

STRUČNI RAD / PROFESSIONAL PAPER

# Kemijske modifikacije nanoceluloze

## *Chemical modification of nanocellulose*

Tonči Rezić<sup>1\*</sup>, Ivan Perković<sup>1</sup>, Martina Andlar<sup>1</sup>, Ana Vrsalović Presečki<sup>2</sup><sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

\*Corresponding author: trezic@pbf.hr

### Sažetak

Izuzetna fizikalno-kemijska svojstva nanoceluloze omogućavaju njezinu primjenu u biomedicini, farmaceutskoj industriji, proizvodnji papira i konstrukcijskih materijala te u proizvodnji materijala posebnih svojstava. Danas se istražuju novi postupci proizvodnje nanoceluloze korištenjem novih tehnologija, a s ciljem smanjenja utroška energije i proizvodnje nanoceluloze naprednih svojstava. Vrsta i zastupljenost funkcionalnih grupa na površini nanoceluloze određuju njezina svojstva i potencijalnu primjenu. U ovome radu biti će opisane kemijske metode modifikacije nanoceluloze kao i utjecaj pojedine metode na fizikalno-kemijska svojstva nanoceluloze.

**Ključne riječi:** nanoceluloza, kemijske metode modifikacije, fizikalno-kemijska svojstva

### Abstract

The exceptional physical and chemical properties of nanocellulose enable the production of specific materials and applications in the fields of medicine, pharmaceuticals, paper and construction materials. New methods of producing nanocellulose are being explored today with new technologies to reduce energy consumption and obtain advanced properties of nanocellulose. The nature and presence of functional groups on the surface of nanocellulose determine its properties and potential applications. This article describes the chemical methods used to modify nanocellulose and their influence on the physicochemical properties of nanocellulose.

**Keywords:** nanocellulose, chemical modification methods, physico-chemical properties

### Uvod

Porast potražnje za nanocelulozom na svjetskom tržištu potaknuo je istraživanje i razvoj procesa njezine proizvodnje. Broj objavljenih radova o nanocelulozi povećao se za šest puta u posljednjih deset godina (Moon i sur. 2011, Yi i sur. 2020, Thakur i sur. 2021). Studije su uglavnom usredotočene na istraživanja i razvoj proizvodnje nanoceluloze u industrijskom mjerilu, a s ciljem smanjenja potrošnje energije i troškova proizvodnje. Naime cilj je primjenom različitih postupaka (pred)obrade celuloze i modifikacije nanoceluloze omogućiti proizvodnju nanoceluloze naprednih svojstava (Lavoine i sur. 2012).

Nanoceluloza se zbog svojih mehaničkih svojstava i velike specifične površine može koristiti za modifikaciju reoloških karakteristika polimernih kompozita i hidrogelova za proizvodnju superkondenzatora, biosenzora i fleksibilnih prozirnih zaslona, te kao ekološki prihvatljiva alternativa za plastiku u zrakoplovstvu, automobilima, građevinskim materijalima i drugim proizvodima. Također, biokompatibilnost omogućava korištenje u biomedicini (Huang i sur. 2019).

Nanoceluloza se najčešće proizvodi korištenjem mehaničkih metoda, te se u tu svrhu koriste homogenizatori, mikro-fluidizatori i mlinovi. Međutim, proizvodnja nanoceluloze mehaničkim metodama nije učinkovita zbog visokog utroška energije te nezadovoljavajućih svojstava dobivenih materijala vezanih uz homogenost i raspodjelu nanoceluloze u polimernim kompozitima (Abdul Khali i sur. 2014). Korištenjem kemijskih metoda, kao što su TEMPO-oksidacija, karboksimetilacija i kationizacija, proizvode se celulozna nanovlakna naprednih svojstava čijom primjenom u polimernim kompozitima se ostvaruje bolja raspodjela i poboljšana homogenost (Serra i sur. 2017). Nanoceluloza ima reaktivnu površinu prekrivenu brojnim hidroksilnim grupama, koje omogućavaju modifikaciju putem kemijskih reakcija. Cilj kemijskih modifikacija je učiniti površinu nanoceluloze reaktivnijom, a kako bi se povećala reaktivnost i omogućilo vezanje funkcionalnih grupa u postupku post-modifikacije. Dodatno, kemijske modifikacije nanoceluloze omogućuju uspješno vezanje s funkcionalnim grupama u kompozitima s polimerima, pri čemu se općenito poboljšavaju svojstva novih nanomaterijala. Također modifikacijama nanoceluloze poboljšava se disperzija i povećava homogenost nanoceluloze u polimernim matricama kompozita. Prije uvođenja novih funkcionalnih grupa, potrebno je modificirati površinu nanoceluloze u svrhu povećanja reaktivnosti (Rol i sur. 2019).

U prvom dijelu ovog rada dan je prikaz metoda modifikacije površine pri čemu dolazi do „povećanja reaktivnosti“ (OH grupa, odnosno piranoznog prstena monomernih jedinica glukana) koje prethode uvođenju novih funkcionalnih grupa u strukturu nanoceluloze (Slika 1). U drugom dijelu su opisane metode i tehnike modifikacije i postmodifikacije nanoceluloze korištenjem kemijskih metoda, a s ciljem proizvodnje materijala željenih svojstava visoke dodane vrijednosti.



## Kemijske modifikacije nano(celuloze)

Odabir metode za modifikaciju primarno ovisi o strukturnim obilježjima nanoceluloze. Svojstva nanoceluloze ovise o reaktivnim hidroksilnim grupama na površini. Svaka monomerna jedinica nanoceluloznog lanca ima tri hidroksilne grupe vezane na atom ugljika u položajima dva, tri i šest. OH grupa vezana na položaju šest konjugirana je s metilnom grupom i reaktivnija je od OH grupa na pozicijama dva i tri. Uz aktivnost OH grupa za modifikaciju nanoceluloze važan je i broj OH grupa. Sadržaj aktivnih hidroksilnih grupa na površini se izračunava iz molekularne strukture (Tortorella i sur. 2020).

Razumijevanje reaktivnosti nanoceluloze vezane uz strukturu važno je za provođenje primjerene modifikacije. Npr. tijekom djelovanja NaBr na nanocelulozu promjene se prvo uočavaju na površini. Produžavanjem reakcijskog vremena dolazi do narušavanja kristalne strukture i smanjenja kristaliničnosti nanoceluloze. Navedene promjene imaju negativan utjecaj na funkcionalna svojstva nanoceluloze. Stoga je za uspješnu modifikaciju potrebno odabrati optimalno vrijeme i uvjete reakcije pri kojima će biti modificiran najveći broj funkcionalnih OH-grupa bez narušavanja kristalne strukture. Također, kod ovih reakcija, potrebno je obratiti pažnju i na oslobađanje topline koja također narušava kristalnu strukturu odnosno potrebno je provoditi modifikacije u izotermnim uvjetima. Uz reakcije vezane uz OH grupe, kemijske modifikacije također mogu djelovati i na „piranozni prsten“ (Le Corre i sur 2010; Moon i sur. 2011). U nastavku rada biti će opisani postupci kemijskih modifikacija nanoceluloze prikazani na slici 1.

### Kemijske modifikacije OH-grupa nanoceluloze

U vodenim medijima i blagim uvjetima TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) kataliziranom oksidacijom modificira se površina celuloze i oksidiraju se hidroksilne grupe u karboksilne i karbonilne grupe. Ovakva modifikacija doprinosi stvaranju dodatnih negativnih naboja pri čemu se olakšava usitnjavanje celuloze odnosno dobiva se nanoceluloza s povećanim brojem negativnih naboja što olakšava homogenizaciju nanoceluloze i umanjuje mogućnost agregacije (Habibi 2014). Ipak svojstva nanoceluloze ovisiti će o porijeklu celuloze. Kada se mercerizirana celuloza koja se dobiva alkalnom obradom celuloznih vlakana podvrgne TEMPO oksidaciji dobivaju se natrijeve soli 1-4-poligalakturonske kiseline koje su topive u vodi (Isogai i sur 2011). Istom ovom oksidacijom u lužnatom mediju, hidroksilne grupe kod neobrađene, nativne celuloze oksidiraju se samo

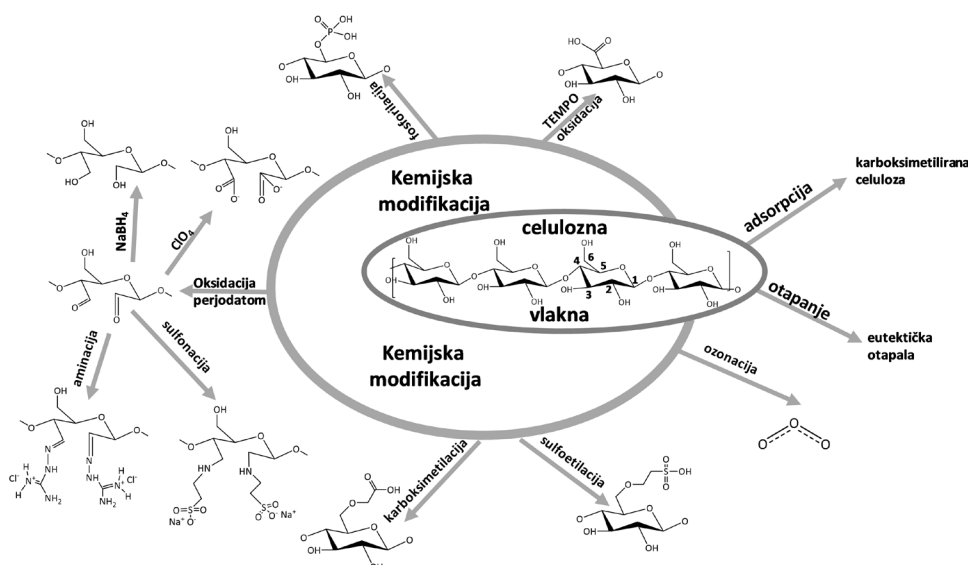
na površini mikrovlakana. Negativno nabijena površina nanovlakana olakšava razdvajanje i sprječava agregaciju vlakana. Kako bi se izbjegle popratne reakcije i depolimerizacija u lužnatim uvjetima provodi se oksidacija korištenjem TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> u neutralnom odnosno blago lužnatom mediju. Nanoceluloza dobivena TEMPO posredovanom oksidacijom zadržava željeni stupanj polimerizacije i jednoliku raspodjelu promjera vlakana oko 5 nm. Materijali pripremljeni korištenjem nanoceluloze dobivene TEMPO posredovanom oksidacijom imaju visoku transparentnost i nisku gustoću. (Rol i sur 2019).

Sa ciljem povećanja broja negativnih naboja na površini nanoceluloze, također se primjenjuju i neke od metoda koje su se i prije koristile tijekom proizvodnje celuloze kao što su: karboksimetilacija, fosforilacija, oksidacija perjodatom i sulfoniranje.

Karboksimetiliranjem se dobiva nanoceluloza visokog stupnja fibrilacije, zadovoljavajuće jednolikosti dimenzija, homogene distribucije bez stvaranja agregata. Membrane proizvedene korištenjem ovako modificirane nanoceluloze imaju smanjen koeficijent prijenosa kisika (kLa). Ipak transparentnost ovih membrana je umanjena u odnosu na enzimski modificiranu nanocelulozu, a također su i neka mehanička svojstva slabija (Wang i sur 2021, Thakur i sur 2021). Glavni nedostaci ove metode su upotreba toksičnih kemikalija i složena procedura (Aulin i sur 2009).

Fosforilacija je opisana u nekoliko znanstvenih radova (Ghasemlou i sur 2021). Istraživanja pokazuju da primjena različiti soli fosfata s nižom vrijednošću konstante topljivosti pozitivno utječe na povećanje broja naboja i svojstava ovako modificirane nanoceluloze. Fosforilacija predstavlja alternativu metodi TEMPO posredovane oksidacije, te je jednostavniji i ekološki prihvatljiv postupak. Ipak potrebno je napraviti dodatna istraživanja kako bi se razjasnili mehanizmi djelovanja i učinci različitih fosfata i njihovih soli na promjene broja naboja ovako modificirane nanoceluloze (Noguchi i sur 2017).

Opisani postupci modifikacije osiguravaju smanjenje utroška energije i dobivanje nanoceluloznih materijala s novim svojstvima. Ipak nanoceluloze proizvedene na opisane načine zbog povećanja naboja pokazuju smanjenu stabilnost pri promjeni pH vrijednosti i ionske jakosti. Primjenom postupka sulfoniranja ostvaruje se bolja stabilnost materijala zbog niske pKa vrijednosti sulfoniranih grupa (Jowkarderis i van de Ven 2014). Usporedbom svojstava nanoceluloze modificirane sulfoniranjem s nanocelulozom modificiranom postupkom karboksimetilacije dobiva se slična morfologija i stupanj polimerizacije ali se povećava zadržavanje vode i smanjuje kristaliničnost. Također



Slika 1. Pregled metoda modifikacije površine nanoceluloze.

Figure 1. Overview of nanocellulose surface chemical modification methods.

povećava se količina nanaovlakana celuloze za 50 %, te se ostvaruje bolja stabilnost i disperzija nanaovlakana (Zhang i sur 2011).

Broj naboja na površini nanoceluloze može se povećati oksidacijom, ali također može se provesti i modifikacija s ciljem dobivanja pozitivno nabijene nanoceluloze. Postupak se može provoditi direktno ili nakon modifikacije nanoceluloze perjodatom. Ovaj postupak opisan je u sljedećem poglavlju. Istraženi su različiti postupci djelovanja klor-kolin-klorida i DMSOa na nanocelulozu te je povećanjem pozitivnih naboja nakon modifikacije dobivena nanoceluloza s boljim mehaničkim i antimikrobnim svojstvima. Stoga se ovako modificirana nanoceluloza primjenjuje za proizvodnju naprednih materijala u tekstilnoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Ipak nedostatak nanoceluloze s pozitivnim nabojima je manja slobodna površina, te dobivanje nanoceluloze ujednačenih svojstava kao i složenost postupka kationizacije nanoceluloze (Ho i sur 2011).

### **Kemijske modifikacije piranoznog prstena glukana**

Oksidacija perjodatom je dobro poznati postupak tijekom proizvodnje celuloze pri kojem dolazi do oksidacije OH-grupa na pozicijama dva i tri, pucanja C-C veze te formiranja aldehidnih grupa. Aldehidne grupe su reaktivne i mogu se prevesti u druge funkcionalne grupe post-modifikacijama nanoceluloze. Oksidacijom perjodatom smanjuje se kristaliničnost pri čemu se dobivaju fleksibilnija nanaovlakna. Reakcije s perjodatom su dugotrajne i provode se na niskim temperaturama u mraku uz korištenje izopropanola kako bi se izbjegle popratne reakcije (Larsson i sur 2014). Udio karbonilnih grupa linearno raste s porastom reakcijskog vremena, a reakcije se mogu ubrzati provođenjem reakcija na višim temperaturama ili korištenjem anorganskih katalizatora. Zbog svoje toksičnosti i visoke cijene perjodat je potrebno reciklirati kako bi postupak bio efikasan (Kim i sur 2000).

Oksidacija perjodatom se također provodi u kombinaciji s redukcijom korištenjem NaBH<sub>4</sub> i ClO<sub>2</sub>. Ovim postupkom dobiva se nanoceluloza koja u nanokompozitima polimera i papiru osigurava bolja mehanička svojstva. Postupak modifikacije provodi se u kombinaciji s mehaničkom predobradom mikrofluidizacijom. Također materijali proizvedeni korištenjem ovako modificirane celuloze se odlikuju povećanom transparentnosti (Suopajärvi i sur 2013).

Aldehidne grupe dobivene oksidacijom perjodatom mogu se dodatno oksidirati do karboksilnih grupa u reakciji s natrij-kloritom (NaClO<sub>2</sub>). Metoda se također provodi zajedno s mehaničkom predobradom korištenjem homogenizatora, pri čemu se dobivaju viskozni i transparentni gelovi. Smatra se da do stvaranja gela dolazi zbog prisustva hemiceluloze jer je u ovom postupku kao sirovina korištena celulozna pulpa nakon prerade drva. Ovako pripremljena nanoceluloza upotrijebljena je za koagulaciju i flokulaciju tijekom obrade komunalnih otpadnih voda. Ipak postupak oksidacije s natrij-kloritom je dugotrajan i nije primjeren za industrijsku upotrebu (Suopajärvi i sur 2013).

Postupak sulfoniranja nakon oksidacije perjodatom se provodi uz metabisulfit (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i kombinaciju mehaničkih postupaka homogenizacije. Tijekom ovog postupka između 15-30% aldehidnih grupa se prevodi u sulfite grupe (Zhang i sur. 2011). Da bi se provela uspješna mehanička obrada potrebno je znatno manje negativnih naboja kad se koristi celuloza obrađena sulfoniranjem nego kad se koristi celuloza obrađena s natrij-kloritom. Ovakav rezultat može se objasniti većim udjelom aldehidnih grupa u sulfoniranoj nanocelulozi što doprinosi slabljenju vodikovih veza. Općenito oksidacije perjodatom u kombinaciji s redukcijom, oksidacijom, kationizacijom ili anionizacijom su metode kojima se dobiva nanoceluloza s dobrim optičkim i mehaničkim svojstvima. Unatoč tome industrijska primjena ovih postupaka je ograničena zbog dugotrajne procedure i toksičnosti korištenih reaktanata (Sirviö i sur 2014).

Ozonoliza je još jedna od metoda koja se koristi za oksidaciju i dobivanje većeg broja aldehidnih grupa na celuloznim vlaknima, a s ciljem poboljšane nanaofibrilacije. (Wen i sur 2020). Prednost ovog postupka u odnosu na TEMPO oksidaciju je jednostavnost, niža cijena

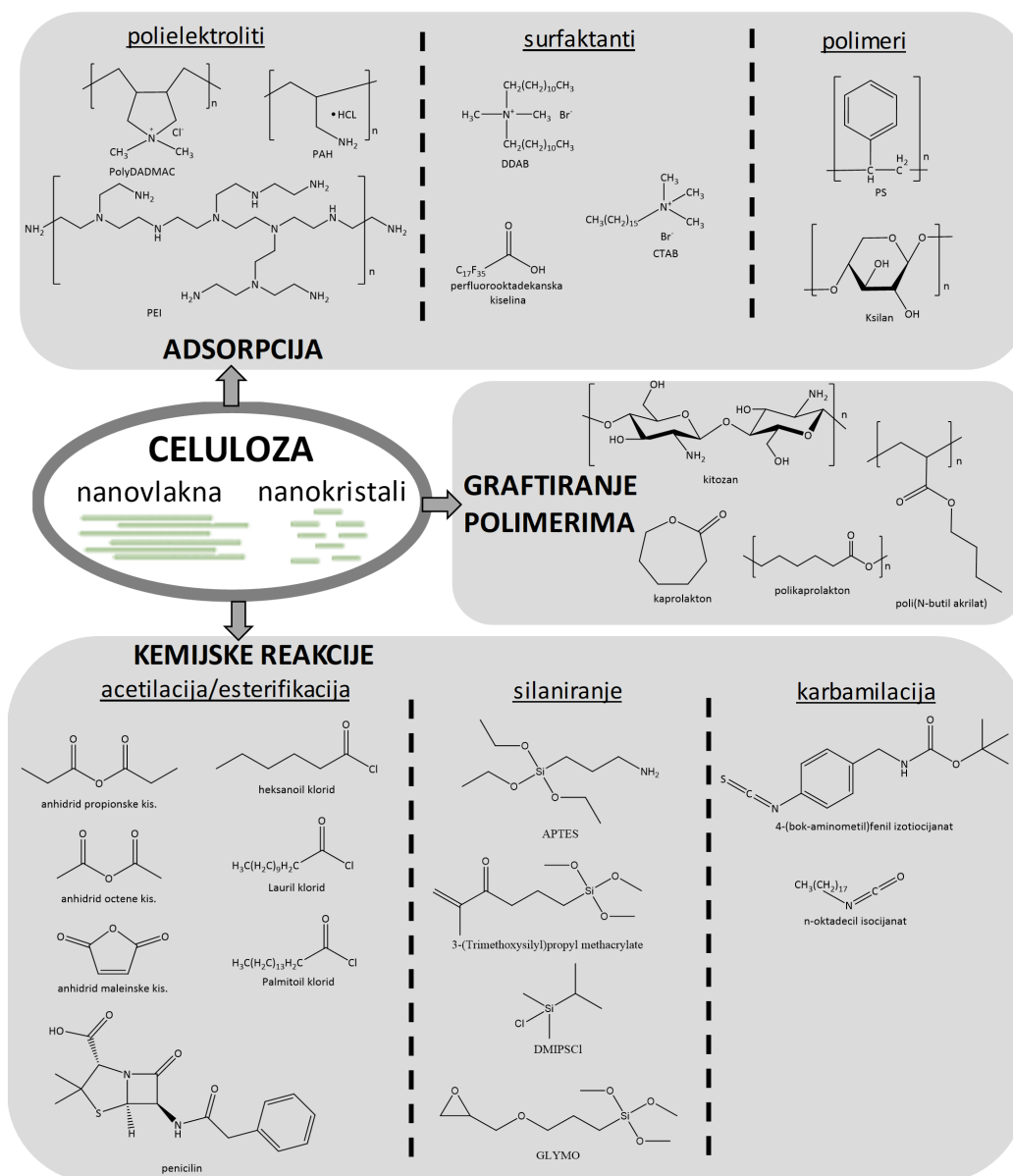
kao i netoksičnost i mogućnost prilagodbe postupaka koji se već koriste u industriji papira. Ozon na celulozu djeluje na dva načina: prvi je direktnom reakcijom, a drugi je preko slobodnih radikala. Slobodni radikali se oslobađaju djelovanjem ozona na preostali lignin ili ozonolizom vode. Ovako modificirana (nano)celuloza mehanički se obrađuje u homogenizatoru, uz isti utrošak energije kao i kod TEMPO oksidacije. Morfološke značajke su slične, a transparentnost niža. Ipak, djelovanjem ozona stupanj polimerizacije je značajno umanjen (Bilodeau i Paradis 2020).

Modifikacijom nanoceluloze ozonom u kombinaciji s enzimima uz dodatak fenolnih komponenti derivata lignina (siringilske kiseline), te uz naknadnu mehaničku obradu ultrazvukom dobivena je nanoceluloza sličnih svojstava kao i ona dobivena TEMPO oksidacijom uz manji utrošak energije. Naime pretpostavka je da se djelovanjem celuloza povećava dostupnost OH-grupa za modifikaciju (oksidaciju ozonom), a dodatak derivata lignina olakšava formiranje hidroksil-radikala koji sudjeluju u formiranju karbonilnih grupa na površini celuloze. Također prednost ovog postupka je provođenje reakcija na sobnoj temperaturi i visoki udio suhe tvari što je doprinijelo povećanju produktivnosti. Zbog navedenih prednosti postupak korištenja ozona u kombinaciji s enzimima ima dobar potencijal za primjenu u industrijskom mjerilu (Tabar i sur 2017).

U nastavku poglavlja biti će dan prikaz nekoliko metoda u kojima nije do kraja istražen reakcijski mehanizam dobivanja nanoceluloze. Ovi postupci uključuju korištenje eutektičkih otapala i adsorpciju karboksimetilirane celuloze (Yue i sur 2019). Adsorpcijom karboksimetilirane celuloze na celulozu iz sulfite pulpe prije mehaničke obrade, smanjen je utrošak energije ali je dobivena nanoceluloza loših fizikalno-kemijskih svojstava. Imidazol je korišten za predobradu celulozne pulpe drva i uklanjanje lignina uz ultrazvučni predtretman uz niske prinose (Jordan i sur 2020). Iznimna svojstva eutektičkih otapala (niska temperatura tališta, netoksičnost, biokompatibilnost) omogućavaju njihovo korištenje kao: otapala, reaktanta ili katalizatora. Istražena su svojstva nanoceluloze dobivene djelovanjem različitih eutektičkih otapala i mehaničkim predtretmanima. Predložena su dva mehanizma djelovanja eutektičkih otapala na celulozu: fizička penetracija eutektičkih otapala u strukturu celuloze i reakcija karbamata s hidroksilnim grupama. Dobivena nanoceluloza imala je slične omjere dimenzija kao i nanoceluloza dobivena postupcima s perjodatom, uz zadržavanje stupanja polimerizacije i dobrih optičkih svojstava. Ipak svojstva nanoceluloze dobivene postupcima s eutektičkih otapalima nisu na razini svojstava nanoceluloze dobivene TEMPO posredovanom oksidacijom (Haron i sur 2021).

### **Funkcionalizacija modificirane nanoceluloze (Post-modifikacije nanoceluloze)**

Cilj post-modifikacije nanoceluloze je funkcionalizacija i dobivanje željenih svojstava s ciljem povećanja kompatibilnosti nanoceluloze s matricama hidrofobnih polimernih kompozita. Zbog svoje hidrofilne prirode, nanoceluloza se ne može jednoliko dispergirati u organskoj hidrofobnoj fazi već tvori agregate i strukture nalik gelovima (Missoum i sur., 2013). Radi povećanja kompatibilnosti s matricama hidrofobnih kompozita, ali i dobivanja različitih karakteristika koje su ključne za primjenu materijala, provodi se post-modifikacija odnosno funkcionalizaciji nanoceluloze. Nanoceluloza može biti post-modificirana postupkom kemijske modifikacije vezanjem željenih funkcionalnih grupa, adsorpcijom te graftiranjem polimerima (Slika 2). Adsorpcija je najjednostavniji način modifikacije nanoceluloze i provodi se u vodenim medijima. Vezanje funkcionalnih grupa je složeniji postupak i uključuje korištenje organskih otapala.



Slika 2. Pregled metoda postmodifikacije i funkcionalizacije nanovlakana i nanokristala celuloze.

Figure 2. Overview of nanocellulose fibers and nanocrystals postmodification and functionalisation methods.

### Nekovalentne površinske modifikacije (Adsorpcija)

Adsorpcijom površinski aktivnih tvari (surfaktanata), grupa suprotnog naboja ili polielektrolita dolazi do nekovalentne površinske modifikacije nanoceluloze. Stoga, ovakve modifikacijama uključuju hidrofilne i elektrostatične interakcije odnosno vezanje vodikovim i van der Waals-ovih vezama (Hatton 2015).

Adsorpcija polielektrolita na negativno nabijeno površinu karboksimetiliranih celuloznih nanovlakana provodi se s ciljem povećanja hidrofobnosti i promjene reoloških svojstava. Neki od postupaka tijekom adsorpcije polielektrolita mijenjaju gelirajuća i termička svojstava nanoceluloze zbog stvaranja agregata hidrofobnih nanaovlakana. U tu svrhu se može koristiti polidialildimetilamonij klorid (PDADMAC), polietilenimin (PEI) ili poli(alilamin hidroklorid) (PAH). Ovako modificirana nanoceluloza koristi se za kontrolirano otpuštanje lijekova (Wågberg 2000).

Kod adsorpcije surfaktanata, djelovanjem ionskih veza između surfaktanata i hidroksilnih grupa na površini nanoceluloze povećava se hidrofobnost i adsorpcijska svojstva nanoceluloze. Neki od surfaktanta koji se koriste su perfluorooktadekanska kiselina, CTAB (cetiltrimetilamonij bromid) i DDAB (didodecildimetilamonij bromid) (Xhanari i sur 2011). Također površina se može modificirati adsorpcijom polimerima kao što su ksilan, polistiren i drugi u svrhu modifikacije hidrofobnosti i mehaničkih svojstava materijala.

Metode adsorpcijske modifikacije nanoceluloze su jeftine, ekološki prihvatljive te i s tog razloga industrijski zanimljive. Zbog relativno slabijeg vezanja adsorpcijom, nedostatak modifikacije nanoceluloze adsorpcijom je reverzibilno otpuštanje adsorbiranih molekula i umanjeње hidrofobnosti, pri čemu dolazi degradacije i promjene svojstava polimernih kompozita proizvedenih s ovako modificiranom nanocelulozom (Roli i sur 2019).

## Post-modifikacije nanoceluloze kemijskim reakcijama

Ireverzibilna modifikacija nanoceluloze provodi se vezanjem pojedinačnih i polimernih molekula kemijskim vezama. Reakcije se provode na OH grupama nanoceluloze ili na grupama dobivenim prethodnom modifikacijom nanoceluloze. Dok je cilj predobrade smanjenje utroška energije, modifikacije nanoceluloze se provode u svrhu povećanja funkcionalnosti i dobivanja željenih svojstava nanokompozitnih materijala.

Reakcije na hidroksilnim grupama obuhvaćaju: esterifikaciju, acetilaciju, silanizaciju i karbamilaciju.

Esterifikacija i acetiliranje primjenjuje se dugi niz godina i obuhvaća veći broj različitih postupaka (Hatton i sur 2015). Reakcije se provode u organskom mediju korištenjem alifatskih i aromatskih reaktanata. Ovim modifikacijama dobiva se modificirana nanoceluloza poboljšanih optičkih i mehaničkih svojstava, većeg indeksa površine i smanjene hidrofobnosti uz zadržavanje morfoloških obilježja i stupnja kristaliničnosti. Nanokompozitni materijali proizvedeni s ovako modificiranom nanocelulozom imaju veću vodonepropusnost. Primjenjuju se i kao stabilizatori emulzije ulja u vodi što rezultira zadržavanjem stabilnosti emulzije kroz duži vremenski period (Wågberg i sur 2008).

Silanizacijom nanoceluloze se povećava hidrofobnost i kompatibilnost s hidrofobnim matricama kompozitnih nanomaterijala (Missoum i sur 2013). Svojstva ovako modificirane nanoceluloze ovise o vrsti medija odnosno organskog otapala u kojoj se provode reakcije. U hidrofobnim otapalima dobivaju se materijali s povećanom vodonepropusnosti, te je također smanjen prijenos kisika kroz membrane proizvedene iz ovako modificirane nanoceluloze (Chinga Carrasco i sur 2012).

Silanizacija se također primjenjuje za modifikaciju nanoceluloze korištene u proizvodnji polilaktata poboljšanih mehaničkih svojstva (Qu i sur 2012).

Također, silanizirana nanoceluloza ima dobra adsorpcijska svojstva te se primjenjuje za adsorpciju teških metala iz vodenih otopina (Hokkanen i sur 2014).

Primjena silanizirane nanoceluloze u polimernim nanokompozitima poboljšala je mehanička svojstva i čvrstoću materijala zbog povećanja kompatibilnosti i bolje adhezivnosti. Siloksani su također primjenjuju kao antimikrobna sredstva zbog sličnosti s citosanom. U ovom slučaju antimikrobna aktivnost ostvarena je zbog prisutnosti amino grupa, pa su istraživanja pokazala da antimikrobna svojstva imaju samo aminosilani. Silanizirana nanoceluloza se koristi i u poliuretanskim lakovima s ciljem bolje homogenizacije i raspodjele u matricama poliuretanskih lakova (Andresen i sur 2006) pri čemu se postiže bolja disperzija bez primjene većih mehaničkih sila za umješavanje. Nanosilikatna celuloza također povećava otpornost na habanje površina lakiranih s ovim lakovima za 40% u odnosu na lakove bez dodatka nanaosilikatima (Andresen i Stenius 2007).

Silaniziranjem nanoceluloze u ionskim kapljevina dobivaju se hidrofobni visoko-adsorbirajući aerogelovi. Adsorpcijska svojstva ovih materijala testirana su za uklanjanje dizelskih goriva s morskih površina, te je adsorpcijski kapacitet bio pet puta veći u usporedbi s komercijalnim pripravcima (Laitinen i sur 2017).

Karbamilacija nanoceluloze provodi se korištenjem različitih izocijanata u toluenu. Toluenu se koristi kako bi se izbjegle promjene strukture nanoceluloze. Istraživanja su pokazala da ovisno o omjeru i vrsti korištenih izocijanata dolazi do promjena u strukturi nanoceluloze i broju modifikacija (Yi i sur 2020). Modifikacije se prate mjerenjem stupnja supstitucije na površini i unutrašnjosti nanoceluloze. Modifikacijom s izocijanatom, furanom i rodamin B esterom dobiva se nanoceluloza s luminiscirajućim svojstvima koja se može koristiti u senzorima. Općenito primjena postupka modifikacije nanoceluloze karbamilacijom je ograničena zbog korištenja toluena i toksičnog izocijanata (Navarro i sur 2014).

U svrhu dobivanja materijala s antimikrobnim svojstvima nanoceluloza se modificira s tetrapiridinski kompleksima s različitim metalima. Pri

tome na antimikrobna svojstva značajan utjecaj ima vrsta metala, te se najveća antimikrobna aktivnost postiže korištenjem bakra (Hassan i Hassan 2016).

## Post-modifikacije nanoceluloze grafitiranjem polimerima

Nanoceluloza se može modificirati i grafitiranjem molekula polimera pri čemu se koriste dvije strategije. Prva strategija koristi monomere, te se reakcija polimerizacije i vezanja polimera na nanocelulozu pokreće dodatkom katalizatora. Ovim načinom modifikacije dobiva se nanoceluloza modificirana polimerima male molekulske mase pri čemu je teško kontrolirati tijek reakcije i veličinu (molekulsku masu) vezanih polimera. Druga strategija koristi već pripremljene polimere za modifikaciju nanoceluloze. Ova strategija omogućava kontrolu tijekom reakcije i veličine vezanih polimera. Za razliku od prve strategije tijekom ovakvog postupaka, gustoća vezanih polimera je manja, odnosno manji je broj vezanih polimera na površini modificirane nanoceluloze (Yi i sur 2020).

Razvoj metoda modifikacije s polimerima započeo je 2011. Prva istraživanja provedena su korištenjem epoksidnih polimera, te je primijenjena prva strategija korištenjem različitih katalizatora pri čemu je dobivena modificirana hidrofobna nanoceluloza. Modifikacijom nanoceluloze s kaprolaktonom povećava se disperzija materijala u nepolarnim matricama. Korištenjem polikaprolaktona s dužim lancima za modifikaciju poboljšavaju se mehanička svojstva nanoceluloze. Nanoceluloza modificirana polimerizacijom anilina u prisutnosti amonijum-peroksi-disulfata i klorovodične kiseline koristi se za poboljšavanje mehaničkih i termičkih svojstava kompozitnih materijala s gumastim matricama. Ovi kompoziti se primjenjuju za dobivanje elektro-vodljivih materijala, te u senzorima za mjerenje tlaka (Low i sur 2021).

Polimerizacijom poli(n-butyl akrilata) uz prisustvo TEMPO oksidirane nanoceluloze dobivaju se aerogelovi s visokim adsorpcijskim kapacitetima. Nanoceluloza se koristi kako bi se osigurala dobra homogenost a njezin udio ima značajan utjecaj na poroznost i reološka svojstva aerogelova. Također nanoceluloza se koristi za poboljšanje mehaničkih svojstava polistirena. Potrebno je istaknuti da je nanocelulozu potrebno modificirati prije primjene u polimernim matricama kako bi se povećala hidrofobnost i omogućila disperzija i homogenizacija nanoceluloze u polimernim matricama (Stenstad i sur 2008).

Matrica polikapronolaktona testirana je za ispitivanje utjecaja TEMPO oksidirane nanoceluloze. Korištene su dvije strategije: esterifikacija i metode „klik kemije“. Korištenjem prve strategije nije došlo do promjene hidrofobnosti za razliku od klik reakcija. TEMPO oksidirana nanoceluloza također se koristi za poboljšanje mehaničkih svojstava polilaktida, pri čemu se TEMPO oksidirana nanoceluloza prethodno modificira s polietilen glikolom. Isto tako polipeptidi na bazi triptofana koriste se za vezanje na TEMPO modificiranu nanocelulozu. Reakcija se provedi nukleofilnom supstitucijom amino grupa peptida i karboksilnih grupa TEMPO oksidirane nanoceluloze.

Reakcijom funkcionalnih grupa nanoceluloze s amino grupama citosana dobivaju se materijali s antimikrobnim svojstvima koji se primjenjuju u materijalima za pakiranje namirnica (Isogai i sur 2011).

Nanoceluloza oksidirana perjodatom i modificirana želatinom koristi se za pripremu hidrogelova čija su svojstva slična tkivima, te se istražuje njihova primjena u tkivnom inženjerstvu (Zheng i sur 2016).

## Zaključci

U posljednjih dvadeset godina proveden je veliki broj istraživanja vezanih uz proizvodnju i primjenu nanoceluloze. Osobito značajnim pokazala se proizvodnja nanoceluloze poboljšanih svojstava. Proizvodnja nanoceluloze naprednih svojstava uključuju promjene na površini nanoceluloze odnosno na funkcionalnim OH grupama. Površinski modificirana nanoceluloza može se koristiti u post-modifikacijskim postupcima koji osiguravaju vezanje željenih funkcionalnih grupa i/ili



vezanje za polimernu matricu u kompozitnim materijalima. Stoga, proizvodni postupci modifikacije nanoceluloze nakon mehaničkih i fizikalno-kemijskih predtretmana uključuju različite kemijske metode. Prednosti i nedostaci pojedinih metoda kao i primjena više metoda opisani su kako bi se ukazalo koje metode mogu osigurati proizvodnju nanoceluloze naprednih svojstava na energetski i ekološki održivi način. U odabiru metode također je važno poznavanje mehanizma djelovanja odnosno učinka djelovanja pojedine metode na molekularnoj razini. Ovakav pristup omogućava proizvodnju kompozitnih materijala visoke dodatne vrijednosti i naprednih svojstava.

## Literatura

- Abdulah Khalil H.P.S., Davoudpour Y., Islam M.N. (2014) Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate Polymers*, 99 649–665.
- Andresen M., Johansson L.S., Tanem B.S., Stenius, P. (2006) Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 13 (6) 665-677.
- Andresen M., Stenius P. (2007) Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28 (6) 837-844.
- Aulin C., Ahola S., Josefsson P., Nishino T., Hirose Y., Osterberg M., Wagberg, L. (2009) Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesostructures- Their Surface Properties and Interaction with Water. *Langmuir*, 25 (13) 7675-7685.
- Bilodeau M.A., Paradis M.A. (2020) Energy efficient process for preparing nanocellulose fibers. U.S. Patent No. 10,563,352. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Chinga Carrasco G., Kuznetsova N., Garaeva M., Syverud K. (2012) Bleached and unbleached MFC nanobarriers: Properties and hydrophobisation with hexamethyldisilazane. *Journal of Nanoparticle Research*, 14 1280-1292.
- Le Corre D., Bras J., Dufresne A. (2010) Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*, 11 (5) 1139–1153.
- Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E.P., Habibi Y. (2021) Surface modifications of nanocellulose: from synthesis to high-performance nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 119 101418-101428.
- Goussé C., Chanzy H., Cerrada M.L., Fleury E. (2004) Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, 45 (5) 1569-1575.
- Habibi Y., Mahrouz M., Vignon M.R. (2009) Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits. *Food Chemistry*, 115 (2) 423-429.
- Haron G.A.S., Mahmood H., Noh M.H., Alam Md. Z., Moniruzzaman M. (2021) Ionic liquids as a sustainable platform for nanocellulose processing from bioresources: overview and current status. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 1008–1034.
- Hassan E.A., Hassan M.L. (2016) Rice straw nanofibrillated cellulose films with antimicrobial properties via supramolecular route *Industrial Crops and Products*, 93 (25) 142-151
- Hatton F.L., Malmström E., Carlmark A. (2015) Tailor-made copolymers for the adsorption to cellulosic surfaces. *European Polymer Journal*, 65 325-339.
- Ho T.T.T., Zimmermann T., Hauert R., Caseri W. (2011) Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes. *Cellulose*, 18 (6) 1391-1406.
- Hokkanen S., Repo E., Bhatnagar A., Tang W.Z., Sillanpää M. (2014) Adsorption of hydrogen sulphide from aqueous solutions using modified nano/micro fibrillated cellulose *Environmental Technology*, 35 (17-20) 2334-46.
- Huang Y, Kormakov S, He Y, Gao X, Zheng X, Liu Y, Sun Y.J., Wu D. (2019) Conductive polymer composites from renewable resources: an overview of preparation, properties, and applications. *Polymers*, 11 (2) 187.
- Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3 71–85.
- Jordan J.H., Easson M.W., Condon B.D. (2020) Cellulose hydrolysis using ionic liquids and inorganic acids under dilute conditions: morphological comparison of nanocellulose. *RSC Advances*, 10 39413-39424.
- Jowkarderis L., van de Ven T.G.M. (2014) Intrinsic viscosity of aqueous suspensions of cellulose nanofibrils. *Cellulose*, 21 (4) 2511-2517.
- Kim U.J., Kuga S., Wada M., Okano T., Kondo T. (2000) Periodate oxidation of crystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 1 (3) 488–492.
- Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. (2011) Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (24) 5438-5466.
- Laitinen O, Suopajarvi, T., Österberg M., Liimatainen H. (2017) Hydrophobic, superabsorbing aerogels from choline chloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (29) 25029–25037.
- Larsson P.A., Berglund L. A., Wågberg L. (2014) Highly ductile fibres and sheets by core-shell structuring of the cellulose nanofibrils. *Cellulose*, 21 (1) 323-333.
- Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. (2012) Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers*, 90 735–64.
- Liu L., Xie J. P., Li Y. J., Zhang Q., Yao J. M. (2016) Three-dimensional macroporous cellulose-based bioadsorbents for efficient removal of nickel ions from aqueous solution. *Cellulose*, 23 (1) 723-736.
- Low D.Y.S., Supramaniam J., Sootitiantawat A., Charinpanitkul T., Tanthapanichakoon W., Tan K.W., Tang S.Y. (2021) Recent developments in nanocellulose-reinforced rubber matrix composites: A review. *Polymers*, 13 (4) 550.
- Martins N.C.M, Freire C.S., Pinto R.J., Fernandes S.C., Neto, C.P., Silvestre, A.D.J., Trindade T. (2012) Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *Cellulose*, 19 (4) 1425-1436.
- Missoum K., Bras J., Belgacem M.N. (2012) Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties. *Cellulose*, 19 (6) 1957-1973.
- Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. (2011) Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40 3941-3994.
- Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. (2011) Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40 3941–3994.
- Navarro J.R.G., Conzatti G., Yu Y., Fall A.B, Mathew R., Edén M., Bergström L. (2015) Multicolor Fluorescent Labeling of Cellulose Nanofibrils by Click Chemistry *Biomacromolecules*, 16 4, 1293–130.

- Nechyporchuk O., Belgacem, M.N., Bras, J. (2016) Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93 2-25.
- Noguchi Y., Homma I., Matsubara Y. (2017) Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. *Cellulose*, 24 (3) 1295-1305.
- Qu P., Zhou Y., Zhang X., Yao S., Zhang L. (2012) Surface modification of cellulose nanofibrils for poly(lactic acid) composite application. *Engineering Journal of Applied Polymer Science*, 125 (4) 3084-3091.
- Rol F., Belgacem M.N., Gandini A., Bras, J. (2019) Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, 88 241-264.
- Serra A., González I., Oliver-Ortega H., Tarrès Q., Delgado-Aguilar M., Mutjé P. (2017) Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: effect on properties and cost. *Polymers*, 9 (11) 557-569.
- Sirviö J.A., Anttila A.K., Pirttilä A.M., Liimatainen H., Kilpeläinen I., Niinimäki J., Hormi O. (2014) Cationic wood cellulose films with high strength and bacterial anti-adhesive properties. *Cellulose*, 21 (5) 3573-3583.
- Stenstad P., Andresen M., Tanem B.S., Stenius P. (2008) Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 15 (1) 35-45.
- Suopajarvi T., Liimatainen H., Hormi O., Niinimäki J. (2013) Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*, 231 59-67.
- Tabar I.B., Zhang X., Youngblood J. P., Mosier N.S. (2017) Production of cellulose nanofibers using phenolic enhanced surface oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 174 120-127.
- Thakur V., Guleria A., Kumar S., Sharma S., Singh K., (2021) Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review. *Materials Advances*, 2 1872-1895.
- Tortorella S., Vetri Buratti V., Maturi M., Sambri L., Comes Franchini M., Locatelli E. (2020) Surface-Modified Nanocellulose for Application in Biomedical Engineering and Nanomedicine: A Review. *International Journal of Nanomedicine*, 15 9909–9937.
- Wågberg L., Decher G., Norgren M., Lindström T., Ankerfors M., Axnäs K. (2008) The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 24 (3) 784-795.
- Wang J., Wang C., Wang W., Li W., Lou J. (2022) Carboxymethylated nanocellulose-based gel polymer electrolyte with a high lithium ion transfer number for flexible lithium-ion batteries application. *Chemical Engineering Journal*, 428 132604.
- Wen Y., Yuan Z., Qu J., Wang C. (2020) Evaluation of ultraviolet light and hydrogen peroxide enhanced ozone oxidation treatment for the production of cellulose nanofibrils. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 2688–2697.
- Xhanari K., Syverud K., Chinga G., Per Stenius C. (2011) Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants. *Cellulose*, 18 (2) 257-270.
- Yi T., Zhao H., Mo Q., Pan D., Liu Y., Huang L., Xu H., Hu B., Song H. (2020) From cellulose to cellulose nanofibrils—a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials*, 13 (22) 5062.
- Yue M., Qinqin X., Yongzhuang L., Wenshuai C., Shouxin L., Qingwen W., Yixing L., Jian L., Haipeng Y. (2019) Production of nanocellulose using hydrated deep eutectic solvent combined with ultrasonic treatment. *ACS Omega*, 31 8539–8547.
- Zhang K., Brendler E., Gebauer K., Gruner M., Fischer S. (2011) Synthesis and characterization of low sulfoethylated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 83 (2) 616-622.
- Zheng X., Zhang Q., Liu J., Pei Y., Tang K. (2016) A unique high mechanical strength dialdehyde microfibrillated cellulose/gelatin composite hydrogel with a giant network structure. *RSC Advances*, 6 (76) 71999-72007.