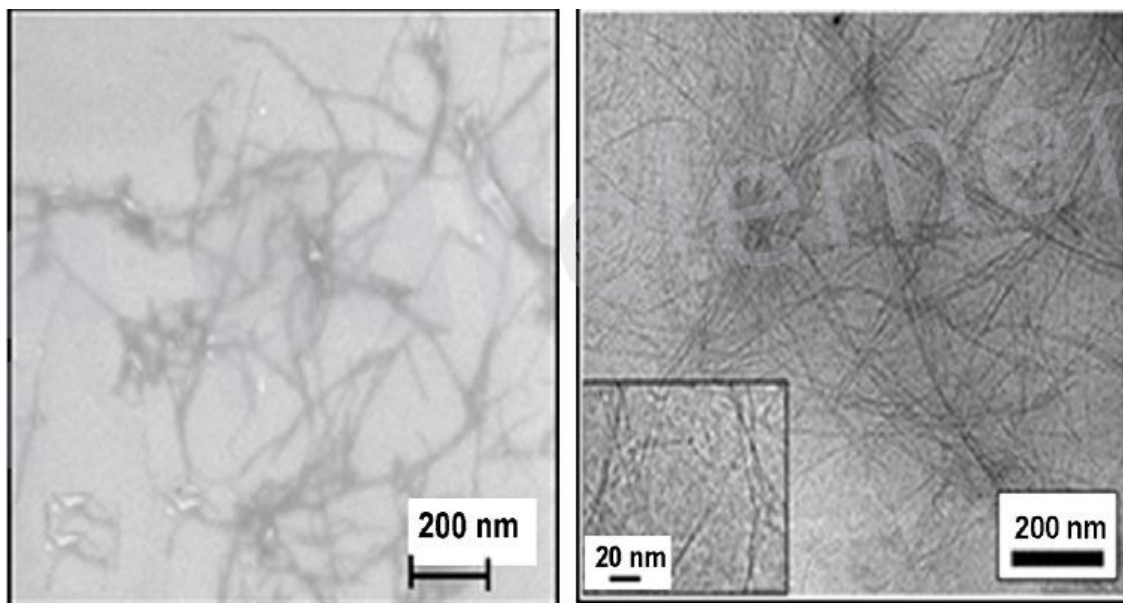
Kao noviji veliki problem javlja se onaj pakiranja proizvoda, a time i njihove izolacije od vanjskih uvjeta. Razvijanjem nanovlakana, koja su sama dobri filmovi za stvaranje barijera postoji mogućnost rješenja tome problemu.

Tijekom posljednjih desetljeća korištene su izdužene nanočestice slične štapiću, kraći celulozni nanokristali (CNC) i dulji celulozni nanofibrili (CNF), čime se dobivaju tekući kristali, aerogelovi, fotonski i anorganski hibridni materijali. Iako ti materijali imaju impresivna svojstva i pokazuju veliki potencijal za široki raspon primjena, njihova fina struktura još nije potpuno razjašnjena.<sup>22</sup>

Tradicionalna istraživanja nanoceluloze temelje se na raspadanju celulozних sirovina (CNC i CNF) i naknadnom ponovnom sastavljanju tih građevnih blokova u nove materijale. Oštri kemijski i mehanički tretmani koji se koriste u procesu dezintegracije mogu imati veliki utjecaj na konačna strukturalna svojstva celulozних nanočestica. Istraživanjima se došlo do otkrića da postoje različite varijacije nanocelulozних vlakana prema dimenzijama vlakana, a to su mikrofibrili, mikrofibrilna celuloza, celulozni brkovi i mikrokristalna celuloza.

Daljnijim nastojanjem da se napreduje u nanokompozitima stvoren je jedan od prvih izvještaja o nanokompozicijama koji sadrže celulozne brkove i predstavljen je 1995. godine.

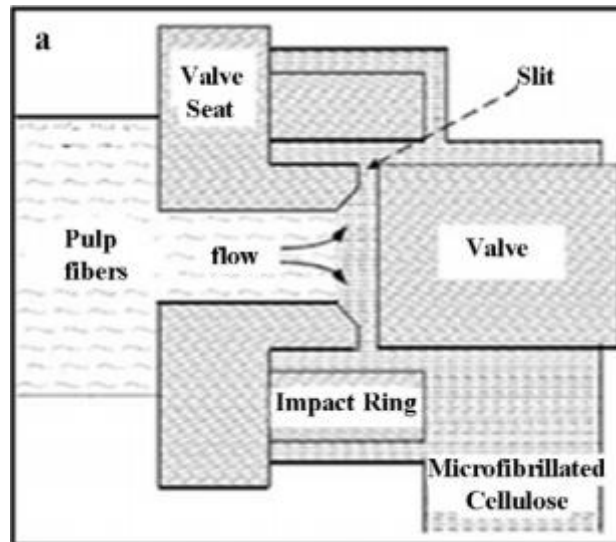
Nakon završetka eksperimenta SEM slike pokazale su štapićaste, visoko kristalinične šupljine s promjerima i duljinama u nano skali.<sup>1</sup>



**Slika 14.** Slike elektronskog mikroskopa skeniranja (SEM) koje otkrivaju mrežu izoliranih mikrofila i agregata.<sup>1</sup>

Da bi se nanovlakna mogla koristiti u proizvodnji i pojačavala mehanička svojstva tih proizvoda, ista se moraju na neki način izvući iz materijala koji ih sadrže. Kako će se proces odvijati ovisi o samom sirovinskom materijalu i kako ga je potrebno obraditi prije samog kretanja u ekstrakciju nanovlakana. Važan čimbenik u izboru metode jest i kako materijal reagira na obradu, tj. koliko je sklon dezintegraciji. Metode koje služe znanstvenicima jesu mehaničko izvlačenje pulpe, homogenizacija, kemijsko izvlačenje pulpe, kisela hidroliza, eksplozija pare i ultrazvuk visokog intenziteta.

Kod mehaničkog izvlačenja pulpe, proces se može odvijati tako da se trupci koji sadrže nanocelulozu pritišću na rotirajući cilindar strugajućeg pješćenjaka, a drugi pristup je onaj kojim se dobiva finija celuloza tako da se drvo ulaže u rotirajuće diskove, ali uz prisutnost vodenog spreja. Kod tog načina diskovi su užlijebljeni, a činjenica da što je materijal bliži rubu diska, pulpa, koja se dobiva mehaničkom obradom drva je finija.



*Slika 15.* Shematski prikaz homogenizatora<sup>1</sup>

U kemijskom izvlačenju pulpe degradiraju se molekule lignina sadržane u biomaterijalima, sve kroz provođenje istih kroz otopinu i nakon toga njihovim uklanjanjem u pranju. Unatoč tome što se u ovome procesu koriste kemikalije, ipak nema kemikalija koje bi mogle eliminirati sav lignin jer bi na taj način opet došlo do oštećenja same strukture. Od sve celuloze proizvedene širom svijeta, gotovo tri četvrtine je kemijska pulpa.

Hidroliza se provodi sumpornom kiselinom uz stalno miješanje centrifuge  $6000 \text{ o min}^{-1}$  tijekom 10 min. Prije nego se počinje miješati, sumpornu kiselinu je potrebno razrijediti te nastaje talog kojeg na kraju procesa treba isprati. Eksplozija pare i ultrazvuk visokog intenziteta još se proučavaju, no ipak se čini kako su to obećavajuće metode za dobivanje nanovlakana iz sirovog materijala.

Učinak ojačanja celuloznih brkova uspoređen je s djelovanjem NFC u poli (stiren-ko-butil akrilat) lateksu. Obje strukture su poboljšale proizvode u koje su bile umetnute tako da su dovele do povećanja vlačnoga modula i vlačne čvrstoće, ali NFC-a je rezultirao znatno višim vrijednostima, jer su mu vlakna prilično zapletena i struktura čvrsta, a DMA analiza pokazala je i dovela do toga da su ti proizvodi u stanju veće toplinske stabilnosti, kada su ojačani NFC-om, a ne nanoceluloznim brkovima.

U istraživanjima su pronađeni i nanokompoziti s celuloznim brkovima i poliaktičnom kiselinom (PLA). Proces nastanka brkova prati se ultrazvukom suspenzije, a ona degradira toplinski brkove što samo po sebi smanjuje njihovu čvrstoću pa nanokompoziti koji nastaju na taj način nemaju bolja mehanička svojstva.

Drugi pristup pripremi nanokompozita s celuloznim brkovima i PLA vrši se tako da se koristi površinski aktivno sredstvo na brkovima, koji se osuši i rasprši u kloroformu. Navedeni proces je također praćen ultrazvukom. Kod njega su SEM slike pokazale povećanje disperzije modificiranih zrnaca površinski aktivne tvari unutar PLA koji su uspoređeni s disperzijom konvencionalnih brkova i DMA analiza pokazala je interakciju između PLA matrice i tenzidom modificiranih brkova zbog pomaka temperature stakla (pri vrhu) od 22K.

Posljednjih godina broj radova na pripremi nanokompozita koji sadrže celulozne brkove je povećan.

Zbog hidrofilne prirode celuloze, MFC se ne može jednoliko dispergirati u većini nepolarnih polimernih medija. Neki pristupi koji su usmjereni na hidrofobiranje nanoceluloznih materijala su acetilizacija kojom se prilično mijenjaju fizička svojstva celuloze i to tako da se povećava prozirnost i smanjuje higroskopnost kompozitnih materijala. Drugi način modifikacije jest sililiranje, tj. primjena sredstva za sililizaciju na površinu celuloze. Pri tome mikrovlakna ostaju iste morfologije i zadržavaju sposobnost raspršivanja u organskim otapalima. Treća je primjena sredstva za spajanje i to, 3-aminopropiltrioksisilana, 3-glicidoksiopropiltrimetoksisilana i titanata što kao posljedicu ima adheziju mikrovlakana i matrice polimera. Sredstvo za spajanje mijenja karakter mikrofibrilne celuloze u hidrofobnu, ali je struktura ista čak i nakon postupka modifikacije. Posljednja metoda jest kalemljenje koje se odvija u vodenom mediju i glavna joj je prednost što nema upotrebe teških otapala i dovodi do nanovlakana s umjerenom hidrofobnošću. Prema teoriji, kalemljenje bi trebalo dovesti do puno boljih mehaničkih svojstava, nego što je to u praksi jer je se u procesu koristi čak pet različitih kemikalija.

## 5. ZAKLJUČAK

U posljednjim desetljećima dolazi do porasta interesa korištenja biomase kao obnovljivog izvora energije i materijala. Unatoč tome što je najrasprostranjeniji prirodni polimer na zemlji, celuloza je tek nedavno postigla važnost kao nanostrukturirani materijal, u obliku nanoceluloze. Ovaj pojam pokriva raspon materijala dobivenih od celuloze s barem jednom dimenzijom u nanometarskom rasponu. Uglavnom se sastoje od kemijskih (celuloznih nanokristala - CNC) ili mehanički ekstrahiranih nanočestica (mikrofibrilirana celuloza - MFC). Nakon intenzivnog istraživanja, nekoliko se inicijativa pojavilo u perspektivi proizvodnje nanoceluloze na velikom mjerilu. Materijali na bazi nanoceluloze su održivi, mogu se reciklirati i netoksični su. Tako imaju potencijal da budu istinski zeleni nanomaterijali, s mnogo dobrih svojstava.

U ovome radu prikazano je kako je i u kolikom opsegu taj cilj postignut te koje su metode da se do toga dođe. Premda primjena nanoceluloze u nanokompozitima ima mnogo pozitivnih svojstava, ipak postoje i neke nepovoljne posljedice koje ona uz sebe vuče. Nedostaci u primjeni nanoceluloze u nanokompozitima ogledaju se u tome što se, prije proizvodnje nanokompozita, nanokristali moraju izolirati iz prirodnog materijala, a njihova inkorporacija u hidrofobnu polimernu matricu obično uključuje probleme vezane za disperziju hidrofilnih čestica nanoceluloze. Uz probleme same ekstrakcije, dolazi i objektivna činjenica da je cijeli proces skup i u mnogim dijelovima društva neisplativ ili neostvariv.

Dok postoje relativno dostatne zalihe rudnih i potrošnih materijala, razvoj nanotehnologije kroz upotrebu nanoceluloze bit će spor, ali kako vrijeme prolazi i navedene zalihe se troše, čovječanstvo će biti primorano da se sjedini u znanju i tehnologiji i pronade rješenja sve veće upotrebe obnovljivih materijala.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

BMIm HSO <sub>4</sub>	1-butil-3-metilimidazolij hidrogen sulfat
BMIm PO <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	1-butil-3-metilimidazolij fosfat metal
BMImCl	1-butil-3-metilimidazolij klorid
BNC	bakterijska nanoceluloza
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	formula celuloze
CNC	celulozni nanokristali
CNP	nanočestice celuloze
DMA	dinamičko-mehanička analiza
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sumporna kiselina
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	fosforna kiselina
HBr	bromovodična kiselina
HCl	klorovodična kiselina
IL	ionske tekućine
IR	infracrvena spektroskopija
MFC	mikrofibrirana celuloza
NCC	nanokristalna celuloza
NFC	nanofibrirana celuloza
MR	nuklearna magnetska rezonancija
PEG	polietilen glikol
PLA	poliaktidna kiselina
PVA	polivinil alkohol
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija

TEM	transmisijska elektronska mikroskopija
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil - posredovana oksidacija
XRD	difrakcija rendgenskih zraka

## 7. LITERATURA

1. Khali, A.: Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, *Carbohydr. Polym.*, **87** (2012) 963–979.
2. Klemm, D., Schmauder, H.-P., Heinze, T. 2005., *Cellulose.*, *Biopolymers Online*. 6., str. 277-286.
3. Filip Kljajić: Tehnologija celuloze i drvenjače, Školska knjiga, Zagreb, 1986., str. 19.
4. Z. Hrnjak-Murđić, Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta za kolegij Polimeri i polimerizacijski procesi, FKIT, Zagreb, 2004. str.12-13.
5. Mikaela Börjesson and Gunnar Westman, *Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties*, poglavlje 7, 2015, str. 160.- 172.
6. Thibaud Denoyelle, Mechanical properties of materials made of nano-cellulose, Degree project in Solid, Mechanics Second level, 30.0 HEC, Stockholm, Sweden 2011, str. 8.
7. <http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/starlose.htm> (Preuzeto: 01.07.2017.)
8. Thibaud, D.: Mechanical properties of materials made of nano-cellulose, Degree project in Solid Mechanics Second level, 30.0 HEC, Stockholm, Sweden 2011., str. 6.
9. Postek, Michael T. et al.: *Production and Applications of Cellulosic Nanomaterials*, TAPPI PRESS, SAD, 2013., str. 4.-5.
10. Bharimalla, Ashok K. et al.: Energy Efficient Manufacturing of Nanocellulose by Chemo- and Bio-Mechanical Processes: A Review, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **5** (2015) 204-212.
11. Eichhorn et al. *J. Mater: Nanocellulose: preparation and modification*, *Mater. Sci.* **45** (2010) 1-7.
12. Cintil, Jose Chirayil, et. al.: Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosis fibers, 08.11.2013., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **37** (2014) 20-28.
13. Nenad J. Đorđević, Improving the packaging performance of low-density polyethylene with modified nanocellulose barrier layers, Doctoral dissertation, str. 44.-51.



14. D. Plackett and M. Iotti, Preparation of Nanofibrillated Cellulose and Cellulose Whiskers, u: Alain Dufresne, Sabu Thomas, Laly A. Pothen, Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications, 2013, str. 309. – 329.
15. A. F. Jozala, Leticia Celia de Lencastre-Novaes, A. M. Lopes, V. C. Santos-Ebinuma, P. G. Mazzola, A. Pessoa-Jr, D. Grottom, M. Gerenutti, M. V. Chaud., Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview, Appl. Microbiol. Biot., **100** (2016) 2063-2072.
16. D. Liu, X. Chen, Y. Yue, M. Chen, Q. Wu, Structure and rheology of nanocrystalline cellulose, Carbohydrate polymers, **84** (2001) 316-322.
17. Y. Hu, L. Tang, Q. Lu, S. Wang, X. Chen, B. Huang, Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo, Cellulose, **21** (2014) 1611–1618.
18. Inese Sable et.al.: Comparative study of nanocellulose preparation methods, 13th European Workshop on Lignocellulosis and Pulp, str. 727. – 729.
19. Hentze, Hans-Peter: From Nanocellulose Science towards Applications, Nanocelluloses – A Class of Nanomaterials, VTT, Helsinki, 02.06.2010., str. 4.
20. Kontturi, E.: Nanocellulose: preparation and modification, CHEM-E2140, Cellulose-based fibres, (2015)., str. 4.
21. M. T. Postek, R. J. Moon, A. W. Rudie and M. A. Bilodeau: Cellulose Nanocrystals - A Material with Unique Properties and Many Potential Applications, u: M. T. Postek, R. J. Moon, A. W. Rudie and M. A. Bilodeau, Production and Applications of Cellulose Nanomaterials, (2013) 9-12.
22. Klemm, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material (2005), Angewandte Chemie International Edition, 44, str. 3358. – 3393.

