

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nataša ZUPANC

**IZDELAVA BIOKOMPOZITOV NA OSNOVI  
AGARJA IN ŠKROBA Z DODATKOM  
NANOCELULOZE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, maj 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**IZDELAVA BOKOMPOZITOV NA OSNOVI  
AGARJA IN ŠKROBA Z DODATKOM  
NANOCELULOZE**

Diplomsko delo

Študentka: Nataša ZUPANC  
Študijski program: Tehnologija polimerov  
Mentor: izr. prof. dr. Blaž LIKOZAR  
Somentorica: asist. Ana OBERLINTNER

Slovenj Gradec, maj 2023

## IZJAVA

Podpisana Nataša Zupanc izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, \_\_\_\_\_

Podpis: \_\_\_\_\_

## ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju,izr. prof. dr. Blažu Likozarju, za omogočanje izdelave diplomskega dela pod njegovim mentorstvom na Kemijskem inštitutu. Velika zahvala gre tudi somentorici, asist. Ani Oberlintner, ki me je izvrstno vodila skozi eksperimentalni del diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem Luciji Filič za lektoriranje. Zahvaljujem pa se tudi vsem, ki so mi bili v podporo med izdelavo diplomskega dela in časom študija.

## **POVZETEK**

### **Izdelava biokompozitov na osnovi agarja in škroba z dodatkom nanoceluloze**

Ker je okoljska ozaveščenost vedno večja, se povečuje tudi povpraševanje po polimerih na naravni osnovi, ki bi zamenjali do sedaj zelo dobro poznane sintetične polimere. Na podlagi tega so postali zelo popularni biokompoziti. Ker pa ti nimajo tako dobro primerljivih lastnosti s sintetičnimi polimeri, jih skušajo izboljšati z različnimi naravnimi ali nenaravnimi ojačevali. Zaradi teh dejstev smo pripravili dva različna biokompozitna filma z metodo vliivanja. Za osnovo smo uporabili škrob in agar ter dodali nanocelulozo. Ko so bili filmi pripravljene, smo izvedli natezni preizkus, primerjali transparentnost, izmerili vsebnost vlage in optične lastnosti z UV-VIS spektrofotometrom. Ugotovili smo, da škrob daje večji raztezek biokompozitom, medtem ko agar prispeva k večji natezni trdnosti. Biokompozitom se je motnost povečevala s povečevanjem nanoceluloze, na splošno pa so bili filmi na osnovi agarja bolj motni, zato so tudi absorbirali manjšo količino svetlobe. Dodatek nanoceluloze je povečal količino absorbirane svetlobe. Večjo vsebnost vode so imeli biokompoziti na osnovi agarja – pri teh je dodatek celuloznih nanokristalov vsebnost vode povečal, dodatek celuloznih nanofibrilov pa jo je zmanjšal. Pri filmih na osnovi škroba pa sta vsebnosti celuloznih nanokristalov in celuloznih nanofibrilov imeli obratni učinek.

#### **Ključne besede:**

Agar, škrob, biokompoziti, nanoceluloza, biorazgradljivost.

## **SUMMARY**

### **Production of biocomposites based on agar and starch with the addition of nanocellulose**

As environmental awareness is increasing, the demand for natural-based polymers to replace the very well-known synthetic polymers is also increasing. Based on this, biocomposites have become very popular. However, they do not exhibit properties comparable to synthetic polymers. The solution to this drawback is incorporation of various natural or unnatural reinforcing agents. Because of these facts, we prepared two different biocomposite films, using the solvent casting method. Starch and agar were used as the base and nanocellulose was added as a reinforcing agent. We performed a tensile test, compared transparency, measured moisture content and optical properties with a UV-VIS spectrophotometer. We observed that starch contributes to greater elongation in biocomposites, while agar contributes to greater tensile stress. For the biocomposites, turbidity increased with increasing nanocellulose, and in general, agar-based films were more turbid. Therefore, they also absorbed a smaller amount of light. The addition of nanocellulose increased light absorption. Biocomposites based on agar had higher water content, compared to starch, taking into account that, addition of cellulose nanocrystals increased the water content, while the addition of cellulose nanofibrils decreased it. However, in starch-based films cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils contents had the opposite effect.

#### **Keywords:**

Agar, starch, biocomposites, nanocellulose, biodegradability.

**KAZALO**

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 Opis področja dela	1
1.2 Cilji, hipoteze in omejitve	1
1.3 Metode	2
1.4 Kratek opis celotnega dela	2
<b>2 TEORETIČNI DEL</b>	<b>3</b>
2.1 Škrob	3
2.2 Agar	3
2.3 Nanoceluloza	4
2.3.1 Celulozni nanokristali	5
2.3.2 Celulozni nanofibrili	5
2.4 Biokompoziti	6
2.5 Lastnosti biokompozitnih filmov	7
2.5.1 Mehanske lastnosti	7
2.5.2 Optične lastnosti	7
2.5.3 Vsebnost vlage	8
<b>3 EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>9</b>
3.1 Izdelava biokompozitov na osnovi agarja	9
3.2 Izdelava biokompozitov na osnovi škroba	10
3.3 Določanje koncentracije CNC	12
3.4 Meritve	12
3.4.1 Mehanske lastnosti	12
3.4.2 Optične lastnosti	15
3.4.3 Vsebnost vlage	16
<b>4 REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>19</b>
4.1 Rezultati meritev	19
4.1.1 Mehanske lastnosti	19
4.1.2 Optične lastnosti	20
4.1.3 Vsebnost vlage	24
4.2 Primerjava biokompozitov	25
<b>5 SKLEP</b>	<b>26</b>
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	27
SEZNAM SLIK	29
SEZNAM TABEL	30
SEZNAM GRAFOV	31
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	32
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	33





## 1 UVOD

### 1.1 Opis področja dela

Zaradi vedno večjih podnebnih sprememb in onesnaževanja okolja so se znanstveniki začeli posvečati razvoju biorazgradljivih in okolju prijaznih materialov. Zaradi teh lastnosti so biokompoziti pristali v središču pozornosti. Poleg tega pa se za njihovo proizvodnjo porabi veliko manj energije kot za izdelavo podobnih sintetičnih kompozitov [1].

Biokompoziti so sestavljeni iz osnove (matrice) in vlaken ali polnil. Ti so lahko delno biorazgradljivi ali popolno biorazgradljivi. Delno biorazgradljivi biokompoziti vsebujejo polimerne matrice, ki niso biorazgradljive (termoplasti in duroplasti), medtem ko popolno biorazgradljivi vsebujejo biološko razgradljive polimerne matrice (soja, celuloza, škrob, agar ...) [2].

Najpogostejši naravni polimer je celuloza, ki je prisotna npr. v zelenih rastlinah, algah, glivah, proizvajajo pa jo tudi nekatere bakterije. Poleg biorazgradljivosti in obnovljivosti je ta polimer biokompatibilen, zato se šteje za alternativo nerazgradljivih polimerov na osnovi fosilnih goriv [3]. Trenutno se komercialna celuloza uporablja za proizvodnjo papirja, gradbeni material, kot električni izolator, za tankoplastno kromatografijo ... [4].

Celulozna vlakna se združujejo v kristalni in amorfni del celuloze. Kristalni del prispeva k togosti in trdnosti celuloze, amorfni del pa k prožnosti. Iz celuloze je možno ekstrahirati nanocelulozo. To nanovlakno je biološko razgradljivo, z majhno težo, nizko gostoto in dobro trdnostjo. Nanocelulozo delimo na tri glavne vrste, in sicer na nanokristalno, nanofibrilno in bakterijsko. Te tri pa se razlikujejo po morfologiji, velikosti delcev, kristaliničnosti in nekaterih drugih lastnostih [5].

Ker je na biorazgradljivosti, obnovljivih virih in biokompozitih vedno večji poudarek, bomo v okviru tega diplomskega dela izdelali biokompozite na osnovi škroba in agarja z dodatkom nanoceluloze. Glede na to, da so pomembne tudi lastnosti biokompozitov, bomo preizkusili vpliv različnih koncentracij nanoceluloze na lastnosti biokompozitov.

### 1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Zaradi okoljske ozaveščenosti in interesa s strani Kemijskega inštituta smo se odločili, da bomo izdelali biokompozite na osnovi agarja in škroba z dodatkom nanoceluloze. Narejene biokompozite bomo nato med seboj primerjali in jim analizirali lastnosti, ki so pomembne pri pakirni embalaži.

Glavni cilj diplomskega dela je izdelati biokompozite na osnovi agarja in škroba z dodatkom nanoceluloze ter ugotoviti najbolj optimalno formulacijo.

Sprotna cilja:

- kako pripraviti filme iz agarja in škroba;
- ugotoviti, kako vplivajo različne koncentracije celulozних nanokristalov in celulozних nanofibrilov na končne lastnosti biokompozitov.

Predpostavljamo, da bodo biokompoziti, ki vsebujejo večjo koncentracijo celulozних nanofibrilov, imeli boljše mehanske in optične lastnosti. Prav tako predvidevamo, da bodo biokompoziti na osnovi agarja imeli večjo vsebnost vode.

Pri eksperimentalnem delu izdelave biokompozitov bomo lahko imeli težave s homogenostjo nanoceluloze z matrico. Zavedamo se, da smo omejeni z metodami za izdelavo biokompozitov. Prav tako bomo imeli omejene interakcije nanoceluloze z vodikovimi vezmi, ki so pomembne za mehanske lastnosti biokompozitov.

### 1.3 Metode

Tekom priprave diplomskega dela bomo:

- pregledali literaturo na temo biokompozitov in nanoceluloze;
- pripravili biokompozite, ki imajo za osnovo enkrat škrob, drugič pa agar, z dodatkom nanoceluloze;
- izmerili mehanske in optične lastnosti ter vsebnost vlage;
- primerjali biokompozite in ovrednotili rezultate.

V prostorih Odseka za katalizo in reakcijsko inženirstvo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani bomo pripravili biokompozite. V nekaterih bomo za matrico uporabili škrob, pri drugih pa agar, v katerega bomo dodali nanocelulozo. Pri tem bomo uporabili različne koncentracije celulozних nanokristalov in celulozних nanofibrilov. Ko bomo imeli pripravljene vse biokompozite, jim bomo izmerili mehanske lastnosti, optične lastnosti in vsebnost vlage. Pred meritvami bodo biokompozitni filmi shranjeni na sobni temperaturi in relativni vlažnosti  $50 \% \pm 5 \%$ . Vso opremo za pripravo biokompozitov in za merjenje njihovih lastnosti bomo prav tako uporabili na Odseku za katalizo in reakcijsko inženirstvo (Kemijski inštitut).

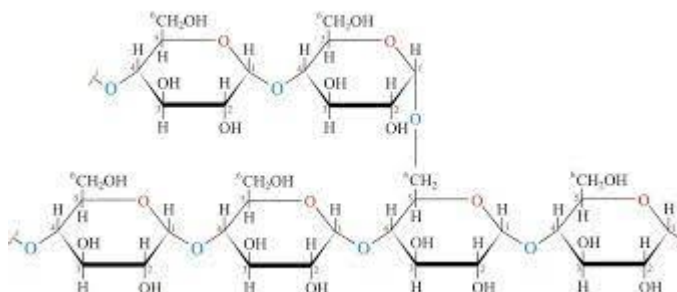
### 1.4 Kratek opis celotnega dela

Diplomsko delo smo pričeli s preračunavanjem količine potrebnih kemikalij za pripravo biokompozitov. Ko smo imeli vse izračunano, smo začeli pripravljati biokompozite na osnovi agarja in škroba s tehniko vlivanja. Najprej smo jim spreminjali koncentracije celulozних nanokristalov, nato pa še koncentracije celulozних nanofibrilov. Ko so bili filmi pripravljani in posušeni, smo jim izmerili mehanske in optične lastnosti ter vsebnost vlage.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Škrob

Škrob je rastlinski polisaharid in druga največja proizvedena biomasa na kopnem [6–8]. Je bele barve, netopen v alkoholu in brez vonja ter okusa [9]. Večina rastlin ga proizvaja in uporablja za shranjevanje energije v obliki sferičnih granul – t. i. škrobnih zrn. Največ škroba je pridobljenega iz koruze, krompirja, pšenice, riža in ječmena. Sestavljen pa je iz amiloze in amilopektina, ki ju povezuje glikozidna vez [6]. Zgradbo škroba prikazuje spodnja slika (slika 1). Če ima visoko vsebnost amiloze, je primeren za proizvodnjo močnih filmov in biorazgradljivo plastiko. Drobnozrnati škrob pa je primeren kot polnilo v polietilenskem filmu [8]. Škrob je bil uporabljen že pred 100.000 leti. Uporabljali so ga za pripravo hrane, kot npr. za kruh in kaše. To temelji na izkopanih kamnitih orodjih, ki so jih uporabljali za strganje in mletje škrobnih zrn. Ker spada med kompleksne ogljikove hidrate, pomeni, da potrebuje več časa za prebavo in presnovo. Škrob nam služi kot glavni vir glukoze. Najdemo ga v izdelkih, kot so kosmiči, rezanci, palačinke, testenine, kruh ... Poleg hrane pa ima tudi komercialno uporabo, in sicer ga uporabljamo za izdelavo papirja, utrjevanje perila v pralnicah, pri proizvodnji vodika ... [9]. Prav tako pa se lahko uporabi za izdelavo nakupovalnih vrečk, embalaže za hrano, vrečk za shranjevanje bioloških odpadkov, higienskih proizvodov in kozmetike ter vodotopnih penic, kot so npr. distančniki pri zaščiti vsebine paketov (zamenjava stiropora) [6].

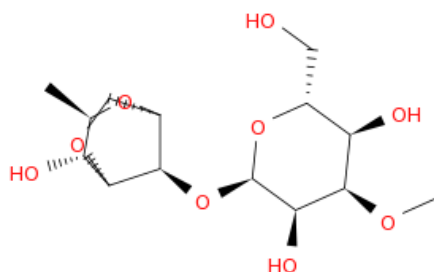


Slika 1: Struktura škroba [10]

### 2.2 Agar

Agar je heterogeni polisaharid, pridobljen iz rdečih alg. Sestavljen je iz polimerov agaroze in agaropektina, tipično v razmerju 70 : 30 [11]. Shema njegove strukture je prikazana na sliki 2. Agar je želatinasta, kompleksna sestavina celične stene, ki se pridobiva predvsem iz alg *Gelidium* in *Gracilaria*. Je amorfen, prosojen, netopen v hladni vodi in absorbira kar 20-kratnik lastne teže [12]. Naključno pa je bil odkrit na Japonskem sredi 17. stoletja, kjer so pripravili svežo jed iz morskih alg *Gelidium* spp. v hladni sezoni. Japonska je bila edina proizvajalka agarja pred drugo svetovno vojno. Prelomno delo o kemični strukturi agarja je pokazalo, da je glavna komponenta agarozna, ki je odgovorna za geliranje. Zatem se je uporaba agarja povečala na znanstvenih in raziskovalnih področjih. Rdeče alge (*Gelidiella acerasa*, *Gracia*

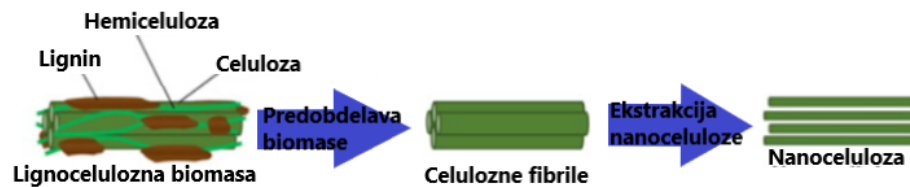
riaedulis, *G. crassa*, *G. fallax* in *G. vermiculata*) se uporabljajo za izdelavo agarja, medtem ko se rjave alge (*Sargassum* spp., *Turbinaria* spp. in *Cystoseira indica*) uporabljajo za izdelavo alginatov in gnojil tekočih morskih alg. Med omenjenimi *G. acerosa* proizvaja agar bakteriološke kakovosti, vrste *Gracilaria* pa proizvajajo agar, kakovosten za hrano. Agar se uporablja na področjih prehranske industrije, zobozdravstva, bakteriologije in biotehnologije. 80 % njegove rabe predstavlja kulinarika, kjer igra vlogo zgoščevalca in stabilizatorja v pekovskih izdelkih, kot želirno sredstvo v mesnih in ribjih izdelkih ter izboljševalec teksture v različnih mlečnih izdelkih. Lahko se uporablja tudi za izdelavo užitnega filma za konzerviranje živil, ki je okolju prijazno. Hkrati tudi kot embalažni material v filmih iz nanodelcev. V farmacevtski industriji se uporablja kot sredstvo za želiranje, stabilizacijo in zgoščevanje ter za odvajalne namene in kirurško pomoč. V zobozdravstvu in biotehnologiji se lahko derivati agarja uporabljajo za zobne proteze, oblikovanje materiala in tkiva rastlinske kulture [13].



Slika 2: Zgradba agarja [14]

## 2.3 Nanoceluloza

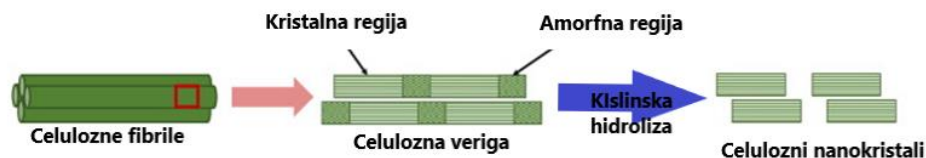
Zaradi okoljske ozaveščenosti je vedno več povpraševanja po trajnostnih izdelkih, narejenih iz obnovljivih in naravnih virov. Posledično je celuloza najpogostejši biopolimer. V zadnjih 20 letih pa je bil dokazan tudi potencial nanoceluloze kot ojačitveno nanopolnilo na biološki osnovi [15]. Nanoceluloza je naravni nanomaterial z visoko natezno trdnostjo, majhno težo, nizko gostoto, visoko togostjo in veliko površino. To naravno vlakno pa je možno ekstrahirati iz celuloze, kar je prikazano na sliki 3. Nanoceluloza je zgrajena iz kristalnega in amorfnega dela. Amorfni del (neurejeni del) prispeva k prožnosti, medtem ko kristalni (urejeni) del prispeva k visoki togosti in trdnosti celuloznih vlaken. Nanoceluloza se deli v tri glavne vrste: celulozni nanokristali (CNC), celulozni nanofibrili (CNF) in bakterijsko nanocelulozo. Ti se razlikujejo po morfologiji, velikosti delcev, kristaliničnosti in nekaterih lastnostih [5]. Zaradi uporabe celuloznih nanokristalov in nanofibrilov pri izvajanju diplomskega dela bomo v nadaljevanju govorili samo o teh dveh vrstah nanoceluloze.



Slika 3: Pridobivanje nanoceluloze iz celuloze [5]

### 2.3.1 Celulozni nanokristali

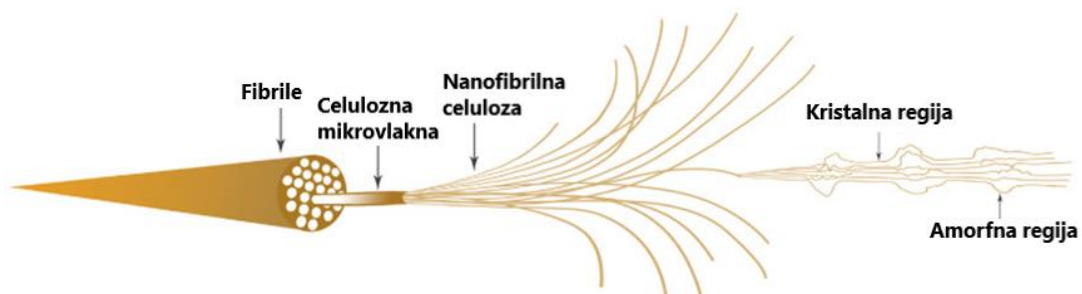
Celulozni nanokristali (CNC) so togi, paličasti delci. Imajo visoko specifično trdnost, modul, veliko površino in edinstvene lastnosti tekočih kristalov. CNC lahko pretvorimo iz celulozних mikrofibril s kemično metodo ali mehanskimi metodami [3], običajno pa so ekstrahirani iz celulozних fibril s kislinsko hidrolizo, kar nam prikazuje slika 4 [5]. Uporabljajo se v elektroniki, biomedicinskem inženiringu, pri dostavi zdravil, katalizi, nanotehnologiji itd. [3].



Slika 4: Prikaz pridobivanja celulozних nanokristalov [5]

### 2.3.2 Celulozni nanofibrili

Celulozni nanofibril (CNF) je dolga, prožna in prepletena nanoceluloza. Dobimo jo iz celulozних vlaken z mehanskimi metodami. Za razliko od CNC imajo ti popolno celulozno kemično sestavo (kristalinični in amorfni del), so daljši, z visokim razmerjem stranic in visoko obsežnostjo hidroksilnih skupin [5]. Njegovo območje uporabe vključuje senzorje, embalažo za živila, elektrode in mikrobaterije [16]. Na sliki 5 lahko vidimo, kakšna je notranja struktura celuloze in s tem tudi struktura CNF.



Slika 5: Notranja struktura celuloze [17]

## 2.4 Biokompoziti

Biokompoziti so kompoziti, ki vsebujejo naravna vlakna. Lahko so delno ali popolno biorazgradljivi. Če so delno biorazgradljivi, imajo za matrico polimer, ki ni razgradljiv (termoplasti in duromeri). V primeru, da so popolnoma biorazgradljivi, pa imajo za matrico obnovljive biopolimere (škrob, soja, celuloza ...) ali biorazgradljive polimere na osnovi nafte (npr. alifatski kopoliesteri). Glede na izvor delimo biorazgradljive polimerne matrice na naravne, sintetične in mikrobne. Naravni biorazgradljivi polimeri nastanejo naravno med rastjo živih organizmov. Njihova sinteza vključuje encimsko katalizirane reakcije in reakcije verižne rasti. Pridobimo jih lahko iz rastlinskih ali živalskih virov [2], kar nam prikazuje spodnja tabela (tabela 1).

Tabela 1: Delitev naravnih biorazgradljivih polimerov glede na njihov izvor [2]

Rastlinski vir	Ogljikovi hidrati	Polisaharidi	Celuloza
			Škrob
			Pektin
	Beljakovine	Sojini derivati	
		Polipeptidi	
		Lignin	Polifenoli
Živalski vir	Beljakovine	Svila	
		Volna	
		Polipeptidi	
	Polisaharidi	Hitin	
		Hitozan	
		Glikogen	

Biorazgradljivi polimeri mikrobne izvora se proizvajajo kot intracelularni rezervni material za različne bakterije. Več vrst gliv in kvasovk proizvaja polimere, a za nas so uporabni tisti, ki predstavljajo dobro kakovost in stalno ponudbo. Med te sodita PHB in PHBV, ki spadata med polihidroksialkanoate.

Sintetične biorazgradljive polimere ločimo na alifatske in alifatske aromatične [2], podrobnejša delitev pa je prikazana v tabeli 2.

Tabela 2: Delitev sintetičnih biorazgradljivih polimerov [2]

<b>Alifatski</b>	Polimlečna kislina
	Poli(glikolna kislina)
	Poli(e-kaprolakton)
<b>Alifatski aromati</b>	Politrimetilen tereftalat
	Poli(butilen tereftalat)
	Poli(butilen sukcinat)

Naravna vlakna (lan, konoplja, juta ...) v biokompozitih predstavljajo vlogo ojačenja in izboljšanja lastnosti. Na voljo imamo veliko rastlinskih vlaken, ki jih je enostavno reciklirati, so biorazgradljiva, okolju prijazna, imajo nižjo ceno, nižjo gostoto, porabijo manj energije v proizvodnji ... Kljub temu pa imajo svoje pomanjkljivosti. Imajo visoko absorpcijo vlage, so nezdržljive z večino hidrofobnih polimerov in pri predelavi se uporablja nižja temperatura, da se izognemo razgradnji vlaken. Na temo teh problemov je bilo razvitih že kar dosti raziskav za njihovo zmanjšanje [2].

Na splošno se biokompoziti uporabljajo v avtomobilski, gradbeni, tekstilni in embalažni industriji. V avtomobilski industriji se uporabljajo za odbijače, vratne plošče, sedežne blazine, naslone za roke ... V gradbeništvu se uporabljajo za izdelavo oken in okvirjev, vrat, stropov, talnih oblog in strešnikov. V tekstilni industriji pa imajo potencial za izdelavo vrvi, vreč, torb in oblačil [1].

## 2.5 Lastnosti biokompozitnih filmov

Izbira materiala bo glede na uporabo odvisna od njegovih lastnosti. Te so pogosto odvisne od izotropnosti ali anizotropnosti materialov. Njihove lastnosti se merijo s standardiziranimi testnimi metodami. Najpomembnejše lastnosti, ki opisujejo obnovljive biokompozite, so mehanske, toplotne, optične, razgradljive in električne [7]. V diplomskem delu se bomo osredotočili samo na določene mehanske in optične lastnosti ter na vsebnost vlage.

### 2.5.1 Mehanske lastnosti

Mehanske lastnosti nam pokažejo trdnost in odpornost biokompozitnih filmov na zunanje obremenitve [18]. Pomembni rezultati mehanskih lastnosti so natezna trdnost, modul, odpornost na udarce, stiskanje, trdota in žilavost [7]. Za živilsko embalažo pa sta pri mehanskih lastnostih najbolj pomembna natezna trdnost in raztezek pri pretrgu, da material prenese obremenitve med shranjevanjem in transportom [19]. Natezna trdnost nam pove največjo mehansko napetost, pri kateri lahko obremenimo material. Pred dosežkom te vrednosti je material v stanju plastične deformacije [20].

### 2.5.2 Optične lastnosti

Videz embalaže ima pri potrošnikih zelo veliko vlogo – predvsem barve, prosojnost in sijaj. Optične lastnosti materiala vplivajo na zaščito živil pred vidno in ultravijolično

svetlobo, ki povzroči izgubo hranilnih snovi in okusa [21]. Transparentnost je definirana kot fizična lastnost predmetov, da prepuščajo svetlobo brez sipanja. Glede na sposobnost prepuščanja svetlobe lahko materiale ločimo na prozorne, prosojne in neprozorne. Najpogostejši parameter za določanje prosojnosti materialov je prepustnost (v vidnem polju 400–800 nm). Drugi najbolj uporabljen parameter pa je motnost. Ta je definirana kot razmerje med absorbanco in debelino vzorca. Višja kot je motnost, nižja je transparentnost materiala [22].

### **2.5.3 Vsebnost vlage**

Vsebnost vlage nam pove vsebnost vode v filmih [18]. Ta ima v biokompozitih negativen učinek na mehanske lastnosti, kar pa vpliva na njihovo dolgoročno delovanje [23]. Vsebnost vlage lahko poškoduje izdelke med pošiljanjem in skladiščenjem [18]. Dolgotrajno skladiščenje lahko povzroči kopičenje vlage, še zlasti, ker je verjetnost tega večja, ko so materiali na mestu. Zaščita pred vlago mora biti zagotovljena, tudi ko uporabnik embalažo odpre, saj to daje strankam še večjo zadovoljstvo [24].



### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu smo najprej pripravili biokompozite na obeh osnovah z različnimi koncentracijami nanoceluloze. Zatem smo jih posušili ter jih karakterizirali. Po pridobitvi vseh rezultatov smo jih med seboj primerjali in analizirali.

#### 3.1 Izdelava biokompozitov na osnovi agarja

Najprej smo pregledali članek Preparation of Agar Biopolymer Films [25]. Iz njega smo izbrali eno formulacijo za pripravo biokompozitov, ki vsebuje 1 % agarja in 0,31 % glicerola. Tega smo izbrali, ker je imel med vsemi največjo natezno trdnost. Nato je sledilo preračunavanje količine agarja in glicerola glede na ta članek. Ker pa smo se odločili, da bodo naši biokompoziti vsebovali celulozo, je bilo potrebno še izračunati količino celuloze. Najprej smo ji izmerili vlažnost (tri paralelke) in izračunali količine glede na maso agarja (tabela 3). Odločili smo se, da bomo pripravili pet filmov. Prvi bo predstavljal referenčni vzorec (ne vsebuje celuloze), naslednji pa bodo vsebovali po 3 %, 6 %, 12 % in 20 % celuloze. Po enem dnevu sušenja smo opazili, da je eden od dveh filmov postal mrežast in ne bi bil primeren za nadaljnjo analizo (slika 6). Zaradi tega smo se odločili, da pripravimo osem novih vzorcev. Glede na prvotno izračunano količino agarja smo ga enemu vzorcju povečali, drugemu pa zmanjšali za 0,15 g. Nato smo dodali še tri različne količine celuloze (tabela 4). Filme z višjo vsebnostjo agarja nismo karakterizirali, ker so se med sušenjem že preveč raztrgali.



Slika 6: Biokompozit na osnovi agarja s 6 % CNC

Sama priprava filmov je potekala po naslednjem postopku – v čašo smo nalili 60 ml vode, ji dodali glicerol in celulozo ter začeli mešati na magnetnem mešalu, dokler zmes ni bila homogena. Čašo smo prekrili z urnim steklom in segrevali ter mešali do 80 °C (slika 7). Ko smo dosegli želeno temperaturo, smo segrevanje ugasnili in dodali agar ter dobro premešali. Vsebino smo nato prelili v plastično petrijevko, v katero smo vlili cca 50 g raztopine na silikonski model. Petrijevke smo nato dali sušiti v digestorij pri 105 °C, za najmanj en dan. Posušene filme v petrijevkah smo prestavili v komoro ter jim merili vlago. V komori so bili še dva dni pri približno 50 % vlažnosti. Za filme z različnimi koncentracijami CNC in CNF je bil postopek izdelave filmov enak, a z različno obliko nanoceluloze.



Slika 7: Mešanje in segrevanje raztopine pred dodatkom agarja

Za izračun kemikalij sta bili uporabljeni naslednji enačbi:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1),$$

pri čemer je:

- $\rho$  - gostota ( $\text{kg/m}^3$ ),
- $m$  - masa (kg),
- $V$  - volumen ( $\text{m}^3$ ).

$$\bar{m} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $\bar{m}$  - povprečna masa (g),
- $m_1$  - masa vzorca 1 (g),
- $m_2$  - masa vzorca 2 (g),
- $m_3$  - masa vzorca 3 (g).

### 3.2 Izdelava biokompozitov na osnovi škroba

Škrob (iz tapioke) smo v obliki granul predhodno dali sušiti v peč za 24 h pri  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , nato pa smo ga prestavili v eksikator. Zatem je sledilo preračunavanje količine vode, glicerola, škroba in CNC/CNF. Nato smo lahko v čaše natehtali glicerol in škrob ter dolili vodo in dali mešati na magnetno mešalo. Naknadno smo še dodali potrebno količino CNC/CNF – pripravili smo biokompozite z vsebnostjo 3 %, 6 %, 12 % in 20 % nanoceluloze (tabela 5). Po tem, ko smo nekaj časa mešali, smo začeli hkrati še segrevati – slika 8 – (čeprav nismo imeli homogene zmesi) do  $85\text{ }^\circ\text{C}$  ter smo počakali,

da se toliko ohladi, da izginejo mehurčki. Čeprav ti niso popolnoma izginili, smo vseeno zmesi vlili v petrijevko in dali sušiti. Ker nastali filmi niso bili ustrezni (še vedno so se videli neraztopljeni deli škroba), smo to poskušali rešiti z ultrazvočno kopeljo. Ker tudi to ni bilo najučinkoviteje, smo pripravili zmesi in pustili mešati čez noč. Ker škrob še vedno ni bil popolnoma raztopljen, smo homogenizirali tri minute na 3000 obr/min., nato segrevali in vlili v petrijevko ter si še dodatno pomagali z iglo. Petrijevke s filmom so se najprej čez noč sušile v digestoriju pri sobni temperaturi, nato so bile najmanj dva dni v komori, kjer je bila vlažnost približno 50 %. Postopek je bil enak pri obeh vrstah nanoceluloze.



*Slika 8: Segrevanje pripravljenih raztopin biokompozitov na osnovi škroba*

Za preračunavanje smo izhajali iz naslednjih podatkov:

raztopina za pripravo filma vsebuje 5 % škroba (glede na vodo), 30 % glicerola (glede na posušen škrob) in celulozo (0 %, 3 %, 6 %, 12 % in 20 % – glede na škrob). Pripraviti smo želeli toliko raztopine, da bi vlili enako količino, kot če bi vlili 45 ml v petrijevko s premerom 13 cm (glede na površino). Naše petrijevke so bile kvadratne oblike z dimenzijami 12 x 12 cm.

Za izračun kemikalij sta bili uporabljeni naslednji enačbi:

$$A = \pi \times r^2 \quad (3),$$

pri čemer je:

- $A$  - površina (cm<sup>2</sup>),
- $\pi$  - število pi ( $\pi$ ),
- $r$  - polmer (cm).

$$A = a^2 \quad (4),$$

pri čemer je:

- $A$  - površina (cm<sup>2</sup>),
- $a$  - dolžina stranice (cm).

### 3.3 Določanje koncentracije CNC

Za natančno določitev koncentracije CNC v disperziji smo nanocelulozi izmerili vlažnost (tri paralelke) ter s tem dobili podatek o suhi masi. Iz tega smo izračunali povprečno maso nanoceluloze.

$$m = 1,26 \text{ g/ml} \times 0,19 \text{ ml} = 0,24 \text{ g}$$

$$\bar{m} = \frac{4,57 \text{ g} + 3,94 \text{ g} + 4,17 \text{ g}}{3} = 4,23 \text{ g}$$

Tabela 3: Merjenje vlažnosti celuloze

Vzorec CNC	Vlažnost	Masa CNC (g)
1	95,43	4,57
2	96,06	3,94
3	95,83	4,17

Na osnovi meritev iz tabele 4 smo lahko natančno natehtali pravilno koncentracijo dodane CNC k osnovama biokompozitov.

Tabela 4: Izračunane količine za pripravo biokompozitov na osnovi agarja

	1	2	3	4
Voda	60 ml	60 ml	60 ml	60 ml
Glicerol	0,24 g	0,24 g	0,24 g	0,24 g
Agar	0,45 g	0,45 g	0,45 g	0,45 g
CNC / CNF	0 g	0,16 g	0,32 g	0,38 g

$$A = \pi \times 6,5^2 = 132,7 \text{ cm}^2$$

$$A = 12^2 = 144 \text{ cm}^2$$

Tabela 5: Izračunane količine za pripravo biokompozitov na osnovi škroba

	1	2	3	4	5
Voda	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
Glicerol	0,75 g	0,75 g	0,75 g	0,75 g	0,75 g
Škrob	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g
CNC / CNF	0 g	0,375 g	0,75 g	1,5 g	2,5 g

### 3.4 Meritve

#### 3.4.1 Mehanske lastnosti

Za določanje mehanskih lastnosti narejenih biokompozitov smo se odločili uporabiti natezni preizkus. Najprej smo filme narezali na trakce dimenzije 2 x 8 cm. Tem smo označili roba, ki sta oddaljena 1 cm z vsake strani, kot prikazuje slika 9. Za vsak film smo pripravili tri trakce. Nato smo vsakemu izmerili debelino na štirih poljubnih točkah

in izračunali povprečno debelino vsakega filma. To smo nato vnesli v napravo in vpeli film med prižemi ter pričeli s preizkusom. Ko se je film pretrgal, smo lahko razbrali natezno trdnost ( $\sigma$ ), raztezek pri pretrgu ( $\epsilon$ ) in silo ( $F$ ). Iz pridobljenih podatkov pa smo pripravili grafe za primerjavo rezultatov med biokompozitnimi filmi.



Slika 9: Priprava filmov za natezni preizkus

Spodnja tabela (tabela 6) prikazuje meritve povprečne debeline vseh filmov s standardno deviacijo. Prav tako so navedeni rezultati nateznega preizkusa. Biokompozit na osnovi škroba z 20 % CNC je bil preveč raztrgan za izvedbo teh meritev.

Tabela 6: Rezultati nateznega preizkusa

Formulacija	Ponovitev	Debelina (mm)	F (N)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Agar	1	$0,056 \pm 0,0037$	5,80	5,17	4,50
	2	$0,056 \pm 0,0055$	10,00	8,92	12,83
	3	$0,054 \pm 0,0054$	7,84	7,25	7,16
Agar + 0,16 g CNC	1	$0,067 \pm 0,0045$	12,23	9,12	5,33
	2	$0,0695 \pm 0,0047$	8,61	6,15	4,33
	3	$0,060 \pm 0,0032$	8,44	7,03	6,33
Agar + 0,32 g CNC	1	$0,061 \pm 0,0072$	6,43	5,27	13,33
	2	$0,056 \pm 0,001$	3,37	3,00	3,83
	3	$0,063 \pm 0,0026$	5,53	4,38	5,50
Agar + 0,38 g CNC	1	$0,058 \pm 0,0013$	8,66	7,46	6,33
	2	$0,057 \pm 0,0022$	6,93	6,07	6,66
	3	$0,058 \pm 0,0021$	7,98	6,87	6,00

Formulacija	Ponovitev	Debelina (mm)	F (N)	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)
Agar	1	0,043 ± 0,0044	4,89	5,68	7,83
	2	0,044 ± 0,0014	5,94	6,75	6,83
	3	0,052 ± 0,0044	3,68	3,53	8,00
Agar + 0,16 g CNF	1	0,058 ± 0,0008	7,55	6,50	20,00
	2	0,052 ± 0,005	6,52	6,26	13,66
	3	0,050 ± 0,0045	10,09	10,09	21,00
Agar + 0,32 g CNF	1	0,048 ± 0,0075	7,28	7,58	11,66
	2	0,047 ± 0,0074	3,47	3,69	5,00
	3	0,044 ± 0,007	6,34	7,20	8,66
Agar + 0,38 g CNF	1	0,039 ± 0,0042	5,14	6,58	4,83
	2	0,038 ± 0,0041	5,47	7,19	3,50
	3	0,042 ± 0,0022	6,78	8,07	6,00
Škrob	1	0,145 ± 0,0081	8,34	2,87	113,83
	2	0,126 ± 0,0048	6,65	2,63	68,33
	3	0,099 ± 0,0066	4,76	2,40	84,16
Škrob + 3 % CNC	1	0,118 ± 0,0048	12,57	5,32	108,00
	2	0,082 ± 0,0026	5,91	3,60	21,50
	3	0,100 ± 0,0058	10,88	5,44	65,00
Škrob + 6 % CNC	1	0,133 ± 0,0055	12,82	4,81	103,16
	2	0,133 ± 0,0133	10,87	4,08	83,83
	3	0,148 ± 0,0290	10,65	3,59	80,50
Škrob + 12 % CNC	1	0,149 ± 0,0331	13,88	4,75	33,16
	2	0,149 ± 0,013	12,12	4,06	40,33
	3	0,137 ± 0,0097	10,91	3,98	49,66
Škrob	1	0,174 ± 0,0356	7,87	2,26	66,66
	2	0,163 ± 0,0252	6,74	2,06	48,83

Formulacija	Ponovitev	Debelina (mm)	F (N)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
	3	0,153 $\pm$ 0,0175	8,22	2,68	52,00
Škrob + 3 % CNF	1	0,190 $\pm$ 0,0170	10,51	2,76	40,00
	2	0,165 $\pm$ 0,0097	10,00	3,03	57,83
	3	0,140 $\pm$ 0,0097	8,03	2,86	56,33
Škrob + 6 % CNF	1	0,144 $\pm$ 0,0113	8,40	2,91	31,66
	2	0,140 $\pm$ 0,0057	11,64	4,15	52,33
	3	0,120 $\pm$ 0,0069	4,89	2,03	22,66
Škrob + 12 % CNF	1	0,188 $\pm$ 0,0274	6,56	1,74	37,50
	2	0,186 $\pm$ 0,0327	5,04	1,35	27,66
	3	0,196 $\pm$ 0,0297	6,35	1,61	35,33
Škrob + 20 % CNF	1	0,109 $\pm$ 0,0288	13,23	6,06	30,83
	2	0,110 $\pm$ 0,0179	12,00	5,45	23,83
	3	0,095 $\pm$ 0,0078	11,97	6,30	34,00

### 3.4.2 Optične lastnosti

Za optične lastnosti smo se odločili gledati transparentnost filmov in uporabiti UV-VIS spektrofotometer (PerkinElmer Lambda 40), ki ima območje valovne dolžine 200–800 nm.

Pri transparentnosti smo si na bel list papirja natisnili logotip fakultete in ga prekrili z narejenimi biokompoziti. Nato smo lahko primerjali, kateri so bolj motni. Na koncu smo jo še izračunali.

Za uporabo UV-VIS spektrofotometra smo ga morali najprej dve uri predhodno segreti. Najprej smo morali pripraviti vzorce. Med njihovo pripravo smo uporabljali pinceto in zaščitne rokavice, da nismo na filme prenesli nečistoč iz naših rok. Vzorce smo narezali na podolgovate koščke, tako da smo jih lahko vstavili v kiveto. Za vsak film smo opravili dve meritvi. Ko je bilo vse pripravljeno, smo zagnali program in vnesli imena vzorcev, katerih meritve smo izvajali. Zatem smo v spektrofotometer vstavili dve prazni kiveti in zagnali testiranje. Nato smo še enkrat ponovili pri obeh praznih kivetah, da smo dobili slepi vzorec. Potem smo lahko v eno kiveto vstavili naš vzorec in začeli z merjenjem. Ko smo končali z meritvami vzorcev, smo si shranili podatke za kasnejši pregled rezultatov.

Za izračun transparentnosti smo uporabili naslednji enačbi (5, 6):

$$\text{Transparentnost} = \frac{Abs_{600}}{x} \quad (5),$$

pri čemer je:

- $Abs_{600}$  - vrednost absorbanca pri 600 nm ( $l$ ),
- $x$  - debelina vzora (mm).

$$Abs = 2 - \log (\%T) \quad (6),$$

pri čemer je:

- $Abs$  - absorbanca ( $l$ ),
- $\%T$  - transmitanca (%).

### 3.4.3 Vsebnost vlage

Vsebnost vlage smo merili s pomočjo laboratorijske pečice. Za vsak vzorec smo opravili tri meritve. Vsak film smo narezali na tri majhne koščke – vsak je tehtal približno 5 mg. Nato smo jih označili in jih dali v pečico za 24 ur, pri 105 °C. Po enem dnevu smo vzorce vzeli iz peči in jih ponovno tehtali ter iz mas izračunali vsebnost vode.

Za izračun vsebnosti vlage v filmih smo uporabili spodnjo enačbo (7):

$$w (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (7),$$

pri čemer je:

- $w$  - vsebnost vode (%),
- $m_1$  - masa pred sušenjem (mg),
- $m_2$  - masa po sušenju (mg).

Spodnji tabeli (tabela 7 in tabela 8) prikazujeta mase pred in po sušenju ter izračunano vsebnost vlage vseh biokompozitov.



Tabela 7: Meritve za vsebnost vlage biokompozitov na osnovi agarja

Formulacija	Ponovitev	Pred sušenjem (mg)	Po sušenju (mg)	Vsebnost vode (%)
Agar	1	5,60	3,85	31,25
	2	5,52	4,00	27,54
	3	5,20	3,71	28,65
Agar + 0,16 g CNC	1	5,50	3,11	43,45
	2	5,69	2,99	47,45
	3	5,59	4,19	25,04
Agar + 0,32 g CNC	1	5,84	3,25	44,35
	2	5,16	3,68	28,68
	3	5,66	3,69	34,81
Agar + 0,38 g CNC	1	5,64	3,20	45,26
	2	5,60	3,32	40,71
	3	5,47	3,77	31,08
Agar	1	5,91	4,01	32,15
	2	4,97	3,30	33,60
	3	5,59	3,48	37,75
Agar + 0,16 g CNF	1	5,43	3,23	40,52
	2	5,76	3,91	32,12
	3	5,38	3,99	25,84
Agar + 0,32 g CNF	1	5,09	3,18	37,52
	2	5,29	3,46	34,59
	3	5,94	4,26	28,28
Agar + 0,38 g CNF	1	5,40	3,27	39,44
	2	4,60	3,74	18,70
	3	5,53	4,54	17,90

Tabela 8: Meritve za vsebnost vlage biokompozitov na osnovi škroba

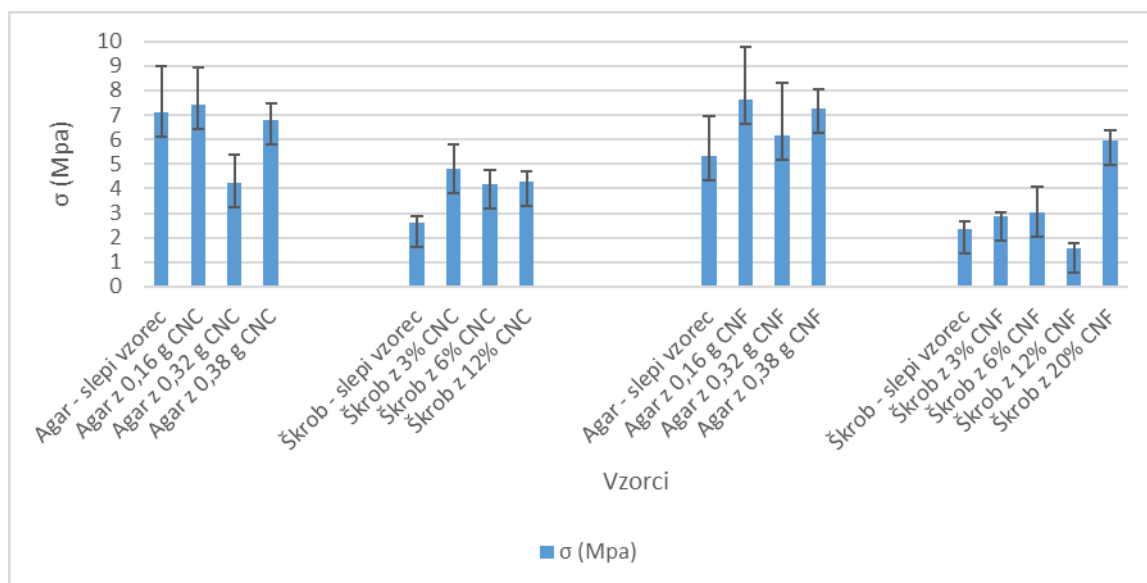
Formulacija	Ponovitev	Pred sušenjem (mg)	Po sušenju (mg)	Vsebnost vode (%)
Škrob	1	5,83	4,81	17,50
	2	5,76	4,80	16,67
	3	5,54	4,81	13,18
Škrob + 3 % CNC	1	5,46	3,55	34,98
	2	5,81	4,78	17,73
	3	5,12	4,15	18,95
Škrob + 6 % CNC	1	5,31	4,68	11,86
	2	5,43	4,41	18,78
	3	5,15	4,33	15,92
Škrob + 12 % CNC	1	5,49	3,94	28,23
	2	5,85	5,04	13,85
	3	5,04	4,31	14,48
Škrob + 20 % CNC	1	5,72	4,73	17,31
	2	5,70	4,90	14,04
	3	5,67	4,75	16,23
Škrob	1	5,88	4,17	29,08
	2	5,85	4,12	29,57
	3	5,79	4,38	24,35
Škrob + 3 % CNF	1	5,93	4,79	19,22
	2	5,47	4,38	19,93
	3	5,25	4,64	11,62
Škrob + 6 % CNF	1	5,19	3,89	25,05
	2	5,43	4,16	23,39
	3	5,78	4,57	20,93
Škrob + 12 % CNF	1	5,36	3,46	35,45
	2	5,52	3,93	28,80
	3	5,19	3,55	31,60
Škrob + 20 % CNF	1	5,30	3,94	25,66
	2	5,67	4,62	18,52
	3	5,92	3,73	36,99

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

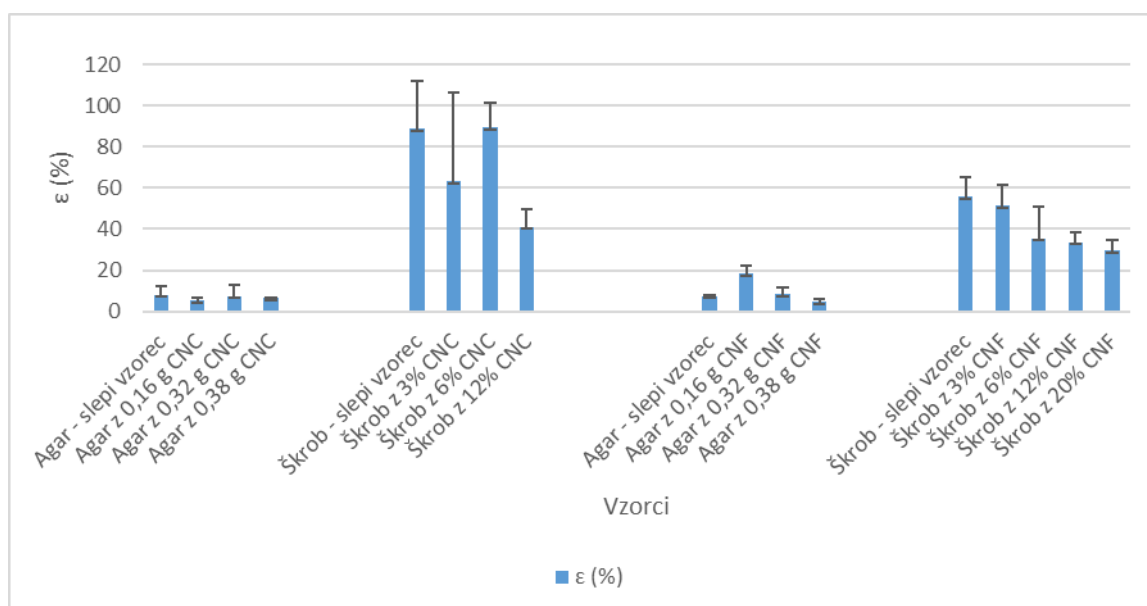
### 4.1 Rezultati meritev

#### 4.1.1 Mehanske lastnosti

Spodnja grafa (graf 1 in graf 2) prikazujeta rezultate nateznega preizkusa. Za vsak film smo izračunali povprečno natezno trdnost in povprečni raztezek ter ju predstavili s pomočjo stolpčnih diagramov.



Graf 1: Graf natezne trdnosti biokompozitov na osnovi agarja in škroba z različnimi koncentracijami nanoceluloze



Graf 2: Graf raztezkov biokompozitov na osnovi agarja in škroba z različnimi koncentracijami nanoceluloze

Opazili smo, da se z dodatkom CNC mehanske lastnosti obeh biokompozitov poslabšajo. Pri biokompozitih na osnovi agarja se z višanjem koncentracije CNC raztezek veča, natezna trdnost pa manjša. Pri biokompozitih na osnovi škroba je učinek obraten.

Po dodatku CNF se mehanske lastnosti filmov na osnovi agarja izboljšajo, a se z večanjem koncentracije vrednosti nižajo. Pri biokompozitih na osnovi škroba pa lahko rečemo, da vsebnost CNF zniža raztezek, natezna trdnost pa se zviša.

Če primerjamo osnovi (slepa vzorca) biokompozitov, ugotovimo, da škrob prispeva k večjemu raztezk, medtem ko agar prispeva k večji natezni trdnosti.

#### 4.1.2 Optične lastnosti

S sliko 10 smo preverili, kako količini CNC in CNF vplivata na transparentnost biokompozitov.



Slika 10: Primerjava transparentnosti vseh biokompozitov

Ko smo primerjali slepa vzorca, smo opazili, da sta oba biokompozita transparentna, a je biokompozit na osnovi agarja malo bolj moten. Hkrati smo opazili, da se z večanjem CNF v biokompozitih na osnovi agarja motnost filmov povečuje. Prav tako se ta povečuje z višanjem koncentracije CNC. Biokompoziti na osnovi agarja z dodatkom CNC so bolj motni od tistih, ki vsebujejo različne koncentracije CNF.

Enako smo ugotovili pri biokompozitih na osnovi škroba. Torej povečanje vsebnosti količin CNF ali CNC poveča motnost biokompozitu. Pri 20 % vsebnosti CNC in CNF imajo biokompoziti rumenkast odtenek, prav tako pri vsebnosti 12 % CNC. V primerjavi biokompozitov na osnovi škroba z različnimi koncentracijami CNC in CNF so bolj motni tisti, ki imajo različne koncentracije CNC.

Transparentnost pa smo še izračunali s pomočjo enačb 5 in 6. Tabela 9 prikazuje te in vmesne rezultate.

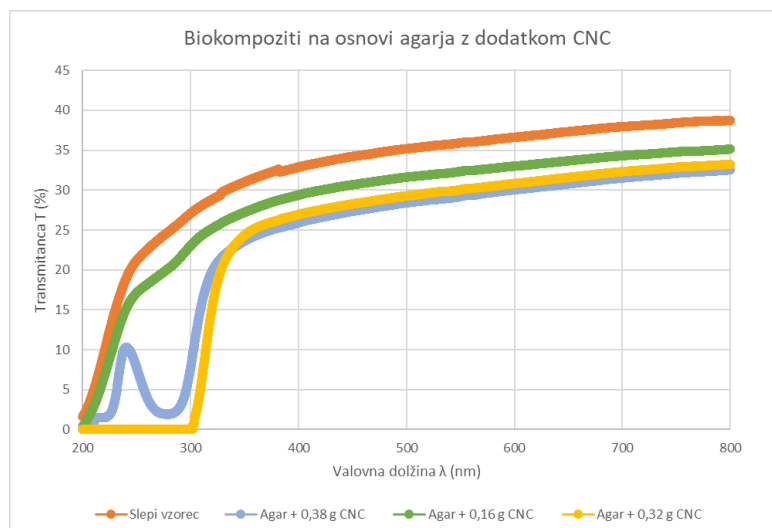
*Tabela 9: Izračunana transparentnost biokompozitov*

Formulacija	T (%)	Abs <sub>600</sub>	x (mm)	Transparentnost
Agar	36,61	0,4364	0,0553	7,89
Agar + 0,16 g CNC	32,998	0,4815	0,0655	7,35
Agar + 0,32 g CNC	30,83	0,5110	0,06	8,52
Agar + 0,38 g CNC	30,04	0,5223	0,0577	9,06
Agar	36,61	0,4364	0,0463	9,42
Agar + 0,16 g CNF	31,68	0,4992	0,0533	9,36
Agar + 0,32 g CNF	44,44	0,3522	0,0463	7,60
Agar + 0,38 g CNF	69,85	0,1558	0,03967	3,93
Škrob	49,92	0,3017	0,1233	2,45
Škrob + 3 % CNC	85,34	0,0688	0,1	0,69

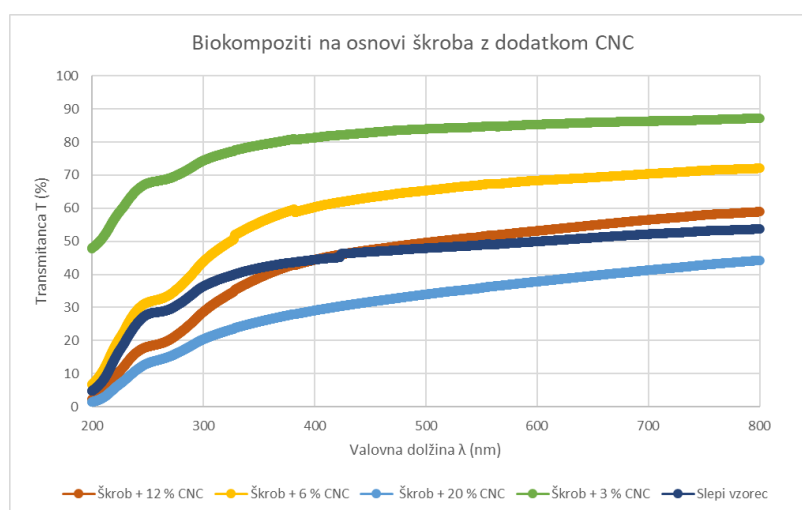
Formulacija	T (%)	Abs <sub>600</sub>	x (mm)	Transparentnost
Škrob + 6 % CNC	68,36	0,1652	0,138	1,2
Škrob + 12 % CNC	53,14	0,2745	0,145	1,89
Škrob + 20 % CNC	37,81	0,422370351	/	/
Škrob	49,92	0,301729773	0,1633	1,85
Škrob + 3 % CNF	90,26	0,044514294	0,165	0,27
Škrob + 6 % CNF	97,10	0,012776297	0,1347	0,09
Škrob + 12 % CNF	90,84	0,041722874	0,19	0,22
Škrob + 20 % CNF	78,63	0,10443658	0,1047	0,998

S povečevanjem količine CNC se transparentnost pri obeh biokompozitih veča. S povečevanjem količine CNF pa se transparentnost zmanjšuje. Ker z biokompozitom na osnovi škroba z dodatkom 20 % CNC nismo mogli opraviti nateznega preizkusa (preveč je bil pretrgan), tudi nismo izmerili debeline tega vzorca. Debeline, zapisane v tabeli, so povprečne vrednosti vsakega vzorca.

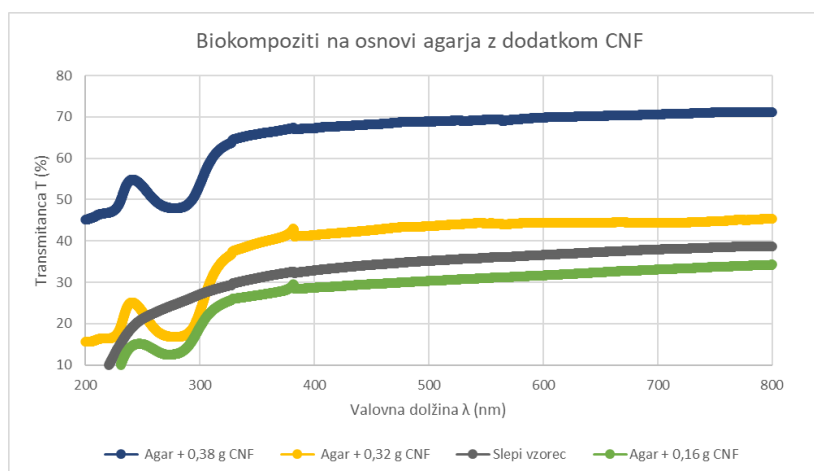
UV-VIS rezultate predstavljajo spodnji grafi (graf 3- 6). Prikazujejo povprečne krivulje vseh rezultatov.



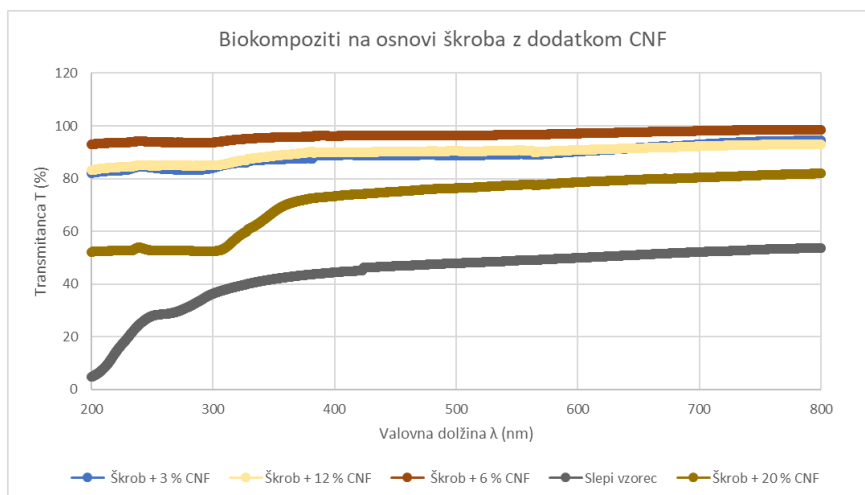
Graf 3: Rezultat za biokompozit na osnovi agarja z dodatkom CNC



Graf 4: Prikaz povprečnih rezultatov za biokompozite na osnovi škroba z dodatkom CNC



Graf 5: Prikaz povprečnih rezultatov za biokompozite na osnovi agarja z dodatkom CNF



Graf 6: Prikaz povprečnih rezultatov za biokompozite na osnovi škroba z dodatkom CNF

Iz teh grafov lahko sklepamo, da imajo biokompoziti z dodatkom nanoceluloze večjo absorpcijo svetlobe kot brez njenega dodatka. Opazimo, da se z večanjem vsebnosti CNC v filmih na osnovi škroba in agarja absorpcija svetlobe manjša. Najmanjšo absorpcijo ima vzorec škrob z 20 % CNC. Razvidno je tudi, da se absorpcija povečuje z večanjem količine CNF pri vzorcih na osnovi agarja. Povečevanje količine CNF pri vzorcih na osnovi škroba povzroči manjšanje absorpcije. Sklepamo lahko, da se pri biokompozitih na osnovi škroba z večanjem količine nanoceluloze absorpcija svetlobe manjša, pri biokompozitih na osnovi agarja pa se ta povečuje.

#### 4.1.3 Vsebnost vlage

Tabela 10: Vsebnosti vlage v biokompozitih

Formulacija	Vsebnost vlage (%)	Formulacija	Vsebnost vlage (%)
Agar	29,15 ± 0,0191	Škrob	15,78 ± 0,0229
Agar + 0,16 g CNC	38,65 ± 0,1195	Škrob + 3 % CNC	23,89 ± 0,0963
Agar + 0,32 g CNC	35,95 ± 0,079	Škrob + 6 % CNC	15,52 ± 0,0348
Agar + 0,38 g CNC	38,35 ± 0,0643	Škrob + 12 % CNC	18,85 ± 0,0813
Agar	34,50 ± 0,0290	Škrob + 20 % CNC	15,86 ± 0,0167
Agar + 0,16 g CNF	32,82 ± 0,0736	Škrob	27,67 ± 0,0288
Agar + 0,32 g CNF	33,47 ± 0,0472	Škrob + 3 % CNF	16,92 ± 0,0461
Agar + 0,38 g CNF	25,35 ± 0,1221	Škrob + 6 % CNF	23,12 ± 0,0207
		Škrob + 12 % CNF	31,95 ± 0,0334
		Škrob + 20 % CNF	27,06 ± 0,0932

V tabeli 10 so navedeni rezultati vsebnosti vlage s standardno deviacijo. Glede na izračunane povprečne vsebnosti vode lahko vidimo, da pri biokompozitih na osnovi agarja vsebnost CNC poveča vsebnost vode, vsebnost CNF pa jo zniža. Pri biokompozitih na osnovi škroba se z večanjem vsebnosti CNC vsebnost vlage manjša, s povečevanjem CNF pa se vsebnost vlage večja. Na splošno lahko rečemo, da imajo biokompoziti na osnovi agarja večjo vsebnost vode, na kar vplivajo lastnosti agarja.



## 4.2 Primerjava biokompozitov

Iz rezultatov, pridobljenih v okviru tega diplomskega dela, lahko zaključimo, da imajo biokompoziti na osnovi agarja z dodatkom CNF boljše mehanske lastnosti od biokompozitov na osnovi agarja z dodatkom CNC. Pri biokompozitih na osnovi škroba pa lahko rečemo, da so za odtenek boljše mehanske lastnosti, če ti vsebujejo CNC.

Za transparentnost z uporabo logotipa smo videli, da so na splošno malo manj motni biokompoziti na osnovi škroba, ti pa z večanjem vsebnosti CNC in CNF dobijo rumenkast odtenek. Izračunana transparentnost pa se povečuje s povečanjem količine CNC in z zmanjševanjem količine CNF v vzorcih.

Iz povprečja meritev smo lahko iz UV-VIS spektrofotometrije ugotovili, da ima količina nanoceluloze kot dodatka obratni vpliv na osnovi biokompozita (agar in škrob). Ko smo pri škrobu povečevali količino nanoceluloze, se je absorpcija svetlobe zmanjševala. Ko pa smo to naredili pri agarju, se je ta povečala.

Na splošno imajo manjšo vsebnost vlage biokompoziti na osnovi škroba. Če primerjamo biokompozite na osnovi agarja, opazimo, da imajo ti večjo vsebnost vlage pri dodatku CNC kot pri CNF. Pri vzorcih na osnovi škroba pa je večja vsebnost vlage pri dodatku CNF, izjema sta samo vzorca s 3 % nanoceluloze.

## 5 SKLEP

V okviru diplomske naloge smo pripravili biokompozite na osnovi škroba in agarja z dodatkom nanoceluloze ter jim karakterizirali optične lastnosti z uporabo UV-VIS spektrofotometra, vsebnost vlage in izvedbo nateznega preizkusa.

Z nateznim preizkusom smo ugotovili, da škrob prispeva k večjemu raztezku filmov, medtem ko agar prispeva k večji natezni trdnosti. Pri uporabi agarja kot osnove smo dobili večji raztezek in natezno trdnost pri dodatku CNF kot pri dodatku CNC. Pri biokompozitih na osnovi škroba pa smo dobili večji vrednosti z uporabo CNC.

Pri gledanju transparentnosti smo ugotovili, da vsebnost CNC daje biokompozitom večjo motnost (ne glede na osnovo) kot vsebnost CNF. Ko pa smo transparentnost izračunali, smo opazili, da se povečuje s povečanjem količine CNC in z zmanjševanjem količine CNF v vzorcih. Zadnja stvar pri primerjavi transparentnosti, ki smo jo ugotovili, je, da so biokompoziti na osnovi agarja bolj motni od tistih, ki so bili narejeni na osnovi škroba. To tudi potrjujejo rezultati UV-VIS spektrofotometra, saj so biokompoziti na osnovi škroba absorbirali večjo količino svetlobe. Iz rezultatov pa smo prav tako razbrali, da dodatek nanoceluloze poveča absorpcijo svetlobe.

Večjo vsebnost vode so imeli biokompoziti na osnovi agarja. Dodatek CNC je biokompozitom povečal vsebnost vode, medtem ko je dodatek CNF vsebnost vode zmanjšal.

Hipotezo, ki pravi, da imajo biokompoziti na osnovi agarja večjo vsebnost vode, lahko potrdimo. Drugo hipotezo, ki pravi, da se z večanjem koncentracije CNF lastnosti izboljšujejo, ne moremo niti potrditi niti zavreči. Rezultati so namreč pokazali, da večanje količine CNF določene lastnosti izboljša, a ne vseh. Tukaj imajo vlogo lastnosti osnov biokompozitov, homogenost in kompatibilnost le-teh z nanocelulozo.

Lahko rečemo, da bi bili biokompoziti na osnovi škroba boljši za uporabo embalaže živil, saj imajo dosti manjšo vsebnost vode ter so manj motni. Te lastnosti so zelo pomembne za zaščito živila. Kar se tiče mehanskih lastnosti, imajo ti boljši raztezek, a malo slabšo natezno trdnost. Čeprav so glede na naše zaključke biokompoziti na osnovi agarja malo slabši, imajo ti svoj potencial, a bi še vseeno bilo potrebno opraviti več raziskav. Že na splošno je narejenih več raziskav na temo biokompozitov na osnovi škroba. Dobro bi bilo narediti biokompozite na osnovi agarja še s katerimi drugimi naravnimi polnili, da bi videli, če se dajo na takšen način izboljšati njihove lastnosti. Poleg tega pa bi bilo potrebno opraviti še druge preizkuse (propustnost vodne pare, absorpcija vode in topnost v vodi), ki bi natančneje opredelili, kateri biokompoziti bi bili najboljše kot embalaža za živila.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] M. Zwawi, A Review on Natural Fiber Bio-Composites, Surface Modifications and Applications, *Mol.* 2021, Vol. 26, Page 404. 26 (2021) 404. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26020404>.
- [2] D. dos S. Rosa, D.M. Lenz, D. dos S. Rosa, D.M. Lenz, Biocomposites: Influence of Matrix Nature and Additives on the Properties and Biodegradation Behaviour, *Biodegrad. - Eng. Technol.* (2013). <https://doi.org/10.5772/56290>.
- [3] J. George, S.N. Sabapathi, Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 8 (2015) 45–54. <https://doi.org/10.2147/NSA.S64386>.
- [4] What Is Cellulose? Facts and Functions, <https://www.thoughtco.com/what-is-cellulose-definition-4777807> (accessed February 16, 2023).
- [5] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, G. Guan, Nanocellulose: Extraction and application, *Carbon Resour. Convers.* 1 (2018) 32–43. <https://doi.org/10.1016/J.CRCON.2018.05.004>.
- [6] P.S.Z. Naravo, in *Bioplastika*, 1 (2012) 32.
- [7] T.R.K. Reddy, H. Kim, Ji-WonPark, T.R.K. Reddy, H. Kim, Ji-WonPark, Renewable Biocomposite Properties and their Applications, *Compos. from Renew. Sustain. Mater.* (2016). <https://doi.org/10.5772/65475>.
- [8] Starch Properties, Modifications, and Applications: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Vol 32, No 4*, <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601329508010286> (accessed March 14, 2023).
- [9] Starch Definition and Examples - Biology Online Dictionary, <https://www.biologyonline.com/dictionary/starch> (accessed March 15, 2023).
- [10] J. Juraj, Škrob: struktura i utjecaj na kvalitetu prehrambenih proizvoda Lipovac, Tea, (n.d.). <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:009117> (accessed April 3, 2023).
- [11] C.E.R. Dodd, Pseudomonas: Introduction, *Encycl. Food Microbiol.* Second Ed. (2014) 244–247. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00282-2>.
- [12] Agar | Description, Uses, & Properties | Britannica, <https://www.britannica.com/topic/agar-seaweed-product> (accessed March 14, 2023).
- [13] Y. Pandya, M. Bakshi, A. Sharma, Y.H. Pandya, H. Pandya, Agar-agar extraction, structural properties and applications: A review Integrated Nutrient Management in Kinnow mandarin View project Effect of bioregulators and management practices on vegetative growth and return bloom in apple (*Malus domestica* Borkh.) View project Agar-agar extraction, structural properties and applications: A review, *Pharma Innov. J.* (2022) 1151–1157. <https://www.researchgate.net/publication/361254986> (accessed March 14, 2023).

- [14] Agar Formula - C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> - Over 100 million chemical compounds | Mol-Instincts, <https://www.molinstincts.com/formula/Agar-cfml-CT1096482233.html> (accessed April 3, 2023).
- [15] A. Dufresne, Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial, *Mater. Today*. 16 (2013) 220–227. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2013.06.004>.
- [16] J. Zeng, Z. Zeng, Z. Cheng, Y. Wang, X. Wang, B. Wang, W. Gao, Cellulose nanofibrils manufactured by various methods with application as paper strength additives, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91420-y>.
- [17] T. Yi, H. Zhao, Q. Mo, D. Pan, Y. Liu, L. Huang, H. Xu, B. Hu, H. Song, From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–32. <https://doi.org/10.3390/MA13225062>.
- [18] R. Kaur, A. Sharma, V. Puri, I. Singh, Preparation and characterization of biocomposite films of carrageenan/locust bean gum/montmorillonite for transdermal delivery of curcumin, *Bioimpacts*. 9 (2019) 37. <https://doi.org/10.15171/BI.2019.05>.
- [19] S. Chen, M. Wu, C. Wang, S. Yan, P. Lu, S. Wang, Developed chitosan/oregano essential oil biocomposite packaging film enhanced by cellulose nanofibril, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12081780>.
- [20] Natezna trdnost - opredelitev značilne vrednosti materiala | ZwickRoell, <https://www.zwickroell.com/sl/industrije/preskusanje-materialov/natezno-preskusanje/natezna-trdnost/> (accessed April 3, 2023).
- [21] T.N. Tran, B.T. Mai, C. Setti, A. Athanassiou, Transparent Bioplastic Derived from CO<sub>2</sub>-Based Polymer Functionalized with Oregano Waste Extract toward Active Food Packaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 46667–46677. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12789>.
- [22] S. Guzman-Puyol, J.J. Benítez, J.A. Heredia-Guerrero, Transparency of polymeric food packaging materials, *Food Res. Int.* 161 (2022) 111792. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2022.111792>.
- [23] A. Athijayamani, M. Thiruchitrabalam, U. Natarajan, B. Pazhanivel, Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibers/polyester hybrid composite, *Mater. Sci. Eng. A*. 517 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.027>.
- [24] Why Is Moisture Important for Packaging? - Dymapak, <https://dymapak.com/moisture-and-packaging/> (accessed March 17, 2023).
- [25] V. Hernández, D. Ibarra, J.F. Triana, B. Martínez-Soto, M. Faúndez, D.A. Vasco, L. Gordillo, F. Herrera, C. García-Herrera, A. Garmulewicz, Agar Biopolymer Films for Biodegradable Packaging: A Reference Dataset for Exploring the Limits of Mechanical Performance, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma15113954>.

---

**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Struktura škroba [10] .....	3
Slika 2: Zgradba agarja [14] .....	4
Slika 3: Pridobivanje nanoceluloze iz celuloze [5] .....	5
Slika 4: Prikaz pridobivanja celuloznih nanokristalov [5] .....	5
Slika 5: Notranja struktura celuloze [17] .....	5
Slika 6: Biokompozit na osnovi agarja s 6 % CNC .....	9
Slika 7: Mešanje in segrevanje raztopine pred dodatkom agarja .....	10
Slika 8: Segrevanje pripravljenih raztopin biokompozitov na osnovi škroba.....	11
Slika 9: Priprava filmov za natezni preizkus .....	13
Slika 10: Primerjava transparentnosti vseh biokomozitov .....	20

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Delitev naravnih biorazgradljivih polimerov glede na njihov izvor [2] .....	6
Tabela 2: Delitev sintetičnih biorazgradljivih polimerov [2].....	7
Tabela 3: Merjenje vlažnosti celuloze .....	12
Tabela 4: Izračunane količine za pripravo biokompozitov na osnovi agarja.....	12
Tabela 5: Izračunane količine za pripravo biokompozitov na osnovi škroba.....	12
Tabela 6: Rezultati nateznega preizkusa .....	13
Tabela 7: Meritve za vsebnost vlage biokompozitov na osnovi agarja .....	17
Tabela 8: Meritve za vsebnost vlage biokompozitov na osnovi škroba.....	18
Tabela 9: Izračunana transparentnost biokompozitov .....	21
Tabela 10: Vsebnosti vlage v biokompozitih .....	24

---

**SEZNAM GRAFOV**

Graf 1: Graf natezne trdnosti biokompozitov na osnovi agarja in škroba z različnimi koncentracijami nanoceluloze .....	19
Graf 2: Graf raztezkov biokompozitov na osnovi agarja in škroba z različnimi koncentracijami nanoceluloze .....	19
Graf 3: Rezultat za biokompozit na osnovi agarja z dodatkom CNC .....	23
Graf 4: Prikaz povprečnih rezultatov za biokompozite na osnovi škroba z dodatkom CNC .....	23
Graf 5: Prikaz povprečnih rezultatov za biokompozite na osnovi agarja z dodatkom CNF .....	23
Graf 6: Prikaz povprečnih rezultatov za biokompozite na osnovi škroba z dodatkom CNF .....	24

---

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

$\rho$  – gostota (kg/m<sup>3</sup>)

$m$  - masa (g)

$V$  - volumen (ml)

$A$  – površina (cm<sup>2</sup>)

$\sigma$  - natezna trdnost (MPa)

$\varepsilon$  - raztezek (%)

$w$  - vsebnost vlage (%)

$T$  - transmitanca (%)

$Abs_{600}$  - vrednost absorbance pri 600 nm



## **SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

CNC - celulozni nanokristali

CNF - celulozni nanofibrili

PHB - poli(3-hidroksi-butirat)

PHBB - poli( $\beta$ -hidroksibutirat-kovalerat)

UV-VIS - ultravijolična vidna spektrofotometrija