

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jani BERTONCELJ

**OPTIMIZACIJA PRIDOBIVANJA NANOFIBRILIRANE CELULOZE
IZ LESNE BIOMASE**

MAGISTRSKA NALOGA
Magistrski študij – 2. stopnja

**OPTIMIZATION OF PRODUCING NANOFIBRILLATED
CELLULOSE FROM WOODY BIOMASS**

M.Sc. THESIS
Master Study Programmes

Ljubljana, 2015

Magistrska naloga je zaključek magistrskega študija lesarstva. Izvedena je bila v delovni skupini za kemijo lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške Fakultete v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorico določil doc. dr. Ido Poljanšek, za somentorja prof. dr. Primoža Ovna ter za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Mentorica: doc. dr. Ida Poljanšek

Somentor: prof. dr. Primož Oven

Recenzent: prof. dr. Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Podpisani izjavljam, da je naloga rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Jani Bertoncelj

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Du2

DK UDK 630*813

KG lesna biomasa/nanofibrilirana celuloza/optimizacija postopkov/kemična modifikacija/
mehanska obdelava

AV BERTONCELJ, Jani

SA POLJANŠEK, Ida (mentorica)/OVEN, Primož (somentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)

KZ SI – 1000 Ljubljana, Rožna dolina, c VIII/34

ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

LI 2015

IN OPTIMIZACIJA PRIDOBIVANJA NANOFIBRILIRANE CELULOZE IZ LESNE
BIOMASE

TD Magistrska naloga (Magistrski študij – 2. stopnja)

OP XIV, 91 str., 11 pregl. 45 sl., 65 vir.

IJ SI

JI sl/en

AI Preučevali smo pogoje pridobivanja nanofibrilirane celuloze (NFC) iz bruševine podjetja Karton Količovo. Ugotovili smo, da je za izolacijo NFC nujno potrebna kemična obdelava izvorne surovine. Kemični postopki, ki smo jih uporabili, so bili ekstrakcija po Soxhletu, delignifikacija z reagentom NaClO, odstranjevanje hemiceluloz s KOH ali NaOH in oksidacija z reagentom TEMPO. Rezultati so pokazali, da je za doseganje večje čistote materiala bolje, če se postopek delignifikacije ponovi za postopkom odstranjevanja hemiceluloz. Hkrati se zmanjša tudi čas mehanskih postopkov za nastanek gelaste oblike NFC. Na čistoto ugodno vpliva tudi daljši čas delignifikacije. Opazili smo tudi vpliv oksidacije z reagentom TEMPO, saj ta skrajša čas, potreben za nastanek gelaste oblike. Rezultati FT-IR analize so potrdili, da so bili postopki odstranjevanja, lignina in hemiceluloz uspešni. Reološki testi so pokazali naraščanje elastičnega (G') in viskoznega (G'') strižnega modula z večanjem frekvence obremenjevanja kar pomeni, da se gelasta disperzija obnaša psevdoplastično. Parametre nastanka NFC smo poiskušali optimizirati z vidika količnine porabljenih kemikalij pri kemični predelavi. Morfologija končnega produkta je nekoliko drugačna, kot morfologija industrijske NFC, zato sklepamo, da je naš produkt nekoliko slabše kvalitete.

KEY WORDS DOCUMENTATION

ŠD Du2

DC UDC 630*813

CX woody biomass/nanofibrillated cellulose/optimization of procesess/chemical modification/mechanical treatment

AU BERTONCELJ, Jani

AA POLJANŠEK, Ida (supervisor)/OVEN, Primož (co-supervisor)/PETRIČ, Marko
(reviewer)

PP SI – 1000 Ljubljana, Rožna dolina, c VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2015

TI OPTIMIZATION OF PRODUCING NANOFIBRILLATED CELLULOSE FROM WOODY BIOMASS

DT M. Sc.Thesis (Master study Programmes)

NO XIV, 91 p., 11 tab., 45 fig., 65 ref.

LA SI

AL sl/en

AB The production conditions of nanofibrillated cellulose (NFC) from wood pulp (Karton Količovo) were examined. We concluded that it is crucial to use chemical modification in the production of NFC. The chemical modification procedures used were: Soxhlet extraction, delignification using NaClO, removal of hemicelluloses using KOH or NaOH and TEMPO mediated oxidation. The results showed that higher purity could be achieved by repeating delignification process after the process of hemicellulose removal. The time needed for mechanical modification and formation of NFC gel was reduced by performing this process. Longer delignification process time favourably affects the purity of end product. The observed effect of TEMPO mediated oxidation was the reduction of the time needed for formation of NFC gel. The results of FT-IR confirmed that both delignification process and process of hemicellulose removal were successful. Rheological tests showed an increase in elastic (G') and viscous (G'') shear modulus with increased frequency of stress, which means that gelatin dispersion behaves pseudoplastically. An effort towards optimization of amount of needed chemical materials was made as well. The morphology of the end product is somewhat different from that of industrially produced NFC, indicating lower quality of our product.

KAZALO VSEBINE

Str.

Ključna dokumentacijska informacija (KDI).....	III
Key word documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic.....	VII
Kazalo slik.....	VIII
Kazalo prilog.....	XIII
Slovarček kratic in obrazložitev poimenovanj	XIV
1 UVOD.....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2 NAMEN IN CILJI RAZISKAVE.....	1
1.3 DELOVNE HIPOTEZE.....	1
2 PREGLED OBJAV.....	2
2.1 CELULOZA IN NANOCELULOZA.....	2
2.2 MEHANSKA PREDELAVA CELULOZE.....	4
2.2.1 Homogenizacija in rafiniranje	4
2.2.2 Mikrofluidizacija.....	5
2.2.3 Brušenje	5
2.2.4 Drobiljenje zmrzline (Cryocrushing)	5
2.2.5 Intenzivno ultrazvočno delovanje.....	6
2.2.6 Mikrovalovno delovanje	6
2.3 KEMIČNA PREDELAVA CELULOZE.....	7
2.3.1 Delignifikacija	7
2.3.2 Odstranjevanje hemiceluloz.....	8
2.3.3 Oksidacija z reagentom TEMPO.....	8
3 MATERIALI IN METODE.....	11
3.1 MATERIALI.....	11
3.1.1 Bruševina	11
3.1.2 Kemikalije.....	11
3.2 NAPRAVE.....	12
3.2.1 Ultrazvočna sonda (UZ)	12
3.2.2 Mešalo ultra turaks (UT).....	13
3.2.3 Kuhinjski mešalnik (Blender)	14

3.2.4	Mikroskop in fotoaparat	14
3.2.5	Vrstični elektronski mikroskop (SEM)	16
3.2.6	Reometer Ares-G2.....	17
3.2.7	Infrardeča spektroskopija s Furierjevo transformacijo (FT-IR)	18
3.2.8	Dodatne naprave in aparature.....	19
3.3	METODE.....	20
3.3.1	Mehansko razvlaknjevanje	21
3.3.2	Ekstrakcija po Soxhletu	22
3.3.3	Odstranjevanje lignina	24
3.3.4	Odstranjevanje hemiceluloz.....	26
3.3.5	TEMPO oksidacija.....	27
3.3.6	Izračun surovinskega izkoristka.....	29
4	REZULTATI	30
4.1	MEHANSKI IN KEMIJSKI POSTOPKI MODIFIKACIJE	30
4.1.1	Mehanski postopki modifikacije obdelave bruševine	31
4.1.2	Mehansko-kemični postopki modifikacije bruševine.....	35
4.1.2.1	Brez delignifikacije in odstranitve hemiceluloz.....	35
4.1.2.2	Primerjava vzorcev, obdelanih z različnimi postopki	42
4.1.2.3	Odstranitev ekstraktivov, lignina in hemiceluloz.....	45
4.1.3	Kemična in mehanska obdelava industrijske celuloze	56
4.2	PRIMERJAVA MORFOLOGIJE ZBRANIH VZORCEV Z VRSTIČNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM).....	57
4.3	REZULTATI FT-IR SPEKTROSKOPIJE	51
4.4	REZULTATI MERJENJA DELEŽA EKSTRAKTIVOV	66
4.5	REZULTATI MERJENJA REOLOŠKIH LASTNOSTI	67
4.6	IZKORISTEK SUROVINE PRI PREDELAVI	70
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	72
5.1	RAZPRAVA	72
5.1.1	Preverjanje hipotez	77
5.2	SKLEPI.....	80
6	POVZETEK	82
7	LITERATURA IN VIRI.....	84
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Preglednica kemikalij	11
Preglednica 2: Poimenovanje produktov pri predelavi bruševine v NFC	20
Preglednica 3: Vzorec UZ/UT (3x), vzorca s trikratno izmenjajočo se predelavo z UZ in UT	32
Preglednica 4: Podatki o postopku TEMPO2	36
Preglednica 5: Podatki vzorca K9/UZ in K9/UT	50
Preglednica 6: Podatki za B-L-HC7	52
Preglednica 7: Podatki TEMPO oksidacije K14	54
Preglednica 8: Primerjava pogojev: B-L-HC7 (zgoraj) in K9 (spodaj)	61
Preglednica 9: Preglednica FT-IR valovnih števil	65
Preglednica 10: Deleži ekstraktivov v vzorcih.....	67
Preglednica 11: Izkoristek surovine pri predelavi vzorca K14, do končne mehanske predelave	70

KAZALO SLIK

Slika 1: Shema oksidacije z reagentom TEMPO (vir: Saito in sod., 2006)	9
Slika 2: Ultrazvočna sonda Vibra Cell	12
Slika 3: Obdelovanje vzorca bruševine z ulta turaksom Ultra Turrax T25 IKA.....	13
Slika 4: Kuhinjski mešalnik (Blender) Kenwood	14
Slika 5: Mikroskop in fotoaparat.....	15
Slika 6: Vrstični elektronski mikroskop (vir: wikipedia.org)	16
Slika 7: Reometer Ares–G2 (vir: Cilenšek, 2013)	17
Slika 8: ATR-IR tehnika FT-IR spektrofotometra (vir: chemwiki.ucdavis.edu)	19
Slika 9: Shema UZ-UT, bruševina, ki smo jo mehansko predelali z UZ in UT.....	31
Slika 10: Vzorec (UZ/UT 3x), s trikratno izmenjajočo se predelavo z UZ in UT pri treh različnih povečavah.	32
Slika 11: Shema Blender in UT-UZ, bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato z UT in na koncu še z UZ	33
Slika 12: Shema Blender/UZ-UT, bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato z UZ in na koncu še z UT	33
Slika 13: Vzorec blender/UZ/UT3 (zgornja pasica, pri treh različnih povečavah), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato z UZ in na koncu z UT. Vzorec Blender/UT/UZ3 (spodnja pasica, pri treh različnih povečavah), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato z UT in na koncu z UZ. Oba vzorca sta slikana pri treh različnih povečavah..	34
Slika 14: Shema Blender/TEMPO, bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.....	35
Slika 15: Shema Blender/UZ-UT/TEMPO bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato mehansko predelali z UZ in UT, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko ponovno predelali z UT in UZ	37
Slika 16: Shema Blender/UZ-UT/TEMPO bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato mehansko predelali z UT in UZ, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko ponovno predelali z UT in UZ	37
Slika 17: Vzorec Blender/TEMPO/UT-UZ (zgoraj), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO, sledila je mehanska predelava z	

UT in na koncu z UZ. Vzorec Blender/UT-UZ1 (spodaj), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO, sledila je mehanska predelava z UT in na koncu z UZ. Oba vzorca sta bila posneta pri treh različnih povečavah.	38
Slika 18: Shema TEMPO/UZ-UT, bruševina, ki smo jo oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ in UT	39
Slika 19: Shema TEMPO/UT-UZ, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.	40
Slika 20: Shema TEMPO/BLENDER/UZ-UT, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem in na koncu mehansko predelali z UZ in UT.....	40
Slika 21: Shema TEMPO/BLENDER/UT-UZ, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.....	41
Slika 22: Shema TEMPO/BLENDER/UZ-UT/TEMPO, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem, sledila je mehanska predelava z UZ-UT, nato smo ponovno oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.....	41
Slika 23: Shema TEMPO/BLENDER/UT-UZ/TEMPO, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem, sledila je mehanska predelava z UT-UZ, nato smo ponovno oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.....	42
Slika 24: Vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x (zgornja pasica) TEMPO oksidirane in mehansko (UZ in UT) predelane bruševine. Vzorec TEMPO6/UZ/UT 3x (sredinska pasica) TEMPO oksidirane in mehansko (Blender, UZ in UT) predelane bruševine. Vzorec TEMPO4/UZ/UT 3x (spodnja pasica) TEMPO oksidirane in mehansko (Blender, UZ in UT) predelane, ter nato ponovno TEMPO oksidirane in mehansko predelane (UZ in UT) bruševine. Vsi trije vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah	43
Slika 25: Vzorec TEMPO12/UZ/UT 3x (zgoraj) industrijske (kraft) nanoceluloze. Vzorec K12/UZ (sredina) iz bruševine predelane nanoceluloze. Vzorec K14/UZ (spodaj) iz bruševine predelane in delno optimizirane nanoceluloze. Vsi trije vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah.	44

Slika 26: Shema Soxhlet/TEMPO, bruševina, ki smo ji odstranili ekstraktive, nato oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ in UT.....	42
Slika 27: Shema Soxhlet/TEMPO, bruševina, ki smo ji odstranili ekstraktive, nato oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ in UT.....	45
Slika 27: Shema MEHANSKA, α -celuloza (z enkratno delignifikacijo), ki smo jo mehansko predelali z UZ in UT.....	46
Slika 28: Vzorec Kontrola–B-E (zgoraj) bruševine brez ekstraktivov. Vzorec B-L-HC8/UT/UZ (spodaj) mehansko predelane α -celuloze, pridobljene iz bruševine. Oba vzorca sta bila posneta pri treh različnih povečavah.....	47
Slika 29: Shema TEMPO, nanoceluloza (z enkratno delignifikacijo)	48
Slika 30: Vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x (zgoraj) TEMPO oksidrane in mehansko (UZ-UT) predelane bruševine. Vzorec B-L-HC8/UT/UZ 2x (sredina) mehansko predelane α -celuloze, pridobljene iz bruševine. Vzorec K9/UZ/UT 2x (spodaj) mehansko predelane nanoceluloze, pridobljene iz bruševine. Vsi trije vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah.....	49
Slika 31: Shema Delignifikacija II/MEHANSKA, α -celuloza (z dvojno delignifikacijo), ki smo jo mehansko predelali z UZ in UT	51
Slika 32: Shema Delignifikacija II/TEMPO, nanoceluloza (z dvojno delignifikacijo)	52
Slika 33: Vzorec K12/UZ (zgoraj) mehansko predelane nanoceluloze, pridobljene iz bruševine. Vzorec K10/UZ (sredina) nanoceluloze, pridobljene iz bruševine. Vzorec K14/UZ (spodaj) delno optimizirane nanoceluloze, pridobljene iz bruševine.	53
Slika 34:Vzorec k5-TEMPO (levo), TEMPO oksidirana α -celuloza (brez mehanske predelave) z dvema delignifikacijama. Vzorec K9-TEMPO (desno) TEMPO oksidirana α -celuloza (brez mehanske predelave) z eno delignifikacijo	55
Slika 35: Vzorec K12/UZ nanofibrilirana celuloza.....	55
Slika 36: Vzorec K14/UZ nanofibrilirana celuloza.....	56
Slika 37: Shema TEMPO oksidacija in mehanske predelave z UZ in UT industrijske (Kraft) celuloze	56
Slika 38: Vzorec B-L-HC7, vzorec iz bruševine pridobljene α -celuloze brez TEMPO oksidacije	58
Slika 39 Vzorec K9, vzorec iz bruševine pridobljene nanoceluloze	59
Slika 40: FT-IR spekter vzorca neobdelane bruševine.....	61

Slika 41: FT-IR spekter vzorca brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive (Kontrola-B-E)	61
Slika 42: FT-IR spekter vzorca brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin in hemiceluloze ter mehansko predelali z UT in UZ (B-L-HC8/UT/UZ).	61
Slika 43: FT-IR spekter vzorca brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ (K13/UZ)	63
Slika 44: FT-IR spekter vzorca brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ K14/UZ (K14/UZ).....	64
Slika 45: Graf rotacijskega testa, odvisnosti viskoznosti od strižne hitrosti za posamezne vzorece: Vzorec brušvine, ki smo mu odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, sledila je oksidacija z reagentom TEMPO in na koncu mehanska predelava z UZ (K9_UZ). Vzorec brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K12_UZ). Vzorec brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ (K13_UZ). Vzorec brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K14_UZ).	67
Slika 46: Graf oscilacijskega testa, odvisnosti strižnega modula od frekvence obremenjevanja za posamezne vzorece: Vzorec brušvine, ki smo mu odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, sledila je oksidacija z reagentom TEMPO in na koncu mehanska predelava z UZ (K9_UZ). Vzorec brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K12_UZ). Vzorec brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ (K13_UZ). Vzorec brušvine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K14_UZ).	

G` vseh vzorcev označuje njihov elastični strižni modul, G`` pa njihov viskozni strižni modul.	69
Slika 47: Ostanek soxhletove ekstrakcije	74
Slika 48: Obarvanje bruševine z enkratno delignifikacijo med postopkom odstranjevanja hemiceluloz.....	75

KAZALO PRILOG

Priloga A: Postopki in pogoji testov

Priloga B: Mikroskopske slike vzorcev

Priloga C: FT-IR in primerjava vzorcev z materiali iz baze podatkov podjetja Karton Količovo

Priloga D: Izračuni ekstraktivov Soxhletove ekstrakcije

SLOVARČEK KRATIC IN OBRAZLOŽITEV POIMENOVANJ

Kratice:

Blender – kuhinjski mešalnik

FT-IR – infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

G` – elastični strižni modul

G`` – viskozni strižni modul

NFC – nanofibrilirana celuloza

SEM – vrstični elektronski mikroskop

TEMPO – (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksidanil; oksidacija z reagentom TEMPO

UT – ultra turaks; postopek obdelave z napravo ultra turaks

UZ – ultrazvok; postopek obdelave z ultrazvokom

Obrazložitev poimenovanj:

B-L-HC8/UT/UZ 2x – prvi trije sklopi črk (ločeni z vezaji) ponazarjajo zaporedje postopkov bruševina (B), ki smo ji odstranjevali (-) lignin (L), nato pa smo ji odstranjevali še (-) hemiceluloze (HC). Sledenča številka je številka postopka. Sledila je mehanska modifikacija (/) z ultra turaksom (UT) in nato še z ultrazvokom (UZ), zadnja številka in znak (če sta prisotna) ponazarjata izmenjajoče se ponovitve (številka) zadnjih dveh mehanskih postopkov (UZ in UT). Izjema je postopek B-L-HC4, ki ima zraven še oksidacijo z reagentom TEMPO.

K12/UZ – pri tej vrsti okrajšave je podobno kot pri prejšnji, le da K pomeni odstranjevanje ekstraktivov, odstranjevanje lignina, odstranjevanje hemiceluloz in nato oksidacija z reagentom TEMPO, na koncu pa mehanska modifikacija (/) z UZ. Številka je številka postopka. Izjema je postopek K13, pri katerem oksidacije z reagentom TEMPO nismo izvedli.

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Postopki pridobivanja nanofibrilirane in nanokristalinične celuloze iz lesne biomase so zahtevni in velikokrat energijsko ter surovinsko potratni. Vključujejo večkratno ponavljanje mehanskih in kemijskih postopkov. Največji problem pri pridobivanju nanofibrilirane celuloze je pomanjkljivo poznavanje parametrov za posamezne procesne faze, ki so vključene pri pridobivanju nanofibrilirane celuloze.

1.2 NAMEN IN CILJI RAZISKAVE

Cilj tega magistrskega dela je razjasniti vplive posameznih faz proizvodnje nanofibrilirane celuloze. V ta namen smo določili šest izhodišč (ciljev):

- uporabiti različne mehanske in kemijske metode za razgradnjo lesne biomase,
- raziskati vpliv mehanskih metod na razgradnjo lesne biomase,
- raziskati vpliv kemijskih metod na razgradnjo lesne biomase,
- določiti optimalno kombinacijo metod in njihovo zaporedje (mehanskih in kemijskih),
- določiti optimalne procesne parametre,
- preučiti lastnosti produkta, ki nastane pri posamezni fazi obdelave.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

- Predvidevamo, da bodo rezultati testov pokazali, da različni mehanski postopki obdelave privedejo do produktov z različno morfologijo.
- Predvidevamo, da bo iz pridobljenih rezultatov mogoče določiti optimalne parametre predelave lesne biomase v nanofibrilirano celulozo.

2 PREGLED OBJAV

2.1 CELULOZA IN NANOCELULOZA

Celuloza, hemiceluloze in lignin so tri glavne komponente vseh lignoceluloznih materialov. Deleži komponent variirajo glede na vrsto biomase (les listavcev, iglavcev, ostanki kmetijskih pridelkov), primarno in sekundarno celično steno, starost, mesto v osnovni surovini, rastne in druge posebnosti (Chundawat in sod., 2010; Wyman, 1990). Lignin obdaja celulozo in hemiceluloze, njegove glavne funkcije so prenašanje tlačnih napetosti, zapolnjevanje prostora ter višanje biološke odpornosti celotnega sistema (deluje proti encimom, patogenim organizmom in mikroorganizmom) (Lynd in sod., 1991; Studer in sod., 2011). Hemiceluloze imajo v glavnem povezovalno vlogo, saj povezujejo celulozo z ligninom, delno pa tudi prenašajo natezne napetosti, vendar je glavni prispevek k prenašanju nateznih napetosti s strani celuloze.

Celuloza je najbolj razširjen vir naravnih biopolimerov na zemlji. Najdemo jo lahko v rastlinah, živalih in nekaterih bakterijah (Lima in Borsali, 2004). Najpomembnejšo vlogo ima v rastlinah, saj tam predstavlja osnovno strukturno enoto (Beck in sod., 2011, Ma in sod., 2011). V naravi jo najdemo v obliki homopolisaharida glukana, zgrajenega iz β -D-anhidroglukopiranoznih enot, povezanih z β -(1-4) glikozidnimi vezmi. Nativna oz. naravna celuloza je kompozit, sestavljen iz dveh polimorfov I α in I β (Atalla in Vanderhart, 1984) in ti dve oblici lahko hkrati nastopata znotraj enega celulognega kristala (področja visoke kristaliničnosti strukture) (Shugiyama in sod., 1991). Ponavljajoča enota je dimer, ki mu pravimo celobioza.

Nanomaterial pa je material, ki ima vsaj eno dimenzijo manjšo od 100 nm. Pri tem začnejo prevladovati površinske lastnosti materiala. Nanoceluloza ima v eni smeri, praviloma v prečni, dimenziji velikostnega reda nanomateriala. Veliko zanimanje za celulozo kot vir nanomateriala izvira iz tega, da ima celuloza majhen termični raztezek (Fukuzumi in sod., 2009, Nogi in sod., 2009), dobro natezno trdnost, in optične lastnosti, zamenjuje lahko sintetične polimere (Abdul Khalil in sod., 2012), ter predstavlja možnost za uporabo v izdelavi električnih komponent.

Nanocelulozo delimo glede na velikost dimezij, funkcijo in metodo priprave na nanofibrilirano celulozo (NFC); nanokristalinično celulozo (CNC) in bakterijsko nanocelulozo (BNC) (Abdul Khalil in sod., 2013).

2.2 MEHANSKA PREDELAVA CELULOZE

Znano je, da je razvlaknjevanje celuloze v nanocelulozo zahteven proces, ki zahteva veliko energije in kemikalij ali encimov. Mehanska predelava navadno sledi kemični obdelavi celuloze. S pravilno predpripravo celuloznih fibril povečamo dostopnost hidroksilnih skupin ter razbijemo vodikove vezi med celuloznimi enotami, kar poveča reaktivnost vlaken (Szczęsna-Antczak in sod., 2012). Na splošno mehanske procese ločimo na:

- homogenizacija in rafiniranje,
- mikrofluidizacija (mikro-utekočinjenje),
- brušenje,
- drobljenje zmrzline (cryocrushing),
- intenzivno ultrazvočno delovanje,
- mikrovalovno delovanje.

2.2.1 Homogenizacija in rafiniranje

Za rafiniranje se uporablajo rotacijski disk. Celulozno disperzijo se spusti skozi odprtino med dvema diskoma (med statorjem in rotorjem). Diska sta delno perforirana in delno nazobčana ter ciklično tvorita napetosti na površini celulozne disperzije. Zaradi napetosti pride do ireverzibilnih sprememb celuloznih vlaken, kar poveča njihov povezovalni potencial (Nakagaito in Yano, 2004).

Pri homogenizaciji in rafiniranju se lahko uporablja tudi povišan tlak za večjo učinkovitost razvlaknjevanja. V tem primeru se skozi majhne šobe pod velikim pritiskom (do 150 MPa) in z visoko hitrostjo potiska celulozno disperzijo. Pri tem, zaradi udarcev in tlaka, nastajajo napetosti, kar razbija celulozna vlakna na manjše delce. Ta proces imenujemo visoko tlačna homogenizacija (High pressure homogenization – HPH) (Frone in sod., 2011).

2.2.2 Mikrofluidizacija

Postopek je podoben visoko tlačni homogenizaciji, le da pri tem postopku celoten proces poteka v tekočem mediju. Z visokotlačno črpalko se v reaktorju ustvari tlak, celulozna vlakna pa se zabijajo druga ob drugo, ob notranje tokove in ob rob reaktorja. Tlaki v tem primeru dosegajo do 137,9 MPa, celuloza pridobljena na ta način pa je bolj homogenizirana, kot tista, pridobljena s HPH postopkom (Ferrer in sod., 2012).

2.2.3 Brušenje

Postopek brušenja je podoben rafiniranju, le da se v tem primeru uporablja brusni kamni – disk. Celulozno disperzijo se spusti med dva kamnita diska (stator in rotor). Z rotiranjem diskov se vrši napetost na površini celulozne disperzije, zaradi česar ta razpada na manjše delce. Pri tem postopku je potrebno paziti, da se celulozna disperzija ne segreje preveč, saj s tem izhlapeva voda, zaradi česar lahko pride do tvorbe močnih vezi v celulozi – kar je nezaželeno (Siró in Plackett, 2010).

2.2.4 Drobiljenje zmrzline (Cryocrushing)

Pri tem postopku se celulozno disperzijo potopi v tekoči dušik, da ta zmrzne. Nato se jo s tarilnico in pestilom zdrobi na manše frakcije. Če je zraven uporabljen še visok tlak, se tvorijo razpoke na celičnih stenah, kar sprosti nanofibre (Siró in Plackett, 2010).

2.2.5 Intenzivno ultrazvočno delovanje

Intenzivno ultrazvočno delovanje (HIUS) je mehanski proces, pri katerem s pomočjo oscilacije hidrodinamične sile ultrazvoka ločimo celulozne nanofibrile (Cheng in sod., 2009). Visoko intenzivni ultrazvočni valovi oddajajo celuloznim molekulam v disperziji mehansko energijo preko nastajanja, povečevanja in implodiranja mikroskopskih plinskih mehurčkov. (Chen in sod., 2013). Na tem postopku potekajo številne raziskave. Preučeval se je vpliv temperature HIUS postopka na surovino in ugotovili so, da pri višjih temperaturah dosežemo bolše razvlaknjevanje, pri nižjih pa daljša vlakna. Preučevali so tudi kombinacijo HIUS in HPH, rezultat te raziskave je bil, da kombinacija HIUS in HPH privede do bolj enotne oblike nanovlaken kot sam postopek HIUS (Mishra in sod., 2012). Uporaba kombinacije ultrazvočne kopeli in mešala (blender) je tudi imela boljši rezultat kot uporaba samo ultrazvočne kopeli (Chen in sod., 2011).

2.2.6 Mikrovalovno delovanje

Učinek mikrovalovnega delovanja na vzorce bombažne celuloze nakazuje na to, da se mehanske lastnosti tako obdelane celuloze povečajo, termične lastnosti se spremenijo, kristaliničnost in orientiranost celuloznih vlaken se poveča, v primerjavi s klasično obdelano celulozo (Hou in sod., 2008). Ugotovili so tudi, da se pri delovanju mikrovalovne naprave z močjo 210 W, vodno disperzijo NMMO (*N*-metilmorfolin-*N*-oksid) celuloze hitreje segreje in reakcija hitreje poteče, kot pri konvencionalnem segrevanju (Dogan in Hilmiglu, 2009). Nizko temperaturno (180°) mikrovalovno delovanje je bilo uporabljeno tudi kot proces dekompozicije celuloznih vlaken. Temperatura tu igra ključno vlogo, saj pri 180° lignin odstopi od celuloze in hemiceluloz. Prenos protona se nato zgodi v mikrovalovnem polju, kar povzroči padec pH (v kislinsko območje), zaradi česar pride do dekompozicije (Vitaly in sod., 2010).

2.3 KEMIČNA PREDELAVA CELULOZE

2.3.1 Delignifikacija

Za laboratorijske teste sta najbolj uporabni dve metodi delignifikacije: metoda (SC/AA) s kislinskim natrijevim kloritom (NaClO_2 + (led) $\text{CH}_3\text{-COOH}$) ali pa perkislinska metoda (PAA) (Chang in Holtzapple, 2000; Ding in sod., 2012; Ishizawa in sod., 2009; Naran in sod., 2009; Kumar in sod., 2012).

Pri prvi metodi (SC/AA), ki je znana tudi kot metoda po Wisu (Wise in sod., 1946; Kumar in sod., 2012) se celulozno disperzijo segreva pri $(60\text{--}70)\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 4–8 ur, vsako uro ali dve se doda svež NaClO_2 in led ocetno kislino, v razmerju približno 0,3–0,6 g NaClO_2 na g suhe snovi (celuloze) (Timell, 1961; Ahlgren in Goring, 1971; Hubbell in Ragauskas, 2010). Uporablja se predvsem za delignifikacijo iglavcev in deluje zelo selektivno pri manj ostrih pogjih. Ta metoda je bila uporabljena za delignifikacijo v tej raziskavi.

Druga metoda, PAA, se izvaja pri bolj zmernih pogojih – temperaturi $25\ ^\circ\text{C}$ in dodajanju 4–5,5 g NaClO_2 na g celuloze, čas trajanja reakcije je 24–48 ur (Chang in Holtzapple, 2000; Poljak, 1948; Zhu in sod., 2008). Pri delignifikaciji topolovine se je tudi PAA metoda izkazala za zelo selektivno pri odstranitvi acetatov (< 14 %) (Chang in Holtzapple, 2000).

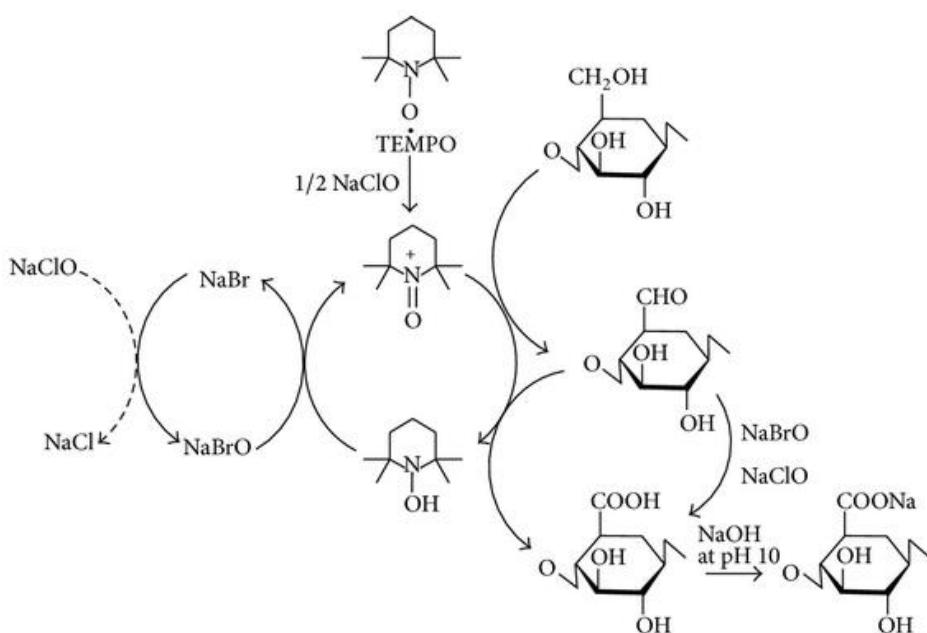
Večina termokemijskih postopkov delignifikacije odstrani, spremeni mesto ali spremeni strukturo lignina, zaradi česar je potem disperzija fizikalno in kemijsko drugačna kot izvorna surovina (Hu in Ragauskas, 2011; Kumar in sod., 2009; Samuel in sod., 2010; Sannigrahi in sod., 2008).

2.3.2 Odstranjevanje hemiceluloz

Odstranjevanje hemiceluloz je bilo izvedeno po standardnem postopku odstranjevanja hemiceluloz. Reaktanta pri tem sta bila kalijev hidroksid (KOH) in natrijev hidroksid (NaOH), poleg nju pa je možno uporabiti tudi litijev hidroksid (LiOH). Temperatura reakcije je znašala $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas poteka reakcije pa je bil 120 min. Literatura navaja, da sta za odstranjevanje hemiceluloz bolj učinkovita reaktanta NaOH in LiOH, ker bolj uspešno odstranjujeta manane. Za uspešno odstranitev hemiceluloz je pomembna tudi koncentracija reaktanta, literatura navaja kot primerno koncentracijo za NaOH 10 %, KOH 18 % (Puls in sod., 2006).

2.3.3 Oksidacija z reagentom TEMPO

Oksidacija z reagentom TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksidanil je postopek, s katerim smo selektivno oksidrali primarne hidroksilne skupine na atomu C6 (Iwamoto in sod., 2011; Xhanari in sod., 2011). Radikale TEMPO smo uporabili za katalizo oksidacije primarnih alkoholnih skupin celuloznih vlaken, ki so bila dispergirana v vodi. Pri tej oksidacijski reakciji se lahko tudi iz popolnoma regenerirane celuloze tvori vodna raztopina poliglukuronske kisline. Vendar je za razgradnjo v posamezna celulozna vlakna, kot tudi za nastanek nanofibril, nujna vodna disperzija nikoli osušene celuloze, saj se v nasprotnem primeru zaradi osušitve izgubijo dostopna mesta reaktivnih funkcionalnih skupin in s tem reaktivnost (Saito in sod., 2006). Kot primarni oksidant se uporablja natrijev hipoklorit (NaClO), kot dodatni katalizator natrijev bromid (NaBr), reakcija pa poteka v bazičnem mediju pri pH med 9 in 11 (Saito in sod., 2009). Shema oksidacije z reagentom TEMPO je prikazana na sliki 1.



Slika 1: Shema oksidacije z reagentom TEMPO (vir: Saito in sod., 2006)

Reološke lastnosti TEMPO oksidirane nanoceluloze nakazujejo, da je suspenzija tiksotropna in izkazuje psevdoplastične lastnosti. Do kritične koncentracije 0,23 % je bila viskoznost proporcionalna koncentraciji. Pod to vrednostjo ima NCF bolj newtonijske lastnosti, nad to vrednostjo pa se padanje viskoznosti zaradi povečanja strižne hitrosti zmanjšuje. Elastični strižni modul (G') in viskozni strižni modul (G'') sta skoraj paralelna skozi različne stopnje koncentracije in frekvenčne vrednosti. Splošno je G' višji od G'' in se tudi hitreje povečuje, kar nakazuje na gelasto stanje (Lasseuguette in sod., 2008).

S TEMPO oksidacijo se tudi zmanjša število potrebnih ciklov za tvorbo gel stanja preko defibrilacijskih postopkov in se pospeši homogenizacija. Učinek se je opazil pri deležu karboksilnih skupin do 300 $\mu\text{mol/g}$ (Besbes in sod., 2011a; Besbes in sod., 2011b).

Zelo pomembna je tudi izvorna surovina, saj oksidacija nativne celuloze z reagentom TEMPO, tudi pod ostrimi pogoji poteče le na površini mikrofibril in ta postane elektronsko negativno nabita. Že izvor celuloze narekuje potrebne količine reagentov za proizvodnjo TEMPO oksidirane nanoceluloze in sicer v naslednjem zaporedju:

Najmanj – največ: bakterijska celuloza < bombažna celuloza < lesna celuloza

Z večjim številom ponovitev oksidacijskih postopkov se stopnja oksidiranosti celuloze povečuje, s tem dobimo bolj prozoren produkt, ker se večajo razdalje med mikro oz. nano vlakni. Z 1–4 cikli lahko dobimo 85 % – 100 % konverzijo celuloznih vlaken v TEMPO oksidirano nanocelulozo (Liimatainen in sod., 2012).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Bruševina

Bruševina oz. lesovina podjetja Karton Količovo je bila izhodiščna surovina. Vsi poskusi in postopki so izhajali iz te surovine. V svoji izvorni obliki je imela povprečni delež suhe snovi 2,23 % in je bila rjavkasto rumene barve. Sestava izvorne surovine nam na začetku testiranj ni bila znana, tekom preučevanja smo predvidevali, da je dominantna lesna vrsta v izvorni surovini iglavec – najverjetneje smreka. Te domneve so na koncu v podjetju Karton Količovo tudi potrdili.

3.1.2 Kemikalije

Za izvedbo postopkov so bile potrebne tudi nekatere kemikalije, podane v preglednici 1. Pri tem smo pazili, da smo vedno uprabili kemikalije istega proizvajalca, da je lažje slediti postopkom.

Preglednica 1: Preglednica kemikalij

Kemikalija	Proizvajalec	Čistost	Dodatno
Aceton (za HPLC)	J. T., Baker		
Cikloheksan (za HPLC)	Carlo Erba		
Kalijev hidroksid (v zrnčih)	Kemika Zagreb	min 85 %	
Ocetna kislina	Sigma Aldrich	min 99,8 %	
Reagent TEMPO	Sigma Aldrich	min 98 %	
Natrijev klorit	Sigma Aldrich	min 80 %	
Natrijev hipoklorit	Alfa Aesar	11 – 14 % raztopina	
Natrijev bromid	Alfa Aesar	min 99 %	
Natrijev hidroksid	Gram-Mol d.o.o.	min 98 %	
Termo olje	ROTH		(za laboratorijsko uporabo)
Silikonska pasta	Merck KGaA		
Umeritvene kemikalije za elektronski pH indikator	Mettler Toledo		pH 4, pH 7, pH 11,5

3.2 NAPRAVE

Nekateri postopki predelave ali analize so potrebovali delovanje ene ali več naprav. Ker so bile določene naprave pri nekaterih postopkih bolj pomembne, smo tudi na kratko opisali način delovanja le teh.

3.2.1 Ultrazvočna sonda (UZ)

Za razbijanje celuloznih vlaken na manjše frakcije (delčke) smo uporabili ultrazvočno sondu Vibra Cell podjetja Sonics & Materials Inc. (slika 2). Napravo sestavlja ohišje, kjer se nastavljajo parametri delovanja naprave; to so intenziteta (frekvenca) ultrazvočnega delovanja, amplituda in način (kontinuirno ali pulzno). Na ohišje je priključena eksterna ultrazvočna glava, ki ima na koncu sondu, ki sprošča ultrazvok. Tretji element je stojalo, na katero je pritrjena ultrazvočna glava in skrbi, da ultrazvočna glava stoji stabilno. Območje delovanja ultrazvočnega mešala je od 20 KHz do 60 KHz.



Slika 2: Ultrazvočna sonda Vibra Cell

Glavo ultrazvoka z ultrazvočno sondou se vstavi v vzorec (testirano disperzijo), ter nastavi na ustrezno višino, s pomočjo dvižne mizice. Vključi se napravo in nastavi želeno moč delovanja. Standardne nastavitev, ki smo jih uporabili, so bile kontinuiran način, z amplitudo 9 in območje delovanja 40 KHz. Ker je med delovanjem ultrazvočne sonde večkrat prišlo do močnega segrevanja, smo vzorce hladili z ledeno kopeljo.

3.2.2 Mešalo ultra turaks (UT)

Z ultra turaksom Ultra Turrax T25 (slika 3) podjetja IKA, se delce bolje razprši – tvori se homogena suspenzija in lahko pride do razcepljanja vlaken, kar zmanjša velikost delcev. Ultra turaks je zgrajen iz glavne naprave, kjer se nahaja elektromotor in je mogoče nastavljati število vrtljajev rotacijskega dela. Nanjo se preko gredi veže rotacijska glava, ki prenaša vrtljaje v vzorec in je prekrita z zaščitnim ohišjem, za podporo skrbi stojalo, na katerega se pritrdi celotno napravo. Nastavitev vrtljajev na ultraturaksu omogočajo do 24000 vrt/min.



Slika 3: Obdelovanje vzorca bruševine z ultra turaksom Ultra Turrax T25 IKA

Rotacijsko glavo mešala se vstavi v čašo z vzorcem, s pomočjo dvižne mizice se nastavi ustrezeno višino. Šele ko je mešalna glava v stiku z vzorcem, se napravo vklopi in lahko povečujemo število obratov. Ker je med delovanjem ultraturaksa večkrat prišlo do močnega segreganja, smo vzorce hladili z ledeno kopeljo.

3.2.3 Kuhinjski mešalnik (Blender)

Homogenizacijo materiala in delno razbijanje frakcij je mogoče doseči tudi z navadnim kuhinjskim mešalnikom Kenwood (slika 4). Običajni električni kuhinjski mešalnik (multipraktik), je sestavljen iz osnovnega ohišja, kjer se nahaja elektro motor, stikala, kjer se nastavi stopnjo (število vrtljajev), kamor se lahko nastavi posodo z nastavki in posode, v katero se vstavi vzorec (tekočino ali trdno snov), maksimalno do 1 L kapacitete. Nastavek meša in razbija vlakna na manjše delce.



Slika 4: Kuhinjski mešalnik (Blender) Kenwood

3.2.4 Mikroskop in fotoaparat

Vizualno analizo in karakterizacijo vmesnih ter končnih produktov smo opravili s pomočjo klasičnega optičnega mikroskopa Olympus SZ-STU2, ter zabeležili s fotoaparatom.

Mikroskop Olympus SZ-STU2 (slika 5) je mikroskop, ki ima za opazovanje dva okularja, tubus, revolver, na katerem so pritrjeni različni objektivi, vijaka za nastavljanje ostrine, objektivno mizico in ohišje.



Slika 5: Mikroskop in fotoaparat

Sistem povečevalnih leč omogoča povečave od 11,2 x do 144 x. Vzorec za opazovanje se nanese na preparat (tanko ravno steklo), ter ustrezno razporedi – da skupki niso preveliki. Preparat se nato vpne na objektno mizico mikroskopa za enostavnejšo in natančnejšo manipulacijo. Za osvetlitev skrbi nastavljava eksterna sijalka, ki ji je možno nastavljati moč sijanja. Fotoaparat se vstavi v posebno odprtino za fotoaparate na vrhu mikroskopa. Odpreti je potrebno tudi odprtino za fotoaparat, da slika, ki je vidna na okularjih pride tudi do objektiva fotoaparata.

Pomembno je, da je površina preparata, preden se nanese nov vzorec, ustrezno očiščena in da med opazovanjem na vzorec ne pade kakšen tujek. Za primerljivost pa je pomembno, da se material vzorca na preparatu ustrezno raznese po opazovalni površini.

Pri našem opazovanju vzorcev smo uporabili povečave 11,2 x, 51 x in 144 x.

3.2.5 Vrstični elektronski mikroskop (SEM)

Morfologijo vzorcev NFC smo opazovali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom SEM (Scanning Electron Microscope), FE-SEM Zeiss ULTRA Plus. Vrstični elektronski mikroskop je tip elektronskega mikroskopa, ki vzorec skenira z visoko energijskimi žarki (pospešenimi elektroni) v rasterskem skenirnem načinu in nam posreduje povečano sliko. Elektroni interagirajo z atomi, ki sestavljajo vzorec, ter producirajo signal, ki vsebuje informacije o zgradbi, topografiji in drugih lastnosti vzorca.



Slika 6: Vrstični elektronski mikroskop (wikipedia.org)

Potek dela:

Vse teste smo izvajali na napravi BAL-TEC/SCD_500. Vodno suspenzijo vzorcev smo nanesli na polikarbonatno (PC) membransko podlago ter jih sušili 1 h pri sobni temperaturi. Nato pa smo jih fiksirali na aluminijaste nosilce s prevodnim ogljikovim trakom. Vsi vzorci so bili iz referenčnih polimerov in nanokompozitnih vzorcev, prevlečeni s prevodno zlato folijo. Uporabili smo metodo naparevanja z ogljikom (Žepič in sod. 2014).

Priprava vzorcev je potekala v laboratoriju za polimere zavoda za gradbeništvo slovenije (ZAG), snemanje vzorcev pa na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Ljubljani.

3.2.6 Reometer Ares-G2

Z reometrom Ares-G2 proizvajalca (slika 7) TA Instruments smo preučevali reološke lastnosti vzorcev. Naprava omogoča dva načina testiranj – oscilatorni test in rotacijski test. S testiranji pridobimo informacije o viskoznostnih lastnostih, viskoelastičnih lastnostih in časovno odvisnih deformacij materiala. Frekvenčno območje delovanja reometra je do 100 Hz, navorno območje pa do 200 mNm. Naprava ima tudi konvekcijsko komoro, s katero lahko dosežemo temperature od -160°C do 600°C , najvišja hitrost segrevanja je do $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Posebne komore omogočajo tudi visoke tlake, UV svetlobo, inertno ali s topili nasičeno atmosfero, ki zmanjšuje izhajanje topil iz merjenega materiala (TA Instruments-Rheometers, 2006).



Slika 7: Reometer Ares-G2 (Cilenšek, 2013)

Testirane vzorce se lahko nanese na različne vrste diskov, glede na to, kaj se preučuje – ali gre za preučevanje nekega vzorca, kjer je penetracija testiranga vzorca v površino pomembna ali ne. Zato uporabljamo različne vrste materialov za diske – aluminij, nerjaveče jeklo, plastika, titan, les. Standardne dimenzijske premerov teh diskov so 8, 25, 40 mm. Diski so pritrjeni na čeljust, ki se prirdi na os reometra. Na diske se nanese testirani vzorec, določi se razmik med zgornjim in spodnjim diskom, ter se nastavi parametre v računalniškem programu.

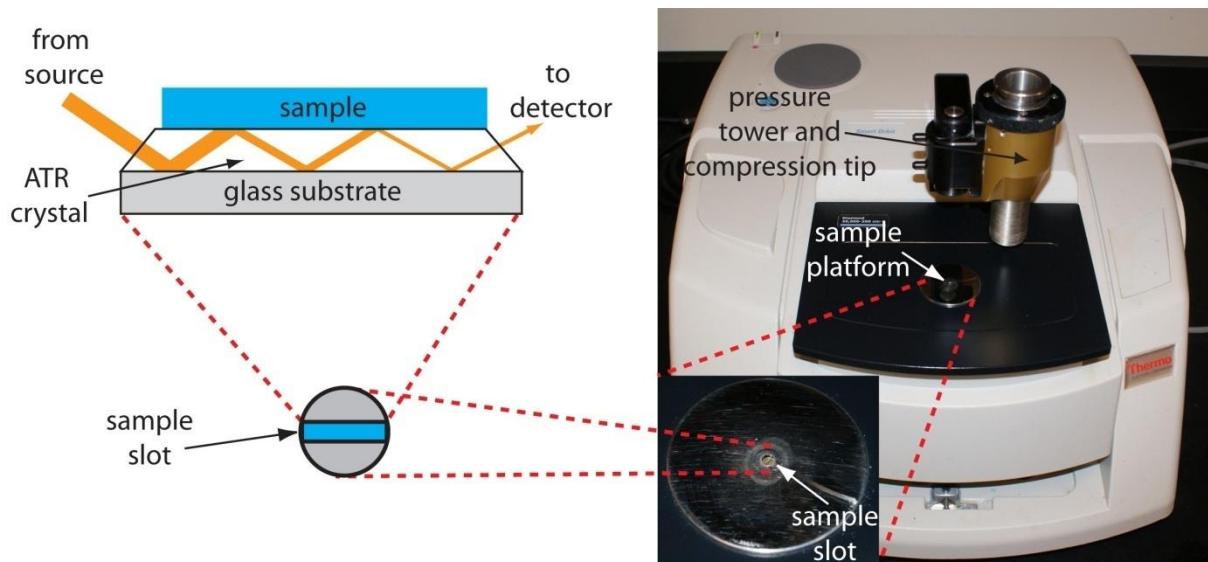
Za uporabo in spremljanje delovanja reometra skrbi program Trios V3.1, ki je nameščen na računalniku ter povezan z napravo. V tem programu se določijo načini testiranja, nastavljajo parametri in beležijo rezultati.

Vzorec se nanesi na rotacijska diska (25 mm), ki sta v reometru. Preko Gap controll se nastavi razmak med diskoma postopoma, saj lahko pride do odstopanja materiala po robu (če ga je bilo na začetku preveč), na višino 1,5 mm. Nato se v programu Trios nastavi način in parametre delovanja, ter sproži postopek. Po končanem postopku se razmakne diska (preko gap controll) in nato dobro in previdno očisti površino diskov ter pripravi nov vzorec.

Vsi testi so bili opravljeni pri sobni teperaturi ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Pri oscilacijskim testu smo izvajali dva poskusa. V prvem smo določalilienarno območje – območje, kjer je zveza med silo in deformacijo linearja, pri tem smo spremenjali moč obremenitve (deformacijo), ob enaki frekvenci obremenjevanja 1 Hz. Pri drugem oscilacijskem testu pa smo držali enako deformacijo in spremenjali frekvenco deformacije od 0,1 Hz do 100 Hz. Rotacijski test pa je vseboval spremembo strižne hitrosti in sicer od 0,01 Hz, do 100 Hz, ter ponovno do 0,01 Hz, z linearnim povečevanjem hitrosti vsakih 5 sekund za 1 Hz.

3.2.7 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je bila izvedena z FT-IR spektrofotometrom Termo Fisher Scientific podjetja Karton Količovo, v območju od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} . Uporabljena je bila metoda refleksijske spektroskopske tehnike ATR-IR (Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy) (slika 8). Ta deluje na principu primerjave odboja laserskega žarka, ki seva na opazovano površino vzorca, na kristalu iz cinkovega selenida (ZnSe), z odbojem laserskega referenčnega žarka. Ob sevanju svetlobe se kot, pod katerim pada IR svetloba, zaradi drugačne strukture v vzorcu, spremeni in s tem se spremeni tudi odboj svetlobe, kar senzor odbojev svetlobe zazna (Žepič in sod. 2014).



Slika 8: ATR-IR tehnika FT-IR spektrofotometra (chemwiki.ucdavis.edu)

Naprava je povezana z računalniškim programom, ki s Fourierjevo transformacijo iz pridobljenih podatkov ustvari spekter, ki temelji na 16 ponovitvah pri resoluciji 4 cm^{-1} .

Pri našem testiranju smo v programu nastavili tudi primerjavo materialov iz knjižnice podjetja tako, da smo dobili hiter vpogled v rezultat posameznega vzorca.

3.2.8 Dodatne naprave in aparature

Poleg že opisanih naprav so bile za izvedbo poskusov uporabljene še dodatne naprave, aparature in pripomočki:

Tehnica (Tehnica ROFA-MAVI), precizna tehnicka (Mettler Toledo), elektronski pH indikator (Mettler Toledo, seven easy), sušilnik (Kambič), magnetno mešalo (IKA RTC-basic), termometer (IKA ETS-D5), UZ kopel (Iskra), Soxhletov aparat, električni grelnik, filter papir (Sartorius), termo blok (grelnik), digestorij, vodna kopel, hladilnik, Büchnerjev lij, dvižna mizica, spatula, žlička, steklena palčka, stekleni nastavek, čaše (100 mL, 250 mL, 600 mL, 1000 mL, 1800 mL), erlenmajerice (500 mL, 1000 mL), bučke (500 mL, 1000 mL), trivratna bučka, merilni valji (50 mL, 150 mL, 250 mL), tehtiči, merilni čolnički, prahovke (100 mL in 250 mL), eksikator, epruvete, magneti, magnetna palčka, pipete, stojala, teflonski lonec, urna stekla, steklo za preparate, gumijaste podložke, grelni kamenčki, gumijaste cevi, nastavek za filtracijo (ustvarja vakuum), kladivo, obtežitev, vata, stekleni pokrovčki.

3.3 METODE

Postopek predelave bruševinske disperzije v NFC je sledil večim fazam, po vsaki fazi predelave odstranimo določene komponente iz vzorca (ekstraktive, lignin, hemiceluloze in oksidacija z reagentom TEMPO) in spremenimo morfologijo disperzije (mehanska predelava). Poimenovanje produktov vmesnih faz predelave bruševine v NFC smo podali v preglednici 1.

Preglednica 2: Poimenovanje produktov pri predelavi bruševine v NFC

	PRODUKT	POSTOPEK PREDELAVE	OSTANEK
I.	Bruševina / lesovina	→ Ekstrakcija po Soxhletu	
II.	Brez ekstraktivov	→ Delignifikacija	
III.	Holoceluloza	→ Odstranjevanje hemiceluloz	
IV.	α-celuloza	→ Oksidacija z reagentom TEMPO	
V.	TEMPO oksidirana celuloza	→ Mehanska predelava z UT in UZ	
VI.	Nanofibrilirana celuloza - NFC		



3.3.1 Mehansko razvlaknjevanje

Mehansko razvlaknjevanje smo izvajali s pomočjo treh naprav; ultrazvočne sonde, ultratruraksa in kuhinjskega mešala (blender). Osnovni princip delovanja je pri vseh treh napravah podoben. Disperzijo, ki smo jo mehansko razvlaknjevali ali homogenizirali, smo dali v časo standardne dimenzije (pri UZ in UT je bila 100 mL, pri blenderju 300 mL). Poskrbeli smo za pravilno delovanje naprave in jo pognali ter nastavili želene parametre (pri UZ – kontinuiran način, amplituda 9, frekvenca 40 Hz; pri UT število vrtljajev 9200 vrt/min; pri blenderju stopnja 2). Ti parametri so bili le pri prvih poskusih lahko tudi različni, ker smo iskali optimalne pogoje, v nadeljevanju se niso spreminali.

Čas, zaporedje in kombinacije naprav pa so se spreminali, saj smo s tem dobili vpogled v pomembnost določene naprave, časa delovanja le-te in učinkovitost kombinacij. Spreminjal se je tudi volumen vsebine za posamezen test, saj je pri bil določenih metodah (odstranjevanje lignina, odstranjevanje hemiceluloz) večji delež celotne vsebine vzorca manjši od pričakovanih, zaradi izgub tekom postopka predelave. Pri UT in UZ je osnovni volumen znašal 50 mL, najmanjši volumen pa 30 mL disperzije. Z manjšim volumenom bi prišlo do nepravilnega delovanja UT. Pri blenderju teh težav ni bilo, ker smo napravo uporabili na začetku postopkov – ko je bilo materiala še dovolj.

Potrebni pripomočki za delo (UT in UZ):

Naprava UT ali UZ (odvisno od postopka) s stojalom, čaša 600 mL za celoten material, čaše 100 mL za vzorce, čaša 250 mL za čiščenje naprave, meritni valj 50 mL, spatula, žlička, po višini nastavljivo stojalo, petrijevka (za ledeno kopel), kladivo, prahovke 100 mL ali 250 mL.

Kemikalije:

Testirana disperzija, led, destilirana voda za čiščenje, navadna voda za ledeno kopel.

Opis dela:

V 100 mL čašo smo z meritnim valjem namerili 50 mL disperzije. Nato smo v petrijevki pripravili ledeno kopel – pet ledenih kock smo strli s kladivom in dali koščke ledu v petrijevko ter prelili s hladno vodo. V petrijevko smo dali čašo z disperzijo in ju postavili na (po višini) nastavljivo stojalo. Sledila je postavitev čaše pod glavo UT ali UZ, tako da je bila v stiku z materialom. Ko je bilo vse na mestu, smo vklopili napravo in nastavili potrebne nastavitev ter vzdrževali določen čas (pazili smo tudi, da je imela ledena kopel dovolj ledu).

Med postopkoma UZ in UT smo disperzijo tudi rahlo mešali (s premikanjem pozicije čaše). Po pretečenem času smo ustavili napravo, odmaknili čašo izpod glave UZ ali UT ter ocenili nastali produkt. Tega smo nato dali v prahovko ter označili, glavo naprave pa smo dobro očistili z destilirano vodo.

Pri blenderju smo z merilnimi valji 300 mL disperzije namerili v mešalno posodo. Pokrili smo pokrov in vklopili napravo ter počakali določen čas. Po pretečenem času smo napravo ustavili in disperzijo s pomočjo spatule in žličke prenesli v 600 mL čašo, ter očistili mešalno napravo.

3.3.2 Ekstrakcija po Soxhletu

Z ekstrakcijo po Soxhletu smo žeeli odstraniti ekstraktive iz primarne surovine. To je bil prvi korak v zaporedju kemičnih modifikacij izvorne surovine, čigar namen je bil zmanjšati velikost vlaken in s tem zmanjšati potrebno energijo ter čas za mehansko obdelavo. Kot topilo smo v prvi ekstrakciji uporabili cikloheksan in nato v drugi ekstrakciji istih vzorcev še aceton 95-5 (95 % acetona in 5 % destilirane vode).

Potrebni pripomočki za delo:

Precizna tehtnica, tulec (iz filtrirnega papirja), merilni valj 250 mL, čaša 250 mL, bučka 500 mL, termo blok (grelnik), Soxhletov aparat, steklen nastavek, hladilnik, gumijaste cevi (za hladilno tekočino), grelni kamenčki, malo urno steklo, obtežitev (nekaj gramska), vata, epruvete.

Kemikalije:

Testirana disperzija – rahlo osušena (vendar ne suha), cikloheksan, aceton 95-5, hladilna voda, zatesnitvena silikonska pasta.

Opis dela:

Stehtali smo prazen tulec in nato vanj dali rahlo osušeno testirno disperzijo (≈ 50 g) ter tulec pokrili s slojem vate. Tulec z vsebino smo ponovno stehtali in ga vstavili v Soxhletov aparat, na zgornji del smo dodali še steklen nastavek in pazljivo premazali stičišča s silikatno pasto. Nato smo v bučko z merilnim valjem namerili 250 mL topila (cikloheksana ali acetona 95-5), ter dodali še tri grelne kamenčke. Bučko s topilom smo postavili v že prej segreto vodno kopel ($T = 122,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ – cikloheksan, $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ – aceton), nanjo smo dali

Soxhletov aparat s tulcem, na vrhu pa smo priključili še hladilnik ter napeljali cevi za hladilno tekočino (hladno vodo). Na vrh hladilnika smo postavili urno steklo in ga obtežili z utežjo da topilo ne bi uhajalo iz sistema. Beležili smo dolžino ciklov in pustili delovati pet ur. Po pretečenem času smo termo blok (grelnik) ustavili, vse skupaj razstavili, prelili topilo z ekstraktivi nazaj v bučko (če je bil v Soxhletovem aparatu), počakali, da se je topilo z ekstraktivi rahlo ohladilo in pustili tulec da se ohladi (do naslednjega dne). Ko se je topilo z ekstraktivi rahlo ohladilo smo ga prelili v 250 mL prahovko in počistili vse uporabljeni dele.

Tulce, z ne popolnoma osušeno osnovno surovino, brez ekstraktivov smo po vseh končanih ekstrakcijah dali v dve 2000 mL čaši ter vsako prelili s 1500 mL destilirane vode. Sledila je še homogenizacija materiala z napravo blender (20 min). Za nadaljnje modifikacije (odstranjevanje lignina, hemiceluloz) smo uporabljali to surovino. Natančno smo stehtali epruvete in v epruvete odpipetirali 20 mL topila z ekstraktivom. Nato smo dali epruvete z vsebino v sušilno komoro za 24 ur ($T = 105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), da je topilo izhlapelo, ostal pa nam je ekstrakt v epruvetah. Ponovno smo natančno stehtali epruvete in analizirali rezultate.

Delež ekstraktivov v izvorni surovini smo določili s pomočjo naslednjih izračunov:

$$ms = \frac{(m1 - m0) \times 250}{20}$$

Kjer so: ... (1)

ms – masa suhega ostanka (ekstraktivov) (g) v 250 mL disperziji,

$m0$ – masa epruvete (g),

$m1$ – masa epruvete in suhega ostanka ekstraktivov po sušenju (g),

250/20 – faktor za preračun mase suhega ostanka v 250 mL disperziji,

Maso skupnega suhega ostanka ekstraktivov smo izračunali s seštevanjem mas suhega ostanka ekstraktivov obeh ekstrakcij (s cikloheksanom in acetonom 95-5).

Maso suhe snovi v disperziji smo izračunali na sledeč način:

$$ms = \frac{md \times W}{100} \quad \dots(2)$$

Kjer so:

ms – masa suhe snovi v disperziji (g),

md – masa disperzije (suhu snov + voda) (g),

W – delež suhe snovi v disperziji (%),

100 – faktor za preračun deleža suhe snovi iz odstotkov v realne vrednosti.

3.3.3 Odstranjevanje lignina

Po odstranitvi večine ekstraktivov iz osnovne surovine je sledilo odstranjevanje lignina, oz. beljenje surovine. Ta postopek se je lahko ponovil dvakrat in sicer najprej po odstranjevanju ekstraktivov in nato še ponovno po odstranjevanju hemiceluloz. Pri tej metodi smo spremenjali količino dodanega reaktanta ($NaClO_2$), čas ter zaporedje dodajanja reaktanta ($NaClO_2$), volumen oz. maso disperzije in čas trajanja celotne reakcije. Temperatura reakcije pa je bila konstantna in sicer $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – zaradi prenosa toplote). Zaradi nastajanja zdravju škodljivih plinov ob reakciji smo delignifikacijo izvajali v digestoriju.

Potrebni pripomočki za delo:

Elrenmajerica (500 mL in 100 mL), urno steklo, čaše (250 mL in 600 mL), meritni valj (50 mL in 100 mL), tehtnica, pipeta, spatula, žlička, vodna kopel, Büchnerjev lij, filterpapir, gumijaste podložke, gumijaste cevi, nastavek za filtracijo, tehtič, sušilna komora, eksikator, precizna tehtnica, magnetno mešalo, magnet.

Kemikalije:

Natrijev klorit v prahu ($NaClO_2$), destilirana voda, ledena ocetna kislina, aceton, testirna disperzija brez ekstraktivov.

Opis dela:

V 250 mL elrenmajerico smo natehtali približno 250 mL disperzije vzorca in jo pokrili z urnim steklom. V 250 mL čaši smo pripravili ustrezeno količino reaktanta 10 % raztopine NaClO₂ in jo pokrili z urnim steklom, v drugo čašo pa smo dali raztopino ledene ocetne kisline. Elrenmajerico z vsebino smo postavili v digestorij na segreto vodno kopel (T = 85 °C) in dodali 10 mL reaktanta NaClO₂ ter 10 kapljic ledene ocetne kisline. 10 mL reaktanta NaClO₂ in 10 kapljic ledene ocetne kisline smo nato dodajali na vsak, v naprej določen časovni interval (največkrat je to bilo na ½ ure) ter elrenmajerico z vsebino večkrat dobro premešali (vsaj vsakih 10 min, 2 min mešanja). Po končanem postopku delignifikacije je sledilo spiranje. Sestavili smo napravo za filtriranje. Na veliko elrenmajerico s posebno odprtino smo postavili gumijaste podložke, na njih pa Büchlerjev lij, vanj pa smo dali filtrirni papir. Na odprtino elrenmajerice smo preko gumijastih cevi priključili nastavek za filtracijo, tega pa smo pritrdili na vodovodno pipo. Z nastavkom za filtracijo smo ustvarjali podtlak s pomočjo vodne črpalke. Na filter papir smo vlili disperzijo iz elrenmajerice in spirali z destilirano vodo (1 L) in 100 mL acetona, dokler nismo dobili skoraj suh ostanek. Ta ostanek smo dali v 600 mL čašo in stehtali ter nato prelili z ustrezeno količino destilirane vode (v primeru, da je to bila prva delignifikacija v zaporedju, smo dodali 250 mL destilirane vode za nadaljnje postopke. Sicer pa je bilo količino destilirane vode potrebno izračunati tako, da je končni delež suhe snovi v disperziji znašal približno 2 % do 2,5 %, kar je navadno pomenilo okoli 150 mL do 200 mL). V čašo smo nato dali magnet, jo pokrili z urnim steklom in jo postavili na magnetno mešalo do nadaljnje predelave. Vzeli smo tudi vzorec za merjenje deleža suhe snovi, sušili 24 ur v sušilniku, nato smo ga ohladili v eksikatorju (vsaj 60 min), stehtali prazen tehtič in vanj stehtali približno 1 g disperzije. Tehtič smo nato ponovno dali v sušilnik za 24 ur, ohladili in nato ponovno zatehtali ter iz tega preračunali delež suhe snovi.

Izračuni:

Delež suhe snovi:

$$W (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Kjer so:

...(3)

W (%) – delež suhe snovi izražen v odstotkih,

m₀ – masa vzorca pred sušenjem,

m₁ – masa vzorca po sušenju.

3.3.4 Odstranjevanje hemiceluloz

Po prvem odstranjevanju lignina je sledilo odstranjevanje hemiceluloz. Reaktanta pri tem sta bila kalijev hidroksid (KOH) in v enem primeru natrijev hidroksid (NaOH). Temperatura reakcije je znašala $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($+2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zaradi prenosa toplote, kar znese $82,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Čas poteka reakcije je bil 120 min (ob upoštevanju časa segrevanja pa 135 min).

Potrebni pripomočki za delo:

Bučka 500 mL, čaše (250 mL, 600 mL), merilni valji (100 mL, 250 mL), spatula, žlička, teflonski lonec, električni grelnik, urno steklo, hladilnik, steklen nastavek, magnet, Büchnerjev lij, gumijaste podložke, gumijaste cevi, filterpapir, magnetno mešalo, magnet, tehtič, sušilnik, termometer, stojalo.

Kemikalije:

Prvič delignificirana surovina, 10 % raztopina ocetne kisline, aceton, destilirana voda, silikatna pasta, termo olje.

Opis dela:

Pripravili smo 6 % raztopino KOH ali NaOH (pri izračunu smo upoštevali tudi delež vode v vzorcu disperzije in jo vmešali v čašo z disperzijo ter vse skupaj mešali 5 min. V 500 mL bučko smo dali delignificirano disperzijo s KOH ali NaOH ter magnet. Termo olje smo dali v teflonski lonec ter ga postavili na električni grelnik–magnetno mešalo. V termo olje smo postavili bučko z vsebino, nanjo pa smo preko steklenega nastavka (ki smo ga premazali s silikonsko pasto) postavili hladilnik ter ga povezali z dovodom hladne tekočine in postavili na stojalo. Ob strani teflonskega lonca smo v termo olje vstavili še termometer, tako da se ni dotikal bučke ali roba lonca. Prižgali smo grelnik in magnetno mešalo ter ju nastavili na pravo temperaturo ($82,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) in ustrezne obrate (nastavitev 8). Po pretečenem času reakcije smo odstranili teflonski lonec s termo oljem in počakali, da se bučka ohladi. Sledilo je spiranje po enakem načinu, kot pri delignifikaciji le, da se je spiralno s 100 mL 10 % ocetne kisline in 100 mL acetona ter 1 L destilirane vode. Tudi po tej reakciji smo dali preostanek filtracije v 600 mL čašo z magnetom, pokrili z urnim stekлом in postavili na magnetno mešalo do nadaljnih postopkov. Vzeli smo tudi vzorec za izračun deleža suhe snovi, kot pri postopku delignifikacije.

3.3.5 Oksidacija TEMPO

Oksidacija z reaktantom TEMPO je bila vedno zadnji kemijski postopek. S tem postopkom smo želeli še dodatno razbiti strukturo in oksidirati celulozo. Pri oksidaciji je bilo pomembno, da smo dobro odmerili izračunane mase vseh reaktantov in da smo med samo reakcijo pazili na pH v raztopini; ta je moral znašati med 11 in 10, optimalno okoli 10,5. Ne želimo, da pH pada pod 9, ker ne moremo zagotavljati normalnega delovanja reakcije. Opazno je bilo tudi, da dejansko vrednost pH raztopine ves čas pada, zaradi česar smo določili čas reakcije 60 min, masa dodanih reaktantov pa je bila odvisna od deleža suhe snovi v osnovni raztopini.

Potrebni pripomočki za delo:

Trivratna bučka 500 mL, čaše (100 mL, 250 mL, 600 mL), elektronski indikator pH, gumijaste podložke, steklena pokrovčka, spatula, merilni čolniček, pipeti, filterpapir, Büchnerjev lij, nastavek za filtracijo, gumijaste cevi, magnetno mešalo, magnet, magnetna palčka, tehtič.

Kemikalije:

Naša disperzija, reagent TEMPO, NaBr, 13 % raztopina NaClO, 10 % raztopina NaOH, 10 % raztopina HCl, destilirana voda, umeritvene kemikalije za elektronski indikator pH.

Opis dela:

Odmerili smo volumen disperzije in ji izračunali maso suhe snovi. Glede na maso suhe snovi smo izračunali potrebne količine natrijevega bromida, reagenta TEMPO in volumen natrijevega hipoklorita. V trivratno bučko smo dali disperzijo ter magnet. S pomočjo umeritvenih kemikalij smo nato umerili elektronski indikator pH ter tipalo indikatorja, s pomočjo gumijastih podložk namestili v bučko, kjer je bila disperzija. Pazili smo, da je bilo tipalo približno na sredini in dovolj globoko, da ni bilo v stiku z magnetom. Bučko smo nato pritrtili na stojalo in jo postavili na magnetno mešalo ter ga pognali (stopnja 8,5). Natehtali smo potrebne mase reagentov (TEMPO in NaBr) s pomočjo steklenega čolnička in jih vnesli v bučko z disperzijo. Nazadnje smo s pipeto dodali še natrijev hipoklorit in s tem se je reakcija začela. Pozorno smo spremljali spremembo pH in ga vzdrževali vsakih 5 min na vrednosti 10,5 z dodajanjem 10 % raztopine NaOH. Po pretečenem času reakcije (60 min) smo vrednost pH raztopine z dodajanjem HCl nastavili na 7, ustavili magnetno mešalo in odstranili pH sondu. Vsebino bučke smo spirali kot že prej opisano, vendar samo z 0,5 L

destilirane vode. Ostanek po filtraciji smo dali v 600 mL čašo, dodali magnet jo pokrili z urnim steklom in postavili na magnetno mešalo. Vzeli smo tudi vzorec za izračun deleža suhe snovi, kot je bilo že prej opisano. Sledila je mehanska obdelava vzorcev.

Izračuni:

Izračun za maso reaktantov TEMPO in NaBr:

$$mr \text{ (g)} = \frac{0,025 \times md}{2} \quad \dots(4)$$

Kjer so:

$mr \text{ (g)}$ – masa reagenta TEMPO ali NaBr v gramih,

md – masa disperzije (g),

0,025 – se navezuje na maso reagenta TEMPO iz literature (Saito, 2006) in se uporabi, kadar se računa masa reagenta TEMPO, za izračun NaBr je potrebno uporabiti 0,25 namesto 0,025

2 – se navezuje na maso vzorca iz literature (Saito, 2006).

Izračun volumna NaClO:

$$Vr \text{ (mL)} = \frac{3,8 \times md \times Mr \times 100}{1000 \times \rho \times Wr} \quad \dots(5)$$

Kjer so:

$Vr \text{ (mL)}$ – volumen reagenta NaClO v mililitrih,

md – masa disperzije (g),

Mr – molska masa NaClO (74,5 g/mol),

3,8 – se navezuje na delež reagenta NaClO na gram celuloze iz literature (Saito, 2006),

ρ – gostota NaClO (1,206 g/mL),

Wr – delež suhe snovi v raztopini NaClO (13 %),

1000 in 100 – pretvorbe zaradi enot.

3.3.6 Izračun surovinskega izkoristka

Računali smo tudi surovinski izkoristek preko deleža izgube materiala med posameznim procesom kemične modifikacije (prva delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz, druga delignifikacija in oksidacija z reagentom TEMPO).

Izračun deleža izgub:

$$Wi (\%) = \frac{(mz - mk)}{mz} \times 100$$

Kjer so: ... (6)

mz – masa suhe snovi vzorca pred kemično modifikacijo (g),

mk – masa suhe snovi vzorca na koncu (g),

Wi – delež izgub (%).

Kadar je računan izkoristek glede na celoto (Wic), je masa suhe snovi pred kemično predelavo (mz) masa vzorca pred kakršno koli kemično predelavo.

Izračun surovinskega izkoristka:

$$Si (\%) = 100 - Wi$$

Kjer so: ... (7)

Si – surovinski izkoristek, podan v odstotkih,

Wi – delež izgub, podan v odstotkih.

4 REZULTATI

Poglavlje »Rezultati« je razdeljeno v štiri podpoglavlja. V prvem podpoglavlju so opisani vsi postopki mehanske in kemične modifikacije osnovne surovine, ki smo jih izvedli tekom eksperimentalnega dela magistrske naloge. Vsak izmed teh postopkov tudi predstavlja rezultat te naloge.

V drugih treh podpoglavljih pa so opisani rezultati analiz rezultatov postopkov iz prvega podpoglavlja. Podrobnejše analize smo izvajali samo pri postopkih, za katere smo menili, da bodo dali najboljše rezultate.

Ker je obseg rezultatov velik, smo v tem delu rezultate predstavili opisno in shematsko, v poglavju priloge pa so preglednice z rezultati.

Za poimenovanje postopkov smo uporabili okrajšave UZ – mehanska obdelava z ultrazvokom, UT – mehanska obdelava z ultra turaksom, Blender – mehanska obdelava s kuhinjskim mešalnikom, Soxhlet – ekstrakcija po Soxhletu, K – se navezuje na kemijski postopek, ki zajema delignifikacijo (ta je lahko dvakratna) in odstranjevanje hemiceluloz (preglednica 1, str 21). Mehanski postopki modifikacije so bili vedno uporabljeni na koncu testiranj posameznega vzorca.

Dodane so tudi slike vzorcev, opazovanih s klasičnim mikroskopom, povečave le-teh pa si vedno vrstijo v sledečem zaporedju: levo $11,2 \times$ povečava, v sredini $51 \times$ povečava in desno $144 \times$ povečava. Slike so opremljene tudi s skalo, ki prikazuje, kolikšna razdalja pomeni $200 \mu\text{m}$ (pri povečavi $11,2 \times$) oz. $100 \mu\text{m}$ (pri povečavah $51 \times$ in $144 \times$).

4.1 MEHANSKI IN KEMIČNI POSTOPKI MODIFIKACIJE

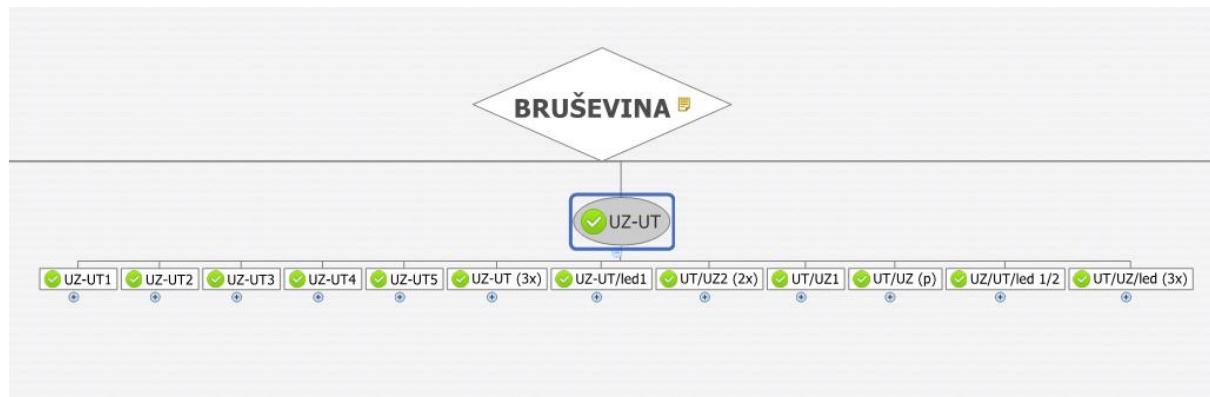
Osnovni opisi postopkov so podani v poglavju materiali in metode; tem osnovnim postopkom smo spremenjali nekatere parametre (vrsta in zaporedje uporabljenih naprav, nastavitev na napravah, čas delovanja naprav, čas trajanja celotne reakcije, količina in interval dodanih reaktantov, vrsta dodanih reaktantov).

4.1.1 Mehanski postopki modifikacije obdelave bruševine

V tem podoglavlju so podani rezultati izključno mehanskih modificirnih postopkov.

Postopek UZ-UT:

Na sliki 9 je predstavljen prvi set testov, ki smo jih opravili. Vzorci so poimenovani po logičnem zaporedju naprav (UZ in UT), številke zraven zadnje naprave (1-5) označujejo zaporedni test, številke v oklepajih pa število ponovitev izmenjajočega zaporedja naprav. Oznaka led označuje, da je bil vzorec hlajen z ledom, $\frac{1}{2}$ led, da je bil vzorec polovico časa hlajen z ledom, oznaka p pa označuje poseben dogodek, ko se je zaradi intenzivnega delovanja UZ naprava pregrela in nekaj časa ni delovala. Opazili smo, da se disperzija pri daljšem časovnem intervalu mehanske modifikacije in večji intenziteti segreva (to je veliko bolj opazno pri UT). Opazno je bilo tudi penjenje disperzije, predvsem pri višjih obratih UT.



Slika 9: Shema UZ-UT, bruševina, ki smo jo mehansko predelali z UZ in UT

Poglavitni namen testov je bilo določiti parametre časa in intenzitete ter minimalne količine volumna disperzije za mehanski del modifikacije – čas: UZ = 15 min (lahko v več ciklih po 5 min), UT = 30 min (lahko v več ciklih po 10 min); intenziteta UZ = 40 KHz, UT = 153,3 vrt/s; minimalen volumen = 30 mL. Primer parametrov in rezultata je viden v preglednici 3, kjer so podani osnovni parametri vzorca UZ/UT (3x) in nekaj zgodnjih opažanj (v spodnjem delu preglednice), na sliki 10 pa vidimo mikroskopsko povečan vzorec. Vzorec UZ/UT (3x) (slika 9) je primer vzorca s trikratno izmenjujočo se predelavo z napravama UZ in UT v zaporedju, ki je opisan v preglednici 3 (pod zaporedje postopkov).

Preglednica 3: Vzorec UZ/UT (3x), vzorca s trikratno izmenjajočo se predelavo z UZ in UT:

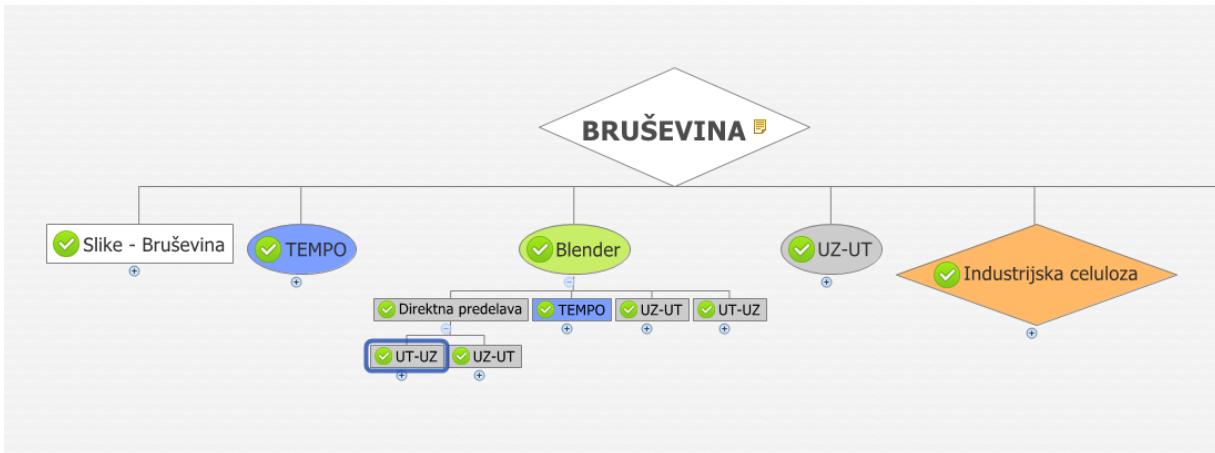
Vzorec UZ/UT (3x)			
Volumen disperzije = 50 mL	Podatki o postopkih	Zaporedje postopkov	
W vode = Wz + 25 mL	čas tUZ = 5 min (3x-enak) tUT = 5 min (3x-enak)	UZ UT	
	Hitrost/frekvenca UZ = 40 kHz UT = 303.3 vrt/sec	UZ UT	
Opažanja:		UZ UT	
Pri UZ in UT pride do segrevanja in izhlapevanja, ter pride do penjenja - močnejše pri UT			
Sprememba barve vzorca - ta nekoliko potemni - temno rumena			
Po končanem postopku 15 mL disperzije manj			



Slika 10: Vzorec (UZ/UT 3x), s trikratno izmenjajočo se predelavo z UZ in UT pri treh različnih povečavah.

Obdelava bruševine s kuhinjskim mešalom (blender) in UT-UZ:

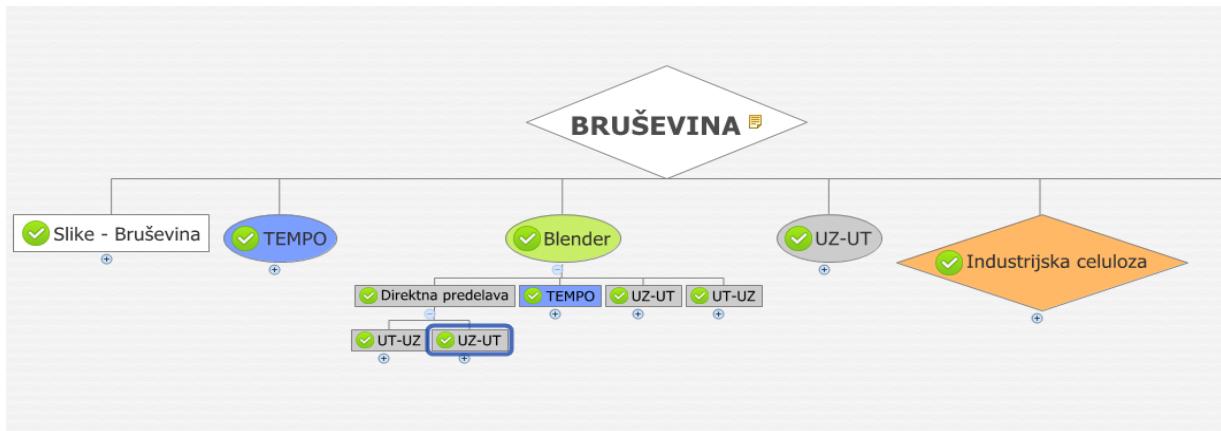
Zanimalo nas je, kakšne so razlike, če surovino najprej obdelamo z blenderjem in nato še z UT in UZ kot kaže slika 11. Izkazalo se je, da vsaj vizualno ni neke bistvene razlike, pod mikroskopom pa opazimo nekoliko večje število manjših delcev (vendar ne bistveno), če uporabimo še blender. Opazna je bila tudi povečana viskoznost disperzije, če je bila obdelana z blenderjem. Določili smo čas delovanja blenderja 30 min in minimalen volumen 300 mL.



Slika 11: Shema Blender in UT-UZ, bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato z UT in na koncu še z UZ

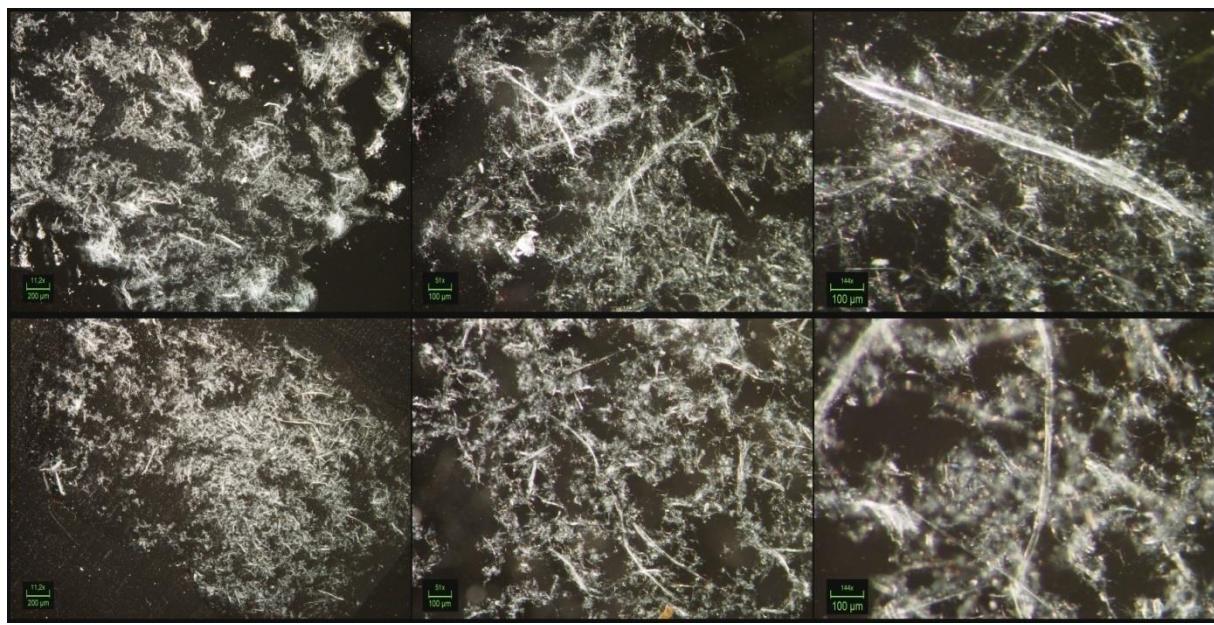
Postopek Blender/direktna predelava/UZ-UT:

Pri naslednjem poizkusu, ki zajema shemi Blender/UT-UZ in Blender /UZ-UT (sliki 11 in 12), smo se spraševali, če nastane razlika, kadar spremojamo zaporedje naprav mehanske obdelave (UZ in UT). V primerjavo nismo vključili tudi blenderja zaradi velike količine potrebnega materiala (za en vzorec 300 mL). Slika 13 prikazuje mikroskopsko povečavo vzorca Blender/UZ/UT3 (zgoraj), vzorca bruševine, ki smo jo mehansko modificirali z blenderjem, nato z UZ in na koncu z UT ter vzorca Blender/UT/UZ3 (spodaj), vzorca bruševine, ki smo jo mehansko modificirali z blenderjem, nato z UT in na koncu z UZ.



Slika 12: Shema Blender/UZ-UT, bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato z UZ in na koncu še z UT

Opazna je nekoliko boljša porazdelitev vlaken kadar je bil na koncu uporabljen UZ (primerjava slike 13 levo zgoraj in levo spodaj – pri povečavi 11,2 ×), vendar je pri tem potrebno upoštevati tudi možnost napake pri izdelavi vzorca za mikroskopiranje (slabša porazdelitev).



Slika 13: Vzorec blender/UZ/UT3 (zgornja pasica, pri treh različnih povečavah), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato z UZ in na koncu z UT. Vzorec Blender/UT/UZ3 (spodnja pasica, pri treh različnih povečavah), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato z UT in na koncu z UZ. Oba vzorca sta slikana pri treh različnih povečavah.

Časi delovanja naprav pri predelavi vzorcev na sliki 13 so bili enaki za posamezno napravo in sicer: $t_{\text{Blender}} = 30 \text{ min}$, $t_{\text{UT}} = 60 \text{ min}$, $t_{\text{UZ}} = 15 \text{ min}$, drugačno je bilo le zaporedje. Opažanja med predelavo vzorcev in po njej ter ostali podatki so podani v prilogi A.

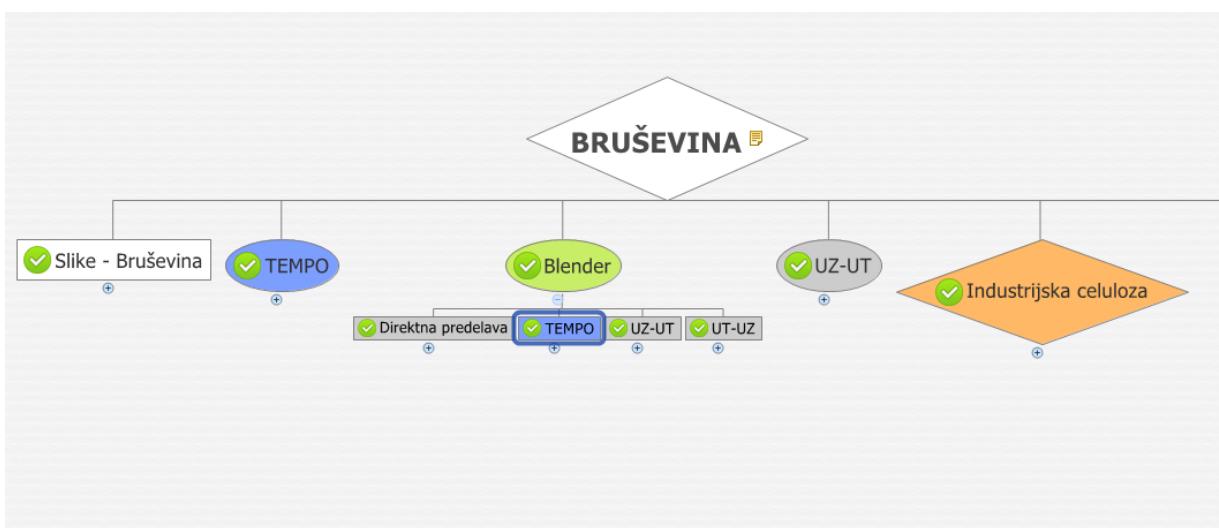
4.1.2 Mehansko–kemični postopki modifikacije bruševine

Tukaj so podani rezultati mehansko–kemičnih postopkov. Zaradi boljše preglednosti so razdeljeni v dve podpoglavlji in sicer brez delignifikacije in odstranitve hemiceluloz in z odstranitvijo ekstraktivov, delignifikacijo in odstranitvijo hemiceluloz.

4.1.2.1 Brez delignifikacije in odstranitve hemiceluloz

Postopek Blender/TEMPO:

V proces modifikacije smo vključili prvi kemijski postopek, oksidacijo TEMPO. Bruševino smo najprej predelali z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ in UT v različnih zaporedjih (UZ-UT in UT-UZ), kar prikazuje slika 14.



Slika 14: Shema Blender/TEMPO, bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ

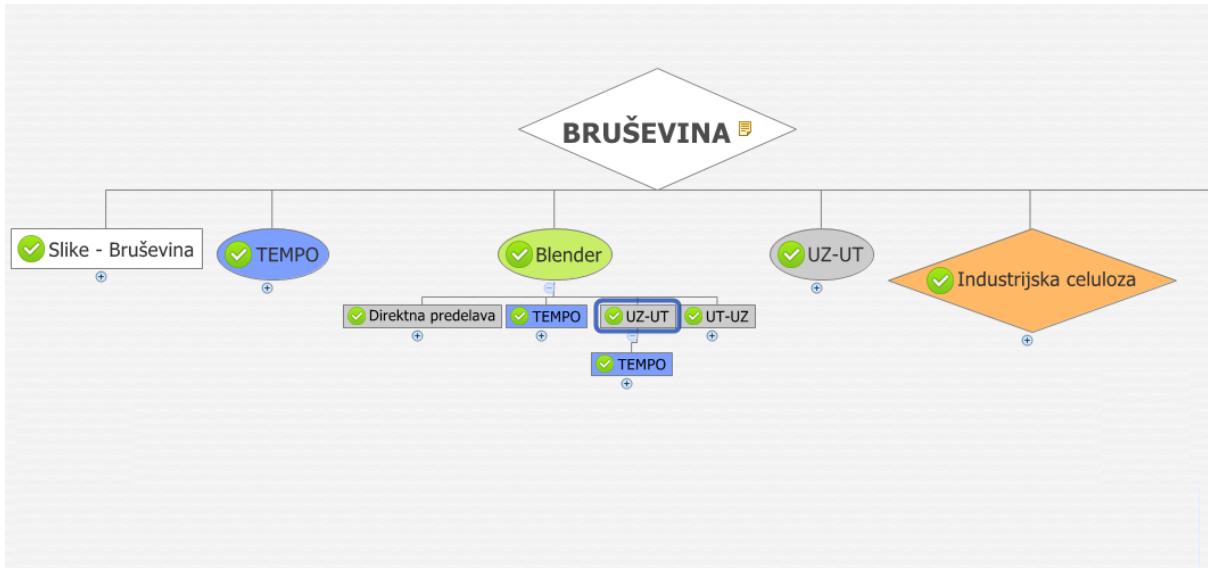
. V drugem delu testa smo po mehanski obdelavi z blenderjem dodali še mehansko obdelavo z UZ-UT, kar kaže slika 15 in UT-UZ, ki je vidno na sliki 16. Nato je sledila oksidacija z reagentom TEMPO in na koncu še mehanska predelava z UT in UZ v različnih zaporedjih (UZ-UT in UT-UZ). Zanimal nas je vpliv oksidacije z reagentom TEMPO (slika 17) in primerjava TEMPO brez predpriprave z UZ-UT in UT-UZ s predpripravo. Izkazalo se je, da

oksidacija TEMPO spremeni surovino tako, da jo nekoliko razbije na krajša vlakna. Obenem je bilo opazno tudi to, da oksidacija z reagentom TEMPO posvetli vzorce. Postopki, ki so vsebovali tudi obdelavo z blenderjem, so bili nekoliko bolj učinkoviti pri krajsanju dolžine vlaken v disperziji. Primer parametrov oksidacije TEMPO je v preglednici 4.

Preglednica 4: Podatki o postopku TEMPO2

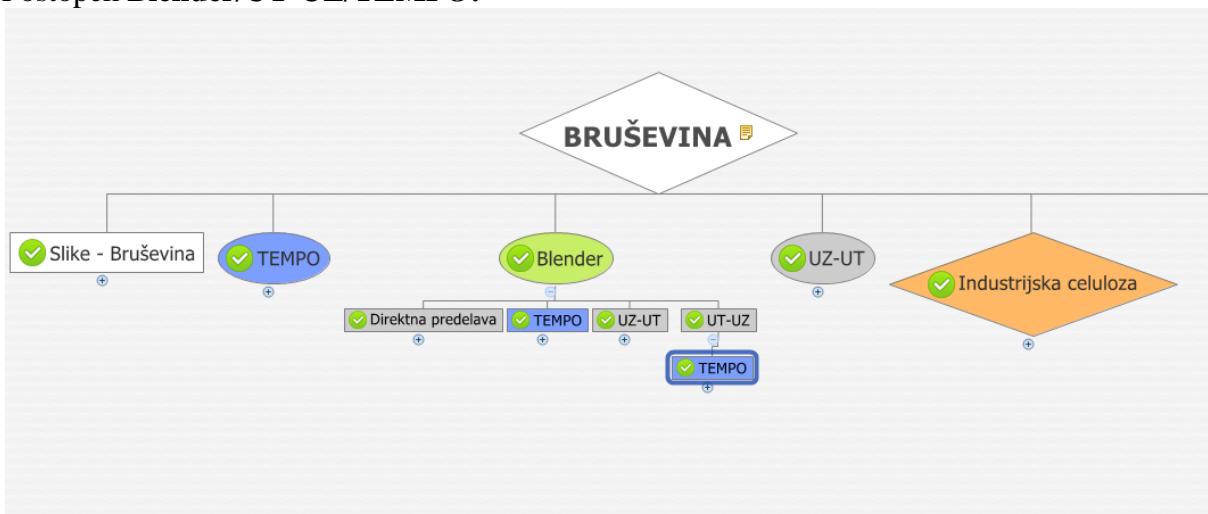
Podatki o postopkih (Blender, TEMPO) - Tempo2	
Volumen disperzije (Blender) = 300 mL	
m zatehtane bruševine (TEMPO) = 100 g	
W vode (Blender) = Wz W vode (TEMPO) = Wz + 150 mL	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>čas</div> <div>tBlender = 30 min TEMPO = 120 min</div> <div>Blender TEMPO</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>Hitrost/frekvenca</div> <div>Blender = 2 TEMPO (mag. mešalo) = 8,5</div> </div>
m tempo = 0,028 g	
m NaBr = 0,2787 g	
V NaClO = 4,03 mL	
W (bruševine) % = 2,53	
Opažanja:	
Disperzija se je nekoliko posvetlila	
Viskoznost disperzije je padla - več je manjših fraktur	
Na koncu (po filtraciji) smo dodali 150 mL dest. vode	

Postopek Blender/UZ-UT/TEMPO:

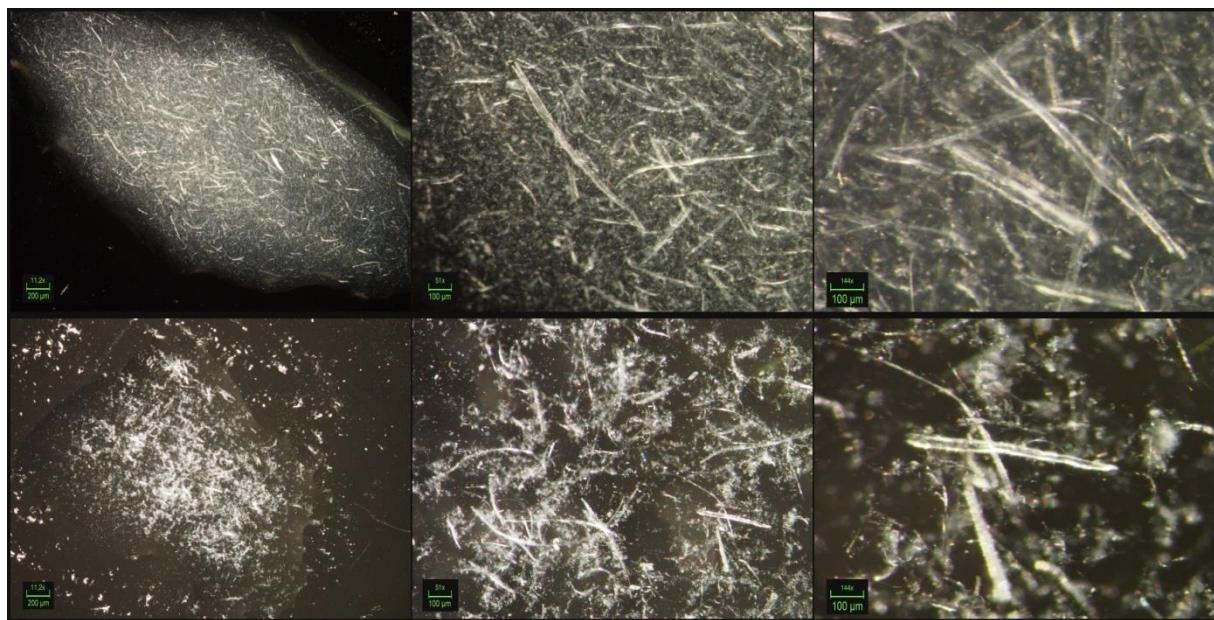


Slika 15: Shema Blender/UZ-UT/TEMPO bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato mehansko predelali z UZ in UT, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko ponovno predelali z UT in UZ

Postopek Blender/UT-UZ/TEMPO:



Slika 16: Shema Blender/UZ-UT/TEMPO bruševina, ki smo jo mehansko predelali najprej z blenderjem, nato mehansko predelali z UT in UZ, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko ponovno predelali z UT in UZ



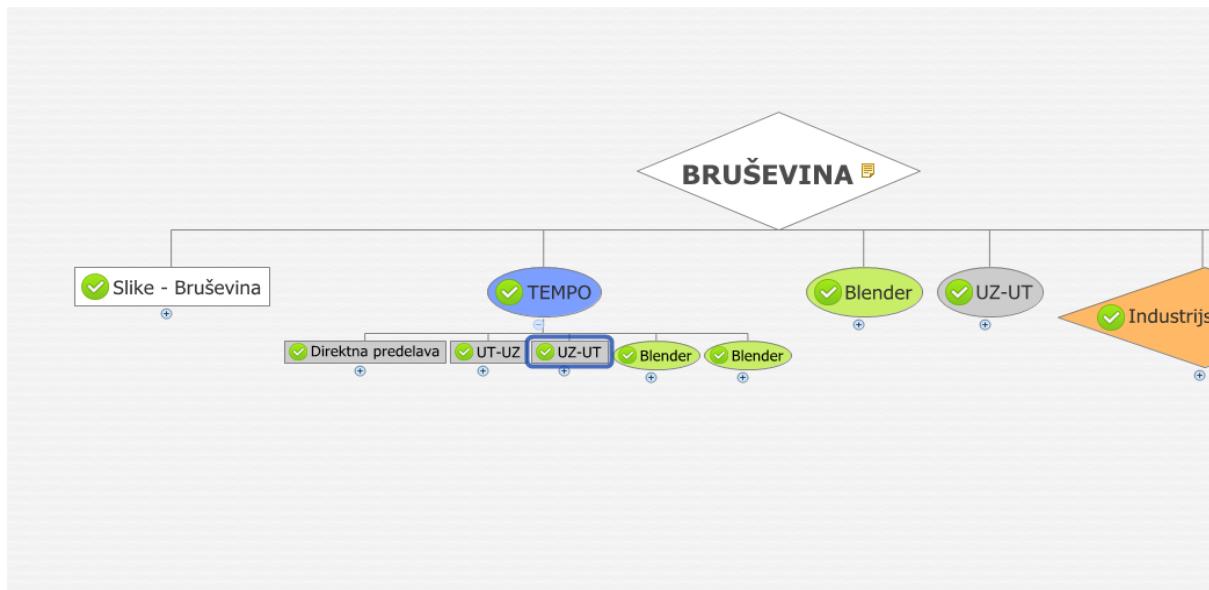
Slika 17: Vzorec Blender/TEMPO/UT-UZ (zgoraj), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO, sledila je mehanska predelava z UT in na koncu z UZ. Vzorec Blender/UT-UZ1 (spodaj), ki smo ga mehansko predelali z blenderjem, nato oksidirali z reagentom TEMPO, sledila je mehanska predelava z UT in na koncu z UZ. Oba vzorca sta bila posneta pri treh različnih povečavah.

Na sliki 17 zgoraj vidimo vzorec, ki je bil oksidiran z reagentom TEMPO, spodaj pa vzorec ki ni bil. Na sredinski povečavi ($51 \times$) zgoraj je dobro vidno večje število manjših vlaken, ki so tudi dobro razporejena po disperziji. Na spodnji sredinski sliki pa se vlakna še vedno držijo bolj skupaj, tvorijo manjše skupke. Desna slika zgoraj ($144 \times$) je tudi ozadje bolj sivkasto obarvano v primerjavi s spodnjo sliko iste povečave ($144 \times$), to je verjetno zato ker so pri oksidaciji z reagentom TEMPO in nato mehanski predelavi z UT in UZ nastajala nanovlakana.

Postopek TEMPO/UZ-UT:

Naslednji sklop testiranj je bil usmerjen v preučevanje, ali obstajajo kakšne posebne razlike v produktu, ki ni bil po oksidaciji z reagentom TEMPO in obdelvi z blenderjem (sliki 18 in 19) v primerjavi s produktom;

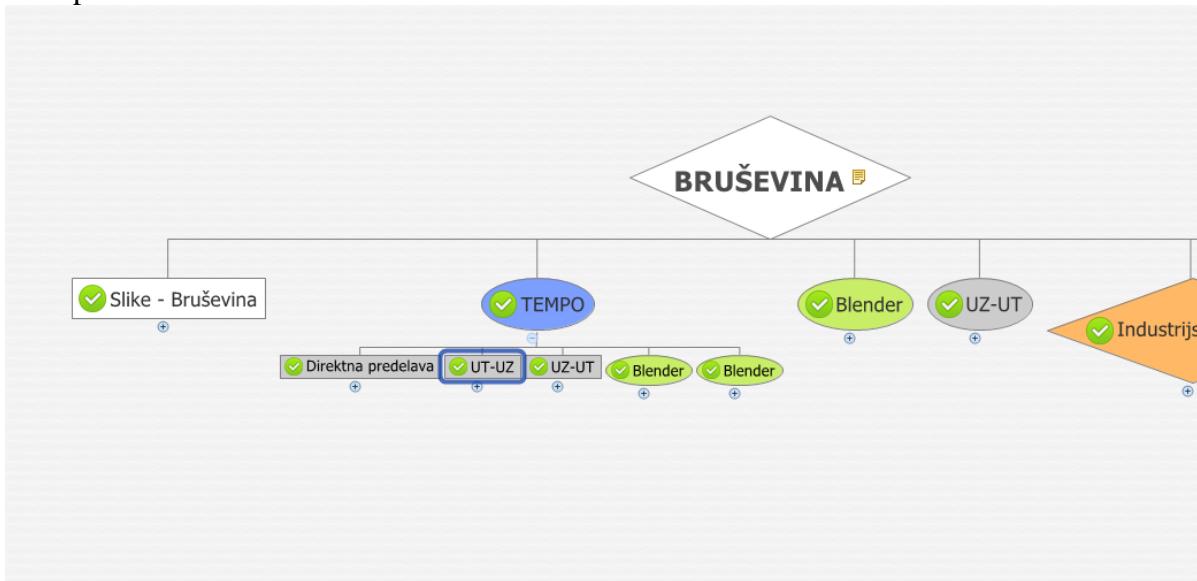
- ki je bil (sliki 20, 21).
- ki je bil oksidiran z reagentom TEMPO dvakrat (sliki 22, 23).



Slika 18: Shema TEMPO/UZ-UT, bruševina, ki smo jo oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ in UT

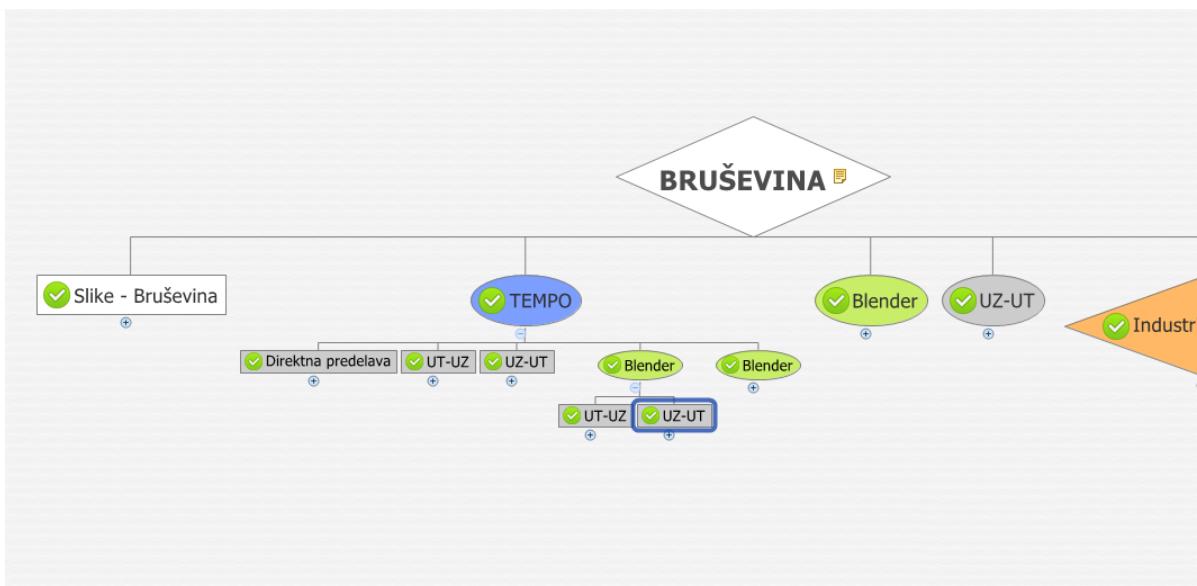
Vidijo se razlike v velikosti delcev; najmanjši so nastali pri postopku, kjer smo dvakrat uporabili oksidacijo z reagentom TEMPO; nekoliko večji, kjer je poleg oksidacije TEMPO uporabljen tudi blender. Največje delce pa smo dobili pri postopku TEMPO ter nato z mehansko obdelavo (slika 24). Rezultati so pričakovani, saj oksidacija z reagentom TEMPO spremeni kemično strukturo surovine (oksidira proste OH skupine), zaradi česar je nato nadaljnja mehanska predelava bolj učinkovita, kakor če oksidacije ne bi bilo). Vsaka dodatna mehanska predelava povzroči vedno večje število manjših vlaken in tudi krajša vlakna. Pri tem je potrebno tudi povedati, da smo pri mikroskopiranju vzeli različne količine materiala za vsak vzorec, kar lahko vpliva na sliko.

Postopek TEMPO/UT-UZ:



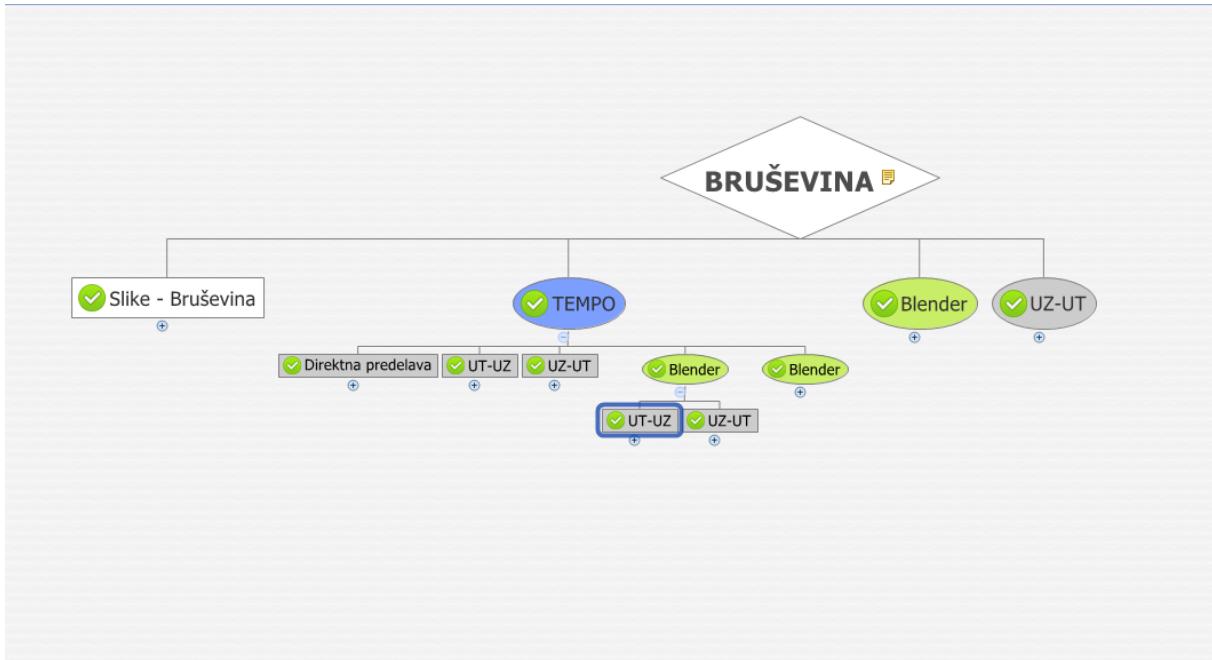
Slika 19: Shema TEMPO/UT-UZ, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.

Postopek TEMPO/BLENDER/UZ-UT:



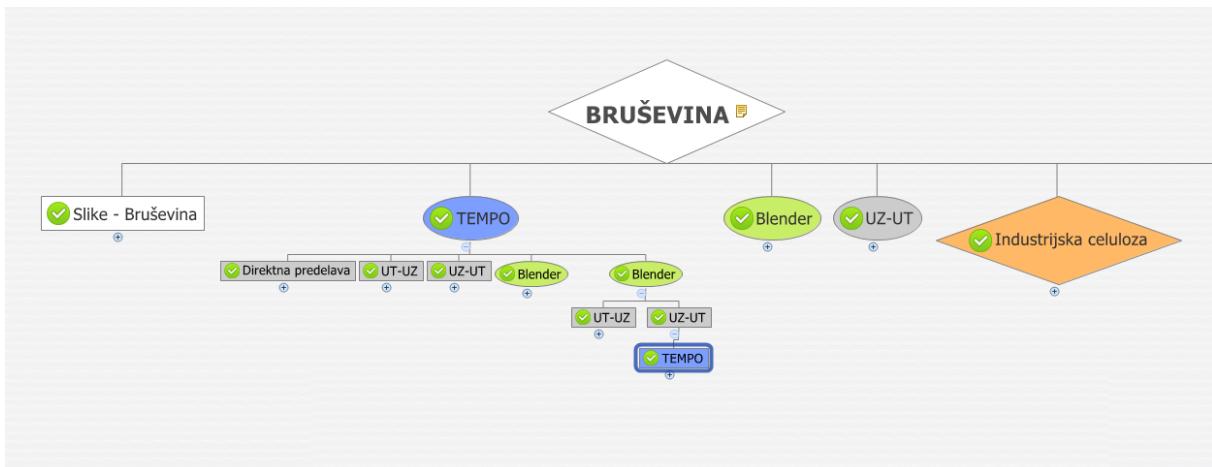
Slika 20: Shema TEMPO/BLENDER/UZ-UT, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem in na koncu mehansko predelali z UZ in UT.

Postopek TEMPO/BLENDER/UT-UZ:



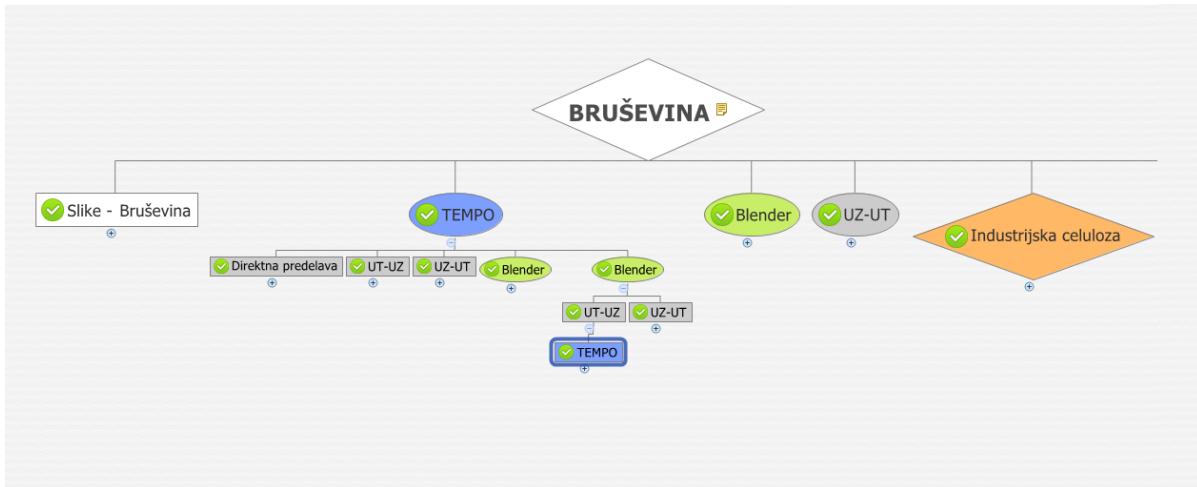
Slika 21: Shema TEMPO/BLENDER/UT-UZ, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.

Postopek TEMPO/BLENDER/UZ-UT/TEMPO:



Slika 22: Shema TEMPO/BLENDER/UZ-UT/TEMPO, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem, sledila je mehanska predelava z UZ-UT, nato smo ponovno oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.

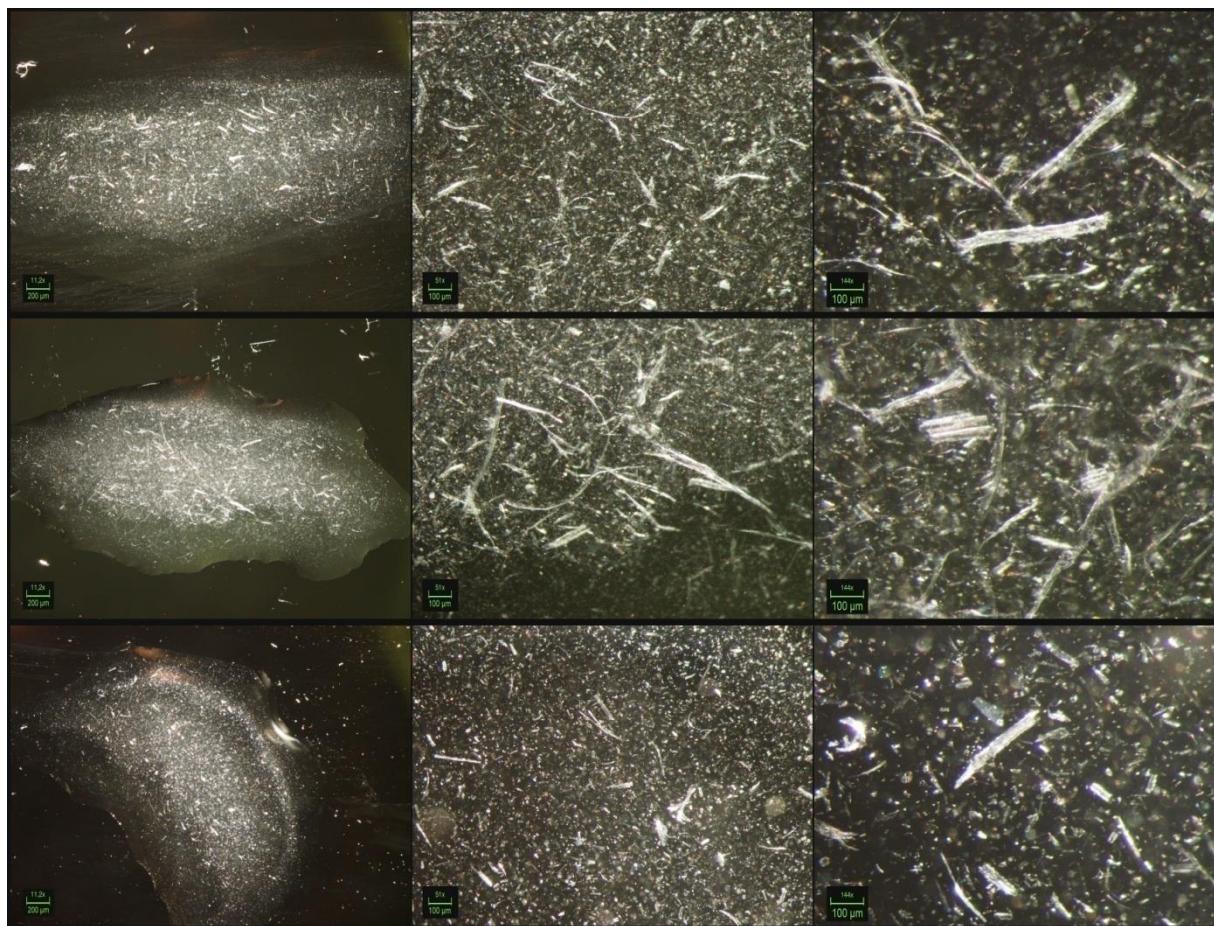
Postopek TEMPO/BLENDER/UT-UZ/TEMPO:



Slika 23: Shema TEMPO/BLENDER/UT-UZ/TEMPO, bruševina, ki smo jo najprej oksidirali z reagentom TEMPO, nato mehansko predelali z blenderjem, sledila je mehanska predelava z UT-UZ, nato smo ponovno oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UT in UZ.

4.1.2.2 Primerjava vzorcev, obdelanih z različnimi postopki

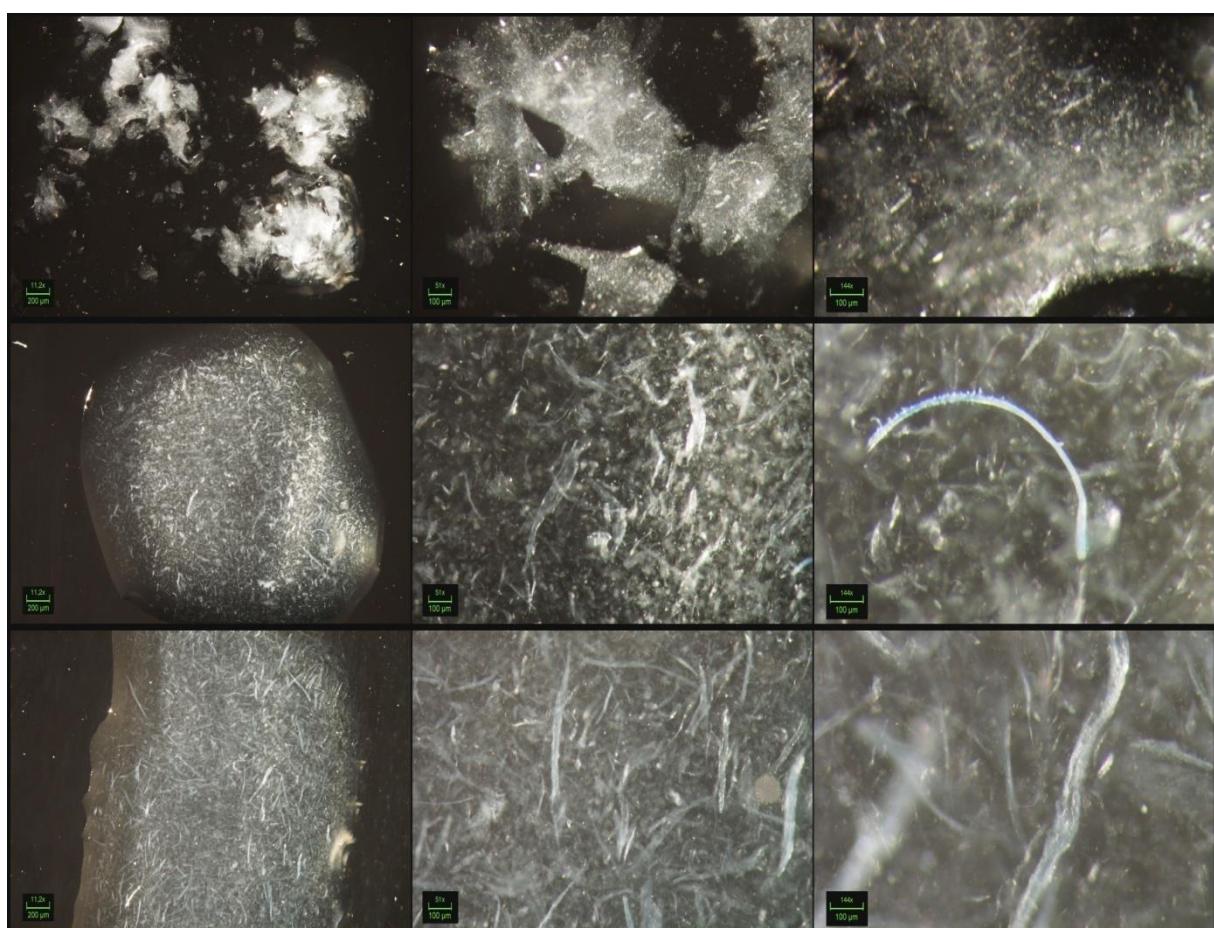
Vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x s slike 24 je del iz sklopa vzorcev, ki smo jih oksidirali z reagentom TEMPO in nato mehansko predelali z UZ in nato še UT. Sredinski del slike zavzema vzorec TEMPO6/UZ/UT 3x, ki predstavlja vzorec, ki smo ga po oksidaciji z reagentom TEMPO mehansko predelali z blenderjem in na koncu še z UZ in UT. Spodnji vzorec TEMPO4/UZ/UT 3x pa pripada vzorcem, pri katerih smo izvedli dve oksidaciji z reagentom TEMPO. Pri teh je bilo zaporedje postopkov: oksidacija z reagentom TEMPO, mehanska predelava z blenderjem, mehanska predelava z UZ in UT, druga TEMPO oksidacija in na koncu še mehanska predelava z UZ in UT. 3x pri vseh vzorcih pomeni trikratno zaporedje izmenjevanja naprav UZ in UT končne mehanske predelave.



Slika 24: Vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x (zgornja pasica) TEMPO oksidirane in mehansko (UZ in UT) predelane bruševine. Vzorec TEMPO6/UZ/UT 3x (sredinska pasica) TEMPO oksidirane in mehansko (Blender, UZ in UT) predelane bruševine. Vzorec TEMPO4/UZ/UT 3x (spodnja pasica) TEMPO oksidirane in mehansko (Blender, UZ in UT) predelane, ter nato ponovno TEMPO oksidirane in mehansko predelane (UZ in UT) bruševine. Vsi trije vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah.

Dobro je opazna razlika med enojno (zgoraj in sredina) in dvojno oksidacijo z reagentom TEMPO (spodaj), saj so vlakna pri dvojni oksidaciji opazno manjša in tudi manjše je število skupkov. Manjša pa je razlika med vzorcema enojne oksidacije TEMPO brez blenderja (zgoraj) in z blenderjem (sredina). Vidi se, da mehanska predelava z blenderjem nekoliko poveča število manjših vlaken, vendar dobimo tudi veliko količino večjih delcev zaradi večje količine materiala.

Na sliki 25 zgoraj vidimo vzorec TEMPO oksidirane in UZ ter UT mehansko predelane (v trikratnem izmenjajočem se zaporedju UZ-UT) industrijske celuloze (TEMPO12/UZ/UT 3x). V sredini je vzorec K12/UZ, ki predstavlja bruševino brez ekstraktivov, nato smo ji prvič odstranili lignin, za tem smo odstranjevali hemiceluloze, sledila je ponovna delignifikacija, za tem smo oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu smo še mehansko predelali z UZ. Spodnji vzorec – K14/UZ pa je imel enako zaporedje postopkov kot K12/UZ, le drugačne parametre – daljši čas delignifikacije, manjšo količino porabljenih kemikalij NaClO in KOH.



Slika 25: Vzorec TEMPO12/UZ/UT 3x (zgoraj) industrijske (kraft) nanoceluloze. Vzorec K12/UZ (sredina) iz bruševine predelane nanoceluloze. Vzorec K14/UZ (spodaj) iz bruševine predelane in delno optimizirane nanoceluloze. Vsi trije vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah.

Na sliki 25 se jasno vidi bistveno večja stopnja dezintegracije materiala pri vzorcu industrijske celuloze (zgornji del slike), v primerjavi z obema spodnjima vzorcema K12/UZ in K14/UZ. Pri industrijski celulozi zelo redko vidimo vlakna, prevladujejo majhni delci in

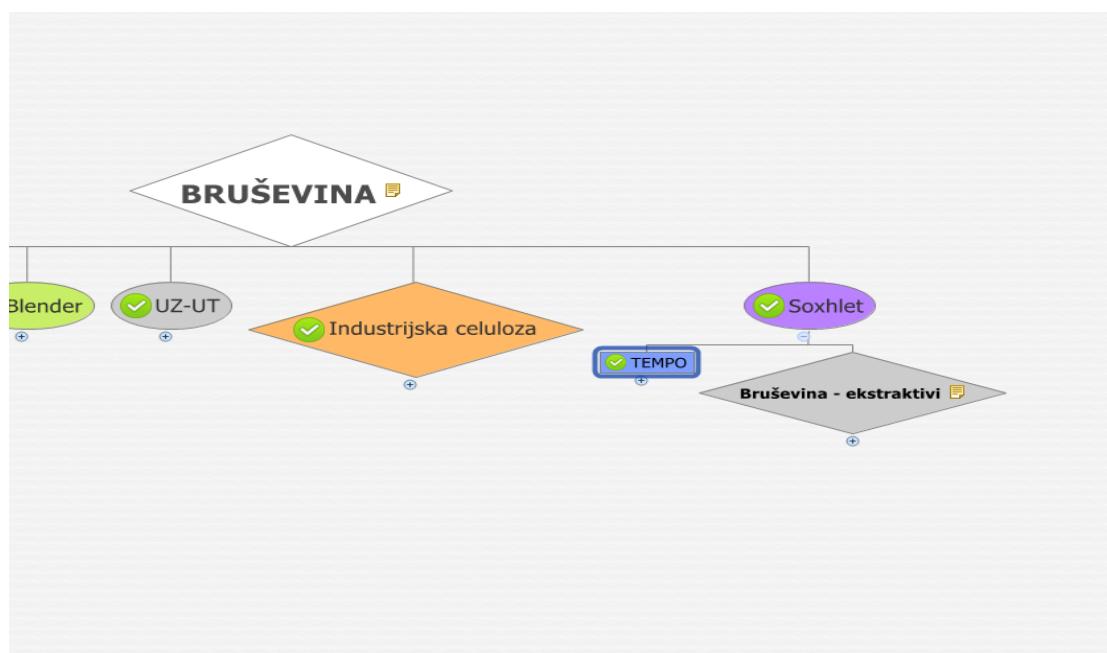
sivinsko ozadje, kjer se najverjetneje nahajajo nanovlakna. Še najbližje temu se približa vzorec K14/UZ pri povečavi $144 \times$ (desno spodaj), kjer imamo tudi velik del sivega ozadja, ampak še vedno so vidna tudi vlakna. Pri industrijski celulozi tudi vidimo, da se združuje v skupke, vendar je do tega verjetno prišlo zaradi težav pri zajemanju vzorca za mikroskopiranje.

4.1.2.3 Odstranitev ekstraktivov, lignina in hemiceluloz

Ker iz bruševine nismo uspeli pridobiti NFC gela, smo v nadaljnje postopke vključili kemično predelovalne postopke: ekstrakcija po Soxhletu, delignifikacija z NaClO_2 in odstranjevanje hemiceluloz s KOH ali z NaOH. Poleg teh postopkov smo še vedno uporabljali mehanske postopke predelave (UZ in UT) in kemični postopek oksidacije z reagentom TEMPO.

Postopek Soxhlet/TEMPO:

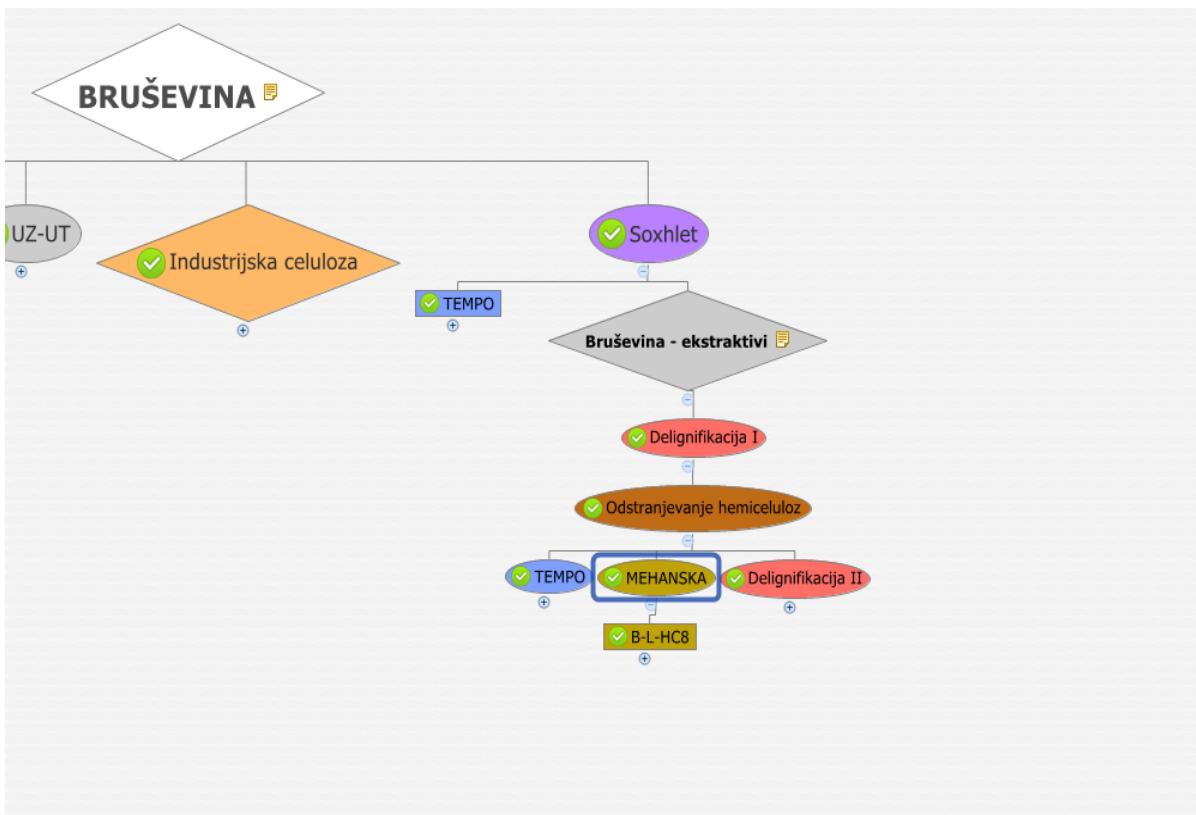
Z ekstrakcijo po Soxhletu smo odstranili celulozne ekstraktive. Zanimalo nas je, če bodo pogoji že dovolj ugodni za nastanek gelaste nanoceluloze. Rezultat je pokazal, da pod izbranimi pogoji ne nastane gel stanje. Zaradi tega smo nadaljevali raziskave v smeri odstranjevanja lignina in hemiceluloz.



Slika 26: Shema Soxhlet/TEMPO, bruševina, ki smo ji odstranili ekstraktive, nato oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ in UT

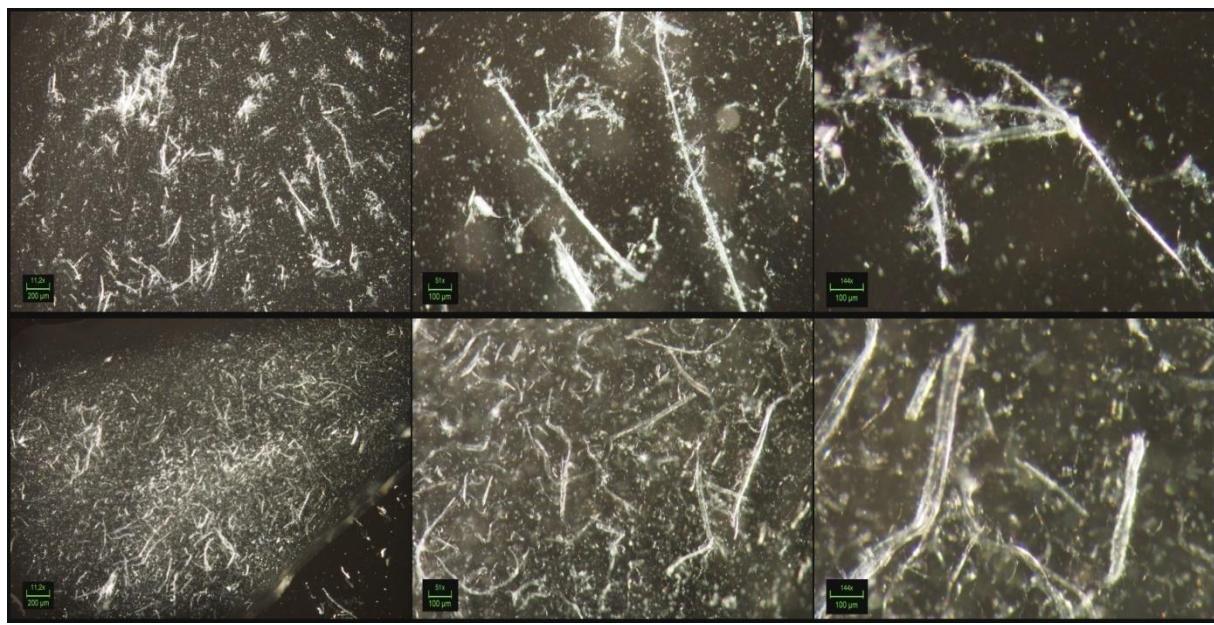
Postopek MEHANSKA OBDELAVA:

Po preučevanju vpliva odstranitve ekstraktivov, smo nadaljevali raziskave v smeri delignifikacije in odstranitve hemiceluloz ter mehanske predelave bruševine brez ekstraktivov (slika 27).



Slika 27: Shema MEHANSKA, α -celuloza (z enkratno delignifikacijo), ki smo jo mehansko predelali z UZ in UT

Vizualni pregled je pokazal, da ni bistvene razlike v viskoznosti in barvi po delignifikaciji in odstranjevanju hemiceluloz. Delignifikacija z NaClO_2 sicer nekoliko pobeli disperzijo, vendar odstranjevanje hemiceluloz s KOH ponovno obarva disperzijo. Pod mikroskopom pa je opazna sprememba velikosti delcev, ti se zaradi kemijske obdelave zmanjšajo – razbijejo, kar je razvidno s slike 28. Pri mehanski predelavi je bil zaznan tudi izrazit vonj po sladkorjih.

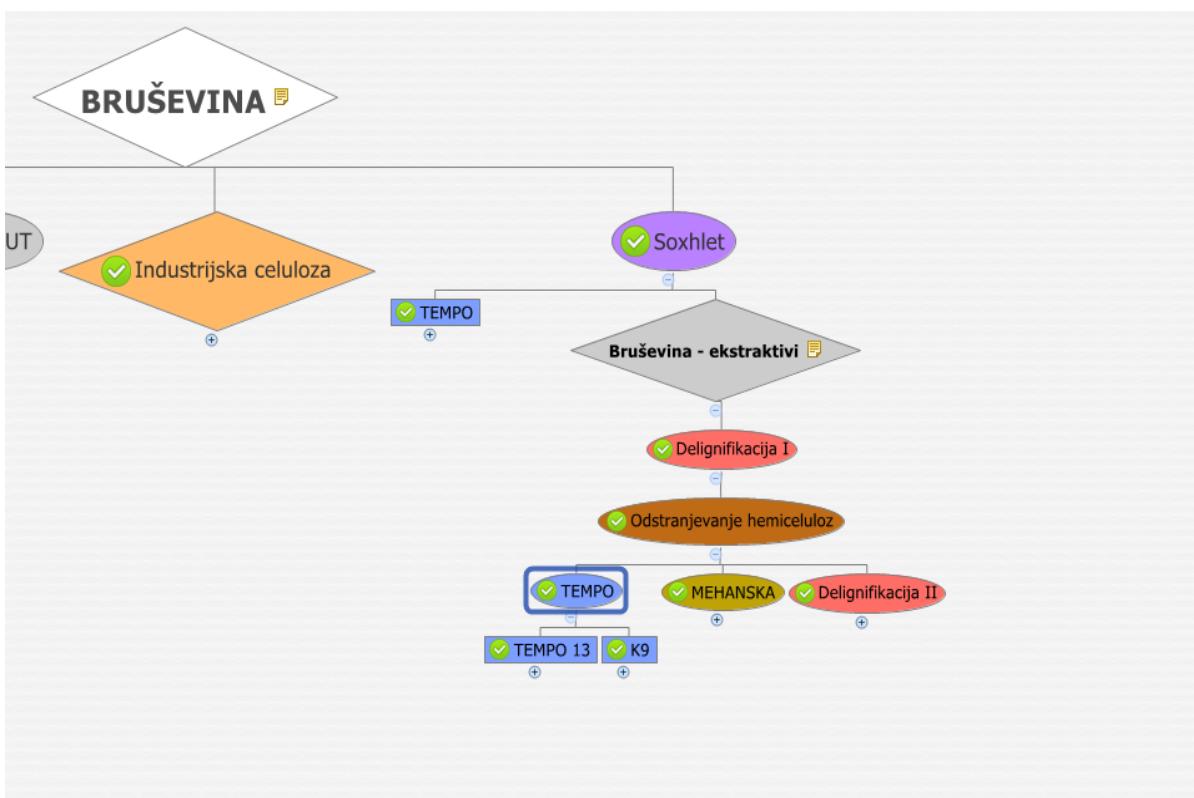


Slika 28: Vzorec Kontrola-B-E (zgoraj) bruševine brez ekstraktivov. Vzorec B-L-HC8/UT/UZ (spodaj) mehansko predelane α -celuloze, pridobljene iz bruševine. Oba vzorca sta bila posneta pri treh različnih povečavah.

V zgornjem delu slike 28 vidimo kontrolni vzorec bruševine, ki smo ji odstranili ekstraktive (Kontrola-B-E). Spodnji vzorec pa predstavlja bruševino ki smo ji najprej odstranili ekstraktive, nato delignificirali, za tem smo odstranili hemiceluloze in na koncu mehansko predelali z UT in UZ. Na srednjih slikah je dobro vidno, da pri delignifikaciji in odstranitvi hemiceluloz dobimo krajša vlakna in manjše delce. Na zgornji sliki imamo skupke vlaken in nekaj manjših delcev, na spodnji pa več manjših delcev. Spodja slika ima tudi več materiala, kar je tudi potrebno upoštevati.

Postopek TEMPO:

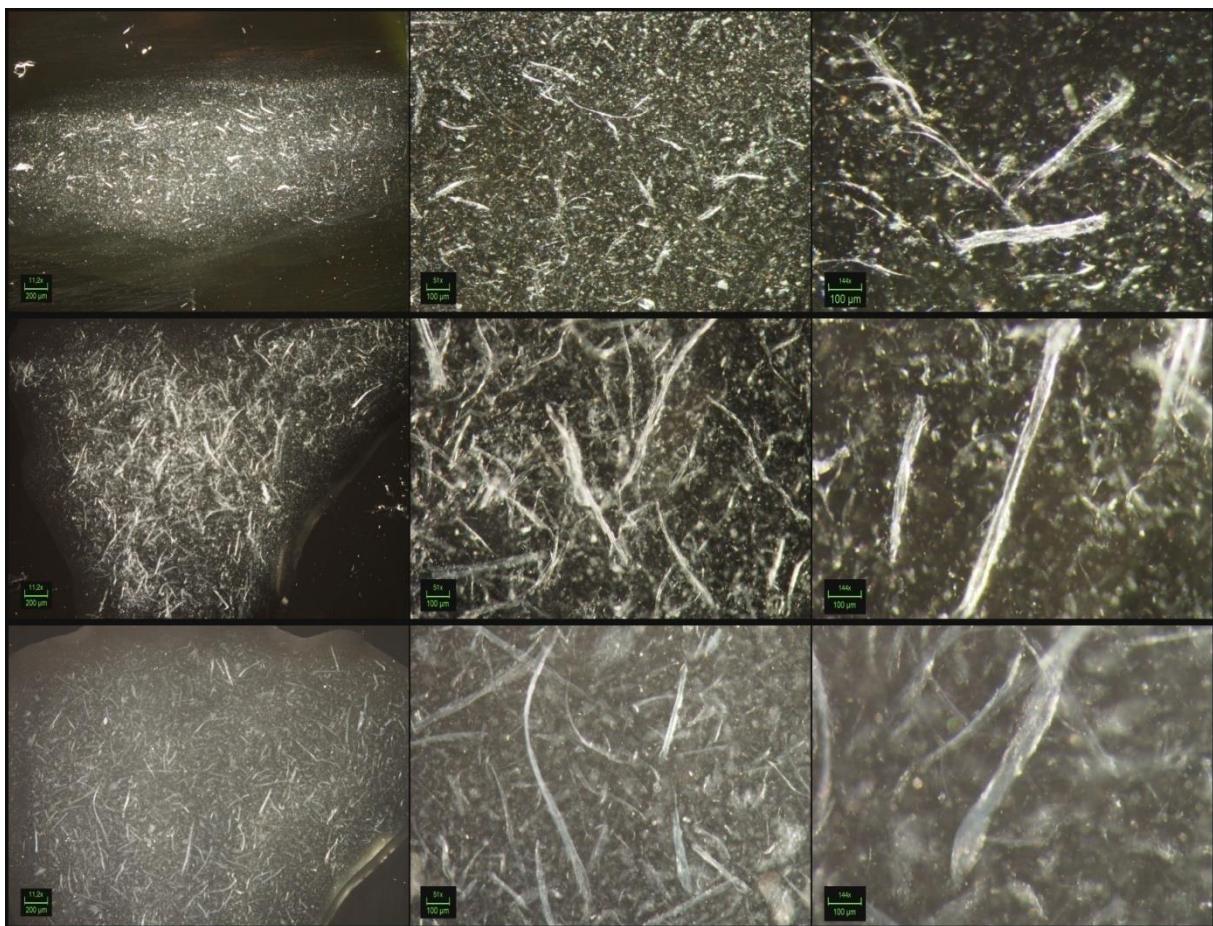
Pri prejšnjih testih smo opazili, da oksidacija z reagentom tempo ugodno vpliva na manjšanje velikosti vlaken. Zato nas je zanimal vpliv oksidacije z reagentom TEMPO na bruševino, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin in hemiceluloze (slika 29).



Slika 29: Shema TEMPO, nanoceluloza (z enkratno delignifikacijo)

Po pričakovanju oksidacija z reagentom TEMPO še dodatno razbije material v disperziji. V primerjavi z vzorci brez delignifikacije in odstranitve hemiceluloz je tudi vidno, da je v disperziji več manjših delcev (slika 30). Pri teh vzorcih je prvič nastalo gel stanje. S kemično modifikacijo pa se je skrajšal čas raziskave, saj smo podobne rezultate dobili že po 1-2 min (prej 15 min in več). Vseeno pa so bili boljši vzorci tisti, ki smo jih dobili po nekoliko daljšem času.

Opazili smo tudi, da UT nima tako velikega vpliva na povečanje viskoznosti, kvečjem jo hipno zmanjša zaradi porušitve strukture (čez čas ta lahko naraste), medtem ko UZ bistveno pripomore pri povečevanju viskoznosti in tvorjenju gel stanja disperzije (preglednica 5).



Slika 30: Vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x (zgoraj) TEMPO oksidrane in mehansko (UZ-UT) predelane bruševine. Vzorec B-L-HC8/UT/UZ 2x (sredina) mehansko predelane α -celuloze, pridobljene iz bruševine. Vzorec K9/UZ/UT 2x (spodaj) mehansko predelane nanoceluloze, pridobljene iz bruševine. Vsi trije vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah.

Na sliki 30 zgoraj vidimo vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x, to je vzorec, pri katerem ekstraktivov nismo odstranili, delignifikacije nismo izvedli ter hemiceluloz nismo odstranili. Gre za oksidacijo bruševine z reagentom TEMPO ter sledečo trikratno izmenjajočo se mehansko predelavo z UZ in UT. Vzorec B-L-HC8/UT/UZ 2x na sredini slike je primer vzorca brez ekstraktivov, z delignifikacijo in odstranitvijo hemiceluloz ter končne mehanske predelave z dvakratnim izmenjajočim UT in UZ. Spodnji vzorec K9/UZ/UT 2x je vzorec, ki smo mu odstranjevali ekstraktive, nato lignin, za tem hemiceluloze, sledila je oksidacija z reagentom TEMPO in na koncu še mehanska predelava z dvakratnim izmenjajočim UZ in UT. Zgornji vzorec TEMPO8/UZ/UT 3x ima v primerjavi s srednjim vzorcem B-L-HC8/UT/UZ 2x več manjših delcev in podobno število kot spodnji vzorec K9/UZ/UT 2x. To je verjetno zaradi oksidacije z reagentom TEMPO. Spodnji vzorec ima tudi opazno bolj sivkasto disperzijo, kar

lahko pripisujemo postopkoma odstranitvi lignina in hemiceluloz ter končni mehanski predelavi z UZ in UT.

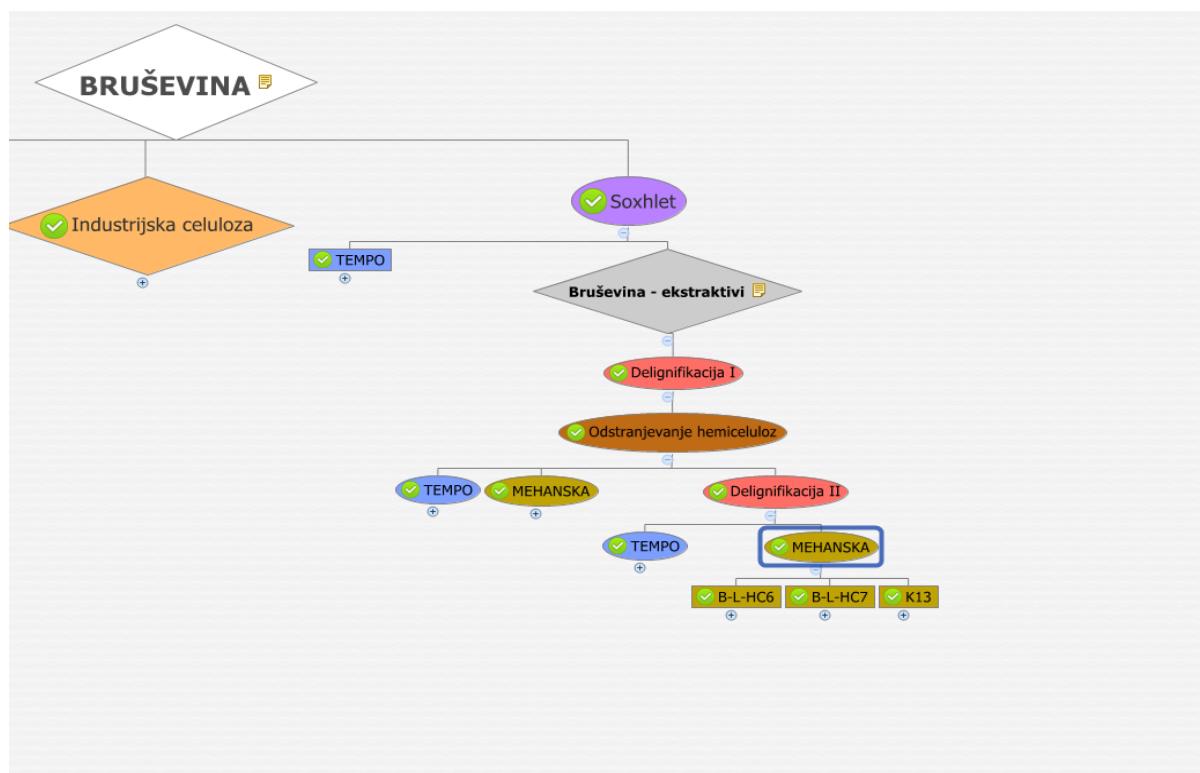
Preglednica 5: Podatki vzorca K9/UZ in K9/UT

Podatki o postopkih (Soxhlet, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz, TEMPO) - K9  		
Delignifikacija:		
m vzorca (disperzije) = 285,4 g; t = 240 min; T = 70 °C	Vsakih 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledocta	
Odstranjevanje hemiceluloz:		
m (KOH) = 15,02 g; t = 120 min; T = 80 °C	Dodali smo toliko KOH, da je bil skupni delež KOH v disperziji 6 %	
W vode (TEMPO) = W _z + 150 mL	čas  TEMPO = 60 min Hitrost/frekvenca  TEMPO (mag. mešalo) = 8,5	
m tempo = 0,04497 g	V NaClO = 8,5 mL	
m NaBr = 0,44466 g	W (bruševine) % = 2,27	
Opažanja:		
Med delignifikacijo se disperzija pobeli, pri dodatu KOH pa postane oranžne barve		
Ni barvne razlike pred in po TEMPO oksidaciji		
Večja začetna masa disperzije zaradi manjšega deleža suhe snovi		
K9/UZ  		
Volumen disperzije = 30 mL	Podatki o postopkih	Zaporedje postopkov
W vode = W _z	čas  t _{UZ} = 15 min Hitrost/frekvenca  UZ = 40 kHz	K9 UZ
Opažanja:		
Viskoznost se poveča, ne teče pod kotom 45°		
Ni vidnih barvnih sprememb		
K9/UT  		
Volumen disperzije = 40 mL	Podatki o postopkih	Zaporedje postopkov
W vode = W _z	čas  t _{UT} = 30 min Hitrost/frekvenca  UT = 153,3 vrt/sec	K9 UT
Opažanja:		
Viskoznost se rahlo poveča		
Ni vidnih barvnih sprememb		

V preglednici 5 so najprej podatki o postopku K9. To je postopek odstranjevanja lignina in hemiceluloz iz celuloze brez ekstraktivov. V drugem delu preglednice so podatki o mehanski predelavi vzorca z UZ in v tretjem z UT. Tukaj gre za dva vzorca, prvi je K9/UZ in drugi K9/UT.

Postopek Delignifikacija II/MEHANSKA OBDELAVA:

V naslednjem sklopu testiranj smo se posvetili dvojni delignifikaciji in mehanski predelavi (slika 31). Pri dvojni delignifikaciji smo dobili še bolj beljeno celulozo in večkrat tudi gel stanje disperzije, predvsem pri vzorcih, obdelanih z UZ.



Slika 31: Shema Delignifikacija II/MEHANSKA, α -celuloza (z dvojno delignifikacijo), ki smo jo mehansko predelali z UZ in UT

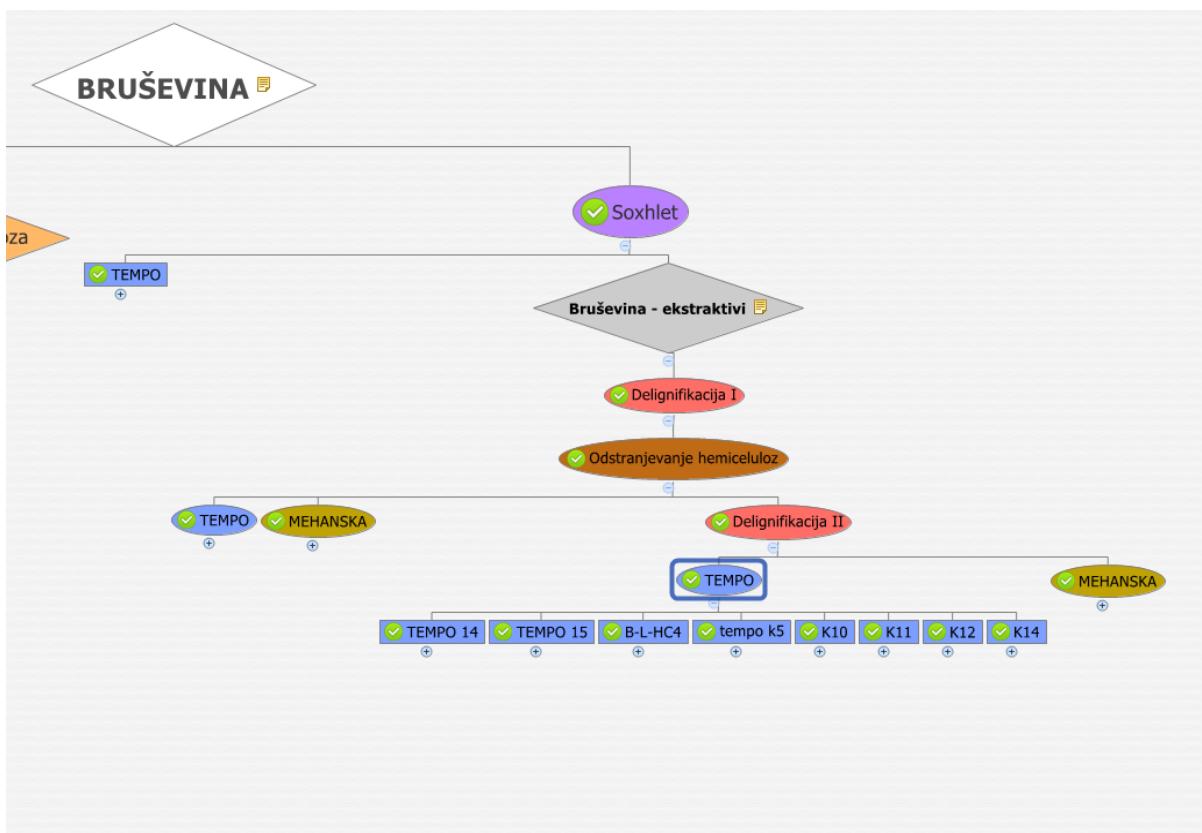
Vzorec B-L-HC6 ni izkazoval gel stanja, a se mu je viskoznost nekoliko povečala. B-L-HC7 in K13 pa sta izkazovala gel stanje. Bistvene razlike v parametrih pri teh vzorcih ni bilo, le B-L-HC7 (preglednica 6) je imel nekoliko daljši čas delignifikacije. Opazili smo tudi, da daljši čas delignifikacije ugodno vpliva na manšanje delcev v disperziji. Hkrati je bilo opazno, da obstaja neka maksimalna vrednost dodatka NaClO_2 ob delignifikaciji, saj disperzija postane nekoliko zelenkasto-rumena, ko je dosežen presežek NaClO_2 . Pri $\approx 250 \text{ mL}$ disperzije s suho snovjo $\approx 2,5 \%$ je bil zaznan po dodatku $\approx 50 \text{ mL} \text{ NaClO}_2$ oz. če se je dodajalo 10 mL na $\frac{1}{2}$ ure po $2,5$ ure.

Preglednica 6: Podatki za B-L-HC7

Podatki o postopkih (Soxhlet, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz, delignifikacija, TEMPO) - B-L-HC7	
Delignifikacija:	
m vzorca (disperzije) = 250,27 g; t = 240 min; T 70 °C	Vsakih 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledočta
Odstranjevanje hemiceluloz:	
m (KOH) = 15,12 g; t = 120 min; T = 80 °C	Dodali smo toliko KOH, da je bil skupni delež KOH v disperziji 6 %
Delignifikacija:	
m vzorca (disperzije) = 232,47 g; t = 240 min; T 70 °C	Vsake 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledočta
Po zadnjem postopku prelij s 110 mL dest. H ₂ O	W (bruševine) % = 2.71
Opažanja:	
Med delignifikacijo se disperzija pobeli, pri dodatku KOH pa postane oranžne barve	
Pri prvi delignifikaciji je prišlo do napake, po 135 min poteka reakcije se ni vec dodajal NaClO ₂ in ledocet za 180 min, potem pa spet v večji količini (2x) za 60 min	

Postopek Delignifikacija II/TEMPO:

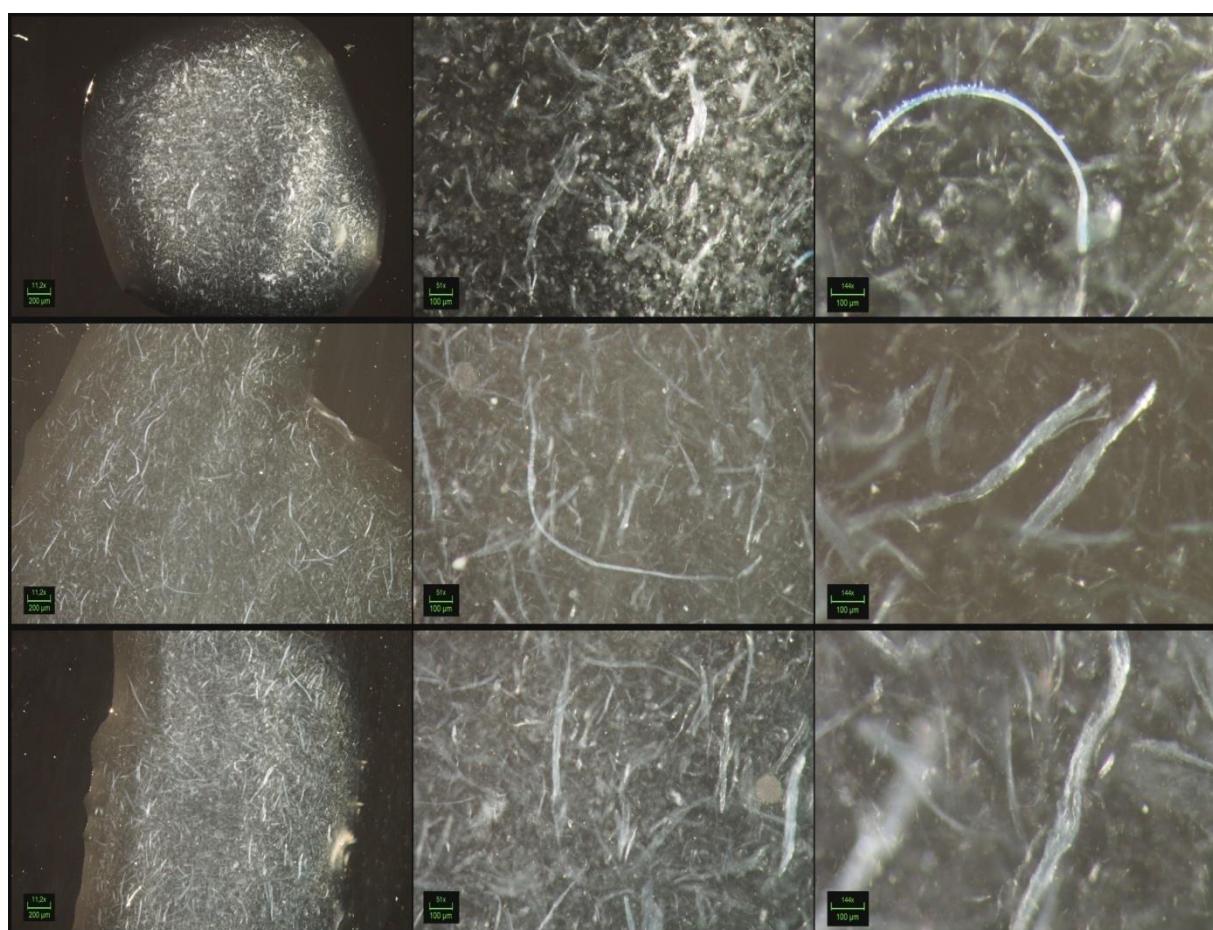
Najboljše rezultate so izkazovali vzorci, ki so v procesu imeli vključeni dve delignifikaciji in na koncu še TEMPO oksidacijo (slike 32 in 34). Zato smo se v tem sklopu nekoliko posvetili tudi optimizaciji – predvsem zmanjšanju količine potrebnih kemikalij.



Slika 32: Shema Delignifikacija II/TEMPO, nanoceluloza (z dvojno delignifikacijo)

Izkazalo se je, da ker smo v začetku delali s presežkom kemikalij, zmanjševanje količine teh ni bistveno vplivalo na rezultat. Zaradi vonja smo testirali tudi možnost vpliva kemikalije KOH in jo zamenjali z NaOH, vendar ni bilo zaznati večje spremembe – vzorec K10. Vizualno je najbolši rezultat izkazoval vzorec K12, optimizacija tega pa je vzorec K14 (slika 33).

Končni parametri delno optimiziranega postopka pridobivanja nanoceluloze iz bruševine pa so podani v preglednici 7 (v prvem delu kemijski del, v drugem mehanski del).



Slika 33: Vzorec K12/UZ (zgoraj) mehansko predelane nanoceluloze, pridobljene iz bruševine. Vzorec K10/UZ (sredina) nanoceluloze, pridobljene iz bruševine. Vzorec K14/UZ (spodaj) delno optimizirane nanoceluloze, pridobljene iz bruševine.

Na sliki 33 zgornji vzorec K12/UZ predstavlja vzorec bruševine brez ekstraktivov, ki smo ga delignificirali, nato smo mu odstranjevali hemiceluloze, sledila je ponovna delignifikacija, za tem pa oksidacija z reagentom TEMPO, na koncu pa mehanska predelava z UZ. Srednji

vzorec K10/UZ in spodnji vzorec K14/UZ sta imela enako zaporedje postopkov kot K12/UZ, drugačne pa sta imela parametre delignifikacije (vzorec K12/UZ je imel čas delignifikacije 5 h, K14/UZ 6 h, obema smo dodajali reagente vsako uro, K10/UZ pa je imel čas delignifikacije 4,5 h in dodajanje reagentov vsakih 45 min). Zgornji vzorec je dokaj podben vzorcem TEMPO oksidirane industrijske nanoceluloze, ker so večja vlakna že kar redka, pri vzorcih K10/UZ in K14/UZ pa so še vedno dobro vidna. Vse disperzije so tudi precej sivkaste zaradi večjega dela nanovlaken.

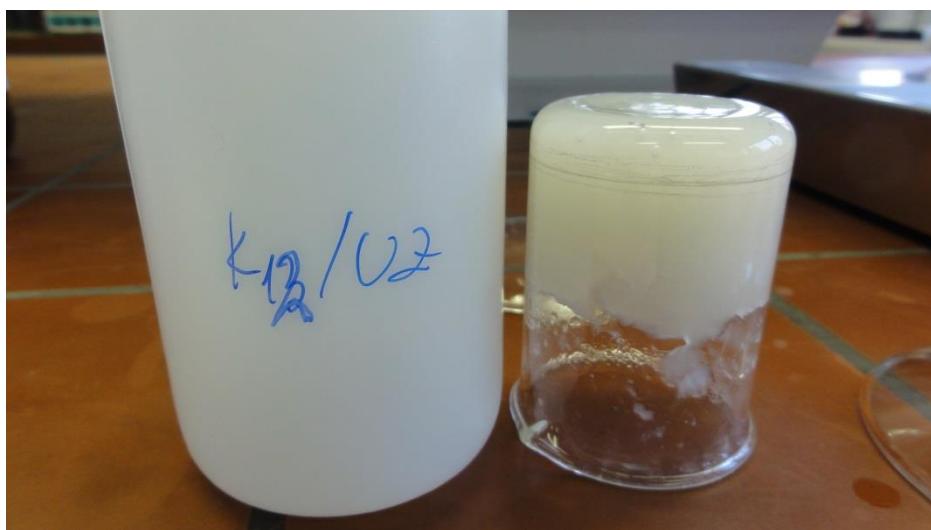
Preglednica 7: Podatki TEMPO oksidacije K14

Podatki o postopkih (Soxhlet, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz, TEMPO) - Tempo14 		
Delignifikacija:		
m vzorca (disperzije) = 250,03 g; t = 150 min; T 70 °C	Vsakih 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledocta	
Odstranjevanje hemiceluloz:		
m (KOH) = 15,03 g; t = 120 min; T = 80 °C	Dodali smo toliko KOH, da je bil skupni delež KOH v disperziji 6 %	
Delignifikacija:		
m vzorca (disperzije) = 172,74 g; t = 240 min; T 70 °C	Vsake 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledocta	
W vode (TEMPO) = W _z + 200 mL	čas  TEMPO = 60 min Hitrost/frekvenca  TEMPO (mag. mešalo) = 8,5	
m tempo = 0,04643 g	V NaClO = 6,719 mL	
m NaBr = 0,46591 g	W (bruševine) % = 2,19	
Opažanja:		
Med delignifikacijo se disperzija pobeli, pri dodatku KOH pa postane oranžne barve		
Ni barvne razlike pred in po TEMPO oksidaciji		
Tempo14/UZ 		
Volumen disperzije = 30 mL	Podatki o postopkih	Zaporedje postopkov
W vode = W _z	čas  tUZ = 15 min Hitrost/frekvenca  UZ = 40 kHz	Tempo14 UZ
Opažanja:		
Viskoznost se poveča, nastane gel stanje		
Ni vidnih barvnih sprememb		



Slika 34: Vzorec k5-TEMPO (levo), TEMPO oksidirana α -celuloza (brez mehanske predelave) z dvema delignifikacijama. Vzorec K9-TEMPO (desno) TEMPO oksidirana α -celuloza (brez mehanske predelave) z eno delignifikacijo.

Na slikah 35 in 36 je nanofibrilirana celuloza, pridobljena iz bruševine, obdelane s kemičnimi postopki odstranjevanja ekstraktivov, delignifikacije, odstranjevanja hemiceluloz, oksidacije z reagentom TEMPO in mehansko predelavo z ultrazvokom. Gavna razlika med K12 in K14 je v parametrih delignifikacije. Po vizualnem pregledu lahko sklepamo, da je vzorec K12 bolj očiščen, kot vzorec K14.



Slika 35: Vzorec K12/UZ nanofibrilirana celuloza

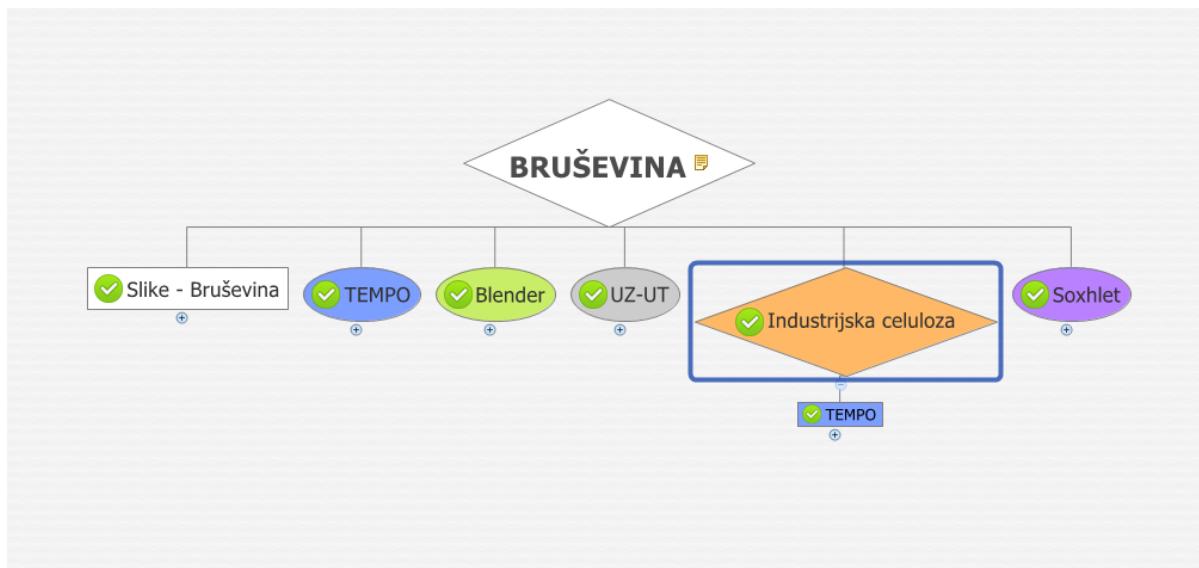


Slika 36: Vzorec K14/UZ nanofibrilirana celuloza

4.1.3 Kemična in mehanska obdelava industrijske celuloze

Narejena je bila tudi primerjava s kupljeno industrijsko (Kraft) celulozo (slika 37). Pri tem postopku je prišlo do manjše napake, saj je bil delež suhe snovi v disperziji majhen (0,53 %), priporočena vrednost pa je med 1,5 % in 3 %. Zato nismo dobili gel stanja takoj, ampak je ta nastal šele po pribljižno 14 dneh.

Postopek **TEMPO oksidacija industrijske celuloze:**

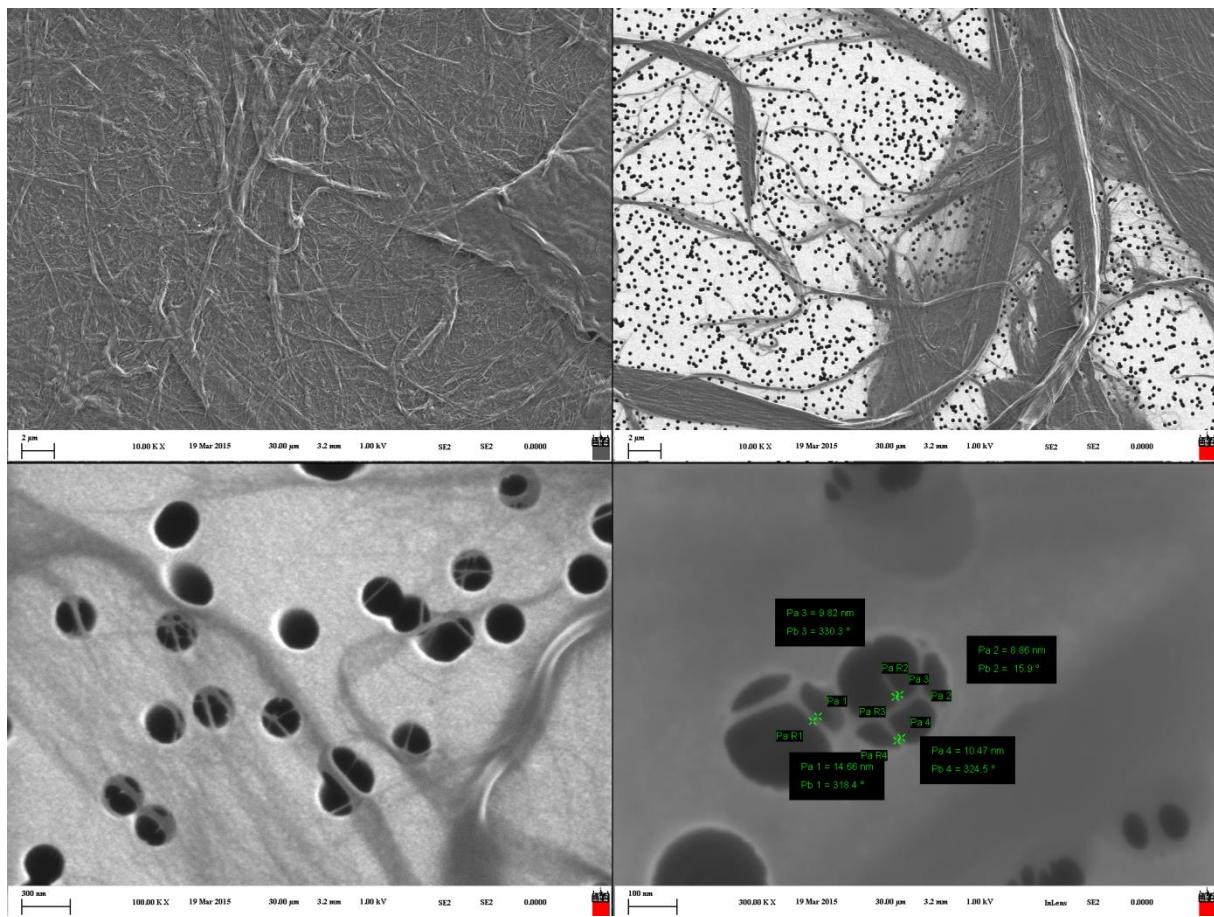


Slika 37: Shema TEMPO oksidacije in mehanske predelave z UZ in UT industrijske (Kraft) celuloze

Obstajajo nekatere pomembne razlike med industrijsko celulozo in našimi vzorci, saj ima v večini primerov industrijska celuloza bistveno bolj razdrobljena in fragmentirana vlakna, kot so vlakna pri naših vzorcih (slika 25, stran 44).

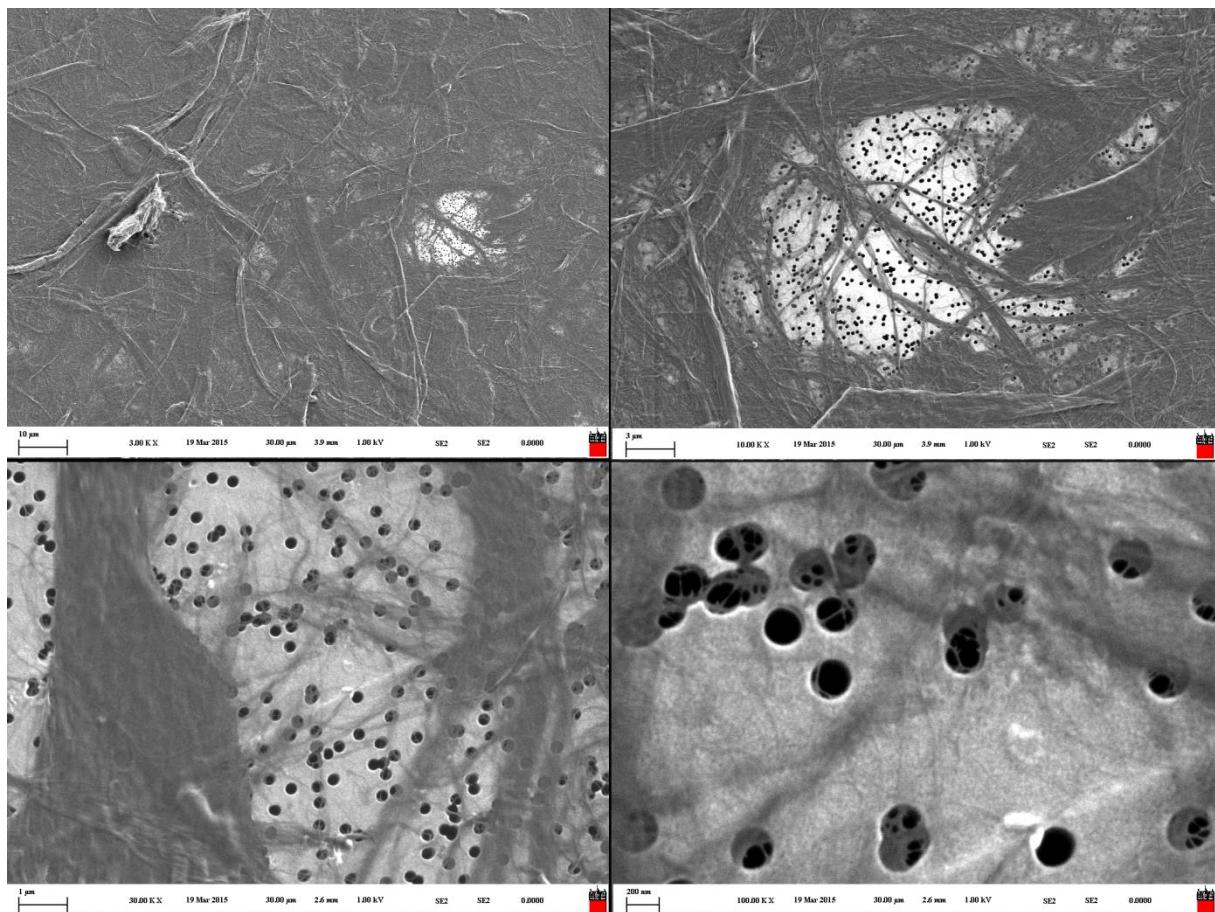
4.2 PRIMERJAVA MORFOLOGIJE ZBRANIH VZORCEV Z VRSTIČNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (SEM)

Za vizualno analizo vpliva postopkov smo opravili tudi mikroskopiranje z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Namen tega slikanja je bilo primerjanje vzorca B-L-HC7 brez oksidacije z reagentom TEMPO (slika 38) z vzorcem K9, ki je bil TEMPO oksidiran (slika 39). Vzorec B-L-HC7 smo proizvedli iz bruševine brez ekstraktivov, ki smo ji nato odstranjevali lignin, nadaljevali smo z odstranjevanjem hemiceluloz, nato smo drugič odstranjevali lignin, na koncu pa smo še mehansko predelali vzorce z UZ in UT z različnimi zaporedji in parametri. K9 pa je nastal iz bruševine brez ekstraktivov, ki smo jo nato delignificirali, za tem smo ji odstranjevali hemiceluloze, naslednji postopek je bila oksidacija z reagentom TEMPO, na koncu pa še mehansko predelali vzorce z UZ in UT z različnimi zaporedji in parametri. Parametri delignifikacij in odstranjevanja hemiceluloz ter oksidacije z reagentom TEMPO obeh vzorcev so podani v preglednici 8.



Slika 38: Vzorec B-L-HC7, vzorec iz bruševine pridobljene iz α -celuloze brez TEMPO oksidacije.

Vzorec B-L-HC7 smo slikali z mikroskopom SEM. Na sliki so razvidna polja z veliko stopnjo dezintegracije (svetla področja), ter področja, kjer je material še vedno združen v vlakna. Vzorec B-L-HC7 je imel v procesu dve delignifikaciji in eno odstranjevanje hemiceluloz, to je bil eden od bolj nenavadnih postopkov, ker je bil čas delignifikacije razmeroma dolg (slika 39).



Slika 39: Vzorec K9, vzorec nanoceluloze, pridobljene iz bruševine

SEM slika 39 vzorca K9 – TEMPO oksidirane nanoceluloze kaže, da je vzorec manj dezintegriran kot vzorec B-L-HC7, saj ima manjša svetla področja. To je nepričakovano, saj je smo pri tem vzorcu izvedli na koncu še oksidacijo TEMPO, ki naj bi dodatno razbila strukturo, medtem ko je B-L-HC7 nismo izvedli. Vendar je treba upoštevati tudi pogoje delignifikacije vzorca B-L-HC7, ki so bili časovno bistveno daljši kot pri vzorcu K9 (preglednica 8). Hkrati je bilo pri hitri primerjavi vzorcev tudi vidno, da deluje vzorec B-L-HC7 svetleje kot vzorec K9, iz česar bi lahko sklepali, da je bolj dezintegriran. Kar lahko sklepamo iz slik, je, da daljši čas in dvakratna delignifikacija ugodno vplivata na dezintegracijo celuloznih vlaken. Oksidacija z reagentom TEMPO pa primpomore k boljši dezintegraciji pri mehanskih postopkih (UZ-UT).

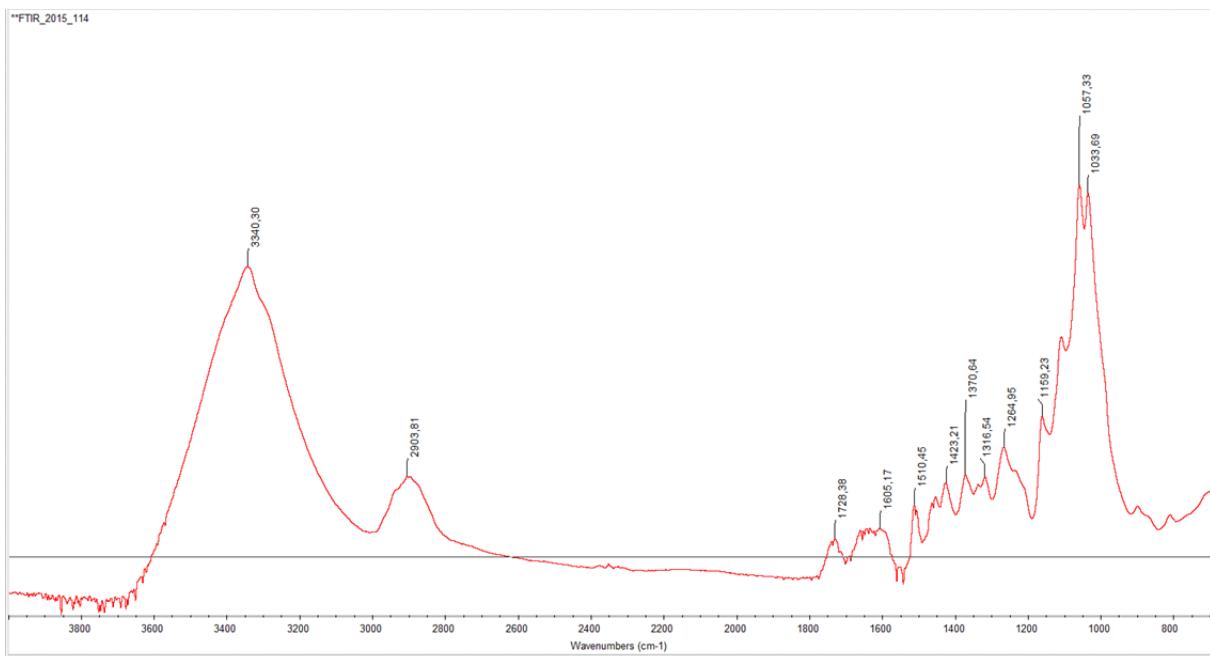
Preglednica 8: Primerjava pogojev: B-L-HC7 (zgoraj) in K9 (spodaj)

Podatki o postopkih (Soxhlet, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz, delignifikacija, TEMPO) - B-L-HC7		
Delignifikacija:		
m vzorca (disperzije) = 250,27 g; t = 240 min; T 70 °C	Vsakih 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledočta	
Odstranjevanje hemiceluloz:		
m (KOH) = 15,12 g; t = 120 min; T = 80 °C	Dodali smo toliko KOH, da je bil skupni delež KOH v disperziji 6 %	
Delignifikacija:		
m vzorca (disperzije) = 232,47 g; t = 240 min; T 70 °C	Vsake 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledočta	
Po zadnjem postopku prelij s 110 mL dest. H ₂ O	W (bruševine) % = 2.71	
Opažanja:		
Med delignifikacijo se disperzija pobeli, pri dodatku KOH pa postane oranžne barve		
Pri prvi delignifikaciji je prišlo do napake, po 135 min poteka reakcije se ni več dodajal NaClO ₂ in ledocet za 180 min, potem pa spet v večji količini (2x) za 60 min		

Podatki o postopkih (Soxhlet, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz, TEMPO) - K9		
Delignifikacija:		
m vzorca (disperzije) = 285,4 g; t = 240 min; T 70 °C	Vsakih 30 min se doda 10 mL 10 % NaClO ₂ in 10 kapljic ledočta	
Odstranjevanje hemiceluloz:		
m (KOH) = 15,02 g; t = 120 min; T = 80 °C	Dodali smo toliko KOH, da je bil skupni delež KOH v disperziji 6 %	
W vode (TEMPO) = W _z + 150 mL	čas TEMPO = 60 min Hitrost/frekvenca TEMPO (mag. mešalo) = 8,5	
m tempo = 0,04497 g	V NaClO = 8,5 mL	
m NaBr = 0,44466 g	W (bruševine) % = 2.27	
Opažanja:		
Med delignifikacijo se disperzija pobeli, pri dodatku KOH pa postane oranžne barve		
Ni barvne razlike pred in po TEMPO oksidaciji		
Večja začetna masa disperzije zaradi manjšega deleža suhe snovi		

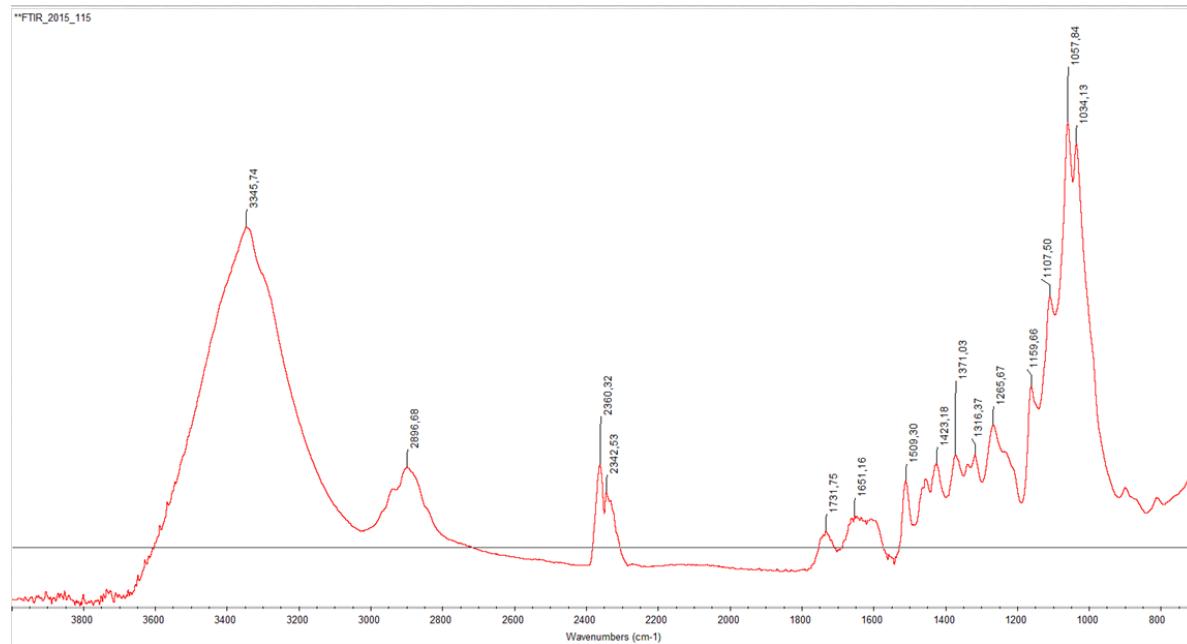
4.3 REZULTATI FT-IR SPEKTROSKOPIJE

V tem poglavju so predstavljeni rezultati FT-IR spektroskopije. Zaradi velikega števila postopkov smo primerjali le rezultate pri petih vzorcih in sicer neobdelane bruševine (slika 40), bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive Kontrola-B-E (slika 41). Bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin in hemiceluloze ter mehansko predelali z UT in UZ B-L-HC8/UT/UZ (slika 42). Bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ K13/UZ (slika 43). Bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ K14/UZ (slika 44). V preglednici 9 pa so dodatna pojasnila za nekatera valovna števila.



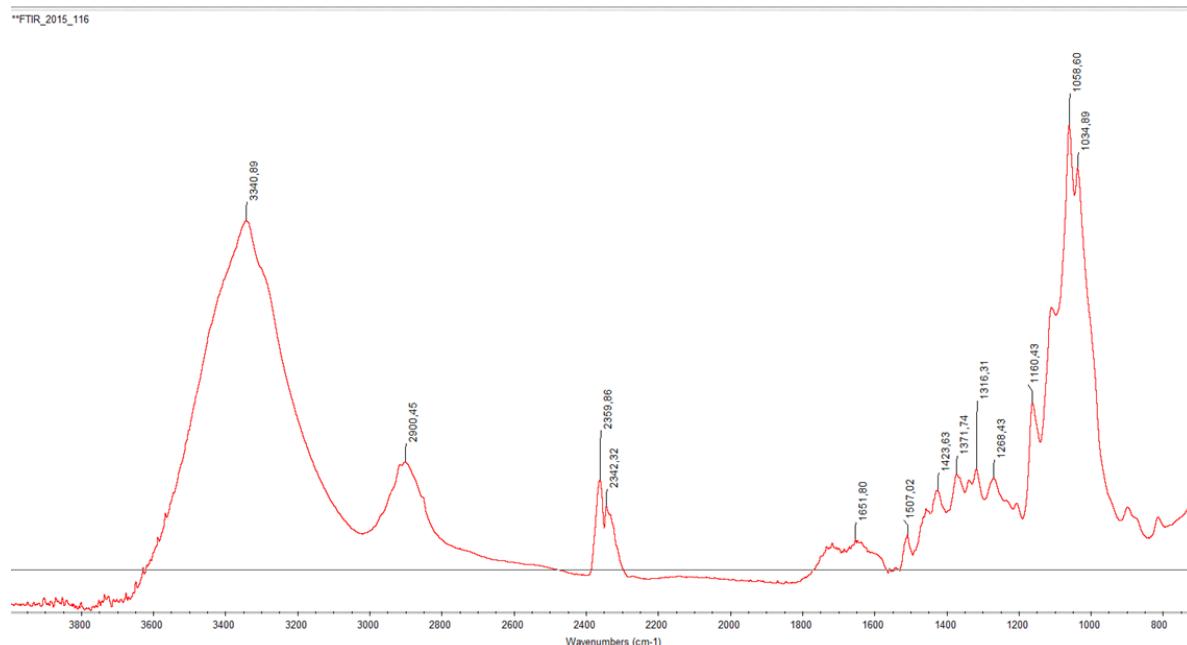
Slika 40: FT-IR spekter vzorca neobdelane bruševine.

Spekter vzorca bruševine (slika 40) prikazuje osnovno stanje surovine, ki smo jo obdelovali v tej raziskavi. Trakova pri 1730 cm^{-1} in 1600 cm^{-1} prikazujta območje, kjer se nahajajo hemiceluloze in vodne molekule, trak pri 1510 cm^{-1} pa je značilen za lignin. Trak pri 3340 cm^{-1} ustreza OH skupinam, trak pri 2900 cm^{-1} pa nakazuje na prisotnost C-H vezi.



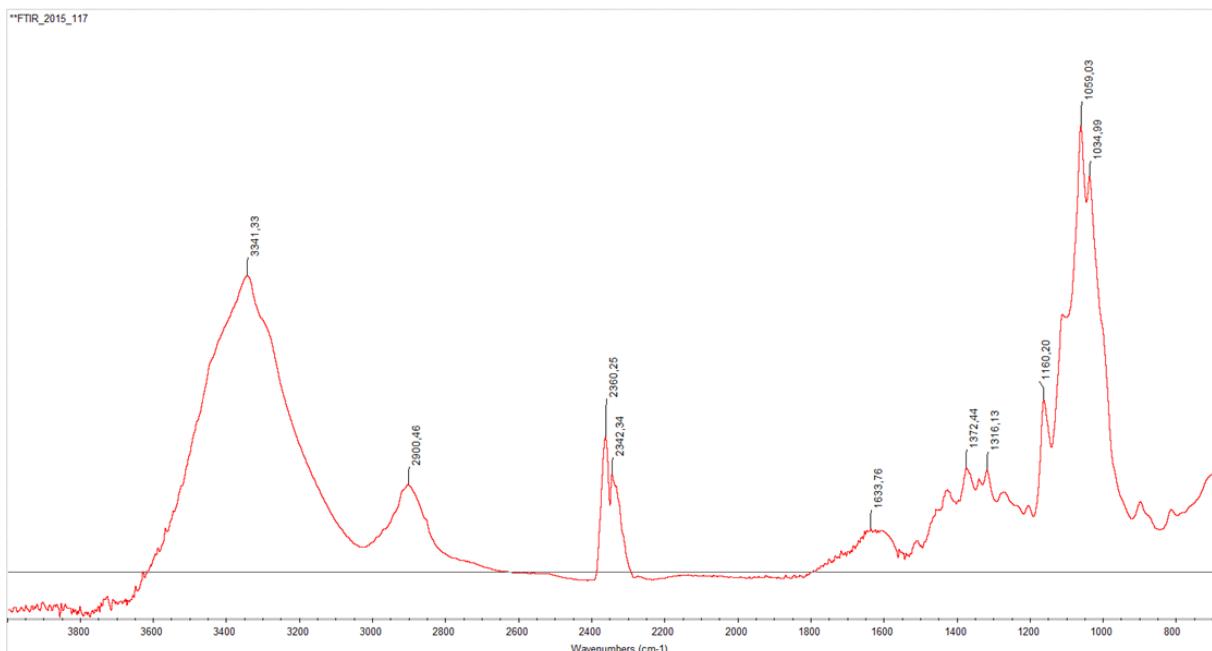
Slika 41: FT-IR spekter vzorca bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive (Kontrola-B-E).

Vzorec Kontrola-B-L je bruševina, s katere so bili odstranjeni ekstraktivi s pomočjo Soxhletove ekstrakcije (slika 41). Bistvenih razlik v primerjavi s spektrom osnovne bruševine ni zaznati. V primerjavi z vzorcem bruševine sta v vzorcu Kontrola-B-L ter vseh ostalih vzorcih vidna trakova pri 2360 cm^{-1} in 2340 cm^{-1} , ki ustreza prisotnosti CO_2 v zraku. Ta dva trakova nista posledica poteka reakcije.



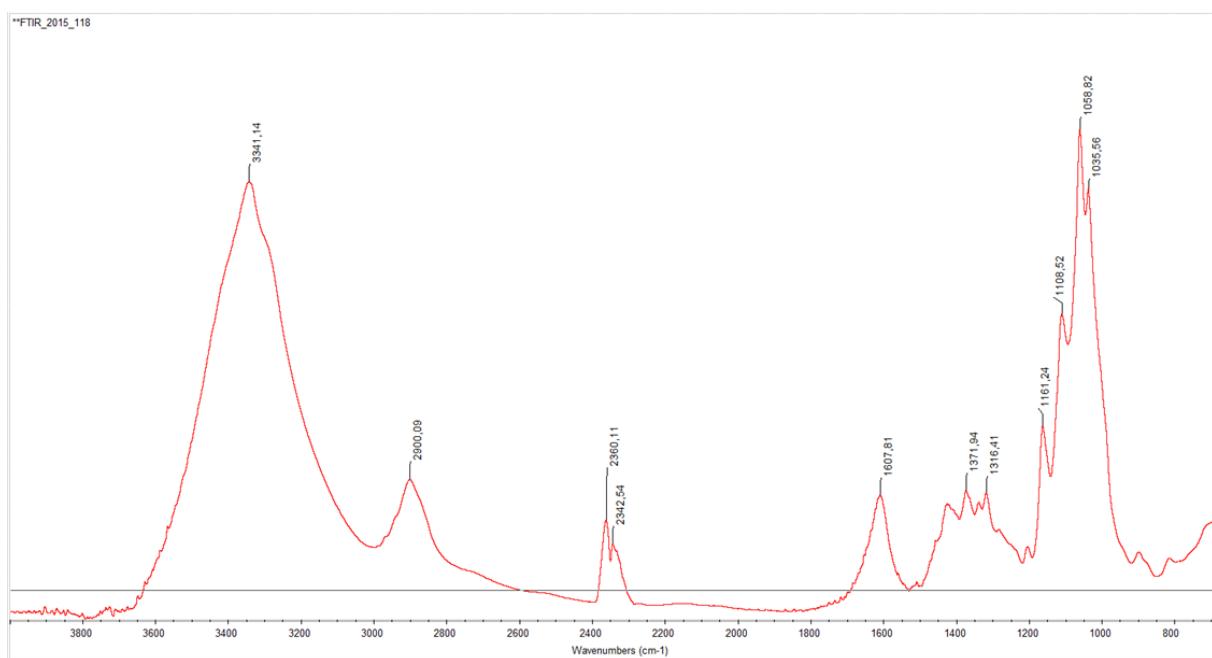
Slika 42: FT-IR spekter vzorca bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin in hemiceluloze ter mehansko predelali z UT in UZ (B-L-HC8/UT/UZ).

Na sliki 42 vzorca B-L-HC8 ($1 \times$ delignifikacija in $1 \times$ odstranjevanje hemiceluloz) je že viden vpliv delignifikacije in delno tudi odstranjevanja hemiceluloz. Trak pri 1510 cm^{-1} , ki ustreza ligninu, je manjši v primerjavi z Trakom pri vzorcu bruševina in Kontrola-B-E. Opazno je tudi rahlo zmanjšanje intenzitete traku 1650 cm^{-1} s spektra vzorca bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive (slika 41), ki nakazuje hemiceluloze.



Slika 43: FT-IR spekter vzorca bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ (K13/UZ).

Vzorec K13 (slika 43), eden od vzorcev z dvema delignifikacijama in eno odstranitvijo hemiceluloz, prikazuje jasen vpliv odstranitve lignina, saj traka pri $\approx 1510\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ skorajda ni. Odsotnost višje intenzitete traku pri 1730 cm^{-1} kaže na to, da smo v doberšni meri odstranili hemiceluloze, saj signal pri 1630 cm^{-1} pripada predvsem prisotnosti vode v vzorcu.



Slika 44: FT-IR spekter vzorca bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ K14/UZ (K14/UZ).

Pri zadnjem FT-IR spektru (slika 44) vzorca K14 ($2 \times$ delignifikacija in $1 \times$ odstranjevanje hemiceluloz) je zelo dobro vidno, da se je lignin dobro odstranil iz vzorca. Traka, ki je značilen za lignina praktično ni, ker se pri oksidaciji z reagentom TEMPO še dodatno odstrani lignin. Trak pri 1610 cm^{-1} pa je nekoliko višji kot običajno in bolj izrazit. To je zaradi večjega deleža vode in karboksilatov, ki so zaradi ionizacije karboksilnih skupin spremenili svoje valovno število iz $\approx 1740\text{ cm}^{-1}$ na $\approx 1610\text{ cm}^{-1}$. Zaznan je tudi rahel padec pri valovnem številu $\approx 1080\text{ cm}^{-1}$, ki je značilen za vezi C-O. Če upoštevamo relativno dobre mehanske lastnosti in morfologijo vzorca K14, lahko sklepamo, da to je korak k optimizaciji postopka. Ta FT-IR spekter predstavlja dokaj čisto TEMPO oksidirano nanocelulozo.

Preglednica 9: Preglednica značilnih FT-IR valovnih števil. (uporabljeni viri so navedeni pod preglednico 9)

Valovno število	Funkcionalna skupina	Poimenovanje
3345	O-H	Alkoholne skupine (pentol...)
2896	C-H	C-H skupine
1731	C=O, COO-	estri, karboksilne k., ketoni (hemiceluloze)
1651	C=C	konjugirani dieni, alkeni (hemiceluloze, lignin)
1628	H-O-H	molekule vode
1509	C=C	konjugirani dieni, alkeni (lignin)
1466	COH	karboksilne k.
1423	H-O-H	molekule vode
1371	CH	CH upogibanje
1316	CH ₂	CH ₂ zibanje
1265	C-O	alkili
1159	C-O	alkoholi
1107	C-O	alkili
1057	C-O	alkoholi
1034		

(Calvini P. in sod., 2006

<http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM>

<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html>

https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy_correlation_table

<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/spectrtutor/irchart.pdf>

http://academics.wellesley.edu/Chemistry/chem211lab/Orgo_Lab_Manual/Appendix/Instruments/InfraredSpec/Chem211%20IR%20Lit%20Value%20Table.pdf

http://www.niu.edu/analyticallab/ftir/ir_table.shtml)

4.4 REZULTATI MERJENJA DELEŽA EKSTRAKTIVOV

V sklopu kemijskih postopkih predelave smo odstranjevali ekstraktive z metodo po Soxhletu. Delež le teh je pomemben, ker otežujejo nadaljnje postopke kemičneme modifikacije kot so delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz in oksidacija z reagentom TEMPO. V preglednici 10 so podane izračunane vrednosti deleža ekstraktivov v vzorcih, ki smo jih nato kemično modificirali.

Vse meritve ekstrakcij so podane v prilogi, v preglednici 10 pa je podana skupna masa ekstraktov (m ekstrakta (g)), preračunana na delež suhega ekstrakta v vzorcu (W ekstrakta skupaj (%)). Delež ekstraktivov, pridobljenih pri prvi ekstrakciji (s cikloheksanom) (W ekstrakta 1 (%)), delež ekstraktivov, pridobljenih pri drugi ekstrakciji (z acetonom 95-5) (W ekstrakta 2 (%)) sta izračunana iz podatkov, ki se nahajajo v prilogi D.

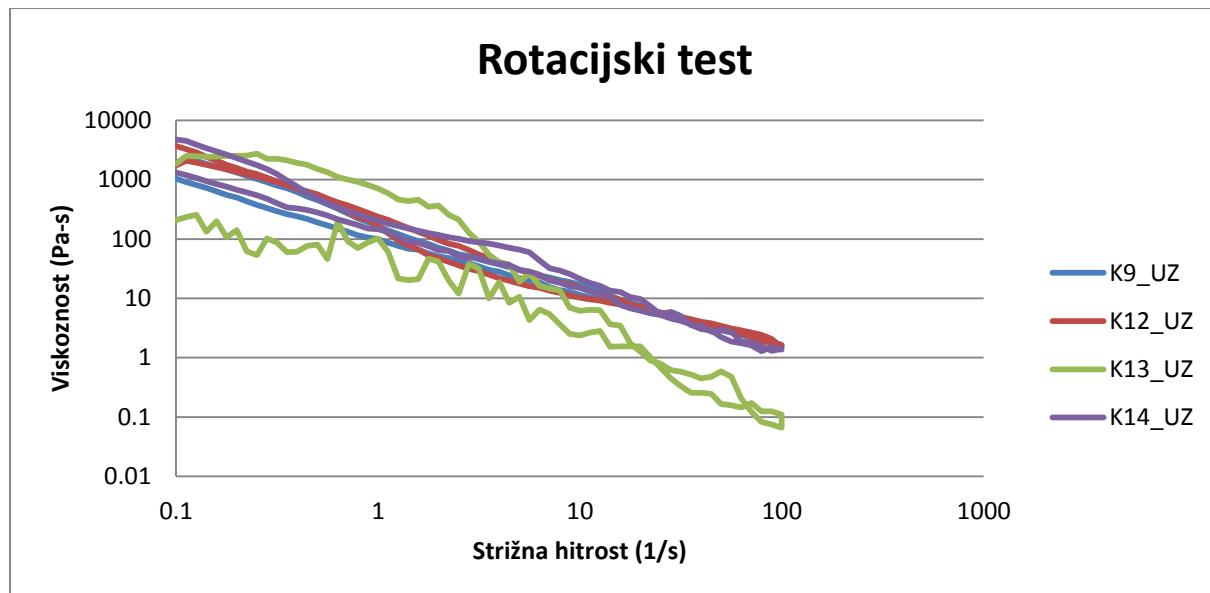
Vrednosti obeh ekstrakcij skupaj, ki smo jih izračunali so visoke, saj v povprečju dosegajo 16,5 %, pričakovani deleži za smrekovino pa znašajo do 5 %. Možnosti za to je več. Pri odvzemanju vzorcev bi utegnilo priti do napake v postopku, saj smo iz 250 mL bučke, kjer so se nahajali ekstraktivi za vzorec, v epruvete natehtali relativno majhno količino vzorca (20 mL). Pri tem ni nujno, da smo ekstrakt v bučki zadostno premešali, zaradi česar je možno, da smo pri tem odvzeli nesorazmerno veliko ekstraktivov iz raztopine. Drugi razlog bi lahko bil povezan z ekstraktivi, ki so se ekstrahirali iz bruševine, niso pa bili topni v topilu (slika 44). Ti ekstraktivi so se združevali v skupke in s prelivanjem smo zajeli večji delež le-teh, kot bi jih drugače. Tretja razlaga, pa se nanaša na surovino, saj gre za industrijski vzorec, ki verjetno ni bila čista smrekovina, ampak so bile prisotne še druge primesi, morda druge lesne vrste, skorja, nečistoče.

Preglednica 10: Deleži ekstraktivov v vzorcih

vzorec	m (tulec+ vata) (g)	m (tulec+vata +vzorec) (g)	m (vzorca) (g)	m suhe snovi (g)	m ekstrakta (g)	W ekstrakta 1 (%)	W ekstrakta 2 (%)	W ekstrakta skupaj (%)
2	6,64	40,86	34,21	0,80	0,11	3,99	9,87	13,86
3	6,22	55,10	48,88	1,15	0,15	6,21	6,33	12,86
4	5,58	51,08	45,51	1,07	0,16	5,41	9,54	14,95
5	6,24	56,42	50,18	1,18	0,19	5,66	10,87	16,54
6	5,49	44,55	39,06	0,92	0,19	9,98	8,06	20,63
7	5,62	52,92	47,30	1,11	0,19	7,30	9,49	16,79
8	6,12	67,17	61,05	1,43	0,17	2,80	9,23	12,03
9	5,60	60,16	54,55	1,28	0,25	9,09	9,80	19,19
10	5,09	58,36	53,27	1,25	0,23	6,81	11,22	18,23
11	5,41	50,38	44,97	1,05	0,22	6,06	9,76	20,80
12	5,81	56,23	50,42	1,18	0,24	10,43	9,57	20,00
13	4,97	47,33	42,36	0,99	0,15	8,79	6,35	15,13
14	6,06	46,18	40,12	0,94	0,14	6,71	7,79	14,50

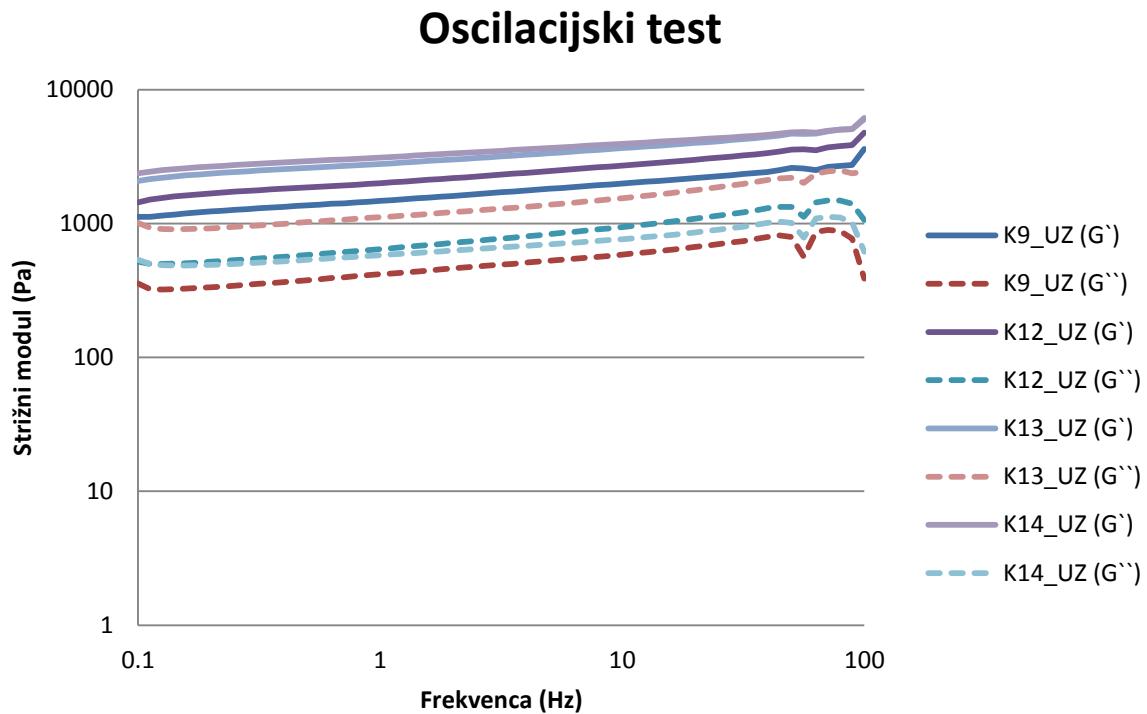
4.5 REZULTATI MERJENJA REOLOŠKIH LASTNOSTI

Pri preučevanju reoloških lastnosti smo uporabili oscilacijski in rotacijski test. S prvim smo preučevali, kako s konstantnim povečevanjem strižne hitrosti (za 1 Hz vsakih 5 sekund) vplivamo na viskoznost materiala (slika 45). Z oscilacijskim testom pa smo preučevali, kako sprememba oscilacije vpliva na elastični strižni modul (G') in viskozni strižni modul (G'').



Slika 45: Graf rotacijskega testa, odvisnosti viskoznosti od strižne hitrosti za posamezne vzorce: Vzorec bruševine, ki smo mu odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, sledila je oksidacija z reagentom TEMPO in na koncu mehanska predelava z UZ (K9_UZ). Vzorec bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K12_UZ). Vzorec bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ (K13_UZ). Vzorec bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K14_UZ).

Slika 45 prikazuje odvisnost viskoznosti od strižne hitrosti. Pri vseh vzorcih viskoznost z višanjem strižne hitrosti pada, kar pomeni, da se disperzija oz. gel obnaša psevdoplastično. Na sliki izstopa vzorec K13 z nazobčano krivuljo. Razlog za tako obliko krivulje leži v nastajanju skupkov med potekom oscilacije, zaradi česar viskoznost dokaj hitro navidezno pade. Menimo, da gre za eksperimentalno napako, saj material ni bil več enakomerno nanešen po testni ploskvi. Podoben pojav je bil delno zaznan tudi pri vzorcu K14. Najvišje vrednosti viskoznosti na začetku izkazuje vzorec K14 (4744,99 Pa·s) na koncu ima dosti nižjo viskoznost (1310,03 Pa·s). Zelo visoko vrednost viskoznosti na začetku ima vzorec K9 (1931,1 Pa·s) in na koncu srednjo vrednost (1032,84 Pa·s). Sledi vzorec K13 z viskoznostjo na začetku (1834,44 Pa·s) in zelo nizko na koncu (207,02 Pa·s), nato K12 z dokaj najnižjo vrednostjo na začetku (1731,01 Pa·s) in najvišjo na koncu (3667,16 Pa·s).



Slika 46: Graf oscilacijskega testa, odvisnosti strižnega modula od frekvence obremenjevanja za posamezne vzorece: Vzorec bruševine, ki smo mu odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, sledila je oksidacija z reagentom TEMPO in na koncu mehanska predelava z UZ (K9_UZ). Vzorec bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K12_UZ). Vzorec bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin in na koncu mehansko predelali z UZ (K13_UZ). Vzorec bruševine, ki smo ji odstranjevali ekstraktive, lignin, hemiceluloze, nato smo ji še drugič odstranjevali lignin, za tem oksidirali z reagentom TEMPO in na koncu mehansko predelali z UZ (K14_UZ). G' vseh vzorcev označuje njihov elastični strižni modul, G'' pa njihov viskozni strižni modul.

Splošno gledano elastični strižni modul (G') vseh vzorcev (slika 46) vseskozi narašča z večanjem frekvence obremenjevanja, medtem ko se viskozni strižni modul (G'') pri približno 85 Hz in 95 Hz nenadoma zmanjša pri vseh vzorcih. To je verjetno zato, ker je frekvanca obremenjevanja oscilacijske napetosti presegla G'' in s tem povzročilo začetek porušitve strukture. Pri vzorcih z nižjim G'' se nakazuje, da prej pride do prekoračitve G'' zaradi oscilacijskih napetosti. Vidno je tudi, da ima vsak vzorec višji G' kot G'' , kar zopet nakazuje

na to, da gre pri vseh vzorcih za psevdoplastično disperzijo (Žepič in sod., 2014). Opazimo lahko, da je najnižje vrednosti G' (1118,98 Pa) in G'' (356,07 Pa) izkazoval vzorec K9. Vzorec K12 ima srednjo vrednost G' (1436,16 Pa) in G'' (517,76 Pa), Vzorec K14 ima najvišjo vrednost G' (2369,83 Pa) (na začetku najvišjo) in nekoliko nižjo vrednost G'' (537,66 Pa), ima tudi največjo razliko med moduloma G' in G'' . Visoke vrednosti G' (2076,76 Pa) in najvišje vrednosti G'' (1013,18 Pa) pa izkazuje vzorec K13.

4.6 IZKORISTEK SUROVINE PRI PREDELAVI

Izračunali smo tudi surovinski izkoristek za po naših ocenah najboljši postopek predelave K14. To je postopek, ki je vseboval delignifikacijo, odstranjevanje hemiceluloz, nato drugič delignifikacijo in nato še oksidacijo z reagentom TEMPO. Rezultate smo podali v preglednici 11, pod njo pa so opisani uporabljeni pojmi.

Preglednica 11: Izkoristek surovine pri predelavi vzorca K14, do končne mehanske predelave

md1 g	W0 %	mpr g	Wpr %	mk g	mz g	Wi %	Wic %
350,75	2,231	344,72	1,87	6,45	7,84	17,70	17,70
mhc g							
344,72	1,87	314,64	1,65	5,21	6,45	19,31	33,59
md2 g							
314,64	1,65	225,45	2,037	4,59	5,20	11,98	41,55
mTEMPO g							
225,45	2,03	177,43	2,53	4,50	4,58	2,04	42,74

md1 – masa disperzije pred prvo delignifikacijo

Wi – delež izgub pri postopku predelave

W0 – delež suhe snovi v začetni disperziji

Wic – delež izgub pri predelavi glede na celoto

mpr – masa po kemični predelavi

mhc – masa disperzije pred odstranjevanjem hemiceluloz

Wpr – delež suhe snovi v masi po kemični predelavi

md2 – masa disperzije pred drugo delignifikacijo

mk – masa suhe snovi po predelavi

mTEMPO – masa disperzije pred oksidacijo z reagentom

mz – masa suhe snovi pred predelavo

TEMPO

V prvem stolpcu preglednice 11 imamo podane mase disperzije na začetku posameznega procesa, temu stolpcu sledi delež suhe snovi v začetni disperziji. Naslednji stolpec opisuje maso disperzije po kemični predelavi, spiranju in dodatku destilirane vode. Nato pa je podan delež suhe snovi v masi po kemični predelavi. Sledita stolpca preračunane mase suhe snovi po koncu kemične predelave in pred njo. V zadnjih dveh stolpcih pa so podani odstotki izgubljenega materiala, če od 100 % odštejemo te vrednosti dobimo izkoristek, ki znaša 57,26 % (se pravi $100 - 42,74 = 57,26$). Vendar so verjetno v nanocelulozi vzorca K14 še vedno prisotni neodstranjen lignin in hemiceluloze.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

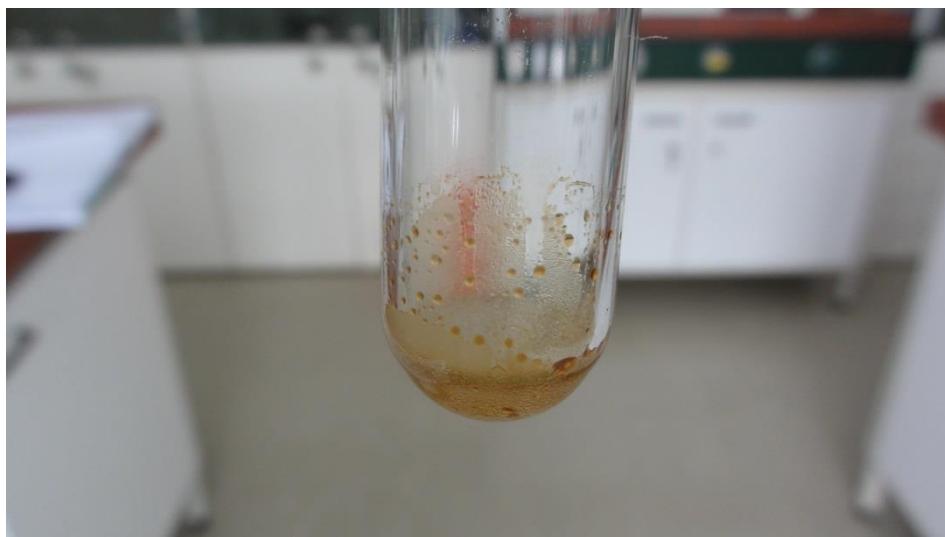
Proces pridobivanja nanofibrilirane celuloze iz lesne biomase je zahteven in večplasten. Rezultati naših testiranj nakazujejo, da je na kakovost končnega produkta mogoče vplivati s spremenjanjem parametrov kot so izbira orodij naprav in kemičnih postopkov, njihovo zaporedje, intenzivnost delovanja in večkratna ponovitev. Na kakovost končnega produkta lahko vplivamo tudi s spremenjanjem osnovnih pogojev kot so temperatura, čas trajanja postopka, količine in čas dodajanja reaktantov, spremenjanje vrednosti pH reakcijskega medija.

Testiranja učinkovitosti mehanskih postopkov so pokazala, da postopki obdelave bruševine z UZ, UT in kuhinjskim mešalom (blender) različno vplivajo na končen produkt. Hitrost in čas delovanja UT je imel večji pomen pri samo mehanski predelavi, saj so bili z daljšim časom in višjo hitrostjo produkti bolj razvlaknjeni. Vendar razlika med UZ in UT ni bila bistvena. Pokazala se je pomembnost ponovitve postopkov, saj so vzorci s krajšim časom in večkratnim ponavljanjem postopkov UT in UZ bili bolje razvlaknjeni, kot tisti z enako dolgim časom brez ciklične oblike. UT se je izkazal kot zelo primeren za razvlaknjevanje in homogenizacijo delno že razvlaknjene kemijsko nespremenjene surovine, saj rotacija dosega v kratkem času velike hitrosti. Glavni problem je bil zatikanje večjih kosov in s tem posledično segrevanje suspenzije. UZ pri izključno mehanskih postopkih ni izkazoval kakšne velike razlike v primerjavi z UT. Bistvena razlika pa se je pokazala pri kemično predelani surovini, kjer je UZ pomembno pripomogel k tvorbi nano delcev. Po končanih kemičnih postopkih (ekstrakcija po Soxhletu, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz in oksidacija z reagentom TEMPO), se je tudi čas, potreben za obdelovanje suspenzije z mehanskimi postopki (UZ in UT) močno zmanjšal (s 15 min do 30 min na 1 min do 2 min, odvisno od naprave). To je verjetno zato, ker smo z delignifikacijo, odstranjevanjem hemiceluloz in z oksidacijo z reagentom TEMPO iz bruševine pridobili α -celulozo nato še TEMPO oksidirano celulozo, mehanska predelava tako obdelane celuloze pa je bila bolj učinkovita. Naprava kuhinjsko mešalo (Blender), učinkovitost katere v tej raziskavi in bila dovolj poglobljeno preučevana, se je pokazala primerna za homogenizacijo večje količine surovine tudi z večjimi delci. Opazili smo, da se je določen del materiala nabiral na robu čaše in je zato bil slabše razvlaknjen. Pri UZ in UT je

bilo pomembno, da je bila disperzija tekom mehanske predelave hlajena, ker je v nasprotnem primeru prišlo do nezaželenih obarvanj in potemnitve. S hlajenjem pa so bile barvne spremembe manj opazne. Pri postopku pridobivanja nanoceluloze je pomembno tudi, kakšne surovine uporabljamo in kakšen je delež suhe snovi, saj so pri bolj razvlaknjeni surovini (kemično predelani) razlike zelo opazne. Če je bila surovinata premalo razbita ali če je bil delež suhe snovi visok ($\approx 3\%$), so na primer nastajale težave pri uporabi UT, saj so se lahko vlakna kopičila okoli rotacijske glave in je zaradi tega prišlo do slabšega mešanja in razvlaknjevanja. Poleg tega se je zaradi povečanega trenja celoten sistem hitreje segreval. Znano je, da pri segrevanju TEMPO modificiranega vzorca lahko pride do obarvanja suspenzije zaradi tvorbe ketonov in aldehidov na C2 ali C3 položaju v anhidroglukopiranoznem ostanku v celulozni molekuli (Isogai in sod., 2010). Vpliv temperature na pridobivanje nanofibrilirane celuloze v tej raziskavi ni bil podrobnejše raziskan, iz literature pa je mogoče razbrati, da je najbolj optimalna temperatura do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ob tem je potrebno upoštevati, da lahko nastajajo aldehidne skupine, ki v alkalnih (bazičnih) disperzijah zmanjšujejo stopnjo polimerizacije (Mishra in sod., 2011).

Oksidacija z reagentom TEMPO, v povezavi z mehansko predelavo, je opazno spremenila velikost delcev. Ti so bili manjši in vidno je bilo večje število vlaken manjših dimenzijs.

Največje spremembe so nastale, in s tem najbolj učinkovita kombinacija postopkov je bila tista, v kateri smo bruševino najprej obdelali kemično, nato pa še mehansko. S Soxhletovo ekstrakcijo smo iz homogenizirane bruševine odstranili ekstraktive, ki so razna olja in voski (slika 47). Ekstraktivi lahko reagirajo z reagentom TEMPO ali pa ovirajo dostop reagentu TEMPO do celuloze. Tudi odstranitev lignina je zelo pomemben del postopka, saj lignin z reagentom TEMPO ne reagira, vendar zaradi svoje prisotnosti otežuje dostop reagentu TEMPO do celuloze.



Slika 47: Ostanek Soxhletove ekstrakcije

Bistvene spremembe za tvorbo NFC nastanejo pri delignifikaciji in odstranitvi hemiceluloz. Z odstranitvijo se poveča dostopnost celuloze in hemiceluloz za nadaljnje postopke. Z obema postopkoma se spremeni struktura surovine do te stopnje, da z mehansko predelavo (UZ) lahko nastane gel stanje (sliki 35 in 36) in ta izkazuje tiksotropne lastnosti, saj ob mešanju postane spet delno tekoča. Postopek odstranjevanja lignina celulozno surovino tudi posvetli oz. pobeli. Kot najugodnejši interval dodajanja reaktanta NaClO se je izkazal pri postopku K14 (na 1 h se doda 10 mL NaClO in 10 kapljic ledocta, čas trajanja reakcije 4 h), ker je bila količina porabljenega reaktanta majhna, končni produkt pa je imel zelo dobre lastnosti. Pri odstranjevanju hemiceluloz je bilo opazno močno oranžno–rjavkasto obarvanje (slika 48) in ob mehanski predelavi takega materiala je bil zazanan vonj po sladkorjih. Pokazalo se je, da na boljšo delignifikacijo najbolj vplivajo daljši časi trajanja reakcije in delno tudi večje količine reaktantov (dokler disperzija ni nasičena z reaktanti) ter število ponovitev postopka (slika 34). Ugodno vpliva tudi postopno dodajanje reaktantov v disperzijo, ker se tako zmanjša nastajanje plinastega reaktanta ClO₂, ki reagira z ligninom. V primeru prevelikega dodatka začetnih reaktantov (kemikalij) se tvori veliko plinastega ClO₂, ki pa ne more v tako kratkem času zreagirati z ligninom, zato pride do velikih izgub. Poleg tega je ClO₂ tudi strupen.



Slika 48: Obarvanje bruševine z enkratno delignifikacijo med postopkom odstranjevanja hemiceluloz

Oksidacija celuloznih vlaken z reagentom TEMPO se je pokazala kot pomemben faktor pri procesu pridobivanja NFC. Kadar vzorec ni bil kemično predpripravljen (odstranjevanje ekstraktivov, delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz), oksidacija z reagentom TEMPO ni bistveno spremenila končnega produkta. Verjetno lignin, ekstraktivi in hemiceluloze otežujejo oksidacijo. To bi se lahko spremenilo, če bi dodali bistveno več reagenta TEMPO in podaljšali čas oksidacije z reagentom TEMPO, saj se pri tej oksidaciji kot katalizator uporablja NaClO, ki tudi delno odstranjuje lignin. Pokazalo se je tudi, da kadar vzorec na koncu ni bil oksidiran z reagentom TEMPO, nismo uspeli dobiti nanoceluloze, razen če je bil čas trajanja delignifikacije bistveno daljši (6 h) kot običajno (4 h), kot je bilo v primeru vzorca B-L-HC7. To je vidno tudi na slikah 38 in 39 (posnetki SEM), kjer v primerjavi s TEMPO oksidiranim postopkom K9 (slika 39), B-L-HC7 (slika 38) deluje bistveno bolj razvlaknjeno. Parametri obeh postopkov pa so podani v preglednici 8.

Čas reakcije, količine reaktantov, čas dodajanja reaktantov in oksidacija z reagentom TEMPO, pomembno vplivjo na končne lastnosti produkta. Slike FT-IR spektroskopije in reoloških meritev se lepo ujemajo s to tezo. Vzorec K13 (postopki: odstranjevanje ekstraktivov, delignifikacija I, odstranjevanje hemiceluloz, delignifikacija II, mehanska predelava) je imel krajši čas trajana reakcije in večje količine reaktantov kot vzorec K14 (postopki: odstranjevanje ekstraktivov, delignifikacija I, odstranjevanje hemiceluloz, delignifikacija II, oksidacija z reagentom TEMPO, mehanska predelava). Pri primerjavi FT-IR spektrov pa lahko opazimo, da sta si spektra obeh vzorcev (K13 in K14) v osnovi dokaj podobna, razlikujeta se le v valovnih številih 1610 cm^{-1} (hemiceluloze), kjer ima vzorec K14 trak višje

in bolj poudarjene intenzitete, pri 1510 cm^{-1} kjer ima vzorec K13 trak višje intenzitete in pri 1080 cm^{-1} , kjer ima K13 trak višje intenzitete. Iz višine naštetih trakov lahko sklepamo, da smo pri vzorcu K14 odstranili večji delež lignina in delno ionizirali karboksilne skupine, in s tem pridobili bolj predelano α -celulozo, kot pri vzorcu K13.

Strižna modula vzorcev K14 in K13 (slika 46) pa sta različna, K14 ima višji G' (elastični strižni modul, oz modul akumulacije energije), K13 pa G'' (viskozni strižni modul, oz. modul energetskih izgub). Hkrati ima vzorec K14 enkrat višjo vrednost viskoznosti kot K13 (slika 45). Vzorec K13 ni bil oksidiran z reagentom TEMPO, verjetno tudi zato izkazuje nižje vrednosti. Podobne vrednosti viskoznosti imata vzorca K12 (postopki: odstranjevanje ekstraktivov, deignifikacija I, odstranjevanje hemiceluloz, delignifikacija II, oksidacija z reagentom TEMPO, mehanska predelava) in K14, ki sta oba bila TEMPO oksidirana. Verjetno ima pri reoloških lastnostih bistven vpliv oksidacija z reagentom TEMPO, medtem ko pri FT-IR spektrih vplivajo vsi našteti dejavniki.

Splošno se na FT-IR spektrih vidi uspešnost postopka delignifikacije, saj je v grafu izvorne surovine (slika 40) delež lignina, ki se kaže na FT-IR spektru pri 1510cm^{-1} dokaj visok, v primerjavi z deležem lignina vzorca K14, ki ga ni opaziti (slika 44). Opazen je tudi trend padanja deleža hemiceluloz, saj je trak izvorne surovine pri 1730cm^{-1} višji kot pri vzorcu B-L-HC8 (1650cm^{-1}) (slika 42), traka hemiceluloz pri vzorcu K13 pa ni bilo zaznati (slika 43).

Pri oscilacijskem testu je viden tudi padec strižnega modula pri višjih frekvencah (okoli 90 Hz), verjetno zaradi prekoračitve strižne trdnosti. Rotacijska testa vzorcev K13 in delno tudi K14 imata delno nazobčano obliko. To je napaka, ki je nastala zaradi izpodrivanja materiala na obrobje, kot posledica rotacije. S tem, ko je material potoval iz sredine na rob, je v sredini nastal prostor, da se je lahko preostali sredinski material združil v manjše valjne skupke. Ti so se ob rotaciji kotalili in rezultat je zato nazobčena krivulja.

Kljudno vsemu končni produkt raziskave verjetno ni popolnoma NFC, saj primerjava vzorcev TEMPO12, ki je kupljena industrijska (Kraft) celuloza in K14 jasno kaže na razliko v velikosti delcev in stopnji razvlakjenosti (slika 26). TEMPO12 je bistveno bolj razvlaknjen kot K14, saj na sliki težko ločimo za kateri del celuloznih vlaken gre, medtem ko pri K14 še vedno lahko ločimo posamezna vlakna.

5.1.1 Preverjanje hipotez

Prva hipoteza: »Predviedevamo, da bodo rezultati testov pokazali, da različni mehanski postopki obdelave privedejo do produktov z različno morfologijo« je bila v celoti potrjena, saj je že pri mehanski obdelavi uporaba drugačnih naprav (UZ, UT in Blender) privedla do drugačnih produktov. UT zelo učinkovito razvlaknuje manjše količine kemično nespremenjene biomase, kar je razvidno iz mehanskih testov. Hkrati je zelo učinkovit pri homogenizaciji manjše količine disperzije. UZ se je izkazal kot najprimernejše orodje za proizvodnjo mikro in nano delcev iz kemijsko predelane biomase. Kuhinjski mešalnik (Blender) pa je učinkovit pri homogenizaciji večje količine kemijsko nepredelane biomase, vendar, ker test s kemijsko predelano biomaso ni bil izveden, ne moremo ovrednotiti njegove učikovitosti.

Zaporedje mehanskih postopkov je bistveno vplivalo na morfologijo končnega produkta. Pokazalo se je, da manjša vlakna nastanejo, kadar je na koncu postopka UZ. Vpliv UT na mehansko predelavo pada z manjšanjem dimenzij vlaken. To sklepamo iz opažanj mehanske obdelave bruševine, ki smo ji odstranili ekstraktive, jo delignificirali, ji odstranili hemiceluloze in oksidirali z reagentom TEMPO, kjer tudi daljši čas (15 min) obdelave z napravo UT ni bistveno spremenil viskoznosti vzorca, medtem ko obdelava z napravo UT pa je.

Iz testov je jasno razvidno, da obstaja razlika med le mehansko predelano biomaso in biomaso, ki je bila kemično in mehansko predelana. Slednja je namreč tista, s katero smo dosegli največjo stopnjo razvlaknitve in tudi gel stanje, medtem ko so pri izključno mehanski predelavi vpostavitev gel stanja, najverjetneje zavirale kemične komponente biomase lignin, ekstraktivi in hemiceluloze.

Rezultati kažejo, da je zaporedje kemičnih postopkov pomembno, saj v prvem koraku z odstranitvijo lignina omogočimo večji dostop do v hemiceluloz. V čisto začetni fazi kemične predelave, pa je smiselno odstraniti ekstraktive, saj se je ugotovilo, da ima izvorna biomasa tudi nekaj oljnih komponent, ki bi zavirale nadaljne procese.

Opazili smo tudi razlike morfologije končnega produkta pri različnem času trajanja postopkov. Splošno velja, da daljši čas trajanja postopka privede do boljšega produkta, vendar je pri tem potrebno vzdrževati primerne pogoje. Pri izključno mehanski obdelavi se je pokazalo, da je daljši čas zelo vplival na morfologijo končnega produkta – ta je pri daljšem času bil bolj

razvlaknjen. Pri kemičnih postopkih je bilo podobno, vendar je bilo še bolj pomembno zagotavljanje primernih pogojev. Sprememba morfologije zaradi daljšega časa je vedno manjša, kar je bilo najbolje opazno pri kemičnem postopku oksidacije z reagentom TEMPO. Tu je bila po določenem času $\approx 15 - 20$ min, spremembu vrednosti pH v reaktorju čedalje manjša, ker je pH disperzije vedno počasneje padal. Iz tega lahko sklepamo, da obstajajo neki optimalni pogoji za proizvodnjo nanoceluloze iz lesne biomase.

Druga hipoteza: »Predvidevamo, da bo iz pridobljenih rezultatov mogoče določiti optimalne parametre predelave lesne biomase v nanofibrilirano celulozo« ni bila dokončno potrjena. Iz rezultatov testov je sicer mogoče sklepati, kaj je najbolj pomembno za proizvodnjo nanofibrilirane celuloze iz lesne biomase, vendar končni pogoji še niso popolnoma optimizirani. Jasno je razviden trend obnašanja predelave surovine, vendar je za optimizacijo potreben tudi jasno določen cilj (npr. velika hitrost predelave, velika stopnja kristaliničnosti, majhna količina porabljenih materialov, majhna porabljena energija...). S samo mehansko predelavo bruševine podjetja Karton Količovo ni bilo mogoče proizvesti nanofibrilirane celuloze. S kemično predpripravo le-te, pa smo uspeli proizvesti NFC. Parametri za nastanek nanofibrilirane celuloze iz bruševine podjetja Karton Količovo so podani v nadaljevanju:

Ekstrakcija po Soxhletu ($T_{\text{vodna kopal}} = 115^\circ\text{C}$) s cikloheksanom in acetonom naj traja vsaka od 2 do 4 uri (daljši čas lahko rahlo izboljša učinkovitost, vendar ne bistveno).

Delignifikacija je postopek, kjer lahko nastanejo velike razlike glede časa in uporabljenih kemikalij. Splošno, velja da bo daljši čas porabil več energije ampak bo z daljšim časom končen produkt boljši. Priporočeni pogoji za $\approx 250 \text{ mL} \approx 2\%$ disperzije so $T_{\text{vodna kopal}} = 70^\circ\text{C}$, $t_{\text{reakcije}} = 6 \text{ h}$, dodatek $10 \text{ mL} 10\% \text{ NaClO}_2$ in 10 kapljic ledene ocetne kisline vsakih 60 min, po končani reakciji za 72 h (ta čas ni popolnoma optimiziran) na magnetnem mešalu pred filtracijo (1 L vode in 100 mL acetona). Ta postopek naj bo ponovljen še enkrat po končani odstranitvi hemiceluloz.

Odstranitev hemiceluloz s 6 % KOH, glede na celoten delež vode, disperzija + les (literatura sicer priporoča NaOH, v tej raziskavi vpliv različnih kemijskih reagentov ni bil podrobno preučen) izhaja iz predhodnega postopka odstranitve lignina, kjer je bilo izvorne surovine $\approx 5 \text{ g}$. $T_{\text{termoolje}} = 80^\circ\text{C}$, $t_{\text{reakcije}} = 2 \text{ h}$, z rahlim mešanjem. Po pretečenem času je sledilo še 72 h (ta čas ni popolnoma optimiziran) mešanja na magnetnem mešalu pred filtracijo (1 L vode in 100 mL 10 % ocetne kisline). Splošno gledano je bolje, da se postopka delignifikacije in

odstranjevanja hemiceluloz večkrat ponovita (npr. vsaj 2-krat), saj je s tem celuloza bolj prečiščena. To nakazujejo tudi rezultati FT–IR analize.

Oksidacija TEMPO je postopek, ki je zelo občutljiv na pogoje in čas trajanja reakcije. Nujno je, da je tekom reakcije pH med 10 in 11, priporočena vrednost pH je 10,5. Ključno je zagotavljanje teh pogojev na začetku reakcije (prvih 5 min), ker takrat poteče največji del reakcije. Priporočeni pogoji so povzeti po Saito in sod., 2006: 2 g celuloze v 150 mL disperziji se doda 0,025 g TEMPO oksidanta in 0,25 g natrijevega bromida ter nato še 3,8 mmol NaClO na gram celuloze. Glavni del reakcije poteče v 30 min. Po končani reakciji sledi filtracija (vsaj 1 L vode).

Mehanska predelava:

Kot najučinkovitejše orodje za razvlaknjevanje celuloze se je izkazal UZ, priporočeni pogoji uporabe po prej naštetih predpripravah je: $t_{UZ} = 10$ min nastavitev 40 KHz. V kombinaciji z UT pa je priporočeno najprej $t_{UT} = 1$ min in nato $t_{UZ} = 10$ min, lahko pa se to razbije v dva cikla po $t_{UT} = 1$ min, $t_{UZ} = 5$ min. Pri tem so pogoji UZ – 40 KHz, UT 153,3 vrt/sec.

5.2 SKLEPI

V magistrskem raziskovalnem delu smo preučevali parametre nastanka nanofibrilirane celuloze iz bruševine podjetja Karton Količeve. Vzorce bruševine smo izpostavili različnim mehanskim in mehansko–kemičnim postopkom predelave. Z mehanskimi postopki smo določevali čas delovanja naprave, intenzivnost delovanja in zaporedje naprav. Pri mehansko–kemičnih postopkih smo preučevali čas trajanja reakcije, količino reaktantov, interval dodajana reaktantov in vpliv vrste reaktantov ter vpliv ponavljanja postopka v zaporedju.

Na osnovi rezultatov testiranj lahko zapišemo naslednje ugotovitve:

- Samo mehanska predelava izvorne surovine ni bila zadostna za pridobitev gelaste oblike nanofibrilirane celuloze (NFC).
- Tudi pri oksidaciji bruševine z reagentom TEMPO in mehansko modifikacijo ni bilo mogoče pridobiti gelaste oblike NFC. So pa opazne razlike v primerjavi z izključno mehanskimi postopki, vlakna v disperziji so krajsa pri postopkih z oksidacijo z reagentom TEMPO.
- Po Soxhletovi ekstrakciji, prvi delignifikaciji in odstranitvi hemiceluloz in nato TEMPO oksidaciji surovine, smo pridobili gelasto obliko NFC.
- Če smo po Soxhletovi ekstrakciji, prvi delignifikaciji in odstranitvi hemiceluloz in nato oksidaciji TEMPO dodali še drugo delignifikacijo (beljenje) se je svetlost NFC in čvrstost gelaste oblike opazno povečala, čas potreben za mehansko obdelavo pa se je znatno zmanjšal.
- Daljši časi (6 h) druge delignifikacije z daljšim časom dodatnega mešanja po reakciji (3 dni), zelo ugodno vplivajo na svetlost NFC in čvrstost gel stanja. Pri teh pogojih delno gel stanje nastane tudi brez TEMPO oksidacije.
- Pri delignifikaciji se je izkazal naslednji najugodnejši interval za dodajanje reaktantov: na vsako uro smo dodali 10 mL NaClO in 10 kapljic ledocta, čas trajanja reakcije pa je bil 4 h.
- Pri odstranjevanju hemiceluloz se je pokazalo, da bistvenih razlik med reagentoma KOH in NaOH ni bilo. Vendar poglobljena raziskava vpliva reagentov ni bila izvedena.

- Končni produkt izkazuje nekatere lastnosti NFC, vendar iz primerjave vzorcev TEMPO12 in K14 lahko sklepamo, da je vzorec K14 še nekoliko premalo razvlaknjen. Za pridobitev bolj homogene porazdelitve velikosti vlaken bi morali dodati, ali pa ponoviti še kakšen postopek.

Iz rezultatov testiranj lahko sklepamo, da bi iz izvirne bruševine podjetja Karton Količovo lahko proizvajali NFC. Za manjšo porabo reagentov je potreben daljši čas trajanja reakcij, ali pa večje količine energije (toplota, mešanje). Podobno velja za večjo čistost oz. višjo stopnjo kristaliničnosti, ta bo višja, če bodo daljši časi reakcije, več porabljeni energije in do neke mere tudi večje količine reagentov. Izmenjajoče ponavljanje postopkov (delignifikacija, odstranjevanje hemiceluloz) tudi ugodno vpliva na čistost in porabljeni količine reaktantov.

6 POVZETEK

Nanofibrilirana celuloza ima zaradi ugodnih lastnosti – natezne trdnosti do 350 MPa, trdnost do 14 GPa (Lee in sod., 2014; Nakagaito in Yano, 2005), visoke dopustne deformabilnosti do 12 %, električne prevodnosti in zelo ugodnega razmerja, trdnost/teža (do 8 krat večje od nerjavečega jekla) in je kot tak zelo perspektiven material. Področje uporabe sega od papirniške industrije, kompozitov, prehrambene industrije, kot higienski in absorbentski produkti, v emulzijah in disperzijah, pri predelavi nafte, uporabe v farmaciji in medicini, do uporabe v elektroniki.

Ker pa so postopki predelave biomase v NFC velikokrat manj jasno napisani in hkrati zelo pomembni za uspešno in učinkovito predelavo, se je ponudil prostor za takšno raziskavo. Cilji raziskave so tako bili postaviti okvirne pogoje, v katerih lahko iz bruševine proizvedemo NFC. Hkrati nas je zanimalo tudi, če lahko te parametre nekoliko optimiziramo.

V prvi fazì smo se lotili preuèevanja vpliva mehanskih postopkov na izvorno surovino – bruševino podjetja Karton Kolièovo. Opazili smo, da obstajajo razlike v stopnji razvlaknjenosti materiala, ki so bile vezane predvsem na čas in intenzivnost delovanja naprav. Rezultati so pokazali, da med uporabljenimi orodji za mehansko predelavo ni bilo tako velikih razlik.

V drugem koraku smo pred mehansko predelavo izvedli oksidacijo bruševine s TEMPO . V teh testih se je pokazala oèitna razlika med stopnjo razvlaknjenosti disperzije, v primerjavi z le mehansko predelanimi vzorci. Oksidacija TEMPO je povzroèila veèjo stopnjo dezintegracije in s tem veèje število manjših vlaken. Med postopki Oksidacije TEMPO in mehanske predelave, pa ni bilo bistvenih razlik, le manjša odstopanja.

Tretji sklop testiranj je zajemal kemièno predelavo bruševine: ekstrakcija po Soxhletu, delignifikacija in odstranjevanje hemiceluloz. V tem sklopu je prišlo do najveèjih sprememb konènih produktov, saj se z veèjo stopnjo kemiène predelave manjšajo dolžine delcev. To ugodno vpliva na nastanek gelaste NFC. S TEMPO oksidacijo ter z mehansko predelavo teh vzorcev smo pridobili NFC v gelasti obliki.

Preučevali in določili smo tudi optimizacijo pogojev za nastanek NFC z vidika porabe reaktantov delignifikacije in porabljene energije mehanske predelave (postopek K14).

V zadnjem delu raziskave pa smo se osredotočili na vrednotenje rezultatov testiranj. Zanimale so nas morfologija, kemijska sestava in reologija nastalih referenčnih produktov. Rezultati preučevanja morfologije so pokazali zanimive izsledke, da je daljši čas delignifikacije lahko skoraj tako učinkovit kot TEMPO oksidacija. Kemično sestavo smo preučevali s pomočjo FT-IR analize. Na spektrih je bil razviden vpliv delignifikacije in odstranjevanja hemiceluloz, kar pomeni, da so ti postopki bili učinkoviti. Preučevanje reoloških lastnosti je nakazal na tiksotropne lastnosti nastalih produktov, kar je tudi bilo pričakovano.

Primerjava končnih produktov z industrijsko nanocelulozo pa je pokazala, da dezintegracija produktov še ni bila tako uspešna kot je bila pri industrijski NFC.

7 LITERATURA IN VIRI

- Abdul Khalil H. P. S., Bhat A. H., Ireana Yusra A. F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymer*, 87: 963–979
- Abdul Khalil H. P. S., Davoudpor Y., Nazrul Islam Md., Asniza Mustapha, Sudesh K., Rudi D., Jawaid M. 2013. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 2014: 649– 665
- Ahlgren P. A., Goring D. A. I. 1971. Removal of wood components during chlorite delignification of black spruce. *Can. J. Chem.*, 49, 8: 1272–1275
- Atalla R. H., VanderHart D. L. 1984. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science*, 223, 283–285
- Besbes I., Alila S., Boufi S. 2011a. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymer*, 84, 3: 975–983
- Besbes I., Rei Vilar M., Boufi S. 2011b. Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydrate Polymer*, 86: 1198–1206
- Beck S., Bouchard J., Berry R. 2011. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 13: 167–172
- Calvini P. Gorassini A. Chiggiato R., 2006. Fourier Transformed Infrared Analysis of some Japanese papers. *Restaurator*. 81-89
- Chang V. S., Holtzapple M. T. 2000. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84–86, 5–37

Chen P., Yu H., Liu Y., Chen W., Wang X., Ouyang M. 2013. Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing. *Cellulose*, 20: 149–157

Chen W., Yu H., Liu Y., Hai Y., Zhang M., Chen P. 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using achemical-ultrasonic process, 18: 433–442

Cheng Q., Wang S., Rials T. G. 2009. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *Composites: Part A*, 40: 218–224

Chundawat S. P. S., Beckham G. T., Himmel M.E., Dale B. E. 2010. Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2, 6: 1–25

Ding S.-Y., Liu Y.-S., Zeng Y., Himmel M.E., Baker J.O., Bayer E.A. 2012. How does plant cell wall nanoscale architecture correlate with enzymatic digestibility? *Science*, 338, 6110: 1055–1060

Dogan H., Hilmioğlu N. D. 2009. Dissolution of cellulose with NMMO by microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, 75: 90–94

Ferrer A., Filpponen I., Rodríguez A., Laine J., Rojas O. J. 2012. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. *Bioresource Technology*, 125: 249–255

Frone A. N., Panaiteescu D. M., Doneșcu D. 2011. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers. *U.P.B. Science Bulletin, Series B*, 73, 2: 133–152

Fukuzumi H., Saito T., Iwata T., Kumamoto Y., Isogai A. 2009. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 10: 162–165

FT-IR table. Northern Illinois University, Department of Chemistry. Dostopno na (8.9.2015):
http://www.niu.edu/analyticallab/ftir/ir_table.shtml

Hou A., Wang X., Wu L. 2008. Effect of microwave irradiation on the physical properties and morphological structures of cotton cellulose. *Science Direct Carbohydrate Polymers*.

Dostopno na (9.8.2015):

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708002531>

Hu Z., Ragauskas A. J. 2011. Hydrothermal pretreatment of switchgrass. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 8: 4225–4230

Hubbell C. A., Ragauskas A. J. 2010. Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresour. Technol.*, 101, 19: 7410–7415

Infrared spectroscopy. California State University, Department of Chemistry. Dostopno na (8.9.2015): <http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM>

Infared spectroscopy correlation table. Wikipedia. Dostopno na (8.9.2015):
https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy_correlation_table

Ishizawa C., Jeoh, T., Adney W., Himmel M., Johnson D., Davis M. 2009. Can delignification decrease cellulose digestibility in acid pretreated corn stover? *Cellulose*, 16, 4: 677–686

Isogai A., Saito T., Fukuzumi H. 2010. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. Dostopno na (9.8.2015):
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/nr/c0nr00583e/unauth#!divAbstract>

Iwamoto S., Isogai A., Iwata T. 2011. Structure and mechanical properties of wet spun fibers made from natural cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, 12: 831–836

Kumar R., Hu F., Hubbell C. A., Ragauskas A. J., Wyman C. E. 2012. Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physiochemical characteristics of cellulosic biomass. *Bioresource Technology*. Dostopno na (9.8.2015): <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412018834>

Kumar R., Mago G., Balan V., Wyman C. E. 2009. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresour. Technol.*, 100, 17: 3948–3962

Lasseguette E., Roux D., Nishiyama Y. D. 2008. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose*, 15: 425–433

Lee K.-Y., Aitomäki Y., Berglund L. A., Oksman k., Bismarck A. 2014. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Bioresource Technology*. Dostopno na (9.8.2015):

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353814003236>

Lima M. M. D., Borsali R. D. 2004. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25: 771–787

Liimatainen H., Visanko M., Sirviö J. A., Hormi O. E. O., Niinimaki J. D. 2012 .Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate–chlorite oxidation. *Biomacromolecules*, 13: 1592–1597

Lynd L. R., Cushman J. H., Nichols R. J., Wyman C. E. 1991. Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science (Washington, DC, United States)*, 251, 4999: 1318–1323

Ma H., Zhou B., Li H., Li Y., Ou S. 2011. Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalizedionic liquid solution. *Carbohydrate Polymer*, 84: 383–389

Mishra S. P., Thirree J., Manet A. S., Chabot B., Daneault C. 2011. Production of nanocellulose from native cellulose-various options utilizing ultrasound. *BioResources*, 7, 1: 422–436

Mishra S. P., Manent A. S., Chabot B., Daneault C. 2012. Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxidation of native cellulose for production of nanocellulose: effect of process variables. *BioResources*, 6, 1: 121–143

Naran R., Black S., Decker S., Azadi P. 2009. Extraction and characterization of native heteroxylans from delignified corn stover and aspen. *Cellulose*, 16, 4: 661–675

Nakagaito A. N., Yano H. 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A – Material ScienceProcess*, 78: 547–552

Nakagaito A. N., Yano H. 2005. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nanoorder-unit web-like network structure. *Applied Physics A – Material Science Process*, 80: 155–159

Nogi M., Lwamoto S., Nakagaito A. N., Yano H. 2009. Optically transparent nanofiber paper. *Advanced Materials*, 21: 1595–1598

Poljak A., 1948. Holzaufschluß mit Peressigsäure. *Angew. Chem.*, 60, 2: 45–46

Pulse J., Janzon R., Saake B. 2006. Comparative removal of hemicelluloses from paper pulps using nitren, cuen, NaOH and KOH. *Lanziger Berichte* 86: 63-70

Principal IR Absorptions for Certain Functional Groups. Wellesy College. Dostopno na (9.8.2015):
http://academics.wellesley.edu/Chemistry/chem211lab/Orgo_Lab_Manual/Appendix/Instruments/InfraredSpec/Chem211%20IR%20Lit%20Value%20Table.pdf

Slika: Vrstični elektronski mikroskop. Wikipedia.org. Dostopno (9.8.2015) na:
https://en.wikipedia.org/wiki/File:SEM_chamber1.JPG

Slika: Reometer Ares-G2. Cilenšek B. 2013. Vpliv sestave urea-formaldehidnega lepila na njegove reološke lastnosti in dielektrične lastnosti med procesom utrjevanja.

Slika: ATR-IR tehnika FT-IR spektrofotometra. Chemwiki.ucdavis.edu. Dostopno (9.8.2015) na:

http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/10_Spectroscopic_Methods/10C%3A_UV%2FVis_and_IR_Spectroscopy

Sannigrahi P., Ragauskas A., Miller S. 2008. Effects of two-stage dilute acid pretreatment on the structure and composition of lignin and cellulose in Loblolly pine. *BioEnergy Res.*, 1, 3: 205–214 str.

Samuel R., Pu Y., Raman B., Ragauskas A. 2010. Structural characterization and comparison of switchgrass ball-milled lignin before and after dilute acid pretreatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 162, 1: 62–74

Saito T., Hirota M., Tamura N., Kimura S., Fukuzumi H., Heux L., in sod. 2009. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, 10: 1992–1996

Saito T., Nishiyama Y., Putaux J. L., Vignon M., Isogai A. 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7: 1687–1691

Siró I., Plackett D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, 17: 459–494

Sugiyama J., Persson J., Chanzy H. 1991. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. American Chemical Society, *Macromolecules*, 24, 9: 2461-2466

Studer M. H., DeMartini J. D., Davis M. F., Sykes R. W., Davison B., Keller M., Tuskan G.A., Wyman C.E. 2011. Lignin content in natural *Populus* variants affects sugar release. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108, 15: 6300–6305

Szczęsna-Antczak M., Kazimierczak J., Antczak T. 2012. Nanotechnology-methods of manufacturing cellulose nanofibers. *Fiber and Textile in Eastern Europe*, 20, 2, 91: 8–12

Table of Characteristic IR Absorptions. Organic Chemistry at CU Boulder. Dostopno na (9.8.2015): <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/specttutor/irchart.pdf>

Table of IR Absorptions. UCLA, Department of Chemistry. Dostopno na (9.8.2015): <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html>

TA Instruments-rheometers. 2006. TA Instruments: 54 str.

Timell T. E., 1961. Isolation of galactoglucomannans from the wood of gymnosperms. *Tappi*, 44: 88–96

Vitaly L. Budarin V. L., Clark J. H., Lanigan B. A., Shuttleworth P., Macquarrie D. J. 2010. Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation. *Bioresource Technology*. Dostopno na (9.8.2015): <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409018082>

Wise L. E., Murphy M., D'Addieco A. A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade J.*, 122, 2: 35–43

Wyman C. E., 1990. Biological Production of Chemicals from Renewable Feedstocks. National Meeting. American Chemical Society, Washington, DC. Dostopno na (8.9.2015): http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4612-0217-2_1

Xhanari K., Syverud K., Chinga-Carrasco G., Paso K., Stenius P. 2011. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. *Cellulose*, 18: 257–270 str.

Zhu L., O'Dwyer J. P., Chang V. S., Granda C. B., Holtzapple M. T. 2008. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. *Bioresour. Technol.*, 99, 9: 3817–3828 str.

Žepič V., Fabjan E. Š., Kasunič M. , Korošec R. C., Hančič A., Oven P., Perše L. S., Poljanšek I. 2014. Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). *Holzforschung*. Dostopno na (8.9.2015):
<http://www.degruyter.com/view/j/hfsg.2014.68.issue-6/hf-2013-0132/hf-2013-0132.xml>

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. Idi Poljanšek ter somentorju prof. dr. Primožu Ovnu za usmerjanje in dajanje koristnih napotkov pri nastajanju magisterskega dela. Zahvaljujem se tudi recenzentu prof.dr. Marku Petriču za pregled oziroma recenzijo na strokovni ravni.

Zahvaljujem se tudi mladim raziskovalcem dr. Viliju Veku, Marku Željku in Matjažu Čopu za vso pomoč pri testiranjih ter prof. dr. Milanu Šerneku in prof. dr. Sergeju Medvedu za uporabo mikroskopa, fotoaparata in prostorov. Zahvalil bi se tudi hišniku Branku Velikovrhu za servis naprav in pripomočkov.

Zahvaljujem se tudi podjetju Karton Količovo d.o.o. za donacijo surovine in pripravljenost za sodelovanje ter izvedbo FT-IR testiranja. Za pripravo vzorcev in uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa, bi se zahvalil uslužbencem zavoda za gradbeništvo RS (ZAG) in Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Ljubljani.

Posebna zahva gre mojemu bratu Igorju za pomoč pri urejanju slik ter vsem domačim, ki so me podpirali.