

OBERLINTNER, Urša. NANOCELULOZA V TRAJNOSTNIH INOVACIJAH.
Raziskovalna naloga. Ljubljana, Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana, 2021

NANOCELULOZA V TRAJNOSTNIH INOVACIJAH

Področje: **EKOLOGIJA**

Vrsta naloge: **Raziskovalna naloga**

Dijakinja: **Urša Oberlintner, 3.A**

Mentorica: **mag. Darja Silan, GJPL**

Somentorja: **Ana Oberlintner, mag. inž. kem. inž., KI; dr. Uroš NOVAK, KI**

2021

Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana

OBERLINTNER, Urša. NANOCELULOZA V TRAJNOSTNIH INOVACIJAH.
Raziskovalna naloga. Ljubljana, Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana, 2021

Naslov:

Nanoceluloza v trajnostnih inovacijah

Nanocellulose in sustainable innovations

Področje:

Ekologija

Vrsta naloge:

Srednješolska raziskovalna naloga

Avtorica:

Urša Oberlintner, 3.A, Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana

Mentorica:

Mag. Darja Silan

Somentorja:

Ana Oberlintner, mag. inž. kem. inž., dr. Uroš NOVAK,

raziskovalec na Kemijskem inštitutu Ljubljana

Kraj in leto izdelave:

Ljubljana, 2021

Podpisana Urša Oberlintner izjavljam, da je naloga plod lastnega raziskovalnega dela.

Oberlintner Urša

POVZETEK

Strmo naraščajoča količina odpadkov in hitro pojemajoči razpoložljivi naravni viri kot so zaloge pitne vode, obdelovalne zemlje in neobnovljivih fosilnih goriv, ženejo k iskanju novih rešitev. Trenutni model linearnega gospodarstva ni dolgoročno vzdržljiv in okolju prijazen, zato je nujen prehod na nov model krožnega gospodarstva. Med problematičnimi industrijami sta živilska z veliko količino odpadnega sadja in zelenjave, ter tekstilna industrija z ogromno porabo vode, velikimi emisijami in preveliko porabo pojemajočih se surovin. Odpadne primarne surovine lahko z ustreznimi tehnološkimi postopki postanejo vir novih surovin. Cilj raziskovalcev je ustvariti trpežen biorazgradljiv material z dobrimi mehanskimi lastnostmi. Te lahko dosežemo z vpeljavo nanoceluloze, nano-materiala z velikim potencialom, saj je zaradi odličnih mehanskih lastnosti, velike površine, mnogih hidroksilnih skupin primernih za modifikacijo in okolju prijaznim izvorom zelo obetaven nadomestek do zdaj uporabljenim neobnovljivim materialom v tekstilni industriji. Z razvojem in vpeljavo sadnega usnja linearen model tekstilne industrije spremenimo v krožni model gospodarstva, kjer odpadke iz kmetijske industrije predelamo v nove, trajnostne izdelke. V raziskovalni nalogi je predstavljena struktura in aplikativnost nanoceluloze. Preizkušene so tudi različne koncentracije koruznega proteina zeina v kombinaciji z nanokristalinično celulozo kot premaz za zaščito in hidrofobnost sadnega usnja.

Ključne besede: nanoceluloza, celuloza, zein, sadno usnje, krožno gospodarstvo

ABSTRACT

Steeply increasing amounts of waste and rapidly declining available natural resources such as freshwater, soil and non-renewable fossil fuels to find new solutions. The current model of a linear economy is not sustainable, so the transition to a new model of circular economy is necessary. Among problematic industries are the food industry; with large amounts of fruit and vegetable waste, as well as the textile industry with huge water consumption, high emissions and excessive consumption of depleting natural resources. Raw primary waste materials can with appropriate technological procedures become a source of new raw materials. The goal of the researchers is to create a durable

biodegradable material with good mechanical properties. They can be achieved by introducing nanocellulose, a nanomaterial with high potential, due to its excellent mechanical properties, large surfaces, numerous hydroxyl groups for modification and natural properties with an environmentally friendly source, so it is a very promising substitute for non-renewable materials used so far in the textile industry. With the development and introduction of fruit leather, we are transforming the linear model of the textile industry into a circular model economy, where waste from the agricultural industry is processed into new, sustainable products. The research paper reviews the structure and applicability of nanocellulose. Different concentrations of corn protein Zein in combination with nanocrystalline cellulose as coating for the protection and hydrophobicity of fruit leather were also tested.

Key words: nanocellulose, cellulose, zein, fruit fibers, circular economy

OKRAJŠAVE

CNF celulozni nanofibrili (angl. nanofibrillated cellulose)

CNC nanokristalinična celuloza (angl. nanocrystalline cellulose)

BC bakterijska nanoceluloza (angl. bacterial nanocellulose)

TEMPO 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksi radikal (angl. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical)

PLA polimlečna kislina (angl. Polylactic acid)

KAZALO VSEBINE

POVZETEK.....	3
ABSTRACT.....	3
OKRAJŠAVE.....	5
KAZALO VSEBINE.....	6
1. UVOD.....	1
1.1 Namen.....	1
1.2 Hipoteze.....	1
1.3 Raziskovalne metode.....	1
2. TEORETIČNO OZADJE.....	3
2.1 Biomasa.....	3
2.2 Celuloza.....	5
2.2.1 Struktura celuloze.....	6
2.2.2 Sinteza celuloze pri rastlinah in bakterijah.....	7
2.3 Nanoceluloza.....	8
2.3.1 Nanokristalinična celuloza.....	9
2.3.2 Nanofibrilna celuloza.....	10
2.3.3 Bakterijska nanoceluloza.....	11
2.4 Uporaba nanoceluloze.....	12
2.5 Dodajanje nanoceluloze v polimere.....	13
2.6 Premazi.....	14
2.7 Embalaža.....	14
2.7.1 Embalaža na osnovi PLA z dodano nanocelulozo.....	15
2.7.2 Embalaža na osnovi BC z dodatnim zeinom.....	16
2.8 Krožno gospodarstvo.....	16
2.8.1 Odpadni tekstil.....	18
2.8.2 Proizvodnja živalskega usnja in njen globalni vpliv na okolje.....	19
2.9 Projekt FruitFibers.....	20

OBERLINTNER, Urša. NANOCELULOZA V TRAJNOSTNIH INOVACIJAH.
Raziskovalna naloga. Ljubljana, Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana, 2021

3. EKSPERIMENTALNI DEL	21
3.1 Izdelava sadnega usnja.....	21
3.2 CNF premazi	22
3.3 Meritve kontaktnih kotov	22
3.4 Izdelava etuija	23
4. REZULTATI IN RAZPRAVA.....	24
5. ZAKLJUČKI.....	28
LITERATURA.....	29
ZAHVALA	34

1. UVOD

1.1 Namen

Namen raziskovalne naloge je podrobneje predstaviti nanocelulozo kot material ter razvijanje trajnostnih inovacij na osnovi nanoceluloze in nadaljnja raziskava le teh. V eksperimentalnem delu je predstavljena izdelava sadnega usnja kot trajnostnega in okolju prijaznega tekstila. Raziskani so premazi na osnovi nanoceluloze z različnimi koncentracijami in dodatki, kot so protein zein in vosek, razviti za zaščito sadnega usnja. Cilj je tudi izdelati končen praktičen izdelek iz sadnega usnja.

1.2 Hipoteze

1. Dodatek zeina v premaz na osnovi CNF bo povečal hidrofobnost premaza ter s tem omogočil zaščito sadnega usnja pred vlago in prepuščanjem vode.
2. Premazi na osnovi nanoceluloze zmanjšajo grobost in hrapavost materiala in tako pripravijo ter izboljšajo površino sadnega usnja za nanos dodatnih premazov in zaščit kot so na primer vosek.
3. Iz sadnega usnja se da izdelati produkte ekvivalentne pravemu usnju, ki so veganski, okolju prijazni ter biorazgradljivi.

1.3 Raziskovalne metode

V laboratoriju smo iz odpadnih olupkov jabolk, ki so bila uporabljena za pridelavo soka, pripravili sadno usnje. Z izračuni smo odmerili razmerja med sestavinami, maso homogenizirali in posušili v pečici. Pripravili smo različne koncentracije suspenzij CNF z dodanim zeinom in z valjčkom premazali površino usnja. Na en vzorec usnja smo z vakuumsko filtracijo nanесли homogenizirano zmes CNF in 10 ut% zeina, raztopljenega v etanolu. Nanesli smo več slojev, vmes pa smo sloje toplotno obdelali,

da so se hitreje posušili. Po sušenju CNF premazov smo na vzorce s polirno krpico nanesli še prozoren vosek. Po nanašanju smo na Kemijskem inštitutu Ljubljana z napravo za merjenje kontaktnih kotov izmerili učinkovitost premazov z vidika hidrofobnosti. Hidrofobnost določa prosta površinska energija, ki je ne moremo neposredno izmeriti. Posredno jo lahko določamo z meritvijo kontaktnega kota.

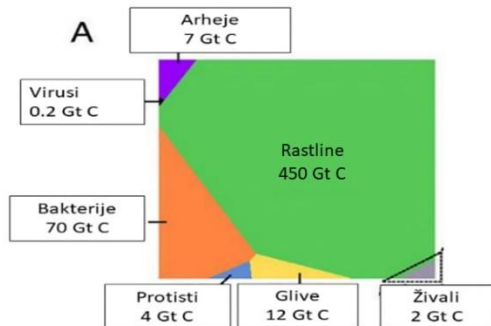
Kontaktni kot je kot, ki ga kapljica tvori s površjem in ga merimo z optičnim tenziometrom.

Iz izdelanega sadnega usnja sem po lastnem dizajnu nato izrezala ter oblikovala etui za očala.

2. TEORETIČNO OZADJE

2.1 Biomasa

Ljudje že od odkritja ognja uporabljamo biomaso za pridobivanje energije za kuhanje ter ogrevanje, zato bioenergija človeka spremlja že od začetka. Biomasa vključuje vso maso živih organizmov, vključno z rastlinami, živalmi in mikroorganizmi, ali z biokemičnega vidika na vse organske spojine, ki gradijo organizme (celulozo, lignin, sladkorje, lipide, nukleinske kisline in beljakovine). Izraz biomasa največkrat uporabljamo za organski material rastlinskega izvora, saj izrazito večinski delež biomase (82%) sestavljajo rastline (deleži so prikazani na Sliki 1). Rastlinska biomasa vključuje nadzemna in podzemna tkiva rastlin, na primer liste, veje, debla, korenine dreves in trav [1]. Biomasa primarnih proizvajalcev nastaja v procesu fotosinteze. Izraža se v gramih ali kilogramih sveže oz. suhe teže (voda je odstranjena v procesu sušenja) na m^2 (kopenske biocenoze) ali m^3 (vodne biocenoze). Razlikujemo med štirimi vrstami biomase, ki se lahko uporabijo za pridobivanje energije; les, odpadki, alkoholna goriva, zemeljski plin in kmetijski pridelki [2]. Za pridobivanje energije je najpogosteje uporabljena biomasa lesa, slame, hitro rastočih kulturnih rastlin (npr. sladkorni trs in oljna repica) in organskih odpadkov (živinorejski odpadki, komunalni odpadki, mulj iz čiščenja kanalizacijskih voda). Ocenjuje se, da na Zemlji letno s fotosintezo nastane okrog 10^{11} t organskih snovi [3]. Biomaso lahko uporabljamo neposredno za kurjenje, s čimer nastaja toplotna energija, ali pa jo z različnimi procesi pretvorimo v tekoče in plinaste ogljikovodike, ki so uporabni kot gorivo (npr. bioplín in biodizel). Številni industrijski obrati, na primer lesni industrijski obrati, avtomatično proizvajajo organske odpadke (odpadni kosi, žagovina, lubje), ki pa za proizvodnjo novih, inovativnih tehnoloških aplikacij predstavljajo še velik potencial [4].



Slika 1: Delež biomase ogljika posameznih skupin organizmov. Od 550 Gt ogljika iz biomase na Zemlji živali sestavljajo približno 2 Gt, polovico tega obsegajo žuželke, ribe pa še 0,7 Gt. Sesalci, ptice, gliste in mehkužci približno 0,3 Gt, ljudje pa le 0,06 Gt [5].

Les je kot eden najpogostejših virov biomase in celuloze ter zaradi velike količine odpadkov lesne industrije faktor, ki v pogledu na krožno gospodarstvo in ponovno uporabo snovi vsekakor nesme biti spregledan. Les je sestavljen iz celuloze (35–55 %), hemiceluloze (20–35%), lignina (15–36 %) in ekstraktivnih snovi. Glavna komponenta, celuloza in lignin sta kompleksna, polimerna materiala. Les vsebuje tudi manjše količine drugih materialov, večinoma v obliki organskih ekstraktivnih snovi in anorganskih mineralov - pepel (običajno 4–10%). Na splošno ima les elementno sestavo približno 50% ogljika, 6% vodika, 44% kisika in v sledovih tudi nekaj kovinskih ionov. Kemijske sestave lesa ni mogoče natančno določiti za določeno drevesno vrsto ali celo za določeno drevo. Kemična sestava se razlikuje glede na del drevesa (koren, steblo ali vejo), geografsko lego, podnebje in glede na značilnosti prsti, kjer drevo raste. Povprečne pričakovane vrednosti za kemično sestavo lesa so pripomogli opredeliti analitični podatki, zbrani preko mnogih let in iz številnih različnih laboratorijev [6]. Zaradi visoke vsebnosti celuloze, ki je vrstno specifična, so lesni odpadki bogat vir surovin za nadaljnjo predelavo. Projekt Fruitfibers se ukvarja z iskanjem rešitev za recikliranje in uporabo odpadnih olupkov jabolok, ki v velikih količinah nastajajo pri pridelavi jabolčnega soka. Iz jabolčne čežane z dodatkom nanoceluloze, plastifikatorja in drugih dodatkov izdelujejo produkte iz sadnega usnja, ki biorazgradljivi in nestrupeni. So velik korak k razvoju trajnostnega tekstila in drugih ekoloških izdelkov, saj se usnje lahko preoblikuje v več vrst produktov kot so pasovi,

platnice za zvezke, etuiji ter torbice itd. Tudi odpadne lupine rakov, ki so bogate z biopolimerom hitinom, lahko ponovno predelamo. Z ekstrakcijo hitina (ki je za celulozo drugi najpogostejši material na svetu) [7] lahko le tega uporabimo kot ojačitveno fazo v plastiki na osnovi škroba in tako ustvarimo popolnoma biorazgradljiv produkt, ki bi v prihodnosti lahko nadomestil današnjo plastično embalažo [8].

2.2 Celuloza

Celuloza je najpogostejši polimerni ogljikovodik prisoten v naravi. Je organski polimer, sestavljen iz glukoznih podenot in spada med polisaharide. Je produkt fotosinteze, ki poteka v rastlinah in algah ob prisotnosti vode in sončne svetlobe. V rastlinah nastaja s pomočjo klorofila, kjer v zelenih listih poteče pretvorba sončne svetlobe, ogljikovega dioksida in vode v molekule glukoze in kisika [9]. V rastlinskih in bakterijskih celicah je prisotna v celični steni. Igra pomembno vlogo pri strukturi in trdnosti rastlin, saj zagotavlja togost rastlinskih celic. Za ohranjanje oblike in togosti rastlinskih celic je odgovorna visoka natezna trdnost celuloznih vlaken, prisotnih v rastlinski celični steni. Celuloza je zelo pomembna surovina za uporabo v več industrijskih panogah.

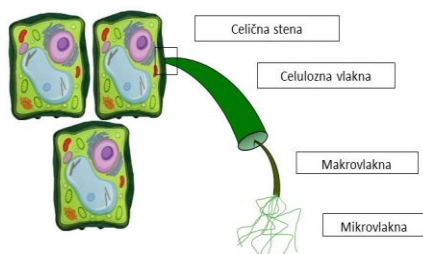
Nekaj panog in uporab celuloze je nanizanih v Tabeli 1.

Tabela 1: Uporaba celuloze v industriji [9].

Panoga	Uporaba celuloze
Papirna industrija	Izdelava papirja, kartona in drugih papirnih izdelkov.
Tekstilna industrija	Izdelava oblačil. Različna oblačila so izdelana z uporabo bombaža in drugimi rastlinskimi vlakni.
Elektroindustrija	Izdelava elektroizolacijskega papirja.
Energijska industrija	Izdelava bio-goriv.
Orožna industrija	Izdelava smodnika.
Medicina	Uporabljena kot stabilizator za različna zdravila.
Biologija	Uporablja se v bioloških laboratorijih kot stacionarna faza za kromatografijo.

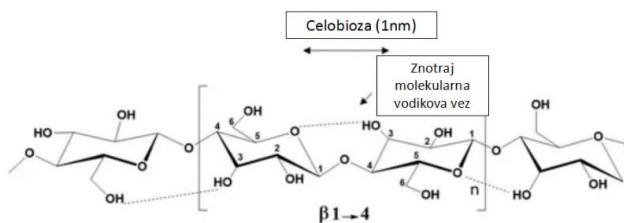
2.2.1 Struktura celuloze

Glavna sestavina rastlinske celične stene je celuloza. Ta je zgrajena iz celuloznih vlaken, ki so sestavljena iz več tanjših makrovlaknen, katera sestavljajo še tanjša celulozna mikrovlakna (s premerom 10 μ m ali manj), kot je prikazano na Sliki 2.



Slika 2: : Shema celuloznih vlaken, makro vlaken ter mikrovlaknen (A. Oberlintner, elektronska pošta, 19.3.2021).

Celulozna molekula je nerazvejana, njene polimerne verige so razvrščene linearno, vzporedno druga drugi. Celulozo sestavljajo anhidroglukopiranozne enote, ki so povezane z β -1,4-glikozidnimi vezmi; atom C1 prvega obroča je povezan z atomom C4 enega od sosednjih cikličnih glukoznih podenot z kovalentno kisikovo vezjo (Slika 3). Vsaka ponavljajoča se enota se zasuka za 180° okoli celulozne osi glede na sosednji obroč. Privlačnosti med kisikovimi in vodikovimi atomi sosednjih obročev, ki povzročajo intramolekularno vodikovo vez, poleg slabe topnosti v polarnih topilih povzročajo tudi izoblikovanje linearne verige. Te vezi znotraj verig in med njimi so ključne za stabilnost in trdno strukturo celuloze [10].



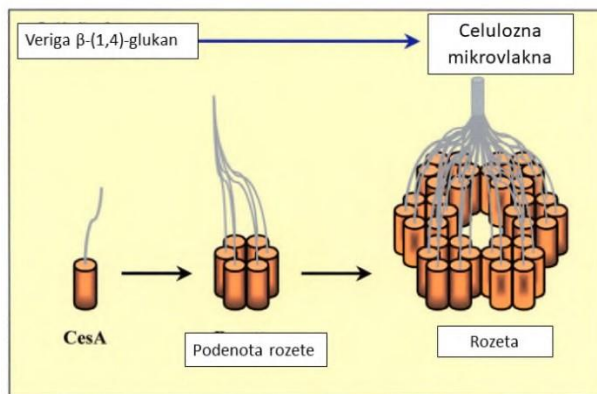
Slika 3: Prikaz orientacije β -1-4 glikozidnih vezi v strukturi celuloze [10].

2.2.2 Sinteza celuloze pri rastlinah in bakterijah

Vsaka celica višjih rastlin je obdana s celično steno. Ta je sestavljena iz mešanice polisaharidov. Poleg osnovne – primarne celične stene, imajo nekatere rastline tudi sekundarno celično steno. Med njima so pomembne strukturne in funkcionalne razlike.

Primarna celična stena vsebuje celulozo, hemicelulozo in pektin. Sekundarna celična stena poleg celuloze in hemiceluloze lahko vsebuje lignin, suberin ali kutin; odvisno od tipa celice in rastlinskega tkiva. Običajno je debelejša in bolj toga kot primarna celična stena.

Celuloza je sintetizirana v v heteromernem beljakovinskem kompleksu, skupini različnih vrst beljakovin v plazemski membrani. Tega imenujemo kompleks celulozne sintaze, njegova glavna sestavina pa je transportni protein imenovan celulozna sintaza. Vsi organizmi, ki sintetizirajo celulozo, vključno z bakterijami, algami, plaščarji in višjimi rastlinami, imajo beljakovinski kompleks celulozne sintaze. Primer diverzitete je sprememba organizacije kompleksov za sintetiziranje celuloze, ki so jih prvotno poimenovali terminalni kompleksi (TK). TK v višjih rastlinah imajo obliko rozete s šestimi režami (Slika 4), te pa imajo rotacijsko simetrijo in se raztezajo čez plazemsko membrano s premerom 25 nm v trans-membranskem območju in premerom 45-50 nm v citoplazemskem območju kompleksa. Ko celuloza nastaja, preide iz notranjosti celice v prostor zunaj celične membrane. Nastale molekule celuloze se nalagajo v plasti in tako gradijo debelo celično steno [11].



Slika 4: Model zgradbe rozete - šest podenot, ki lahko vsebujejo šest polipeptidov CesA, medsebojno delujejo in tvorijo rozeto, en sam encimski kompleks CesA. Dokazano je, da je vsak polipeptid CesA vključen v sintezo ene β - (1,4) glukanske verige [12].

Med proizvodnjo bakterijske celuloze, mikrobnne celice polimerizirajo različne vire ogljika v podolgovate β -1,4-glukanske verige, ki štrlijo skozi pore na celični membrani.

Sintetizirane verige β -1,4-glukana se sestavijo in tvorijo protofibrile [13].

2.3 Nanoceluloza

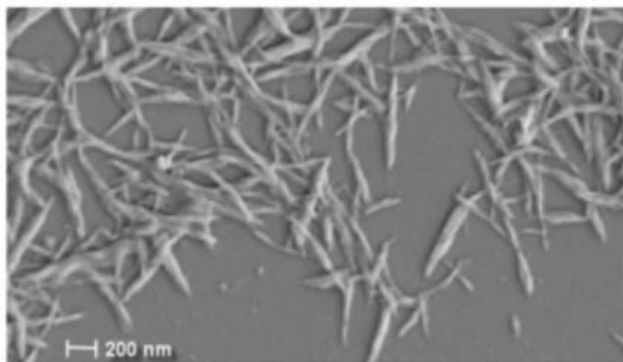
Nanoceluloza je material, pridobljen iz naravnih virov z velikim potencialom na področju nanotehnologije za razvoj novih, naprednih materialov. Celulozna vlakna, iz katerih izvira, so najbolj razširjen obnovljiv naravni polimer na svetu, ki se nahaja v lesu, rastlinah, bakterijah in algah [14]. Čeprav je celuloza kristalinična molekula, je njena kristaliničnost nepopolna; del celulozne strukture je manj urejen in ga lahko označimo za amorfnega. Celulozna vlakna so prekurzorji nanoceluloze. Končne lastnosti nanoceluloze so odvisne od razmerja med kristaliničnimi in amorfnimi regijami, to pa je odvisno od vira celuloze in načina ekstrakcije nanoceluloze. Možni postopki pridobivanja nanoceluloze so: mehanska, kemična, fizikalna ali encimska obdelava. Stopnja kristaliničnosti izolirane nanoceluloze je običajno od 40 % do 70 %, odvisno od izvora celuloze in metode izolacije [15]. Glede na dimenzije, stopnjo kristaliničnosti in vir, lahko nanocelulozo razdelimo v tri glavne kategorije:

- Nanokristalinična celuloza (**CNC**),
- Celulozni nanofibrili (**CNF**), znani tudi kot nanofibrilna celuloza (**NFC**)
- Bakterijska celuloza (**BC**).

Mnogo sodobnih raziskav se osredotoča na industrijsko uporabo nanoceluloze, npr. vključevanje nanoceluloze v več komercialnih produktov. V avtomobilski industriji zanimanje za vključevanje nanoceluloze narašča, saj morajo proizvajalci avtov doseči nove okoljske standarde za porabo goriv. Z 10% zmanjšanjem teže avtomobila se poraba goriva lahko zmanjša za 6–8%. Z vključitvijo polnil na nanocelulozni osnovi v plastične polimere, lahko zaradi večjega volumna nanoceluloze dosežemo lažje materiale, ki tako izpolnjujejo okoljske zahteve za avtomobilsko industrijo [16].

2.3.1 Nanokristalinična celuloza

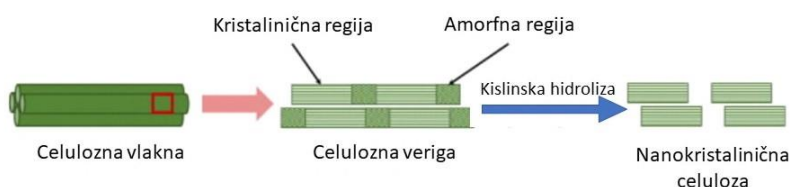
Nanokristalinična celuloza (CNC), je sestavljena iz valjastih, podolgovatih, manj prožnih in paličastih nanodelcev s širino 4–70 nm, dolžino 100–6000 nm in stopnjo kristaliničnosti 54–88% [17].



Slika 5: Nanokristalinična celuloza [18]

Za uporabo CNC na svetovni ravni je treba razviti trajnostno in okolju prijazno tehniko obdelave, saj komercialna proizvodnja CNC še danes vključuje okolju škodljivo kemično obdelavo. Bolj trajnostna alternativa je encimska ekstrakcija, vendar je postopek časovno potraten, energetsko zahteven in zahteva več pozornosti, da se izognemo uporabi strupenih kemikalij, ki bi škodovale človeku in okolju [17]. CNC lahko izoliramo iz katere koli celuloze, pridobljene iz rastlin ali bakterij. Glavni viri za pridobivanje CNC so zaradi velikega deleža celuloze postali les in kmetijski ostanki. Nanokristalinična celuloza, pridobljena iz lesa, je zelo uporabna tudi zaradi debeline vlaken, saj so ta tanjša od vlaken bakterijske celuloze. Postopek pridobivanja CNC je podoben za vse celulozne materiale. Pri izolaciji CNC iz rastlinske biomase gre za dve fazi. Najprej se surovina predhodno obdela, da se celuloza loči od drugih sestavin (lignin in hemiceluloza). To lahko dosežemo z hidrotermalno predobdelavo (uporaba vode in toplote, za povečanje učinkovitosti se uporabljajo mineralne kisline, kot je žveplova kislina), alkalno hidrolizo (celuloza obdelana z amonijevim hidroksidom, natrijevim karbonatom in natrijevimi, kalcijevimi ali kalijevimi hidroksidi) ali predobdelavo z organskim topilom. Sledi mehanska, kemična ali encimska

metoda obdelave celuloze, da loči amorfna področja polimera (Slika 6) iz dolge glikozidne verige. Ko je celulozni material izpostavljen obdelavi, amorfna območja razpadejo, ostanejo pa kristalinična območja v obliki kratkih paličastih kristalov [19]. Običajno se za odstranjevanje amorfnih domen, uporablja močna kislinska hidroliza. Močne kisline namreč zlahka prodrejo v amorfna območja z nizko stopnjo reda in jih hidrolizirajo, tako da kristalinična območja ostanejo nespremenjena. Uporaba močnih kislin pa je zaradi okoljskega vpliva in nevarnosti za delavce nezaželena [14]. Poročajo tudi o novem konceptu za pripravo celuloznih nanomaterialov, pri čemer je bila uporabljena encimska hidroliza v kombinaciji z mehanskim striženjem in homogenizacijo pod visokim tlakom, kar je vodilo do proizvodnje celuloznih nanomaterialov s premerom ~ 5–6 nm [20].

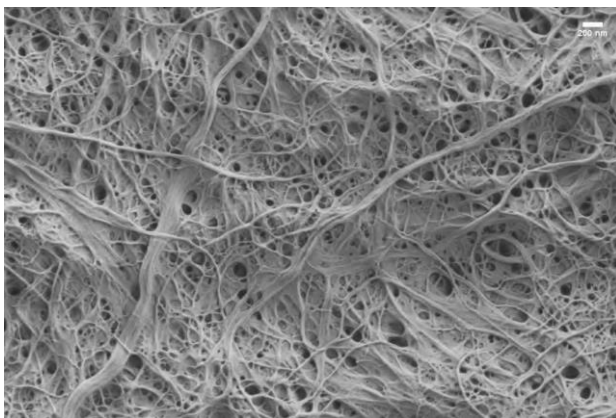


Slika 6: Kristalinične in amorfne regije nanoceluloze [21].

2.3.2 Nanofibrilna celuloza

CNF je v obliki mreže fibrilov, z diametrom do 100 nm in dolžino do nekaj mikrometrov (Slika 7) [22]. V preteklosti je bila izolacija CNF zaradi visokih potreb po energiji, potrebnih za mehansko razbitje oz. prekinitev vezi med molekulami, finančno zahteven postopek [15]. Danes CNF v velikih količinah proizvajajo z novim postopkom TEMPO oksidacije. 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksi radikal (TEMPO) je stabilen in komercialno dostopen radikalni reagent, ki se uporablja za oksidacijo primarnih alkoholov v aldehide [23]. Za TEMPO-oksidirane nanofibrile je značilna njihova prosojnost in možnost dodajanja različnih funkcij z modifikacijami [24]. Nanofibrilno celulozo sestavljajo mikrometrski prepleteni fibrili, ki vsebujejo tako amorfne kot kristalinične domene. Posledica prepletenosti nanofibrilov je vodna suspenzija z visoko viskoznostjo pri relativno majhnih koncentracijah (pod 1 ut%) [25]. Glede na lastnosti surovin in stopnjo

predobdelave se pred začetkom izvedejo kemične pred-obdelave. Ustrezne predobdelave celuloznih vlaken lahko spremenijo kristaliničnost in pretrgajo vodikove vezi celuloze. Mehanski postopki za pripravo CNF vključujejo homogenizacijo, mletje, ekstruzijo, kriodrobljenje (angl. cryo-crushing) in visoko intenzivno ultrazvočno obdelavo. Med njimi sta homogenizacija in mletje najpogosteje uporabljena za pripravo CNF, saj sta najcenejša, ker ne uporabljata visoko zahtevne opreme in nobenih dodatnih kemikalij. Sta tudi okolju najbolj prijazni metodi in trenutno najučinkovitejši za njihovo proizvodnjo.



Slika 7: Nanofibrilna celuloza (Oberlintner et al., 2020)

2.3.3 Bakterijska nanoceluloza

Bakterijska celuloza (BC) je znana tudi kot mikrobna celuloza. Običajno se pridobiva iz bakterij (npr. *Acetobacter xylinum*) v čisti obliki in ne zahteva dodatne obdelave za odstranjevanje kontaminantov, kot je to potrebno pri rastlinskih virih, kjer se poleg celuloze v biomasi nahajajo tudi lignin, pektin in hemiceluloza. Pri biosintezi BC se glukozne verige izločajo skozi manjše pore, prisotne v celični steni. Nanovlakna BC v obliki traku nastanejo, ko je glukoza kombinirana s celično steno [15]. Proizvodnja BC z uporabo mikroorganizmov je industrijsko pomembna, saj taki mikroorganizmi hitro rastejo, kar omogoča visok donos in časovno neomejeno razpoložljivost izdelka [26]. Poznamo dve glavni metodi za proizvodnjo BC z uporabo mikroorganizmov: statična kultura, katere posledica je kopičenje gostega, usnju podobnega belega bakterijskega pelikla na stiku zrakteočina; in mešana kultura, v kateri se celuloza sintetizira dispergirano v kulturi in

tvori nepravilna suspendirana vlakna Izbira med tema dvema vrstama pridelave je odvisna od končne uporabe BC, saj so njihove morfološke, fizikalne in mehanske lastnosti odvisne od metode gojitve.

2.4 Uporaba nanoceluloze

Zaradi naraščajočih svetovnih okoljskih problemov so trajnost, ekološka učinkovitost in zelena kemija zelo zaželeni za razvoj nove generacije nanokompozitnih materialov. Nanoceluloza je kot obnovljiv in trajnostni gradnik v nanodimenzij v zadnjih desetletjih pritegnila veliko zanimanje raziskovalcev za izdelavo visoko zmogljivih nanokompozitov s koristnimi lastnostmi kot so velika površina, nanodimenzije, nizka gostota, posebna morfolologija (kristalinične ter amorfne regije, β - 1,4 - glikozidne vezi, linearno razporejene verige glukočnih podenot) okolju prijazen "značaj", prozornost, majhna teža in mehanska trdnost [14]. Po mehanskih lastnostih je nanokristalinična celuloza primerljiva z drugimi zelo močnimi materiali; vrednost natezne trdnosti za kristale celuloze (7,5 GPa) je primerljiva z vrednostmi za steklena vlakna (4,8 GPa) in jekleno žico (4,1 GPa) [27].

Reaktivne skupine celuloze so hidroksilne skupine, ki so primerne za različne kemijske modifikacije, pri čemer so rezultat različni derivati celuloze. Z oksidacijo nanoceluloze lahko uvedemo karbonilne ali karboksilne skupine. Kemijsko modifikacijo celuloze lahko izvedemo tudi z reakcijami na ogljikovih atomih anhidroglukočnih enotah (AGU) z nukleofilnimi reakcijami izpodrivanja. Tako nastajajo deoksi derivati celuloze [15]. Izvedene so lahko še druge kemijske modifikacije, kot so povezovanje majhnih hidrofobnih molekul (angl. coupling hydrophobic small molecules), dodajanjem polimerov (angl. grafting) in oligomerov ter adsorpcijo hidrofobnih kompozitov na površinske hidroksilne skupine celuloznih nanodelcev [28]. Kljub edinstveni strukturi in odličnim mehanskim lastnostim je razvoj visoko zmogljivih nanokompozitov na osnovi celulozni nanomaterialov otežen, saj se pojavlja problem pomanjkanja funkcionalnih lastnosti, kot so antibakterijske in antioksidativne lastnosti ter hidrofobnost, kar zmanjša uporabnost nanoceluloze za različne aplikacije. Za premostitev teh omejitev in povečanje števila možnih aplikacij, se uporabljajo strategije z polimernimi nanokompoziti [27].

2.5 Dodajanje nanoceluloze v polimere

Polimerni nanokompoziti so kompozitni materiali s polimerno domeno kot kontinuirno fazo (angl. continuous phase), medtem ko je ojačitvena (angl. reinforcing phase) faza običajno manjša za vsaj eno dimenzijo ali enaka 100 nm. Zaradi prisotnosti nanodimenzijskega polnila nanokompozit doseže lastnosti, ki jih mikro in makrokompoziti ne. Ojačitvena faza v nanodimenzijah za učinkovito ojačanje polimerne matrice zahteva manjšo količino v primerjavi z mikropolnili. Tako se nekatere lastnosti neokrnjenega polimera, kot je gostota, ohranijo nespremenjene v nastalem nanokompozitu [29]. Glede na njegov vpliv na okolje je idealen biopolimer naravnega izvora in je po koncu življenjske dobe biološko razgradljiv. Škrob, celuloza, hitozan in beljakovine so nekateri predstavniki idealnega biopolimera. Poleg tega so polikaprolakton in poli mlečna kislina (PMK) primeri polimerov s sintetičnim poreklom, ki so tudi biološko razgradljivi.

Nadomestitev komercialnih sintetičnih polimerov z biopolimeri pa zavzema precej raziskovalnih izzivov, kot so zmanjšanje krhkosti, izboljšanje nizke toplotne stabilnosti in slabih pregradnih lastnosti biopolimerov. Vgradnja nanoceluloze v polimerne matrice zagotavlja zelene izboljšave lastnosti, ne da bi vplivala na biorazgradljivost polimerov [30].

Najpogosteje uporabljena nerazgradljiva polimerna matrica je termoplastika. Termoplasti so polimeri, za obdelavo katerih je potrebna toplota; po ohlajanju takšni materiali ohranijo obliko. Poleg tega je te polimere mogoče večkrat ogrevati in preoblikovati, pogosto brez bistvenih sprememb lastnosti. Vpeljava nanoceluloze v termoplastiko odpira dva glavna izziva: čas obdelave in združljivost med nanocelulozo in matrico. Termoplasti se lahko uporabljajo za izdelavo kompozitov, ojačanih z nanocelulozo, le če temperatura obdelave, pri kateri je vlakno vgrajeno v termoplastično polimerno matrico, ne presega 300–350°C, odvisno od vrste nanoceluloze. Sprememba in funkcionalizacija nanoceluloze bi lahko povečala njene toplotne lastnosti in povečala združljivost z nepolarnimi termoplastičnimi polimernimi matricami [1].

2.6 Premazi

Pomembna funkcija premaza je zaviranje prehoda plinov in tekočin v premazane izdelke ali iz njih. Premazi na osnovi nanoceluloze povzročajo kar nekaj izzivov, saj so še v začetni fazi razvoja. Pri embalaži za hrano je v ospredju težava z kisikovo pregrado, ki je nezadostna za doseganje obsežnih ciljev oblikovalcev embalaže. Težave povzročajo tudi zahteve po prosojnosti in dobri kompatibilnosti z različnimi barvili. Raziskovalci so ubrali različne strategije za premagovanje problema, med njimi so ojačenje vodikovih vezi, oksidacija, selekcija tipa nanoceluloze in izboljšanje prožnosti. Naslednja težava je, da premazi ne blokirajo močenja in prepuščanja tekočine tako, da visoka vlaga poslabša njihovo funkcionalnost. Za odpravo problema smo na kemijskem inštitutu uporabili vosek z belo kredo in prozorni vosek. Druge rešitve vključujejo še kemične modifikacije nanoceluloze, dodajanje aditivov v premaze ter zamreževanje (ang. cross – linking) [31].

2.7 Embalaža

Embalaža za živila predstavlja v celotnem sektorju embalažne industrije njen največji delež (85%). Prihodki svetovnega trga embalaže so se povečali iz 42,5 milijarde USD (35.18 milijarde €) v letu 2014 na skoraj 48,3 milijarde USD (40 milijarde €) do leta 2020.

Najpogosteje uporabljen embalažni material je plastika, saj je lahka, enostavna za obdelavo, ima nizke proizvodne stroške in izjemne mehanske ter pregradne lastnosti. Trg plastične embalaže se širi s stopnjo rasti 20–25% na leto. Narašča pa zaskrbljenost zaradi množične uporabe plastike na osnovi nafte, saj se uporablja za kratek čas, nato pa potrebuje stoletja, da se razgradi [32]. Nujno je treba razviti aplikacije iz biopolimernih materialov, ki temeljijo na obnovljivih virih ter so za okolje prijazni, zlasti za uporabo v t.i. kratkotrajni embalaži in v embalaži za enkratno uporabo. Novi materiali za embalažo pri njihovi izdelavi naj ne bi vsebovali strupenih in škodljivih snovi. Zanimanje za razvoj in širšo uporabo razgradljivih biopolimerov in trajnostnih materialov zato v industriji s slabšanjem okoljske in podnebne slike stalno narašča. Velika pomanjkljivost biopolimerov v primerjavi z trenutno komercialno uporabljenimi polimeri v embalažni industriji pa so

pomanjkljive termo-mehanične lastnosti biopolimerov. Da bi ti lahko služili svoji funkciji so različni načini modifikacij ključnega pomena (načini modifikacij so opisani v prejšnjih poglavjih). Celulozne nanostrukture so v živilskem sektorju že našle pomembno vlogo, zlasti kot aditivi za živila. Najpogosteje se uporabljajo kot ojačitvene faze, lahko pa se uporabljajo tudi kot matrice za različne materiale, vključno s filmi za pakiranje živil z antimikrobnimi lastnostmi. V embalaži za živila se trenutno uporabljajo tri vrste celuloznih izdelkov; nanokristalinična celuloza (CNC), celulozni nanofibrili (CNF) in bakterijska celuloza (BC). Integracija CNC spreminja strukturo mikrobnih biofilmov in omogoča bolj nadzorovano sproščanje protimikrobnega sredstva. Takšna lastnost podaljša življenjsko dobo biofilmov [21].

2.7.1 Embalaža na osnovi PLA z dodano nanocelulozo

Polimlečna kislina (angl. polylactic acid - PLA) je biološko razgradljiv alifatski biopoliester, proizveden iz monomera mlečne kisline. Zaradi svojih prednosti kot so biorazgradljivost, biokompatibilnost, razmeroma lahka predelava in komercialna dostopnost se v nanokompozitnih polimerih uporablja pogosto. Poskusi uporabe nanoceluloze za ojačitev PLA kompozitov potekajo zadnjih deset let. Številne raziskovalce je ta tema pritegnila zaradi biorazgradljivosti obeh materialov, zato do danes poročajo že o skoraj 200 000 študijah, vključno s približno 100 objavami na temo CNC-ojačanih kompozitov PLA in približno 50 publikacij na temo kompozitov PLA, ojačanih s CNF ali bakterijsko celulozo (BC). Zaradi slabe združljivosti hidrofilnih polnil in hidrofobne matrice pa je razvoj nanokompozitov z neposrednim dodajanjem neobdelane nanoceluloze v PLA optimalen pri nižjih koncentracijah nanoceluloze v kompozitih (0,5–2 ut%). Da bi spodbudili disperzijo in izboljšali združljivost nanoceluloze v nepolarni in hidrofobni PLA matrici, lahko površinske značilnosti nanoceluloze prilagodimo s površinsko kemijsko modifikacijo [21].

2.7.2 Embalaža na osnovi BC z dodatnim zeinom

Zein je nizkocenov, obnovljiv ter splošno prepoznan varen prolamin protein pogosto uporabljen v živilski industriji. Ta protein so zolirali iz koruze (*Zea mays*). Prolamini so preproste beljakovine, ki jih najdemo zlasti v semenih trav in so topne v alkoholu. Za razliko od večine biopolimerov, zein ni topen v vodi, saj vsebuje 50% hidrofobnih aminokislin. Nanodelci zeina so bili z uveljavljenim ter razširjenim procesom izdelave papirja (angl. papermaking) uspešno vključeni v BC mreže, ki tvorijo homogen nanopapirni kompozit. Nastali nanokompoziti BCN-ZN so izrazito prikazujejo izboljšane natezne lastnosti in termično stabilnost, ki so v glavnem posledica močne stične adhezije in interakcije med nanodelci ZN in BCN matrico, ki jo povzročajo vodikove vezi. Glede na preprost in okolju prijazen postopek pridobivanja ter uporabo naravnih, trajnostnih materialov je pričakovano, da bo mehanično robustni in večnamenski nanokompozit BCNZN spodbudil k razvoju nanokompozitov na osnovi nanoceluloznih materialov za trajnostno uporabo v živilski embalaži, saj je bilo v nedavnih raziskavah ugotovljeno, da kompoziti BC in zeina izrazito izkažejo izboljšane natezne mehanske lastnosti, termično stabilnost in hidrofobnost [27].

2.8 Krožno gospodarstvo

Evropska unija letno proizvede 2,5 milijarde ton odpadkov. S posodabljanjem zakonodaje o ravnanju z odpadki želi spodbuditi prehod na bolj trajnostni model, poznan kot krožno gospodarstvo, ki gradi na konceptu ponovne uporabe in recikliranja. Evropska komisija je marca 2020 v sklopu evropskega zelenega dogovora in kot del predlagane nove industrijske strategije predstavila nov akcijski načrt krožnega gospodarstva, ki vključuje predloge o bolj trajnostnem načrtovanju izdelkov, zmanjševanju količine odpadkov in opolnomočenju državljanov (denimo "pravico do popravila"). Poseben poudarek je na sektorjih, ki porabljajo veliko surovin, kot so elektronika in informacijska tehnologija, plastika, tekstil in gradnja [33]. Z vpeljavo modela krožnega gospodarstva rešimo dva problema: poraba novih surovin ter proizvodnja novih odpadkov. Izdelki iz sadnega usnja ter nanoceluloze

tako rešujejo velik problem v prehrambni industriji, saj je odpadno sadje in zelenjava velika problem, ki povzroča veliko škode. Odpadno sadje in zelenjava, ki konča na smetiščih ob razkrajanju v zrak sprošča velike količine metana, ki na okolje vpliva še močnejše kot CO₂. Konkretno je odpadna hrana eden najbolj spregledanih faktorjev pri vplivu na okolje, saj ne zavržemo le hrane, vendar so ogljikov dioksid, metan, dušikov oksid in fluoroogljikovodiki, kovinske pločevinke, plastične vrečke ter kartonske škatle in tudi emisije, ki nastanejo pri proizvodnji in predelavi, pakiranju, pošiljanju, skladiščenju, pobiranju in kuhanju, prav tako zaman. Za primer razsežnosti vpliva odpadne hrane na okolje lahko navedemo, da če bi bila zavržena hrana država, bi bila po izpustu toplogrednih plinov na tretjem mestu med največjimi onesnaževalci (Uroš Novak, pogovor, 10.4.2021). Z nadaljnjim razvijanjem in uporabo izdelkov iz sadnega usnja se model krožnega gospodarstva tako nanaša na dve okolje obremenjujoči industriji ; tekstilno in prehrambno. Tudi v Sloveniji je več primerov dobrih praks krožnega gospodarstva. V razvojnem centru TECOS skupaj s podjetji OMAPLAST d.o.o. ter ADRIA Mobil uvajajo krožni koncept predelave odpadne komunalne plastike in časopisnega papirja v nove izdelke. Namenjeni so embalažni, avtomobilski in gradbeni industriji. Razvojni center TECOS s partnerji iz Francije, Španije, Grčije in Belgije sodeluje tudi v razvoju popolnoma biorazgradljive embalaže iz citrusov za kozmetično in prehrambno embalažo. Projekt LIFE BioTHOP pa za vpeljavo v slovenska hmeljišča razvija okolju prijaznejšo alternativo trenutno množično uporabljeni polipropilenski vrvice, to je popolnoma biorazgradljiva in kompostabilna vrstica iz odpadne hmeljevine [34].



Slika 8: Primerjava linearnega modela gospodarstva in modela krožnega gospodarstva [35].

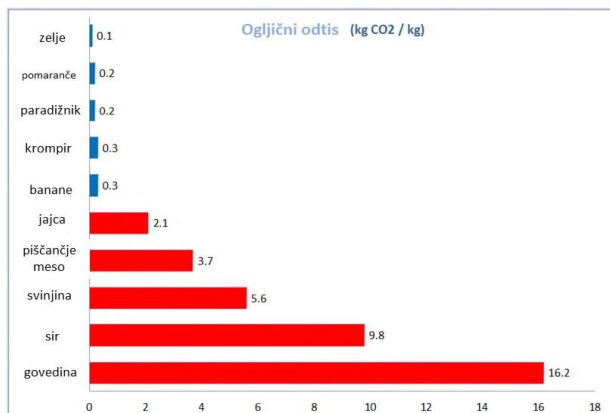
2.8.1 Odpadni tekstil

Modna industrija predstavlja 10% skupnih svetovnih emisij ogljika. Izsušuje vodne vire in onesnaži reke ter izvire, kljub temu pa gre 85% vsega tekstila vsako leto na odlagališča. Tudi pranje perila vsako leto sprosti v ocean 500 000 t mikrovlaknen, kar je ekvivalentno 50 milijardam plastenk. Med okoljske vplive današnje hitre mode spadajo izčrpavanje naravnih virov, uničevanje naravnih habitatov (predvsem tropskega gozda), emisije toplogrednih plinov in poraba velikih količin vode in energije. Modna industrija je druga največja potrošnica vode, saj izdelava ene bombažne majice zahteva 700 l, za izdelavo enega para kavbojk pa je potrebnih 2000 l vode. Barvanje tekstila je drugi največji onesnaževalec vode na svetu, saj se voda, ki po barvanju ostane, pogosto zavrže v jarke, potoke ali reke. Poleg tega blagovne znamke uporabljajo sintetična vlakna, kot so poliester, najlon in akril, ki potrebujejo stotine let, da se naravno razgradijo. 35% vseh mikroplastik v oceanu izvira iz pranja sintetičnega tekstila. Letna poraba oblačil se je od leta 2000 zvišala za 400%, kar je 80 milijard novih kosov oblačil vsako leto. Za proizvodnjo usnja so za rejo živine potrebne velike količine krme, zemlje, vode in fosilnih goriv, kar je podrobneje predstavljeno v naslednjem poglavju. Proizvodnja plastičnih vlaken v tekstil je energetsko potraten postopek, ki zahteva velike količine nafte in v zrak sprošča hlapne delce ter kisline, kot je vodikov klorid. Poleg tega je bombaž, ki je v večini izdelkov hitre mode, daleč od okolju prijazne poljščine. Pesticidi, potrebni za rast bombaža, predstavljajo veliko zdravstveno tveganje za kmete. Hitra moda zlasti v državah v razvoju predstavlja tudi socialne težave. V letu 2018 so bili odkriti dokazi o prisilnem in otroškem delu v modni industriji v Argentini, Bangladešu, Braziliji, na Kitajskem, v Indiji, Indoneziji, Filipinih, v Turčiji, Vietnamu ter drugje. Hitra proizvodnja torej pomeni, da dobiček nadomesti človekovo dobrobit in dobrobit planeta [36].

2.8.2 Proizvodnja živalskega usnja in njen globalni vpliv na okolje

Proizvodnja usnja se je med industrializacijo razvila iz tradicionalnega rastlinsko strojenega usnja v moderno kromirano usnje, ki je postalo standard za obutev, modne izdelke in oblazinjenje. Od takrat je usnjarska industrija razvijala nove kemikalije, metode obdelave in boljše lastnosti končnih usnjenih izdelkov. V zadnjem stoletju so strogi okoljski predpisi v Evropi, skupaj z visokimi stroški proizvodnje, privedli do selitve proizvodnje usnja iz industrializiranih držav v države v razvoju (Latinska Amerika, Indija ali Kitajska). Hitra rast poslovanja v teh državah je ustvarila še več problemov z onesnaževanjem okolja (predvsem na kmetijstvo in dostopnost do čiste vode) [37]. Večino proizvedenega usnja pridelajo iz kravjih kož in telečjih kož, koze, prašiči in ovce pa dopolnjujejo zahteve povpraševanja. Od kravjega usnja je večina pridobljena od krav, ki jih zakoljejo zaradi mesa, in krav molznic, ki ne dajejo več dovolj mleka, da bi ostale dobičkonosne, nekaj usnja pa je od novorojenih telet [38]. Proizvodnja usnja ima resne okoljske posledice, ki imajo dve strani. Najprej, mesna in mlečna industrija sta globoko podcenjeni, ko gre za količino emisij, za katere sta odgovorni v našem okolju. Gojenje živine in perutnine znaša približno 51% vseh emisij toplogrednih plinov (na Sliki 9 so prikazane količine izpustov CO₂ na kilogram določenega pridelka), ki jih povzroča človek [39]. Z rejo milijard živali za hrano ali usnje vsako leto nastanejo milijoni ton odpadkov, ki onesnažujejo zemljo in oskrbo z vodo. Druga plat vpliva usnjene industrije na okolje so kemikalije in nevarne snovi (amoniak, barvila na osnovi cianida, formaldehid, svinec), ki so sproščene v okolje ob predelavi kože v usnje. Nekatere od teh kemikalij so rakotvorne. Seveda ti procesi še posebej onesnažujejo države, v katerih se ne izvajajo okoljski predpisi ali pa so ti ohlapni [38]. Kmetijstvo uporablja 40% zemeljske površine (brez Antarktike) - več kot površini Evrope in Azije skupaj. 75% kmetijskih zemljišč se uporablja za proizvodnjo mesa in mleka, ki zadostuje za le 18% naše hrane. Kmetijstvo je največji dejavnik izgube biodiverzitete in uničevanja habitatov. Povečanje porabe mesa zahteva več zemlje, ki jo pogosto dobimo z krčenjem gozdov. Kmetijska širitev povzroča 80% krčenja gozdov po vsem svetu [40]. Mlečna in mesna industrija sta izredno energijsko potratni in tako okolju kot ljudem škodljivi industriji, za katere je treba najti alternative in preiti na drugačne prehranjevalne in modne navade. Namesto živalskega usnja, pridobljenega na

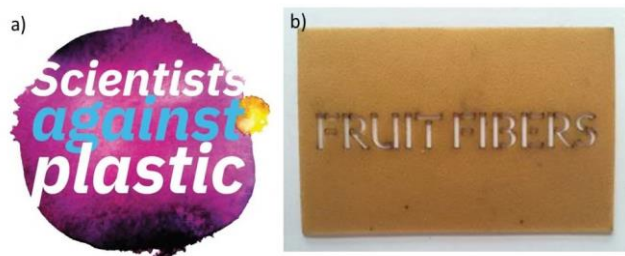
krut in okolju škodljiv način, lahko iz odpadne biomase, kot so npr. olupki jabolk pridobimo usnjo ekvivalentne izdelke.



Slika 9: Ogljični odtis različnih agroživilskih proizvodov v kg CO₂/kg agroživilskega proizvoda [39].

2.9 Projekt FruitFibers

Projekt FruitFibers sestavlja interdisciplinarna skupina strokovnjakov, katerih glavne vrednote in želje so usmeriti svet v trajnostni razvoj, krožno gospodarstvo in ekonomijo brez odpadkov. V projektu sodelujejo tudi z zunanjimi sodelavci kot so oblikovalci ter študenti in dijaki. Pod okrilje so vzeli tudi mene in mi pomagali izpeljati raziskovalno nalogo. Ideja za projekt se je porodila ob iskanju rešitev za recikliranje in uporabo odpadkov, ki v velikih količinah nastajajo pri pridelavi jabolčnega soka. Izdelki iz sadnega usnja so popolnoma rastlinskega porekla, izdelani brez izkoriščanja živali (ang. cruelty free), biorazgradljivi in nestrupeni. So velik korak k razvoju trajnostnega tekstila in drugih ekoloških izdelkov, saj se usnje lahko preoblikuje v več vrst produktov kot so pasovi, platnice za zvezke, etuiji ter torbice itd.



Slika 10: a) Logo projekta Scientists against plastic [41]. b) Logo projekta FruitFibers [42].

3. EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Izdelava sadnega usnja

Sestavine in njihova razmerja za pripravo sadnega usnja so navedene v spodnji tabeli.

Tabela 2 Sestavine sadnega usnja in njihova razmerja.

Jabolčne tropine	74%
Celulozni nanomateriali	18%
Plastifikator	4%
Drugi dodatki	4%

Pripravljene jabolčne tropine in druge sestavine sem stehtala v čaši in kašo z homogenizatorjem mešala, dokler zmes ni bila popolnoma homogena, kar je bilo približno 5 minut. V polovico mase sem med homogeniziranjem dodala še nekaj gramov alge spiruline. Pladenj, v katerem sem sušila zmes, sem premazala s kokosovim oljem in nanj položila tekstilno mrežico, da sem maso lahko po sušenju brez težav vzela iz pladnja. Zmes sem enakomerno in počasi z lopatico razporedila po pladnju.

Tako pripravljena pladnja sem sušila v ventilatorski pečici na 40°C za približno 12 h. Sadno usnje sem po sušenju še sprala z etanolom, da so se odvečni sladkorji, ki se izločijo med postopkom odstranili. Etanol sem nanese na papirnato brisačo ter sadno usnje s krožnimi gibi brisala, dokler ni bila površina suha in gladka.

Nadaljnja obdelava je odvisna od vrste izdelka, za katerega bo usnje uporabljeno. Za večjo fleksibilnost in elastičnost sem pri obdelavi materiala za izdelavo etuija usnje na koncu premazala še s kokosovim oljem. Za en pladenj sta bili potrebni približno dve jedilni žlici kokosovega olja. Olje sem v usnje vtrla z rokami in med tem usnje upogibala, da je tako pridobilo na fleksibilnosti. Po sušenju in ustrezni obdelavi sem sadno usnje dodatno zaščitila z več sloji naravnega voska ali na način opisan pri točki 3.2. Prozoren vosek sem v nekoliko debelejših plasteh nanese na usnje z leseno paličico in ga nato z polirno krpo razporedila in vtrla v usnje. Tako sem povoskala in s tem zaščitila tudi robove, ko sem iz celega kosa usnja izrezala model etuija za očala.

3.2 CNF premazi

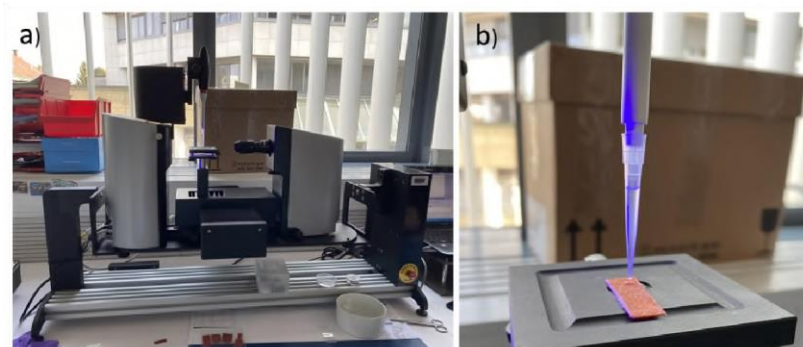
Za premaz sadnega usnja sem pripravila sem koncentracije z 0,5 ut% CNF, 1 ut% CNF, 1,5 ut% CNF ter 1 ut% CNF in 0,875 g zeinov, tokrat v prahu. Zmesi sem homogenizirala ter jih v slojih nanesla na vzorce sadnega usnja. Po nanosu vsakega sloja sem le tega posušila s toplotno obdelavo. Na posamezen vzorec sem nanesla 4 - 6 slojev premaza, razlike v številu slojev so nastale zaradi razlik v viskoznosti različnih koncentracij. Pri višjih koncentracijah (1 in 1,5 ut %) je homogenizirana zmes bila skoraj podobna gelu, tako sem jih nanašala v debelejših slojih. Zmesi sem nanašala z valjčkom. Od premazanih vzorcev sem odvzela manjše koščke za kasnejšo analizo kontaktnih kotov, nato pa sem vzorce premazala še z prozornim voskom za večjo obstojnost, saj se bel vosek z dodanim kalcijevim karbonatom, ki sem ga prej nanesla na en vzorec sadnega usnja ni obnesel. Po hitrem testiranju hidrofobnosti vzorca je kapljica vode kredo izprala.



Slika 11 Nanašanje in sušenje CNF premazov.

3.3 Meritve kontaktnih kotov

Ko so se premazi posušili, smo za ugotovitev njihove sposobnosti odbijanja vode (hidrofobnosti) najprej preverili tako, da smo s kapalko kapnili vodo na površino in opazovali obnašanje vode. Dodatno smo kontaktne kote nekaterih vzorcev izmerili tudi na napravi Biolin Scientific (Slika 12).



Slika 12: a) Naprava za merjenje kontaktnih kotov Biolin Scientific. b) Kapalka naprave za merjenje kontaktnih kotov.

Kote smo izmerili na štirih različnih vzorcih: neobdelanem sadnem usnju, sadnem usnju z 1,5 ut% CNF premazom in prozornim voskom, sadnem usnju s premazom iz 1 ut% CNF in sadnem usnju z 1 ut% premazom in zeini v prahu.

3.4 Izdelava etuija

V posušeno sadnje usnje sem vrisala lasten patent za etui (Slika 13) za sončna očala ter ga izrezala s skalpelom. Robove sem z orodjem za ravnanje robov ponovno povoskala in jih dodatno zaščitila. Sledil je še izris lokacij t.i. francoskih gumbov za zapenjanje in okrasnih vijakov, saj je bil etui zasnovan brez šivanja. Naslednji korak je bil še izrez lukenj in sestava etuija z nameščanjem gumbov in vijakov.



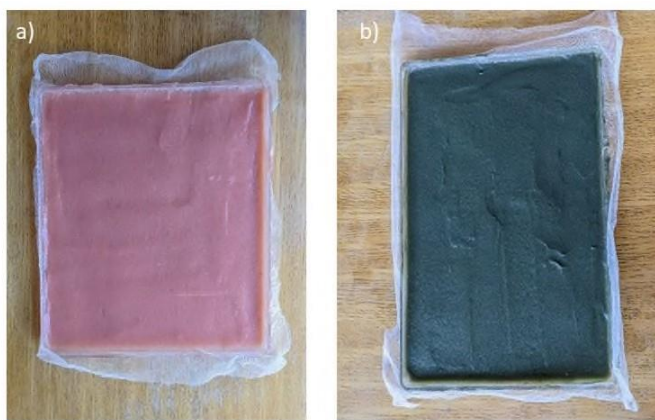
Slika 13: Papirni model za izdelavo etuija za očala, s pomočjo katerega sem na sadno usnje vrisala obliko in nato sestavila etui.

4. REZULTATI IN RAZPRAVA

Nanoceluloza je široko dostopen polimer, ki ima odlične mehanske lastnosti kot tudi veliko specifično površino, mnoge hidroksilne skupine primerne za modifikacijo in izvor iz obnovljivih virov. Zaradi teh lastnosti ima velik potencial za uporabo v več industrijah kot sta naprimer embalažna in tekstilna industrija, ki morata nadomestiti trenutno uporabljene materiale z bolj trajnostnimi in ekološkimi. Sadno usnje z dodatkom CNF je inovativna aplikacija nanoceluloze, saj rešuje problem odpadkov, ki nastanejo pri stiskanju soka, in omogoči njihovo nadcikliranje preko pridelave v okolju prijazen in biorazgradljiv izdelek.

V prvem delu raziskovalne naloge smo pripravili dva pladnja zmesi sadnega usnja.

Naravna barva zmesi za pripravo sadnega usnja je pred sušenjem svetlo roza oz. rdeča, kar je posledica naravnih barvil v jabolkih, del, v katerega je bila dodana spirulina, ki ima vlogo naravnega barvila, pa je bil temno zelene barve (Slika 10). Po sušenju se je material zelo skrčil, saj je bilo v osnovni masi pred sušenjem okoli 75% vode, ki je med sušenjem izhlapela. Dimenzije vzorcev pred sušenjem so bile 40cm dolžine, 24cm širine in 2cm debeline. Po sušenju se dolžina in širina nista spremenili, debelina pa se je zmanjšala na 0,1 cm.



Slika 14: a) Zmes za sadno usnje pred sušenjem brez dodatkov. B) Zmes za sadno usnje pred sušenjem z dodano alga spirulino.

V drugem delu raziskovanja sem najprej raziskala premaz iz zeinov (hidrofobnih proteinov, ki jih najdemo v koruzi), raztopljenih v etanolu (10 ut%) ter nanoceluloze in njegov vpliv na hidrofobnost sadnega usnja. Usnje je po nanosu več plasti nekoliko porumenelo, saj je

barva proteina zein rumena. Po sušenju smo naredili hiter test hidrofobnosti, kjer smo s kapalko nanесли kapljico vode. Očitno je bilo, da je kontaktni kot zelo majhen (med 10 - 15°), kar pomeni da je vzorec z nanosom zeinov postal še bolj hidrofilen. Premaz tako ni bil odporen na vodo. Hipotezo 1, ki pravi da dodatek zeina v premaz na osnovi CNF bo povečal hidrofobnost premaza ter s tem omogočil zaščito sadnega usnja pred vlago in prepuščanjem vode, sem zato ovrgla.

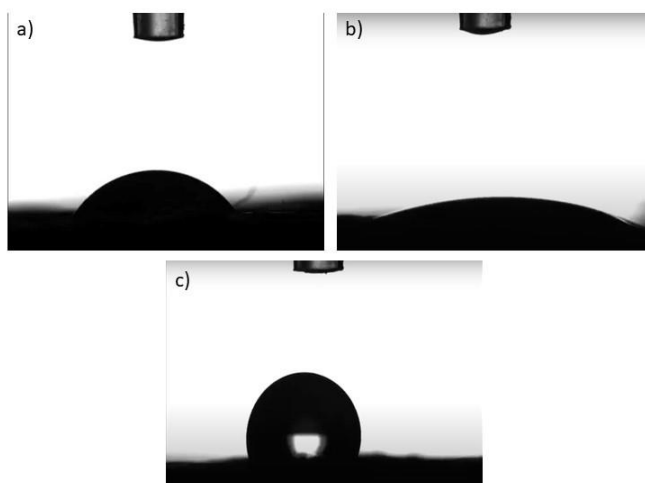
Po neuspešnem poskusu z zeini sem začela raziskovati premaze z različnimi koncentracijami CNF in dodatnim premazom naravnega voska, v eno vrsto premaza pa sem ponovno dodala zeine, vendar v prahu in ne raztopljenih v etanolu kakor v prvem poskusu. Po nanosu in sušenju premazov smo izmerili kontaktne kote med površino sadnega usnja in kapljico vode. Izmerjeni kontaktni koti so navedeni v spodnji tabeli. Na vsakem vzorcu je bila meritev izvedena štirikrat, v tabelo pa je vpisano povprečje teh meritev.

Tabela 3: Vrsta vzorca in pripadajoči izmerjeni kontaktni koti. Vsak podatek je povprečje štirih meritev na posameznem vzorcu. V oklepaju je navedena standardna deviacija (σ).

Vrsta vzorca	Kkontaktni kot z vodo
Neobdelano sadno usnje	73 ° ($\sigma = 5,7^\circ$)
Sadno usnje z 1 ut% CNF premazom	22° ($\sigma= 3^\circ$)
Sadno usnje z 1 ut% CNF premazom in zeini v prahu	16° ($\sigma= 0,7^\circ$)
Sadno usnje z 1,5 ut% CNF premazom in prozornim voskom	108° ($\sigma=12^\circ$)

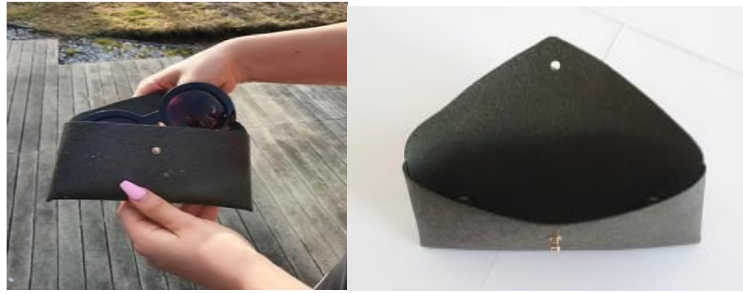
Kot je prikazano v Tabeli 3, so se kontaktni koti pri dveh obdelanih vzorcih; sadno usnje z 1 ut% CNF premazom in sadno usnje z 1 ut% CNF premazom in zeini v prahu močno pomanjšali iz kontaktnega kota pri neobdelanem usnju pri 73° (Slika 15 a)), na 18 - 22° pri obdelanih vzorcih (Slika 15 b)). Vzorca usnja z premazoma sta tako postala bolj hidrofilna ter nista uporabna za nadaljnje delo z materialom. Izboljšanje hidrofobnosti (kontaktni kot večji od 90°C) je opazno pri zadnjem vzorcu z 1,5 ut% CNF premazom in voskom.

Kontaktni kot se je iz 74° pri neobdelanem vzorcu povečal na povprečno 107° (Slika 15 c)), kar kaže na povečano hidrofobnost in s tem materialu prinaša nov potencial za nadaljnjo razvijanje in oblikovanje. Hipoteza 2, ki pravi da premazi na osnovi nanoceluloze zmanjšajo grobost materiala in tako pripravijo ter izboljšajo površino sadnega usnja za nanos dodatnih premazov in zaščit kot so na primer voski je zato potrjena, saj je bilo sadno usnje po nanosu CNF premaza bolj gladko na otip, zato se je vosk enakomerno razporedil čez celotno površino in ustvaril hidrofobno plast ter dobro zaščito sadnega usnja.



Slika 15: a) Merjenje kontaktnega kota (74°) na neobdelanem vzorcu sadnega usnja. b) Na vzorcu z 1 ut% CNF premazom (23°). c) Na vzorcu z 1,5 ut% CNF premazom in prozornim voskom (107°).

Iz sadnega usnja sem izdelala etui za očala (Slika 16). Sama sem ga uporabljala dva meseca in ohranil se je odlično, tako da je uporaben še do nadaljnjega. Estetsko je popolnoma ekvivalenten etuijem iz pravega usnja. Očala dobro zaščiti, notranja stran etuija steklec na očalih ne opraska ali poškoduje saj je gladka. Težavni so pregibi ter ostri robovi, saj je material še premalo prožen in se tam lažje poškoduje. Izkazal se je za dobro alternativo pravemu usnju, seveda pa je še prostor za izboljšavo. Hipoteza 3, ki pravi da se iz sadnega usnja se da izdelati produkte ekvivalentne pravemu usnju, ki so veganski, okolju prijazni ter biorazgradljivi je tako potrjena.



Slika 16: Končni izdelek; etui za sončna očala iz sadnega usnja z barvilom alge spiruline.

5. ZAKLJUČKI

Šele po branju člankov o uničujočem vplivu industrij na okolje sem spoznala, kakšna je situacija v svetu in kaj kupujemo. V raziskovalni nalogi sem zato vključila tudi poglavji o vplivu hitre mode na okolje ter delavce in okoljskih učinkih usnjarske industrije. Preveč ljudi živi v nevednosti in se ne zaveda škode, ki jo povzročamo z kupovanjem izdelkov in podpiranjem mesne, mlečne, usnjarske ter tekstilne industrije. Kljub zavedanju pa si mnogi ne morejo zagotoviti okolju prijaznega stila življenja kot bi to želeli, saj so taki izdelki predragi, težje dostopni ter redki. Zato ima ozaveščanje in razvijanje novih, okolju prijaznih alternativ izjemen pomen. Na Gimnaziji Jožeta Plečnika smo člani programa Ekošola, ki vključuje več različnih projektov krožnega gospodarstva, kot so Ekokviz za srednje šole in projekt Hrana ni za tjavendan [43].

Nanoceluloza je kljub pogostosti v naravi in številnih študijam ter raziskavam še vedno široko spregledan material. Glede na odlične mehanske lastnosti in prednosti nanodimenzijskega materiala bi nanoceluloza lahko na mnogih področjih nadomestila netrajnostne materiale iz neobnovljivih virov, vsakodnevno uporabljenih v največjih industrijah. Raziskovalci so iznašli in še naprej razvijajo ekološke in nizkocenovne postopke za pridobivanje nanoceluloze za komercialno uporabo, vendar te še niso dovolj razvite, da bi konkurirale današnjemu povpraševanju po npr. embalaži za enkratno uporabo, saj po svetu porabimo kar 2 milijona plastičnih vrečk na minuto. Nekaj minut, dni ali mesecev uporabljamo embalažo, ki se nato v naravi razkraja več tisoč let, kar ni dolgoročno vzdržljivo. V odpadkih dušimo sebe in planet, zato je nujno, da spremenimo način ravnanja z odpadki in jih ponovno uporabimo ter recikliramo, dokler je to mogoče. Ogromno uporabnih naravnih surovin ni izkoriščenih in se vrže v odpad, med drugim tudi odpadki, ki nastanejo pri stiskanju jabolčnega ali drugi sadnih sokov, ki pa so lahko osnova za ekološko prijazne alternative usnju. Odpadno sadno kašo in lupine bi lahko predelali v različne izdelke iz sadnega usnja, ki bi sčasoma lahko vsaj delno nadomestile škodljivo hitro modo. Za nadaljnje raziskovanje bi se zato namenila podrobneje raziskati premaze na osnovi CNF in izboljšati njihovo hidrofobnost ter bolje raziskati proces izdelave sadnega usnja, saj želim, da bi bili izdelki v širši uporabi.

LITERATURA

- [1] R. A. Houghton, "Biomass," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds. Oxford: Academic Press, 2008, pp. 448–453.
- [2] U.S. Energy Information Administration, "Biomass explained," 2020. <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>.
- [3] Borzen d.o.o., "Biomasa," 2021. <http://www.trajnostnaenergija.si/Trajnostnaenergija/Proizvajajte/Obnovljivi-viri-energije/Vse-o-obnovljivih-virih>.
- [4] Yeovil Innovation Centre, "RENEWABLE ENERGY: BIOMASS ENERGY," 2021. https://ypte.org.uk/factsheets/renewable-energy-biomass-energy/applications-ofbiomass?hide_donation_prompt=1.
- [5] J. Daley, "Humans Make Up Just 1/10,000 of Earth's Biomass," 2018. <https://www.smithsonianmag.com/smart-news/humans-make-110000th-earthsbiomass-180969141/>.
- [6] R. C. PETERSEN, "The Chemical Composition of Wood," in *The Chemistry of Solid Wood*, vol. 207, American Chemical Society, 1984, pp. 2–57.
- [7] J. G. Fernandez and D. E. Ingber, "Manufacturing of Large-Scale Functional Objects Using Biodegradable Chitosan Bioplastic," 2014, [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201300426>.
- [8] Dasumiati, Saridewi, and Malik, "Food packaging development of bioplastic from basic waste of cassava peel (manihot utilisima) and shrimp shell," 2019, [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/602/1/012053/pdf>.
- [9] A-Level Biology, "Cellulose," 2020. <https://alevelbiology.co.uk/notes/cellulose/>.

- [10] A. H. Tayeb, E. Amini, S. Ghasemi, and M. Tajvidi, “Cellulose Nanomaterials—Binding Properties and Applications: A Review,” *Molecules*, vol. 23, no. 10, 2018, doi: 10.3390/molecules23102684.
- [11] S. Li, L. Bashline, L. Lei, and Y. Gu, “Cellulose synthesis and its regulation,” *Arab. B.*, vol. 12, pp. e0169–e0169, Jan. 2014, doi: 10.1199/tab.0169.
- [12] T. Quang, “Applications of molecular characters to breeding of *Eucalyptus urophylla* in Vietnam,” 2021.
- [13] M. Ullah, S. Manan, S. Kiprono, M. Islam, and G. Yang, “Synthesis, Structure, and Properties of Bacterial Cellulose,” 2019, pp. 81–113.
- [14] M. Ramos, A. Valdés, and M. C. Garrigós, “Chapter 6 - Multifunctional Applications of Nanocellulose-Based Nanocomposites,” in *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, D. Puglia, E. Fortunati, and J. M. Kenny, Eds. William Andrew Publishing, 2016, pp. 177–204.
- [15] M. Asim, “Nanocellulose: preparation method and applications,” 2017, pp. 261–276.
- [16] A. Kiziltas, E. Kiziltas, S. Boran Torun, and D. Gardner, “Micro-and nanocellulose composites for automotive applications,” vol. 1, pp. 402–414, 2013.
- [17] D. Trache *et al.*, “Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications,” *Front. Chem.*, vol. 8, p. 392, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00392.
- [18] A. Oberlintner, B. Likozar, and U. Novak, “Hydrophobic functionalization reactions of structured cellulose nanomaterials: Mechanisms, kinetics and in silico multi-scale models,” 2020.
- [19] S. Dalli, B. Uprety, M. Samavi, R. Singh, and S. Rakshit, “Nanocrystalline Cellulose: Production and Applications,” 2018, pp. 385–405.

- [20] J. George and S. N. Sabapathi, "Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications," *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 8, pp. 45–54, Nov. 2015, doi: 10.2147/NSA.S64386.
- [21] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, "Nanocellulose: Extraction and application," *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, no. 1, pp. 32–43, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>.
- [22] K. Missoum, N. Belgacem, and J. Bras, "Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review," *Materials (Basel)*, vol. 6, pp. 1745–1766, 2013, doi: 10.3390/ma6051745.
- [23] Chem-Station, "TEMPO Oxidation," 2014. <https://en.chem-station.com/reactions2/2014/03/tempo-oxidation.html>.
- [24] NIPPON PAPER INDUSTRIES CO. LTD., "Cellulose nanofiber manufacturing technology and application development," 2020. <https://www.nipponpapergroup.com/english/research/organize/cnf.html>.
- [25] T. Abitbol *et al.*, "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 39, pp. 76–88, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>.
- [26] A. Jozala *et al.*, "Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 100, 2016, doi: 10.1007/s00253-0157243-4.
- [27] Q. Li *et al.*, "Nanocomposites of Bacterial Cellulose Nanofibrils and Zein Nanoparticles for Food Packaging," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 2899–2910, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00159.
- [28] D. Gruyter, "5 Chemical modification of nanocellulose," 2013.
- [29] S. Mondal, "Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 13, pp. 1377–1391, 2018, doi: 10.1080/03602559.2017.1381253.

- [30] H. Kargarzadeh *et al.*, “Recent Developments in Nanocellulose-based Biodegradable Polymers, Thermoplastic Polymers, and Porous Nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 87, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008.
- [31] M. A. Hubbe *et al.*, “Nanocellulose in thin films, coatings and plies for packaging applications: A review,” 2017, [Online]. Available: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wpcontent/uploads/2017/02/BioRes_12_1_2143_REVIEW_Hubbe_FPSPR_Nanocell_Packaging_Review_11063.pdf.
- [32] F. A. G. S. Silva, F. Dourado, M. Gama, and F. Poças, “Nanocellulose Bio-Based Composites for Food Packaging,” *Nanomater. (Basel, Switzerland)*, vol. 10, no. 10, p. 2041, Oct. 2020, doi: 10.3390/nano10102041.
- [33] Evropski parlament, “Krožno gospodarstvo: definicija, pomen in prednosti,” 2015. <https://www.europarl.europa.eu/news/sl/headlines/economy/20151201STO05603/k-rozno-gospodarstvo-definicija-pomen-in-prednosti>.
- [34] P. Žepič Bogataj, Vesna Fajs, “Dobri primeri krožnega gospodarstva s partnerji doma in na tujem - EOL 149/150,” 2020. <https://www.zelenaslovenija.si/EOL/Clanek/3175/embalaza-okolje-logistika-st149-150/dobri-primeri-kroznega-gospodarstva-s-partnerji-doma-in-na-tujem-eol149-150>.
- [35] R. Oblak, “Krožno gospodarstvo,” 2018. <https://www.kimi.si/kroznogospodarstvakimi/>.
- [36] R. MAITI, “Fast Fashion: Its Detrimental Effect on the Environment,” 2020. <https://earth.org/fast-fashions-detrimental-effect-on-the-environment/>.
- [37] D. Navarro, J. Wu, W. Lin, P. Fullana-i-Palmer, and R. Puig, “Life cycle assessment and leather production,” *J. Leather Sci. Eng.*, vol. 2, no. 1, p. 26, 2020, doi: 10.1186/s42825-020-00035-y.
- [38] C. Lennon, “Leather Is More Than ‘a By-Product of the Meat Industry,’” 2020.

<https://www.onegreenplanet.org/animalsandnature/leather-is-more-than-a-byproduct-of-the-meat-industry/>.

- [39] M. Badore, "All of the World's Greenhouse Gas Emissions in One Awesome Interactive Pie Chart," 2018. <https://www.treehugger.com/all-worlds-greenhousegas-emissions-one-awesome-interactive-pie-chart-4858113>.
- [40] J. O'Donovan, "Environmental Impacts of Meat and Dairy Production," 2021. <http://vegansustainability.com/environmental-impacts-of-meat-and-dairyproduction/>.
- [41] U. Novak, "BioApp-Scientists against plastic," 2020. <https://www.facebook.com/Biopolymer.application/>.
- [42] "Fruit Fibers." <https://www.wasteintotreasure.com/>.
- [43] Društvo Doves FEE Slovenija, "Ekošola - projekti 2020/2021," 2020. <https://ekosola.si/projekti-2020-2021/>.

ZAHVALA

Najlepša zahvala gre mojima somentorjema dr. Urošu Novaku in Ani Oberlintner, mag. inž. kem. inž., saj brez njiju izdelava te raziskovalne naloge ne bi bila mogoča.

Omogočila sta mi delo na Oddelku za katalizo in reakcijsko inženirstvo na Kemijskem inštitutu. Skozi nalogo sta me vodila in z mano delila ogromno znanja. Spoznala sta me s svetom raziskovanja in navdušila za nadaljnje raziskave.

Zahvaljujem se tudi Luciji Jankovec za pomoč in nasvete pri izdelovanju etuija za očala.

Zahvala gre tudi profesorici in mentorici mag. Darji Silan, ki me je spodbudila k pisanju raziskovalne naloge in skrbela, da imam vsa navodila, ki so bila potrebna.