

Ispitivanje parametara regeneracije celuloze iz otpadnog materijala pomoću infracrvene spektroskopije

Vidošević, Lucia

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:161211>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ISPITIVANJE PARAMETARA REGENERACIJE
CELULOZE IZ OTPADNOG MATERIJALA POMOĆU
INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE**

ZAVRŠNI RAD

LUCIA VIDOŠEVIĆ

Matični broj: 1353

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE PARAMETARA REGENERACIJE
CELULOZE IZ OTPADNOG MATERIJALA POMOĆU
INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE

ZAVRŠNI RAD

LUCIA VIDOŠEVIĆ

Matični broj: 1353

Split, listopad 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**INVESTIGATING THE PARAMETERS OF CELLULOSE
REGENERATION FROM WASTE MATERIAL USING
INFRARED SPECTROSCOPY**

BACHELOR THESIS

LUCIA VIDOŠEVIĆ

Parent number: 1353

Split, October 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

**ISPITIVANJE PARAMETARA REGENERACIJE CELULOZE IZ OTPADNOG MATERIJALA
POMOĆU INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE**

Lucia Vidošević, 1353

Sažetak: Uzorci otpadnih celuloznih materijala, vate i staničevine, podvrgnuti su postupku regeneracije celuloze kupramonijevim postupkom pri različitim uvjetima regeneracije. Mijenjala su se vremena i koncentracije sumporne kiseline tijekom regeneracije. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) određene su karakteristične apsorpcijske vrpce povezane s fizičkim promjenama uslijed regeneracije celuloze iz vate i staničevine, a sve u svrhu utvrđivanja optimalnih uvjeta regeneracije celuloze iz ovih izvora. Indeks kristalnosti (CI) uz analizu vibracijskih vrpca FTIR spektara uzoraka jasno je ukazao na najbolje regeneriranu celulozu, a time i optimalne uvjete za regeneraciju otpadne vate i staničevine.

Ključne riječi: otpadni celulozni materijal, regeneracija celuloze, FTIR, indeks kristalnosti

Rad sadrži: 37 stranica, 32 slika, 5 tablica, 37 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marina Tranfić Bakić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

Datum obrane: 31. listopada 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Engineering science
Scientific field: Chemical engineering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology on electronic session no. 6 that was held on the 15th and 16th of December 2020.

Mentor: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor

INVESTIGATING THE PARAMETERS OF CELLULOSE REGENERATION FROM WASTE MATERIAL USING INFRARED SPECTROSCOPY

Lucia Vidošević, 1353

Abstract: Samples of the waste cellulosic materials, cotton wool and tissue, were subjected to the cellulose regeneration cuprammonium process under different regeneration conditions. Times and concentrations of sulfuric acid were changed during regeneration. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characteristic absorption bands associated with the physical changes due to the regeneration of cellulose from cotton wool and cellulose were determined. All of this was to determine the optimal conditions for the regeneration of cellulose from different sources. The crystallinity index (CI) along with the analysis of the vibrational bands of the FTIR spectra of the samples clearly indicated the best regenerated cellulose, and thus the optimal conditions for the regeneration of waste cotton wool and cellulose.

Keywords: waste cellulose material, cellulose regeneration, FTIR, crystallinity index

Thesis contains: 37 pages, 32 figures, 5 tables, 37 references

Original: Croatian

Defence committees:

1. Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor – chair person
2. Ph. D. Marina Tranfić Bakić, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor – supervisor

Defence date: October 31th, 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od travnja do srpnja 2021. godine.

Zahvaljujem mentorici, izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na uloženom trudu, predanosti, savjetima i njenom oku za detalje.

Želim se zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene tijekom cijelog mog školovanja.

Također se želim zahvaliti i svojoj drugoj obitelji u ulici Obrov za konstantnu potporu.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Regenerirati celulozu iz otpadnih celuloznih materijala (vata i staničevina) kupramonijevim postupkom pri različitim uvjetima regeneracije.
2. Pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) izvršiti analizu uzoraka vate, staničevine i regenerirane celuloze.
3. Izračunati indeks kristalnosti (CI).
4. Usporediti i objasniti dobivene rezultate s ciljem utvrđivanja optimalnih uvjeta regeneracije.

SAŽETAK

Uzorci otpadnih celuloznih materijala, vate i staničevine, podvrgnuti su postupku regeneracije celuloze kupramonijevim postupkom pri različitim uvjetima regeneracije. Mijenjala su se vremena i koncentracije sumporne kiseline tijekom regeneracije. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) određene su karakteristične apsorpcijske vrpce povezane s fizičkim promjenama uslijed regeneracije celuloze iz vate i staničevine, a sve u svrhu utvrđivanja optimalnih uvjeta regeneracije celuloze iz ovih izvora. Indeks kristalnosti (CI) uz analizu vibracijskih vrpca FTIR spektara uzoraka jasno je ukazao na najbolje regeneriranu celulozu, a time i optimalne uvjete za regeneraciju otpadne vate i staničevine.

Ključne riječi: otpadni celulozni materijal, regeneracija celuloze, FTIR, indeks kristalnosti

SUMMARY

Samples of the waste cellulosic materials, cotton wool and tissue, were subjected to the cellulose regeneration cuprammonium process under different regeneration conditions. Times and concentrations of sulfuric acid were changed during regeneration. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characteristic absorption bands associated with the physical changes due to the regeneration of cellulose from cotton wool and cellulose were determined. All of this was to determine the optimal conditions for the regeneration of cellulose from different sources. The crystallinity index (CI) along with the analysis of the vibrational bands of the FTIR spectra of the samples clearly indicated the best regenerated cellulose, and thus the optimal conditions for the regeneration of waste cotton wool and cellulose.

Keywords: waste cellulose material, cellulose regeneration, FTIR, crystallinity index

SADRŽAJ

UVOD	2
1. OPĆI DIO	3
1.1 Biopolimeri	3
1.2 Celuloza	4
1.3 Regeneracija celuloze	7
1.3.1 Rayon	8
1.3.2 Postupak izrade kupramonijevog Rayona	10
1.3.3 Pregled alternativne izrade regenerirane celuloze pomoću NaOH i CO ₂	11
1.4 Utjecaj regenerirane celuloze na politiku održivnog razvoja	12
1.5 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom FTIR	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1 Materijali.....	16
2.2 Postupak regeneracije celuloze iz vate i staničevine	16
2.3 Infracrvena spektroskopija	20
3. REZULTATI I RASPRAVA	21
3.1 FTIR analiza	21
3.1.1 FTIR analiza vate i regenerirane celuloze iz vate	21
3.1.2 FTIR analiza staničevine i regenerirane celuloze iz staničevine	27
4. ZAKLJUČAK	34
5. LITERATURA	35

UVOD

Celuloza je najrasprostranjeniji biopolimer što je čini pristupačnim materijalom većini populacije i uvijek se teži za što većom primjenom obzirom na mogućnost modifikacije njezinih fizičkih i kemijskih svojstava. Bez obzira na njenu široku dostupnost, uvijek se traži način kako bi se mogla ponovo iskoristiti kako s ekološkog, tako i s ekonomskog stajališta.

Rayon (regenerirana celuloza) je izumljen u 19.-om stoljeću kao cjenovno pristupačnija alternativa za svilu. Međutim, bi li bilo moguće za početnu sirovinu regeneracije upotrijebiti staničevina? Velika količina otpadne staničevine se stvara tijekom rada u kemijskim laboratorijima, koja se može oporabiti u tim istim laboratorijima. Na ovaj bi se način smanjio svakodnevni otpad iz laboratorija, no prvo treba odrediti koji su optimalni uvjeti za dobivanje što kvalitetnije regenerirane celuloze iz staničevine. Kao više istraženu sirovinu za dobivanje regenerirane celuloze uzimat će se pamučna vata čiji će se podaci FTIR analize uspoređivati s podacima staničevine, tj. regenerirane celuloze iz vate i regeneriran celuloze iz staničevine.

Prilikom regeneracije celuloze mijenja joj se struktura prekidanjem intermolekulskih i intramolekulskih vodikovih veza i time smanjuje udio kristalne faze, a povećava udio amorfne faze. Najčešće se celuloza tretira natrijevom lužinom, no u ovom radu koristit će se Schweitzerov reagens tj. bakar amonijev hidroksid koji tvori kupramonijeve ione karakteristične modre boje.

Kako bi se pronašli optimalni uvjeti, mijenjat će se koncentracija sumporne kiseline (0,25M; 0,5M i 1M) u kojoj se otopina celuloznog derivata injektira i povećavat će se vrijeme potrebno da sumporna kiselina izvrši regeneraciju (2 min, 4 min, 6 min, 8 min i 10 min). Sumpornom kiselinom se razara celulozni derivat i vraća se struktura celuloze. Prilikom precipitacije celuloze mijenja se njezina molekulska struktura. FTIR analizom utvrdit će se promjene u strukturi celuloze uslijed različitih uvjeta regeneriranja zbog optimiziranja procesa oporabe celuloze iz različitih otpadnih celuloznih materijala.

1. OPĆI DIO

1.1 Biopolimeri

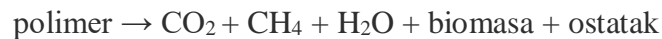
Biopolimeri, poznati kao i prirodni polimerni materijali su molekule sastavljene od ponavljajućih jedinica (mera) nastali u biomasi, tj. u obnovljajućim izvorima (engl. *renewable resources*).^{1,2}

To su polimeri koji se u prirodi nalaze kao sastavni dio biljaka (celuloza, škrob, alginati, lignin, prirodni kaučuk), životinja (vuna, svila, kazein, kolagen), no mogu biti i bakterijski sintetizirani polisaharidi (ksantan, dekstran, pululan) kao i bakterijski sintetizirani poliesteri (polihidroksi-butirat (PHB), polihidroksi-valerat (PVA), polihidroksi-alkanoati).¹ U biopolimere prema nekim literaturnim izvorima^{1,3} se često uključuju i sintetski polimeri dobiveni iz monomera podrijetlom iz obnovljajućih izvora (npr. kukuruz). To nisu pravi biopolimeri. Takav primjer je polilaktidna kiselina (PLA) koja se sintetizira iz mliječne (laktidne) kiseline. Na slici 1 prikazana je podjela biopolimera. Biopolimeri su biorazgradivi djelovanjem bakterija, gljivica i algi tj. općenito mikroorganizmima. Razlikuje se razgradnju u aerobnim i anaerobnim uvjetima.¹

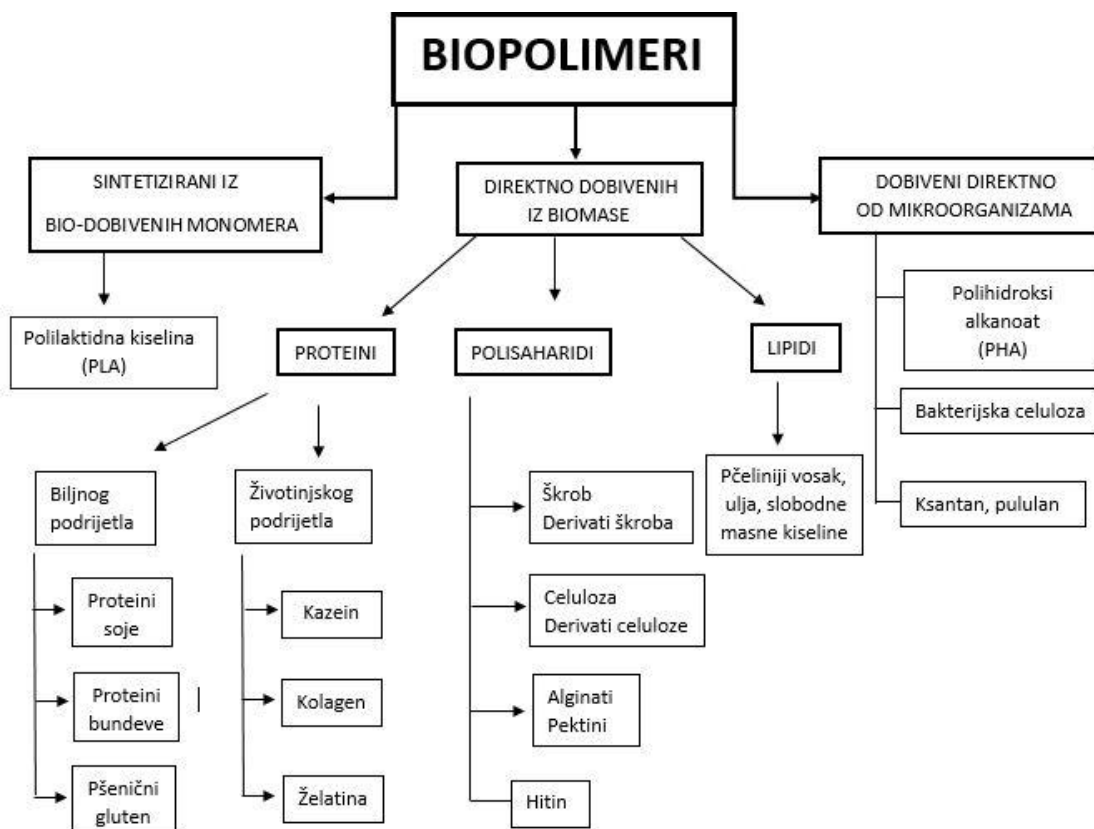
Aerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja:



Njihovo prirodno podrijetlo i biorazgradljivost svojstva čini ih prihvatljivijim polimerima u medicinskoj, prehrambenoj, elektroničkoj industriji i sl.²



Slika 1. Podjela biopolimera³

1.2 Celuloza

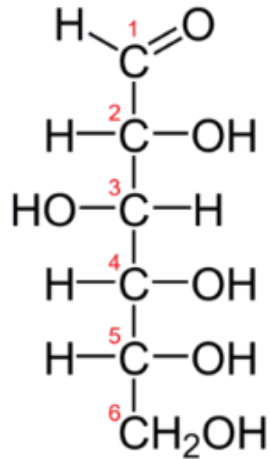
Celuloza je biopolimer koji se nalazi u izobilju u prirodi u različitim postocima:

- drvo 40-50%,
- pamuk i laneno vlakno > 90%.

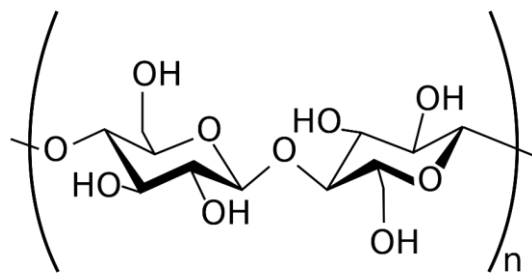
Može se prozvesti iz raznih izvora poput prethodno navedenog drva, pamuka, ali i iz kokosovog, lanenog, konopljinog, jutinog vlakna, bambusa, algi, gljiva i bakterija.⁴ Veliki broj podrijetla i izvora celuloze ukazuje na njenu rasprostranjenost, no ipak kao glavni izvor se uzima drvo.

Celuloza se često modificira kemijskim, fizičkim, mehaničkim ili enzimskim procesima kako bi se dobila celuloza (celulozni derivat) prihvatljivija za daljnu preradu i uporabu, ali treba imati na umu da modifikacije vode do promjena u svojstvima i ponašanju samog biopolimera.⁵

Celuloza je polisaharid $(C_6H_{10}O_5)_n$ sastavljen od anhidroglukoznih ponavljajućih jedinica (D-glukoza slika 2) povezanim β -(1,4) glikozidnim vezama.⁶ Stupanj polimerizacije n , tj. broj ponavljajućih jedinica kod celuloze varira od 2000-6700, slika 3.

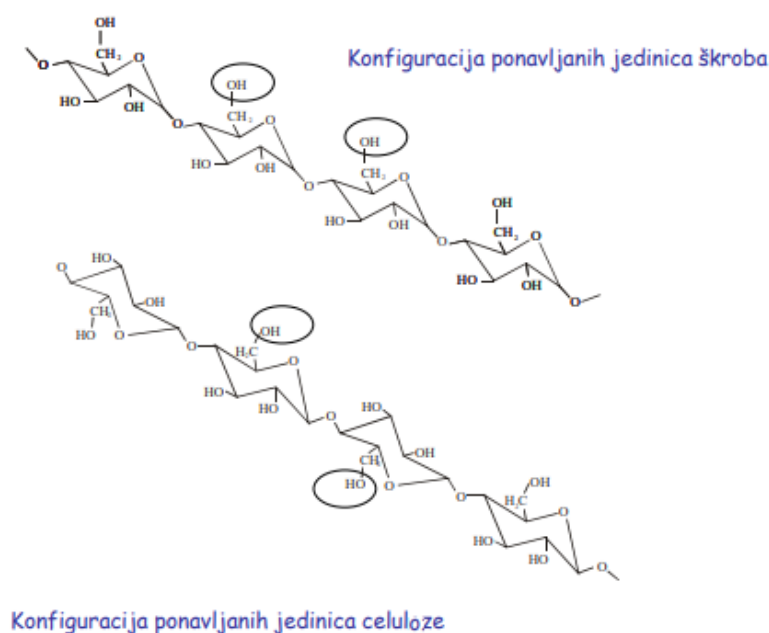


Slika 2. Struktura D-glukoze



Slika 3. Struktura celuloze

Celuloza je homopolimer D-glukoze kao i škrob, no razliku nalazimo u konfiguraciji polimera gdje je u polimernom lancu celuloze svaki drugi mer glukoze zaokrenut za 180° slika 4.⁷ To rezultira jako dobrim mehaničkim svojstvima jer nastaju intermolekulske kao i intramolekulske vodikove veze koje omogućavaju stvaranje mikrofibrila koji mogu tvoriti visoko sređenu kristalnu strukturu ili manje sređene amorfne dijelove.⁷ Mikrofibrili tvore fibrile koji u konačnici tvore celulozna vlakna.



Slika 4. Konfiguracijska razlika celuloze i škroba⁸

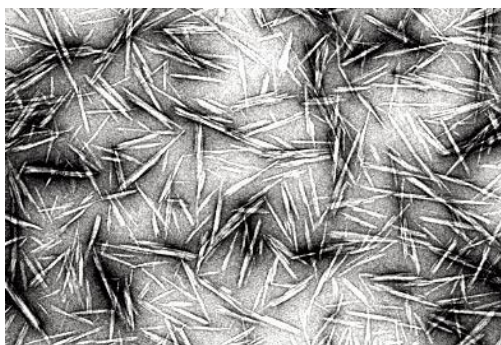
Celuloza se prerađuje u oblik papira i vlakna, te se kao takva koristi u proizvodnji raznih produkata.⁹

Kao najveći primjeri primjene celuloze su industrija papira i tekstilna industrija pamuka, lana i ostalih vlakana na biljnoj bazi.¹⁰ Mikrokrystalinična celuloza koristi se u farmaceutskoj industriji kao punilo, no i u prehrambenoj industriji kao emulgator, zgušnjivač i stabilizator.^{10,11}

Celulozu se može kemijski modificirati i izraditi film poput celofana koji ima kućnu ili ambalažnu primjenu; nitroceluloze koja se koristila za izradu fotografskih transparentnih filmova, a kasnije je zamijenjena acetatnom celulozom zbog veće stabilnosti pri skladištenju kao i manjoj zapaljivosti.¹²

Nanokristalinična celuloza ili kraće nanoceluloza se sve više koristi zbog široke primjenjivosti. Dobiva se reakcijom s kiseline s celulozom biljnog ili bakterijskog podrijetla i koristi se za prehrambenu ambalažu u elektronici (slika 5).¹⁰ U obliku vlakana se koristi u fotonici ili optoelektronici (slika 6), a dobiva se mehaničkom dezintegracijom.^{10,4}

Ostali derivati celuloze se koriste za dobivanje ljepila, eksploziva i pri izradi vodootpornih premaza.⁹



Slika 5. Celulozni nanokristali¹³



Slika 6. Celulozna nanovlakna¹⁴

1.3 Regeneracija celuloze

Celuloza nije topljiva u vodi, ali je topljiva u vodenim otopinama:

- anorganskih kiselina
- cinkovom kloridu
- litijevom kloridu
- metil-dibenzil-amonijevom hidroksidu
- bakar amonijevom hidroksidu (poznatijem kao Schweitzerov reagens).⁸

Regenerirana celuloza je podskupina celuloze proizvedena preobrazbom od prirodne celuloze pri čemu nastaju celulozni derivati koji snižavanjem pH vrijednosti daju regeneriranu celulozu. Prilikom dobivanja regenerirane celuloze koriste se razni postupci, no većina postupaka se bazira na kemijskoj modifikaciji celuloze. Kemijska modifikacija služi kako bi se postigla topljivost u organskim otapalima ili u svrhu dobivanja različitih oblika regenerirane celuloze (poput vlakna ili filma), uz naknadno vraćanje u netopljiv oblik.³⁷

Najzastupljenija regenerirana celuloza je viskozni *Rayon* koji čini 90% proizvodnje regenerirane celuloze.²⁰ Kako su za svaku primjenu potrebni materijali različitih mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstava, tako su se razvili različiti postupci regeneracije celuloze:

- viskozni *Rayon*
- celulozno acetatno vlakno
- kupramonijev *Rayon*
- tretiranje celuloze s NaOH i CO₂
- tretiranje bakterijske celuloze s *N*-metilmorfolin-*N*-oksidom.

1.3.1 *Rayon*

Rayon je izumljen kao zamjena za svilu u 19-om stoljeću, čineći ga prvim umjetnim vlaknom. U današnje vrijeme se upotrebljava kao primjer održivog razvoja tj. uporabe otpadnih celuloznih materijala koji se mogu iznova iskoristiti.^{16,17} Glavnu primjenu možemo naći pri recikliranju tekstilnog otpada. Priprava *Rayona* se bazira na otapanju celuloze i ponovnom vraćanju u čvrsto agregatno stanje najčešće u obliku vlakna, ali može biti u obliku filma ili praha ovisno o potrebama za daljnu uporabu.

Rayon iako pripada skupini regeneriranih celuloznih vlakana, koji su kemijski slični prirodnoj (nemodificiranoj) celulozi, ima molekulsku masu koja čini tek petinu mase prirodne celuloze i upola manju kristaliničnost. Izraz *Rayon* obuhvaća sve vrste regenerirane celuloze što uključuje modal, viskoznu i *Liocel*.¹⁸ Različiti nazivi *Rayon* celuloze proizlaze iz različitih postupaka regeneracije tj. upotrebljenih reagensa čime se dobivaju različiti celulozni derivati.

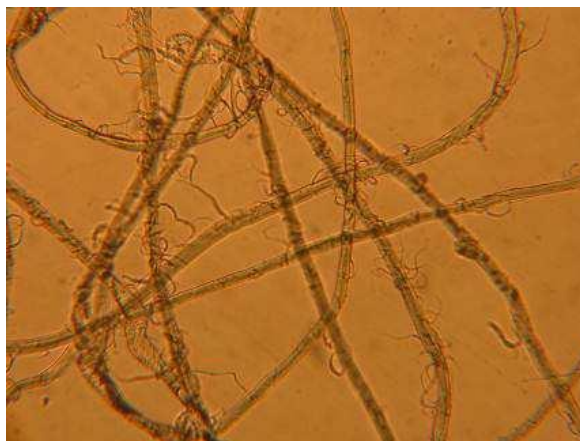
Navedena vlakna se koriste ponajviše u modnoj industriji (slika 7), kao i kod proizvodnje namještaja, kirurškog materijala, higijenskih proizvoda i sl.^{16,18}

Rayon ima lošija mehanička svojstva od pamuka, ali ima veću moć upijanja zbog čega se koriste u proizvodnji jednokratnih higijenskih upijajućih proizvoda.¹⁹



Slika 7. Rayon vlakna u tekstilnoj industriji

U visoko razvijenim industrijskim zemljama proizvodnja Rayona se smanjuje zbog ekoloških problema jer se ispuštanjem ugljikovog disulfida i soli nusprodukata zagađuje okoliš. Kao alternativa razvila se nova vrsta Rayona poput *Liocela* koji nastaje otapanjem celuloze iz drva u otopini aminoksida koja je netoksična i ponovno spremna za uporabu nakon što se regenerirana vlakna isperu.¹⁶ *Liocel* ima prednosti što dobro očuva integritet dok je mokar, te se čak može usporediti s integritetom pamuka, pa se stoga koristi u modnoj industriji kao jedan od boljih materijala. S obzirom da je umjetno vlakno, može se postupak pripreme modificirati kako bi karakteristike vlakna zadovoljile zahtjeve uporabe.¹⁸



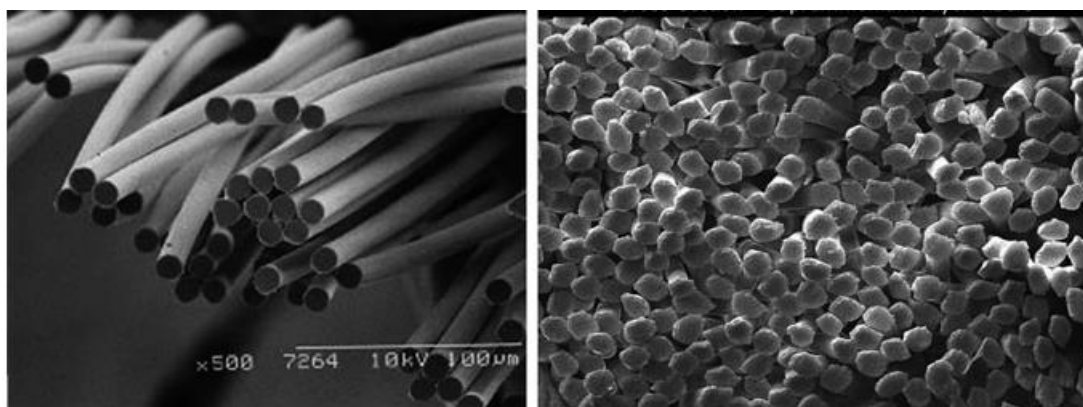
Slika 8. *Liocel* pod mikroskopom

1.3.2 Postupak izrade kupramonijevog *Rayona*

Pri postupku izrade *Rayona*, prvi korak je otopiti bazični bakrov karbonat u vodenoj otopini amonijaka pri čemu nastaju tetraaminobakrovi (II) ioni:



Reakcijom tetraaminobakrovih (II) iona s celulozom, ona prelazi u topljivi kompleks plave boje.⁷ Snižavanjem pH, na način da se otopina plavog kompleksa celuloze injektira u otopinu sumporne kiseline, dolazi do razaranja topljivog kompleksa uslijed čega nestaje plava boja uz istovremeno taloženje celuloze tj. taloženje netopljivog oblika *Rayona*.⁷ Sušenjem se dobiju vlakna koja se šalju na daljnu uporabu, slika 9.



Slika 9. Uzdužni i poprečni presjek kupramonijevog Rayonskog vlakna²⁰

Polimerni lanci regenerirane celuloze sadrže oko 270 glukozičnih jedinica, dok izvorna celuloza može sadržavati i do 10 000.⁷ Celuloza se može podijeliti na dva područja, kristalinično i amorfno područje; indeks kristalnosti CI je mjera udjela kristalne faze u celulozi.²¹ Indeks kristalnosti je manji kod regenerirane celuloze, a određujemo ga na temelju intenziteta apsorpcijskih vrpca u infracrvenom spektru karakteristične za celulozu.^{7,22}

$$\text{CI} = \frac{A_{1430}}{A_{900}}$$

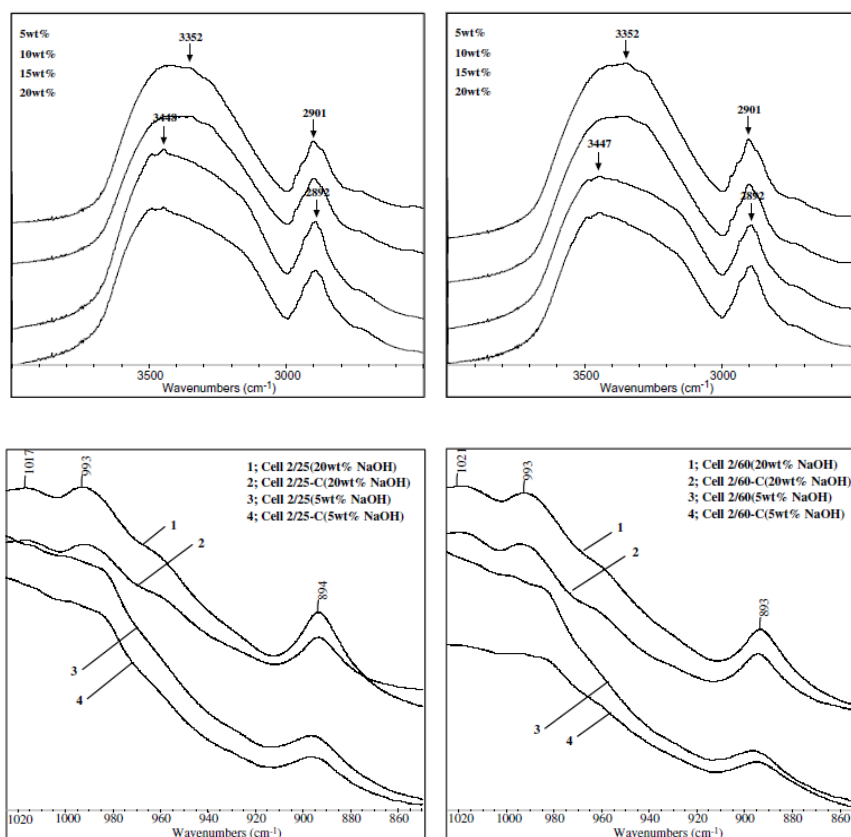
gdje je:

A_{1430} = apsorbancija pri 1430 cm^{-1}

A_{900} = apsorbancija pri 900 cm^{-1} .

1.3.3 Pregled alternativne izrade regenerirane celuloze pomoću NaOH i CO₂

Kao prvi korak celuloza se tretira s različitim koncentracijama otopine NaOH u cilju dobivanja natrijeve celuloze, a zatim se ispiri i filtrira kako bi se ponovo vratila u celulozu samo s manjim udjelom kristalne faze jer NaOH razara intermolekulske vodikove veze.⁵ Kako bi ostvarila što bolji kontakt s CO₂, celuloza se usitni u sitan prah i suši na 60 °C dva sata kako bi se uklonila zaostala vlaga.⁵ Zatim dolazi do reakcije s CO₂ pri 40-50 bara uz konstantno miješanje u visokotlačnom reaktoru.⁵ Potom slijedi još jednom ispiranje, filtriranje i sušenje.⁵ Svi prethodni koraci omogućuju u konačnici što bolji proizvod, no cijena proizvodnje raste svakim tim korakom, tako da se ovaj postupak koristi samo ako je potrebna visoka kvaliteta regenerirane celuloze. Treba paziti i na procesne parametre (tlak, temperatura i vrijeme reakcije) koji utječu na topljivost celuloze.⁵ Kao kriterij promjene fizikalnih i kemijski promjena uvodi se FTIR spektralna analiza. Kod FTIR spektra promatraju se promjene s obzirom na koncentraciju NaOH i temperatura reakcije (slika 10.).



Slika 10. Apsorpcijski FTIR spektra regeneriranih celuloza pri 25 °C (lijevo) i 60 °C (desno)⁵

Povećanje koncentracija NaOH i tretiranje s CO₂ dovodi do smanjenja indeksa kristalnosti, kao i intenziteta vodikovih veza, što je u skladu s literaturom.⁵

1.4 Utjecaj regenerirane celuloze na politiku održivnog razvoja

Provedena su istraživanja na ovu temu koja su pratila postupak regeneracije celuloze od prvog do zadnjeg koraka i dokazano je da nema razlika u utjecaju na okoliš pri izradi prirodnih celuloznih i regeneriranih celuloznih vlakana. Faktori koji su se promatrali prilikom istraživanja su uporaba energije, zemljišta, vode, utjecaj na globalno zatopljenje, dovođenje do abiotskog stanja, razaranje ozonskog sloja, trovanje ekosustava, zakiseljavanje i eutrofikacija.²⁰ U današnje vrijeme svijet se sve više okreće politici održivog razvoja zbog svjesti o ograničenosti neobnovljivih izvora sirovina. Stoga bi u svrhu manjeg zagađenja oko te smanjenja devastacije prirodnih izvora trebalo naginjati na stranu ponovne uporabe ili oporabe celuloze.

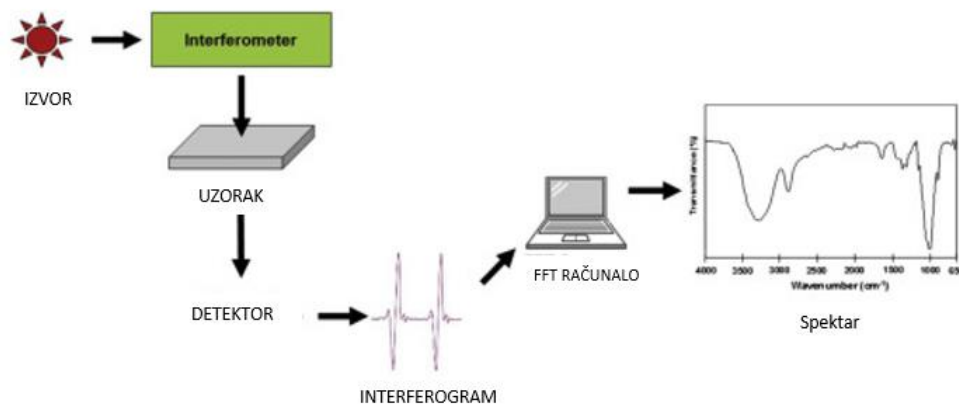
1.5 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom FTIR

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je tehnika koja je široko primijenjena u području analize struktura polisaharida zbog brzine i dostupnosti analize bez razaranja uzorka.^{21,23} Mjeri se količina elektromagnetskog zračenja u infracrvenom dijelu spektra koju uzorak (krutina, tekućina ili plin) apsorbira, a dobiveni sirovi podaci (interferogram) pomoću Fourierove transformacije (matematički model) prevode se u spektar na kojem se mogu očitati podaci korisni za analizu uzoraka.²⁴ Iz FTIR spektra mogu se dobiti podaci o molekulskoj strukturi jer spektar nastaje zbog interakcije elektromagnetskog zračenja s elektronima u molekuli koji se zbog apsorpcije zračenja pobuđuju u viša vibracijska stanja.²³

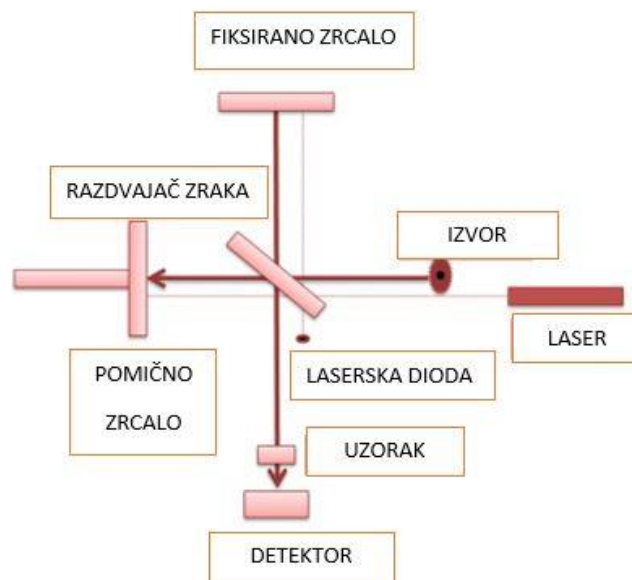
Koristi se kako bi se identificirali različiti organski, anorganski i polimerni materijali uslijed razlika u položajima apsorpcijskih vrpci koje ukazuju na različiti sastav materijala. Osim za identifikaciju materijala, koristan je i za pronalaženje štetnih komponenti te identificiranja razgradnje i oksidacije materijala tj. određivanja postojanosti materijala kao i utvrđivanja konfiguracije molekule koja je važna pri definiranju fizičkih svojstava.²¹ Na slici 11 je prikazana shema FTIR tehnike koji uključuje izvor, interferometar, uzorak, detektor, analogno/digitalni pretvarač i računalo. Zračenje kroz uzorak dolazi do detektora koji pretvara optičke signale u električne i prolazi dalje kroz interferometar.^{25,23}

Interferometar (slika 12) je mjerni instrument koji sadrži razdvajač zraka (engl. *beamsplitter*) koji razdvaja infracrvenu zraku u dvije optičke zrake, od kojih se jedna reflektira od fiksno zrcalo (engl. *fixed mirror*), a druga od pomično zrcalo (engl. *moving mirror*).

Signal koji izlazi iz interferometra je nastao zbog djelovanja između ovih dviju zraka i zove se interferogram. Taj analogni signal se pretvara se u digitalni signal pomoću A/D pretvarača i pojačivača nakon čega se signal šalje u računalo i izvršava se Fourierova transformacija.²⁷



Slika 11. Shematski prikaz FT-IR tehnike²⁶



Slika 12. Detaljan prikaz interferometra²⁵

U infracrvenoj spektroskopiji češće se koristi valni broj umjesto valne duljine i frekvencije, koji predstavlja broj valova u jedinici dužine. Koristi se zbog lakoće primjene jer je proporcionalan s frekvencijom kao i energijom elektromagnetskog zračenja.

Infracrveno zračenje dijele se na tri područja:

- blisko (engl. *Near*), NIR,
- srednje (engl. *Mid*), MIR,
- daleko (engl. *Far*), FIR

Svakom od navedenih područja pripada odgovarajući raspon valnih brojeva. Za NIR je to 12820–4000 cm^{-1} , za MIR 4000-400 cm^{-1} , a za FIR 400-10 cm^{-1} . U MIR se uglavnom nalaze vibracijsko-rotacijske promjene većine molekula pa se to područje koristi za određivanje i potvrđivanje organskih spojeva.²¹

Mjerenja koja se vrše s celuloznim materijalom, koji je čvrsta tvar, baziraju se na uporabi tehnike vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) koja daje IR spektar površine tvari, a prilikom mjerenja ne uništava materijal.²³ Upotrebljava se kad su uzorci predebeli ili prejako apsorbiraju u standardnom postupku propuštanja zračenja.²³

Kako bi se primijenila metoda FTIR analize na celulozu, nužno je upoznati se sa sljedećim područjima spektra u kojima se nalaze pojedina rastezanja tipična za polisaharide sa svojim pripadajućim valnim brojevima:

Područje I: 4000-2500 cm^{-1}

Široka vrpca 3600-3000 cm^{-1} rezultat je vibracijskog rastezanja –OH skupine koji se nalaze u izobilju u polisaharidima.¹ Kao dokaz pri određivanju regenerirane celuloze možemo priložiti razlike u apsorbanciji –OH vrpce koje ukazuju na manji udio kristane faze zbog manjka vodikovih veza.

Također je vidljiva i grupa simetričnih i asimetričnih rastezanja skeletnih CH i CH₂ pri 3000-2500 cm^{-1} .²¹

Područje II: 1800-1500 cm^{-1}

Ovo područje se još naziva područjem rastezanja dvostrukih veza, no vidljiva je vrpca koja pripada vodi pri ~1635 cm^{-1} koja može varirati s obzirom na jakost interakcije s polisaharidom.²¹

Područje III: 1500-1200 cm⁻¹

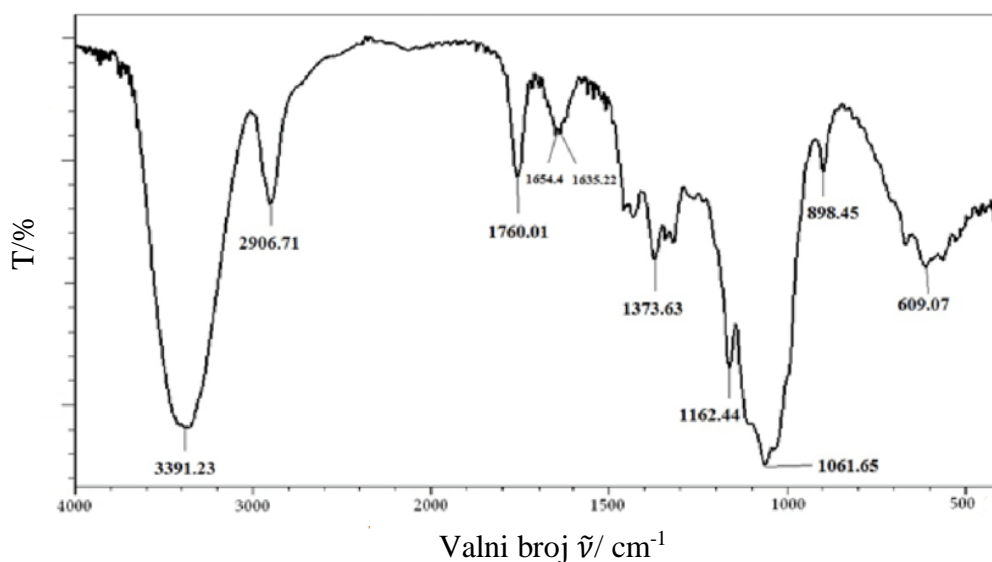
Područje lokalne simetrije koja uključuje deformacijske vibracije skupina s lokalnom simetrijom poput CH₂ i deformacija C-OH.²¹

Područje IV: 1200-800 cm⁻¹

Područje otiska prsta (engl. *finger print region*) je specifično za pojedini materijal. U rasponu 1175-1140cm⁻¹ vidljiv je utjecaj glikozidnih veza kod polisaharida, a pri području 900-800 cm⁻¹ može se razlikovati α i β (~890 cm⁻¹) konfiguracija anomernih ugljika pa se to područje zove „anomerno područje“.²¹

Područje V: <800 cm⁻¹

Područje vibracija ugljikovodičnog lanca polisaharida (engl. *skeletal region*).²¹



Slika 13. Prikaz FTIR spektra celuloze s karakterističnim vibracijama²⁸

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Materijali

U radu su upotrijebljeni sljedeći materijali:

- otpadna pamučna vata (vata) iz laboratorija Zavoda za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu
- otpadna staničevina iz laboratorija Zavoda za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu
- bazni bakrov karbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 25%-tna otopina amonijaka
- 0,25, 0,5 i 1 M sumporna kiselina.

Pribor:

- čaša od 50 cm³
- čaša od 250 cm³
- stakleni štapić
- plastična šprica od 10 cm³ s tankom iglom
- magnetska miješalica
- satno stakalce.

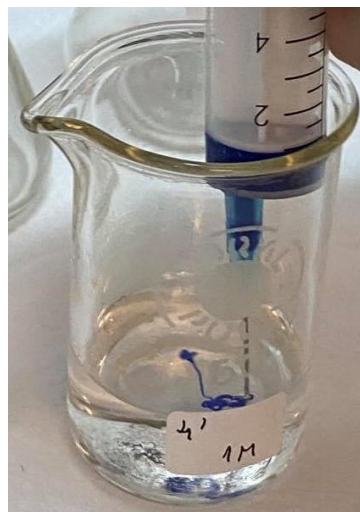
2.2 Postupak regeneracije celuloze iz vate i staničevine

U čašu od 250 cm³ se stavi 1 g bakrova karbonata, te se ulije 10 cm³ 25%-tne otopine amonijaka. Otopina se prebaci na magnetsku miješalicu, prekrije satnim stakalcem kako bi se smanjilo isparavanje amonijaka, te intenzivno miješa 5 min na 300 o min⁻¹, slika 14. Kako bi se otopina mogla dalje koristiti potrebno ju je ostaviti 5 min da se istaloži talog. Tada se pripremljena otopina dekantira i bistra modra otopina koristi za regeneraciju celuloze.



Slika 14. Priprava otopine za kemijsku modifikaciju celuloze

Potrebno je izvagati 0,2 g vate ili staničevine, celuloze, što bolje usitniti te kroz period od pola sata polagano dodavati u modru otopinu koja se miješa brzinom od 200 o min^{-1} na magnetskoj miješalici. Kada se doda cijela količina vate ili staničevine, otopina poprima konzistenciju viskozno gela. Potrebno je smanjiti okretaje magnetske miješalice na 150 o min^{-1} te još pola sata miješati kako bi se dobio homogeni gel u kojem se nalazi otopljeni derivat celuloze. U međuvremenu se postavi pet čaša od 50 cm^3 i ispune se s 15 cm^3 0,25, 0,5 ili 1 M sumporne kiseline. Kad je priprema gel završena, prebacuje se u špricu i injektira ispod površine sumporne kiseline zadanih koncentracija kako bi se izvršila regeneracija celuloze i dobila regenerirana celulozna vlakna (*rayonska vlakna*), slika 15.



Slika 15. Injektiranje gela ispod površine sumporne kiseline

U prvoj čaši gel ostaje dvije minute, a u svakoj sljedećoj dvije minute više nego u prethodnoj. Nakon provedenog vremena regeneracije u različitim koncentracijama sumporne kiseline vlakna se filtriraju i ispiru s vodovodnom vodom, slika 16. Vlakna na filter papiru su prebačena na satno stakalce i ostavljena na zraku tjedan dana da se dobro osuše. Na slikama 17 i 18 prikazani su neki primjeri dobivenih osušenih vlakana.



Slika 16. Filtracija i ispiranja regeneriranih celuloznih vlakana



Slika 17. Primjeri regeneriranih celuloznih vlakana iz vate u 1M sumpornoj kiselini



Slika 18. Primjeri regeneriranih celuloznih vlakana iz staničevine u 1M sumpornoj kiselini

U tablici 1 prikazane su oznake svih uzoraka upotrijebljenih za FTIR analizu.

Tablica 1. Oznake uzoraka vate, staničevine i regenerirane celuloze iz vate te staničevine pri različitim uvjetima regeneracije

Uzorak	Oznaka uzorka		
	0,25 M H ₂ SO ₄	0,5 M H ₂ SO ₄	1 M H ₂ SO ₄
vata (pamučna vata)	CV		
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 2 min u H ₂ SO ₄	rCV2-0,25	rCV2-0,5	rCV2-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 4 min u H ₂ SO ₄	rCV4-0,25	rCV4-0,5	rCV4-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 6 min u H ₂ SO ₄	rCV6-0,25	rCV6-0,5	rCV6-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 8 min u H ₂ SO ₄	rCV8-0,25	rCV8-0,5	rCV8-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 10 min H ₂ SO ₄	rCV10-0,25	rCV10-0,5	rCV10-1
staničevina	CS		
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 2 min u H ₂ SO ₄	rCS2-0,25	rCS2-0,5	rCS2-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 4 min u H ₂ SO ₄	rCS4-0,25	rCS4-0,5	rCS4-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 6 min u H ₂ SO ₄	rCS6-0,25	rCS6-0,5	rCS6-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 8 min u H ₂ SO ₄	rCS8-0,25	rCS8-0,5	rCS8-1
regenerirana celuloza iz vate, regeneracija 10 min H ₂ SO ₄	rCS10-0,25	rCS10-0,5	rCS10-1

2.3 Infracrvena spektroskopija

Za određivanje karakterističnih apsorpcijskih vrpca povezanih s fizičkim promjenama uslijed regeneracije celuloze iz vate i staničevine upotrijebljena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) provedena na FTIR spektrometru Spectrum One (*Perkin-Elmer*, SAD) u području valnih brojeva $\tilde{\nu} = 4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, uz rezoluciju 4 cm^{-1} i 10 snimaka pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. FTIR spektri uzoraka vate, staničevine i regenerirane celuloze pri različitim uvjetima regeneracije snimljeni su tehnikom HATR na cink selenid (ZnSe) refleksijskom elementu te obrađivani pomoću Perkin-Elmerovog Spectrum One računalnog programa.

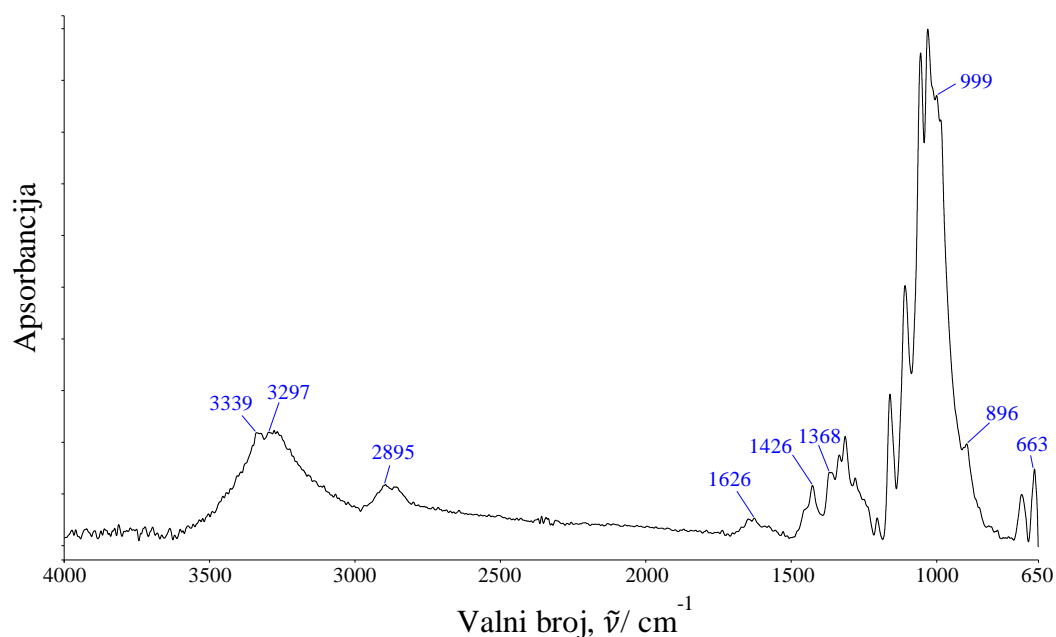
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 FTIR analiza

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je provedena s ciljem određivanja optimalnih uvjeta regeneracije celuloze koja se nalazi u uzorku vate i staničevine. Utjecaj regeneracije celuloze očitovat će se pomicanjem karakterističnih vibracijskih vrpca prema većim ili manjim valnim brojevima, širenjem ili sužavanjem vibracijskih vrpca, promjenom intenziteta ili oblika vibracijskih vrpca.

3.1.1 FTIR analiza vate i regenerirane celuloze iz vate

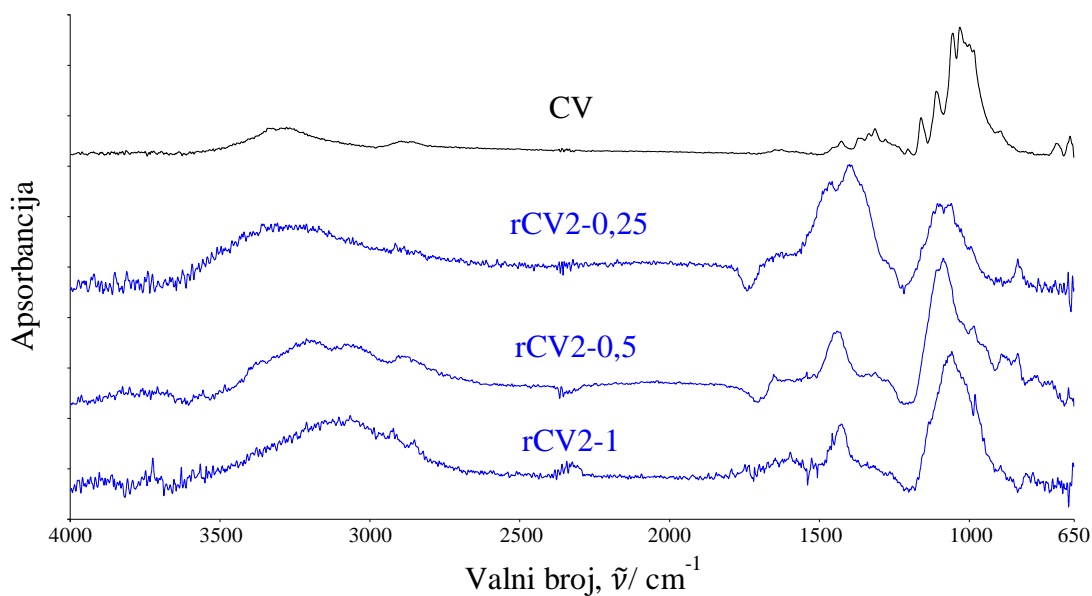
Na slikama 19-24 prikazani su FTIR spektri vate i regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije.



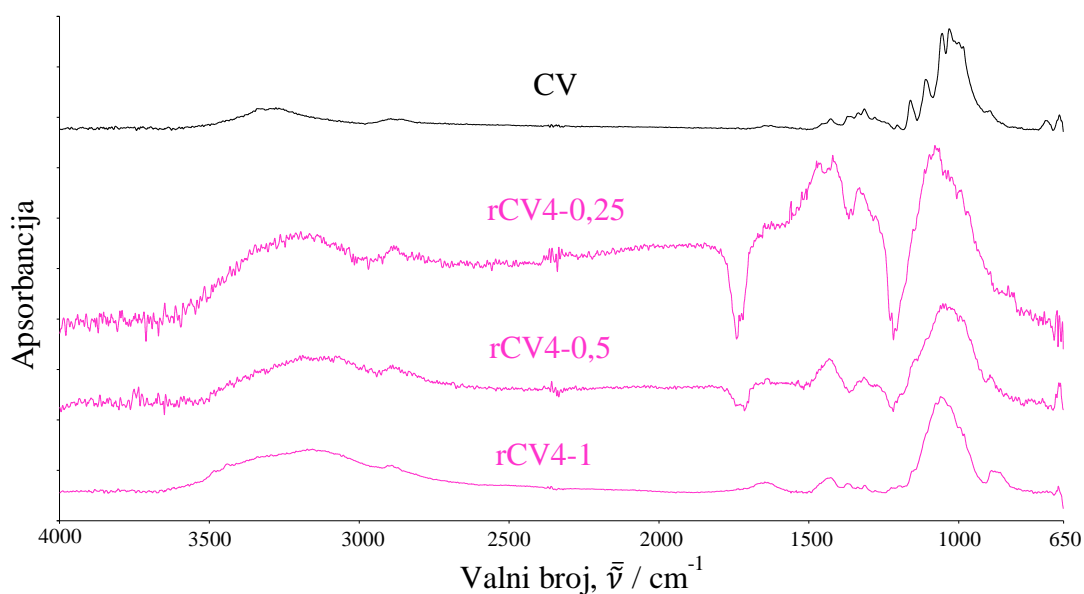
Slika 19. FTIR spektar vate

Neke karakteristične apsorpcijske vrpce vate (struktura celuloze D)^{5,22,31,32,33}, a povezane s fizičkim promjenama uslijed regeneracije celuloze iz uzorka vate su OH istežanje u apsorpcijskom području od 3600 do 2990 cm^{-1} (pod velikim utjecajem prisutnih vodikovih veza), CH istežanje koje se javlja pri 2895 cm^{-1} , OH savijanje apsorbirane vode pri 1626 cm^{-1} , HCH i OCH savijanje u ravnini pri 1426 cm^{-1} , CH deformacijska vibracija

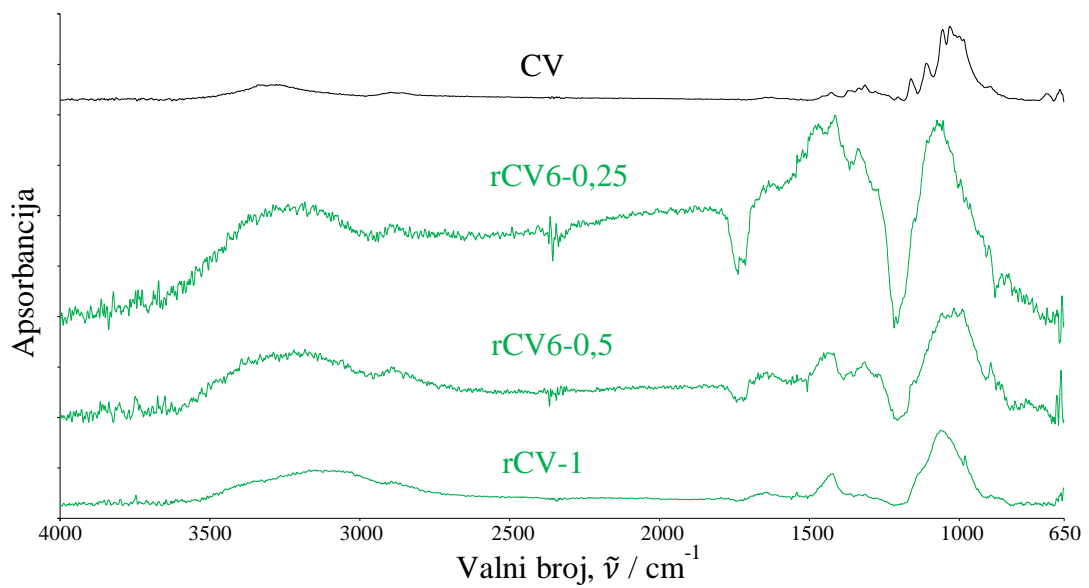
pri 1368 cm^{-1} , CO istežanje pri 999 cm^{-1} , COC, CCO i CCH istežanja u kojima su gibanja C-5 i C-6 atoma pri 896 cm^{-1} i C-OH savijanje izvan ravnine pri 663 cm^{-1} . Apsorpcijske vrpce pri $3600\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$, 2895 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} i 896 cm^{-1} su posebno osjetljive na kristalnost i amorfnost celuloze, tj. odraz su kristalne i amorfne supramolekulske strukture celuloze te prijelaza strukture celuloze I u celulozu II i služe za određivanje uspješnosti provedene regeneracije.^{5,32,34}



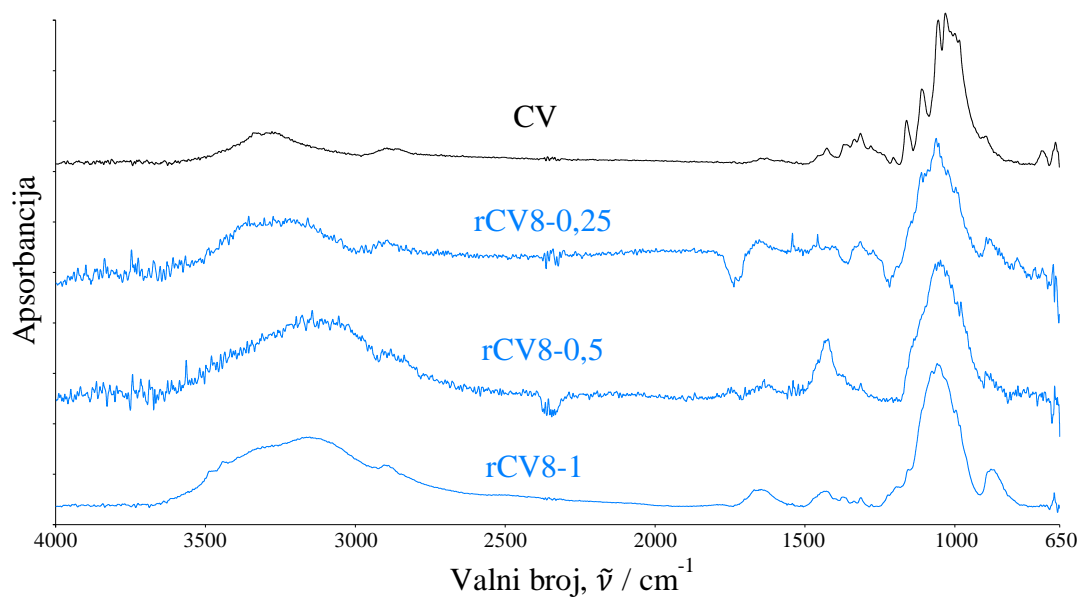
Slika 20. FTIR spektar regenerirane celuloze iz vate u vremenu regeneracije od 2 min



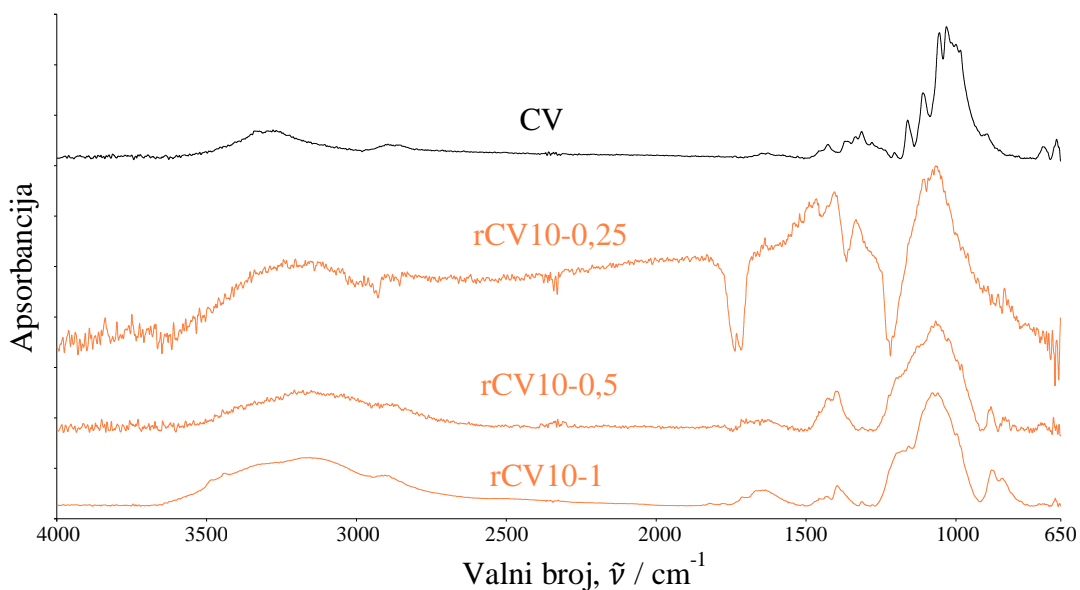
Slika 21. FTIR spektar regenerirane celuloze iz vate u vremenu regeneracije od 4 min



Slika 22. FTIR spektar regenerirane celuloze iz vate u vremenu regeneracije od 6 min

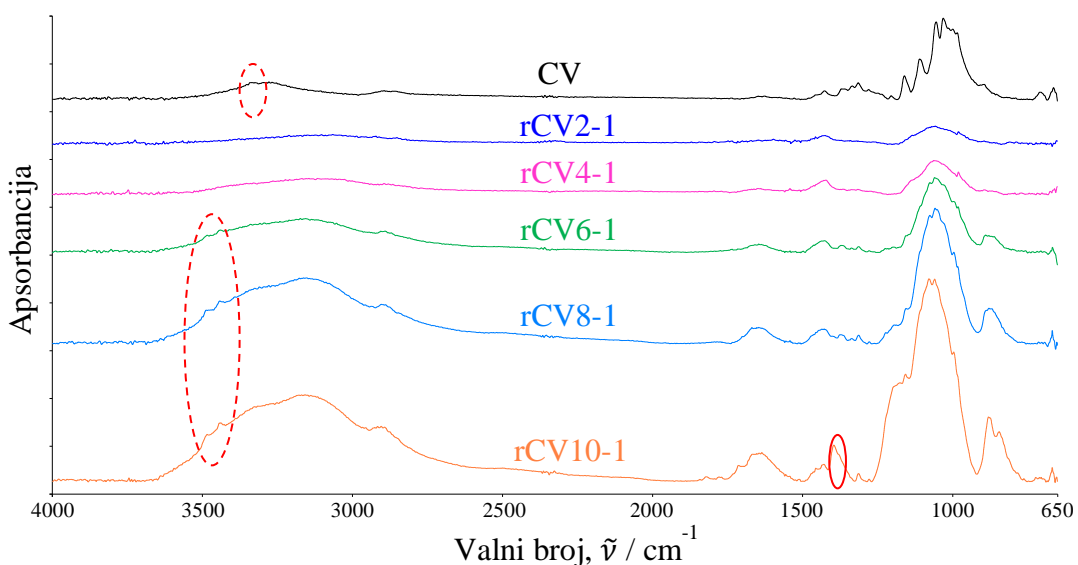


Slika 23. FTIR spektar regenerirane celuloze iz vate u vremenu regeneracije od 8 min



Slika 24. FTIR spektar regenerirane celuloze iz vate u vremenu regeneracije od 10 min

Analizom dobivenih FTIR spektara vate i regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije uočavaju se razlike između kvalitete dobivenih spektara. Daljnjoj analizi su potvrđeni samo uzorci kvalitetnijih spektara s manje šumova, slika 25.



Slika 25. FTIR spektri vate i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije

Uzorci su snimani istom tehnikom, ali kvaliteta uzoraka nije ista, tj. uslijed različitih uvjeta regeneracije došlo je do bolje ili lošije (nepotpunije) regeneracije koja je otežala ispiranje uzoraka te učinila uzorke slabije prionjivima za kristal, čime su se dobili spektri

različite kvalitete. Osnovni uvjet FTIR analize je postići što kvalitetnije spektre koji će kao takvi doprinijeti pouzdanijoj analizi i zaključcima izvedenim iz njih. Analiza valnih brojeva maksimuma vibracijskih vrpce odabranih uzoraka prikazana je u tablici 2.

Tablica 2. Valni brojevi maksimuma vibracijskih vrpce vate i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije (valni broj glavnog pika je podebljan)

Vibracija/Uzorak	CV	rCV2-1	rCV4-1	rCV6-1	rCV8-1	rCV10-1
OH istezanje /cm ⁻¹				3485	3487	3485
				3440	3443	3443
	3339			3323	3311	3311
	3297	3090	3117	3157	3153	3158
CH istezanje /cm ⁻¹	2895	2898	2895	2906 2892	2904	2905
HCH i OCH savijanje u ravnini /cm ⁻¹	1426	1432	1436	1436	1436	1434
		1426	1428	1427	1428	1428
		1422				
COC, CCO i CCH istezanja (gibanja C-5 i C-6 atoma) /cm ⁻¹	896	894	895	889	887	880

Usporedbom FTIR spektara vate i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije uočava se sličnost, ali i razlika između spektara, tj. karakteristične vibracijske vrpce su se promijenile intenzitetom ili valnim brojem pri kojem se javljaju, slika 25. Intenzitet svih vibracija se povećava s povećanjem vremena regeneracije. Mali intenzitet vibracijskih vrpce kod uzoraka rCV2-1 i rCV4-1 ukazuje na slabiju ili lošiju regeneraciju celuloze, tj. nedovoljno vremena za razaranje celuloznog derivata i pripremu kvalitetnije regenerirane celuloze. Kod uzorka rCV10-1 javlja se i nova vibracijska vrpca pri 1395 cm⁻¹ što nije poželjno. FTIR spektar uzorka rCV6-1 i rCV8-1 ukazuju na najbolje regenerirane uzorke, međutim navedeno nije dovoljno kako bi se uvjeti regeneracije tih uzoraka smatrali optimalnima. Jako OH istezanje u području od 3650 do 2950 cm⁻¹ se uočava kod svih odabranih uzoraka, te kako se vrijeme regeneracije povećava dolazi do intenziviranja navedene apsorpcijske vrpce. Maksimumi vibracijskih vrpce OH istezanja pomaknuti su prema nižim valnim brojevima kod svih uzoraka regenerirane celuloze, slika 25 i tablica 2. Navedeno ukazuje na promjene uslijed promjena vezanih za vodikove veze prisutne u strukturi celuloze što se slaže s navodima

u literaturi.^{5,35} Prisutnost višestrukih ramena u području od 3500 do 3300 cm^{-1} na glavnoj vibracijskoj vrpici istezanja OH skupine kod uzoraka CV, rCV6-1, rCV8-1 i rCV10-1 je dokaz uspostavljenih inter- i intramolekulskih vodikovih veza na različitim pozicijama u strukturi celuloze, što je pak dokaz regeneracije celuloze (struktura celuloze II).^{5,22,31,32,33,35} Celulozni derivati nastali tijekom kemijske modifikacije celuloze su se razorili i oslobodili hidroksilne skupine koje sada opet mogu sudjelovati u stvaranju vodikovih veza. CH istezanje se pomiče prema višim valnim brojevima s povećanjem vremena regeneracije celuloze od 2895 do 2905 cm^{-1} . Apsorpcijska vrpca vibracije HCH i OCH savijanja u ravnini koja se javlja pri 1426 cm^{-1} kod vate s povećanjem vremena regeneracije pokazuje višestruke maksimume pri čemu se jasno uočava glavni pik čiji valni broj je podebljan u tablici 2. Dolazi do neznatne promjene valnog broja. Za ovu vibracijsku vrpcu usko je povezana vibracija COC, CCO i CCH istezanja u kojima se gibanja C-5 i C-6 atoma javljaju pri 896 cm^{-1} u uzorku vate, dok se s povećanjem vremena regeneracije snižavaju od 896 do 880 cm^{-1} . Apsorpcijska vrpca s maksimumom pri oko 1430 cm^{-1} označava se kao kristalna a apsorpcijska vrpca s maksimumom pri oko 900 cm^{-1} kao amorfna apsorpcijska vrpca, omjer njihovih intenziteta A_{1430}/A_{900} definiran je kao indeks kristalnosti (CI).⁵ U tablici 3 prikazane su izračunate vrijednosti CI vate i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije.

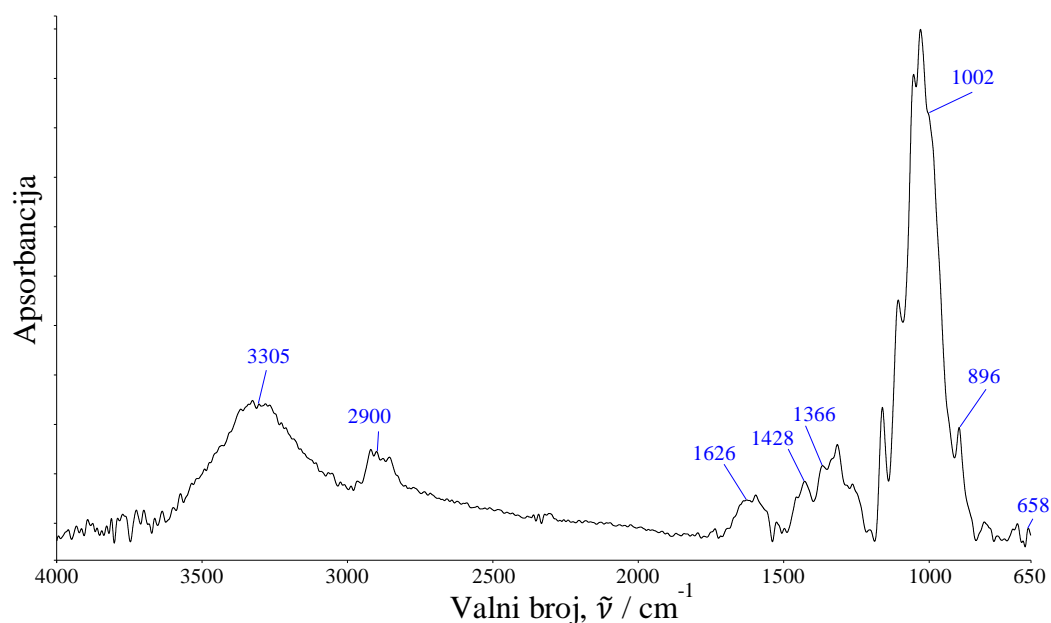
Tablica 3. Indeks kristalnosti vate i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz vate pri različitim uvjetima regeneracije

Uzorak	CV	rCV2-1	rCV4-1	rCV6-1	rCV8-1	rCV10-1
$A_{\sim 1430}$	0,1174	0,4386	0,4150	0,2069	0,1650	0,2230
$A_{\sim 900}$	0,1961	0,1178	0,1342	0,2770	0,2944	0,4213
CI	0,5987	3,7233	3,0923	0,7469	0,5619	0,5293

Prema literaturi regeneracijom bi trebala nastati pretežito amorfna, regenerirana celuloza te bi CI trebao biti manji nego kod početnog neregeneriranog uzorka, u ovom slučaju uzorka vate. Uzorci rCV8-1 i rCV10-1 pokazuju manju vrijednost CI, te ako se uzme u obzir i kvaliteta samih FTIR spektara regeneracija uzorak rCV8-1 je provedena pri optimalnim uvjetima. Radi se o regeneraciji celuloze iz vate u trajanju od 8 min u 1 M sumpornoj kiselini.

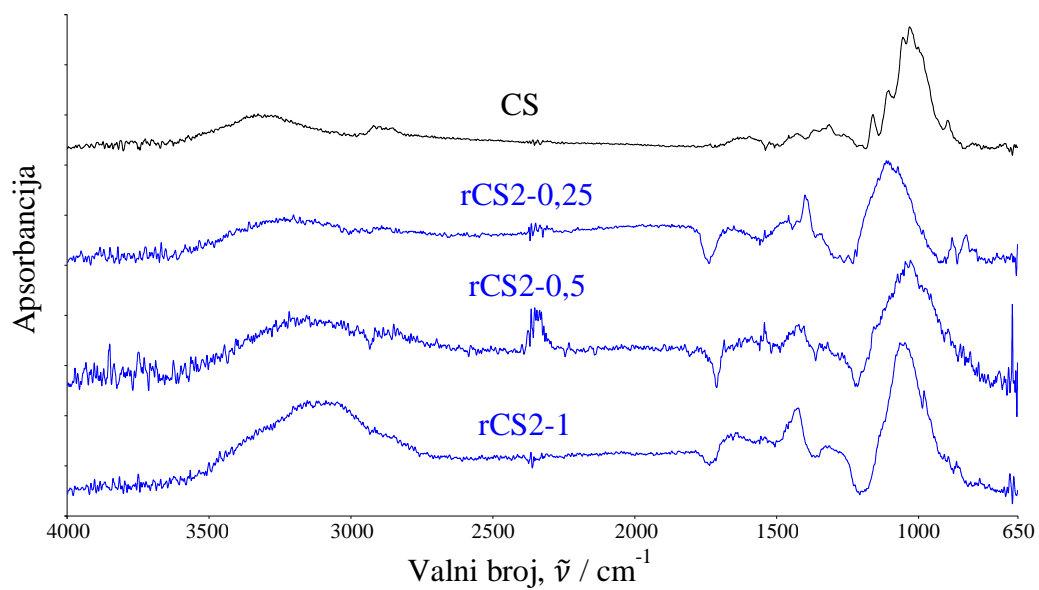
3.1.2 FTIR analiza staničevine i regenerirane celuloze iz staničevine

Na slikama 26-31 prikazani su FTIR spektri staničevine i regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije.

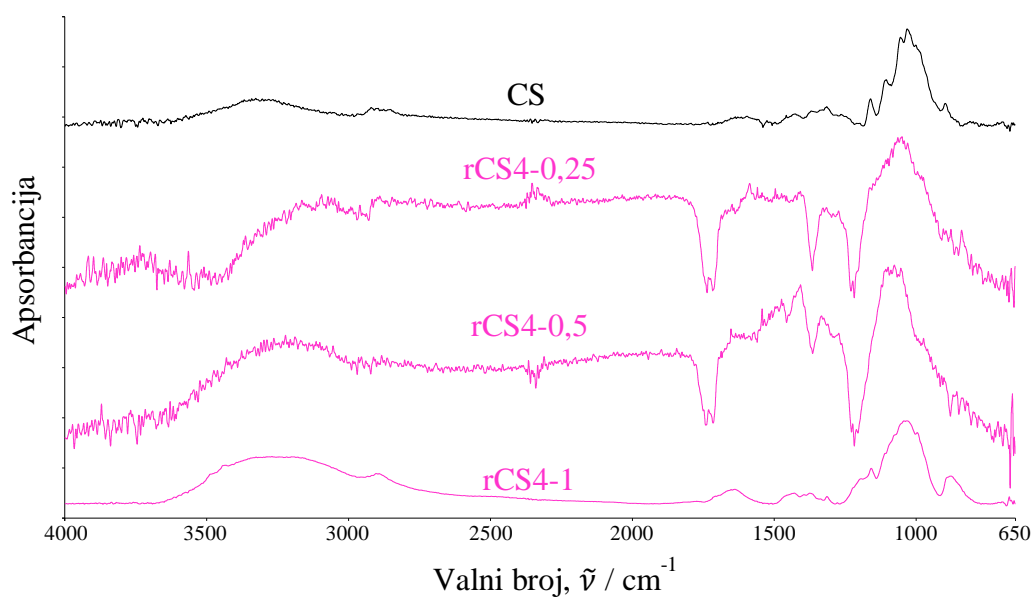


Slika 26. FTIR spektar staničevine

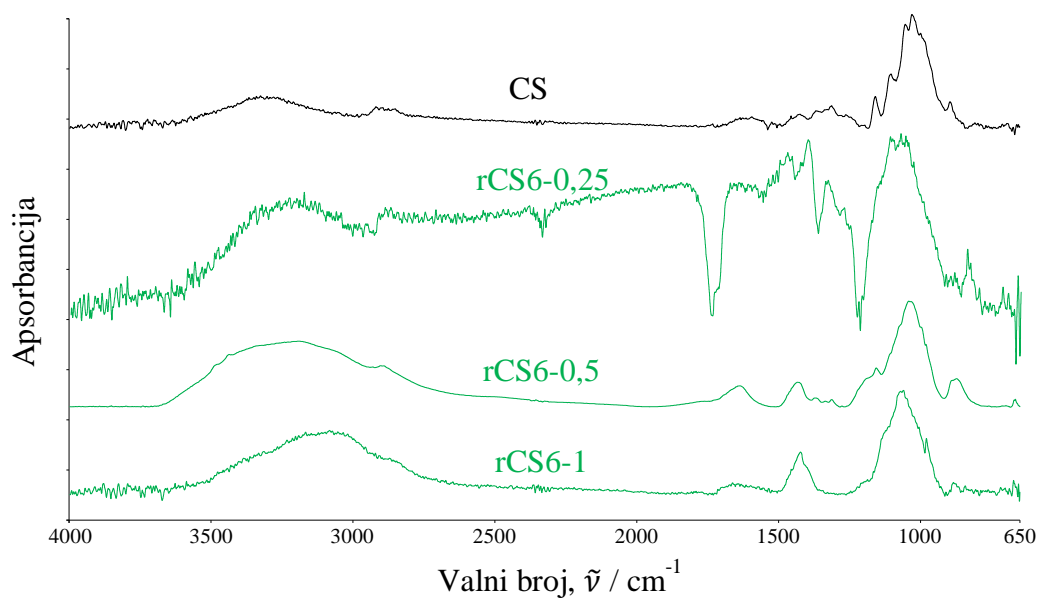
Karakteristične apsorpcijske vrpce analizirane kod vate promatraju se i kod staničevine (struktura celuloze I)^{5,22,31,32,33}, a povezane su s fizičkim promjenama uslijed regeneracije celuloze iz uzorka staničevine. OH istežanje nalazi se u apsorpcijskom području od 3660 do 3000 cm⁻¹ (pod velikim utjecajem prisutnih vodikovih veza), CH istežanje se javlja pri 2900 cm⁻¹, OH savijanje apsorbirane vode pri 1626 cm⁻¹, HCH i OCH savijanje u ravnini pri 1428 cm⁻¹, CH deformacijska vibracija pri 1366 cm⁻¹, CO istežanje pri 1002 cm⁻¹, COC, CCO i CCH istežanja u kojima su gibanja C-5 i C-6 atoma pri 896 cm⁻¹ i C-OH savijanje izvan ravnine pri 658 cm⁻¹. Apsorpcijske vrpce pri 3660-3000 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹, 1428 cm⁻¹ i 896 cm⁻¹ su odraz kristalne i amorfne supramolekulske strukture celuloze te važne za određivanje uspješnosti provedene regeneracije kao i kod vate.



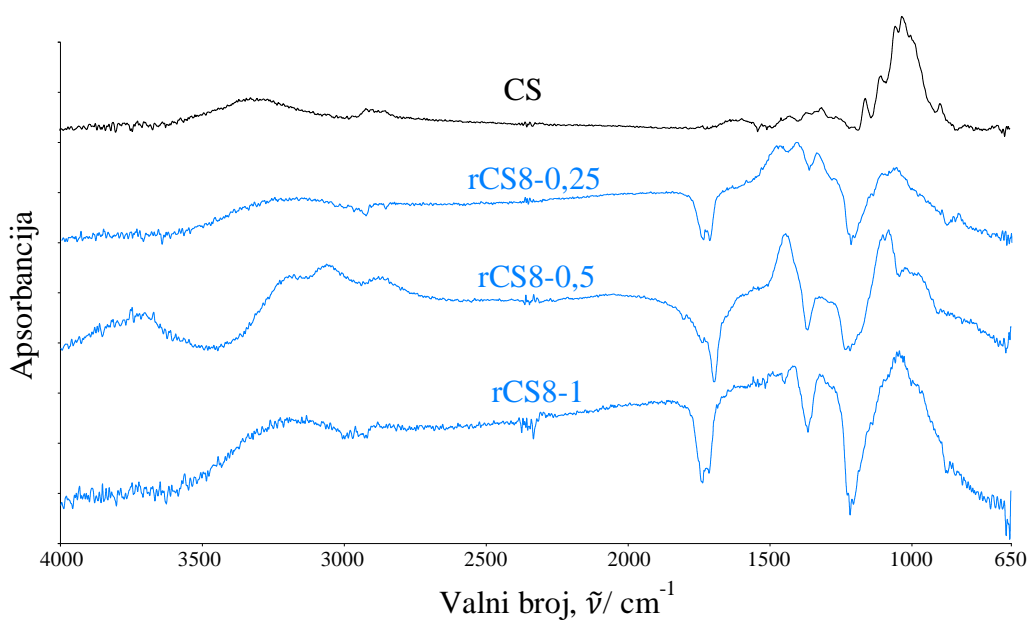
Slika 27. FTIR spektar regenerirane celuloze iz staničevine u vremenu regeneracije od 2 min



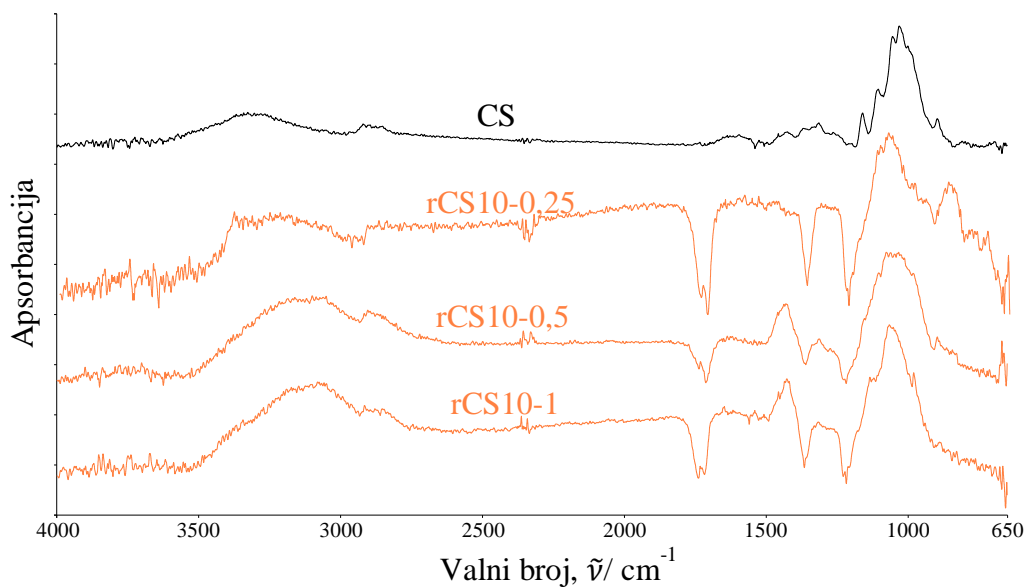
Slika 28. FTIR spektar regenerirane celuloze iz staničevine u vremenu regeneracije od 4 min



Slika 29. FTIR spektar regenerirane celuloze iz staničevine u vremenu regeneracije od 6 min

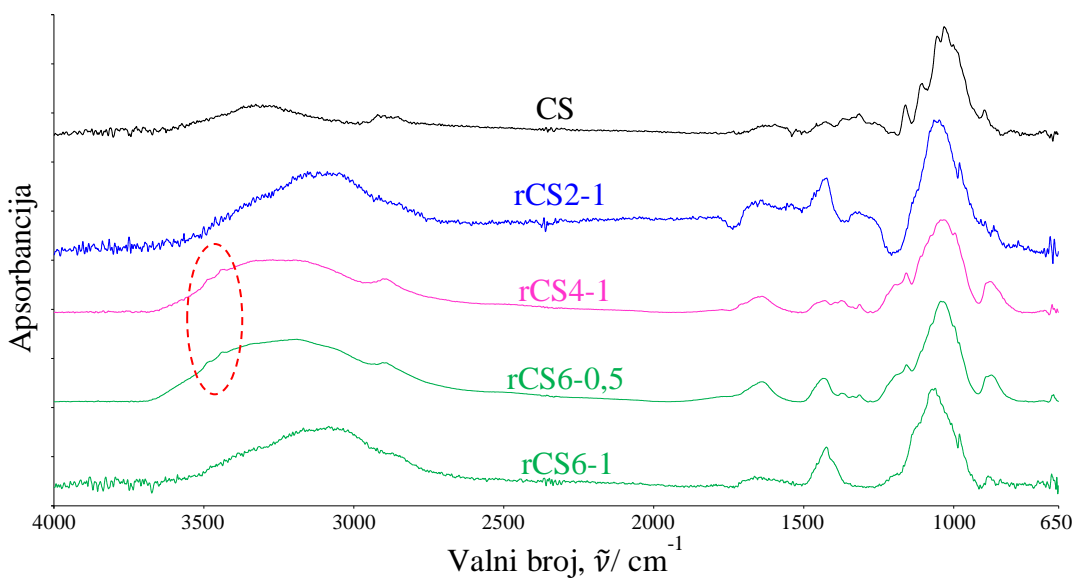


Slika 30. FTIR spektar regenerirane celuloze iz staničevine u vremenu regeneracije od 8 min



Slika 31. FTIR spektar regenerirane celuloze iz staničevine u vremenu regeneracije od 10 min

Analizom dobivenih FTIR spektara vate i regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije uočavaju se razlike između kvalitete dobivenih spektara. Daljnjoj analizi su potvrđeni samo uzorci kvalitetnijih spektara s manje šumova, slika 32.



Slika 32. FTIR spektri staničevine i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije

Uzorci su snimani istom tehnikom, ali i u ovom slučaju kvaliteta uzoraka nije ista, tj. uslijed različitih uvjeta regeneracije došlo je do bolje ili lošije (nepotpunije) regeneracije koja je otežala ispiranje uzoraka te učinila uzorke slabije prionjivima za kristal, čime su se dobili spektri različite kvalitete. Nakon regeneracije staničevine broj prihvatljivih spektara je manji u odnosu na vatu. Razlika je u izostanku uzoraka regeneriranih 8 i 10 min kod svih koncentracija sumporne kiseline, te je kod staničevine za razliku od vate prihvatljiv FTIR spektar uzorka regeneriranog s 0,5 M sumpornom kiselinom. Analiza valnih brojeva minimuma vibracijskih vrpce odabranih uzoraka prikazana je u tablici 4.

Tablica 4. Valni brojevi maksimuma vibracijskih vrpce staničevine i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije (valni broj glavnog pika je podebljan)

Vibracija/Uzorak	CS	rCS2-1	rCS4-1	rCS6-0,5	rCS6-1
OH istezanje /cm ⁻¹	3305	3122	3487 3438 3252	3479 3437 3320 3191	3085
CH istezanje /cm ⁻¹	2900	2896	2903 2893	2905 2893	2874
HCH i OCH savijanje u ravnini /cm ⁻¹	1428	1436 1427 1423	1436 1429	1435 1429	1424
COC, CCO i CCH istezanja (gibanja C-5 i C-6 atoma) /cm ⁻¹	896	894	887	887	885

Usporedbom FTIR spektara staničevine i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije uočava se sličnost ali i razlika između spektara, tj. karakteristične vibracijske vrpce su se promjerile intenzitetom ili valnim brojem pri kojem se javljaju, slika 32. Intenzitet svih vibracija se povećava s povećanjem vremena regeneracije ili koncentracije upotrijebljene sumporne kiseline tijekom regeneracije uz iznimku kod uzorka rCS2-1. Uspoređivanjem spektara odabranih uzoraka jasno se uočava loša kvaliteta spektra uzorka rCS2-1 koja se manifestirala negativnim vibracijskim vrpama i intenzivnim šumom. Uzorak rCS6-1 također pokazuje šum, ali u puno manjoj mjeri dok uzorci rCS4-1 i rCS6-0,5 imaju najkvalitetnije spektre. Uočena je i sličnost vibracijskih vrpce kod uzoraka rCS2-1 i rCS6-1 te kod uzoraka rCS4-1 i rCS6-

0,5, kako intenzitetom vibracijskih vrpca tako i područjima pojavljivanja. FTIR spektri uzorka rCS4-1 i rCS6-0,5 ukazuju na najbolje regenerirane uzorke, međutim navedeno nije dovoljno kako bi se uvjeti regeneracije tih uzoraka smatrali optimalnima. Jako OH istezanje u području od 3650 do 2950 cm^{-1} se uočava kod svih odabranih uzoraka. Maksimumi vibracijskih vrpca OH istezanja pomaknuti su prema nižim valnim brojevima kod svih uzoraka regenerirane celuloze u odnosu na uzorak staničevine, slika 32 i tablica 4. Uočene promjene su vezane za prisutnu vodikovu vezu u strukturi celuloze. Zbog manjeg broja uzoraka se kod staničevine ne uočava kao kod vate jasna promjena s povećanjem vremena ili koncentracije sumporne kiseline u postupku regeneracije. Višestruka ramena u području od 3500 do 3400 cm^{-1} na glavnoj vibracijskoj vrpca istezanja OH skupine kod uzoraka rCS4-1 i rCS6-0,5 su dokaz uspostavljenih inter- i intramolekulskih vodikovih veza na različitim pozicijama u strukturi celuloze, što je pak dokaz regeneracije celuloze (struktura celuloze II).^{5,22,31,32,33,35} I kod regeneracije celuloze iz staničevine celulozni derivati nastali tijekom kemijske modifikacije celuloze su se uspješno razorili i oslobodili hidroksilne skupine koje opet sudjeluju u stvaranju vodikovih veza. Uočeno je kako uzorak CS ne pokazuje, kao u slučaju vate, ova ramena što može ukazivati na manji intenzitet vodikovih veza kod ovog uzorka. Staničevina je celulozna vata pripravljena u obliku lista. Dakle, ona je za razliku od vate prošla određenu mehaničku obradu, koja je mogla pogodovati uspostavljanju manjeg broja vodikovih veza. Navedeno se slaže s podacima pronađenima u preglednom radu Nechyporchuka i sur.⁴ Ni kod CH istezanja se ne uočava neka sljedivost promjene valnog broja s povećanjem vremena ili koncentracije sumporne kiseline u postupku regeneracije kao kod vate. Vrijednosti valnih brojeva se nalaze u rasponu od 2905 do 2896 cm^{-1} , bez uzorka rCS6-1 kod kojega se ta vibracija javlja pri 2874 cm^{-1} , tablica 4. Apsorpcijska vrpca vibracije HCH i OCH savijanja u ravnini koja se javlja pri 1428 cm^{-1} s povećanjem vremena regeneracije pokazuje višestruke maksimume, pri čemu se jasno uočava glavni pik, tablica 4. Slična pojava je uočena i kod vate. Dolazi do neznatne promjene valnog broja osim kod uzoraka rCS2-1 i rCS6-1, kod kojih je došlo do snižavanja valnog broja za 5 i 4 cm^{-1} . Za ovu vibracijsku vrpcu usko je povezana vibracija COC, CCO i CCH istezanja u kojima se gibanja C-5 i C-6 atoma javljaju pri 896 cm^{-1} u uzorku staničevine. S povećanjem vremena ili koncentracije sumporne kiseline u postupku regeneracije vrijednosti valnih brojeva ove vibracije se snižavaju od 896 do 885 cm^{-1} . U tablici 5 prikazane su izračunate vrijednosti CI staničevine i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije.

Tablica 5. Indeks kristalnosti staničevine i odabranih uzoraka regenerirane celuloze iz staničevine pri različitim uvjetima regeneracije

Uzorak	CS	rCS2-1	rCS4-1	rCS6-0,5	rCS6-1
A~1430	0,8743	4,3854	2,2365	2,5564	4,3579
A~900	2,0004	0,2687	3,9511	2,7504	0,8876
CI	0,4371	16,3208	0,5604	0,9295	4,9098

Prema literaturi regeneracijom bi trebala nastati pretežito amorfna, regenerirana celuloza te bi CI trebao biti manji nego kod početnog neregeneriranog uzorka, u ovom slučaju uzorka staničevine. Svi uzorci pokazuju veću vrijednost CI. Uzorci koji su se pokazali kao najkvalitetniji uzorci za FTIR analizu, rCS4-1 i rCS6-0,5, imaju manje vrijednosti CI (0,5604 i 0,9295) u odnosu na uzorke rCS2-1 i rCS6-1 (16,3208 i 4,9098). Uzorci rCS4-1 i rCS6-0,5 su manje kristalni u odnosu na uzorke rCS2-1 i rCS6-1. Međutim, uzorak rCS4-1 ima vrijednost CI bližu vrijednosti staničevine, te ako se još uzme u obzir da je kod regeneriranih uzoraka uklonjena mehanička prošlost materijala, onda je regeneracija kojom je dobiven uzorak rCS4-1 provedena pri najoptimalnijim uvjetima. Radi se o regeneraciji celuloze iz staničevine u trajanju od 4 min u 1 M sumpornoj kiselini. Očekivalo se isto ili slično optimalno vrijeme regeneracije te ista optimalna koncentracija sumporne kiseline za regeneraciju kao kod vate. Na izgled su se kod vate i staničevine dobili gelovi slične viskoznosti ali je postupak izrade celuloznih niti ukazao na razliku između gelova različitih celuloznih materijala. Vata i staničevina ne sadrže čistu celulozu, ali u nedostatku podataka o upotrijebljenim uzorcima otpadnog materijala referirali su se neki literaturni izvori.^{4,36} Staničevina se vjerojatno sporije kemijski modificirala jer je pripremljena otopina za regeneraciju celuloze sporije prodirala u celulozni materijal. Zbog nedovoljno vremena za potpunu kemijsku modifikaciju celuloze nije u potpunosti reagirala. Uбудuće je potrebno kod uzoraka koji su kompaktniji, tj. kod kojih su celulozne niti u materijalu za regeneraciju međusobno zbijenije produžiti vrijeme kemijske modifikacije te ga optimizirati za svaku vrstu celuloznog materijala.

4. ZAKLJUČAK

- Uspješno je proveden postupak pripreme vlakna regenerirane celuloze, vlakna *Rayona*, iz dva celulozna materijala, vate i staničevine.
- FTIR analiza potvrdila je uspješno provedenu regeneraciju celuloze kod oba celulozna materijala, ali je ukazala je na ovisnost o vremenu regeneracije i koncentraciji sumporne kiseline za regeneraciju.
- Optimalni uvjeti regeneracije celuloze iz vate su 8 min i 1 M sumporna kiselina.
- Optimalni uvjeti regeneracije celuloze iz staničevine su 4 min i 1 M sumporna kiselina.
- Ispitivanje je ukazalo na potrebu optimizacije vremena kemijske modifikacije kod kompaktnijih celuloznih materijala.
- Osnovni cilj rada je postignut jer se otpadna vata i staničevina iz laboratorija mogu uspješno oporabiti i ponovo upotrijebiti za istu ili neku drugu namjenu.

5. LITERATURA

1. *T. Kovačić, B. Andričić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010, str. 94-96
2. *D. Ponnamma, K. Sadasivuni, M. AlMaadeed*, Introduction of Biopolymer Composites: What to Do in Electronics?, Elsevier sci., 2017, str. 459-486
3. *A. Lisitsyn, A. Semenova, V. Nasonova, E. Polishchuk, N. Revutskaya, I. Kozyrev i E. Kotenkova*, Approaches in Animal Proteins and Natural Polysaccharides Application for Food Packaging: Edible Film Production and Quality Estimation, Polym. (2021) 13, 1592
4. *O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, J. Bras*, Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, Ind. Crops. Prod. 93 (2016) 2-25
5. *S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, G. Seo*, FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide, Carbohydr. Res. 340 (2005) 417-428
6. *B. Feng-Wu, Y. Shihui, N. W. Ho*, Comprehensive Biotechnology, Vol. 3, Elsevier sci., 2019, str. 49-65
7. *B. Andričić*, Polimerni materijali vježbe, Kemijsko tehnološki fakultet, 2010, str. 31-33
8. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Recenzirana skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022, str. 71-88
9. URL: <https://www.britannica.com/science/cellulose> (20.10.2022.)
10. *C. Brigham*, Green Chemistry Elsevier sci., 2018, str. 753-770
11. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose> (20.10.2022.)
12. *E. Carter, B. Swarbrick, H. T.M.*, Rapid identification of cellulose nitrate and cellulose acetate film in historic photograph collections, Herit Sci. 8, 51 (2020)
13. URL: <https://www.papnews.com/23209-2/> (20.10.2022.)
14. URL: <https://www.marusumi.co.jp/en/paper/cnf/> (20.10.2022.)
15. *M. Niaounakis*, Management of Marine Plastic Debris, Elsevier sci., 2017, str. 1-55
16. URL: <https://www.britannica.com/technology/rayon-textile-fibre> (20.10.2022.)
17. *R. Zaman, H. A. Begum*, Regenerating Cuprammonium rayon from Various Cotton and Cotton-Polyester Mix Textile and Apparel Wastage, (2020)
18. *B. Gupta*, Biotextiles as Medical Implants, Elsevier sci., 2013, str 3-47

19. *B. Gupta*, Biotextiles as Medical Implants, Elsevier sci. 2013, str 3-47
20. *S. Rana, S. Pichandi, S. Parveen*, Regenerated cellulosic fibers and their implications on sustainability, Springer Sci. Rev. (2014) 2213-7793
21. *T. Hong, J. Yin, S. Nie, M. Xie*, Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis, Food Chem. 12 (2021) 100168
22. *S. Oh, D. Yoo, Y. Shin, H. Kim, H. Kim*, Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, Carbohydr. Res. 340 (2005) 2376-2391
23. *H. Günzel, H. Gremlich*, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb 2006. str. 19-53
24. *P. M. Shameer, P. M. Nishath*, Advanced Biofuels, Elsevier sci. (2019)
25. *G. Pal, P. Rai, A. Pandey*, Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles, Elsevier sci. 2019. str. 1-26
26. *V. K. Undavalli, C. Ling, B. Khandelwal*, Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility, AP. 2021, str. 113-132
27. *Z. Popović*, Infracrvena spektroskopija, Zagreb, 1999, str. 2-11
28. *B. Abderrahim, M. Aqil, T. F. Ezahra*, Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study, World J. Environ. Eng. (2015) 2372-3084
29. *B. Ghanbarzadeh H. Almasi*, Biodegradable Polymers, Life of sci. (2013) 141-186
30. *A. B. L. Veliz, J. C. J. García, P. Lopez, B. R. d. Gáscue*, Biodegradability Study by FTIR and DSC of Polymers Films Based on Polypropylene and Cassava Starch, Orbital, (2019) 1984-6428
31. *I. R. Comnea-Stancu, K. Wieland, G. Ramer, A. Schwaighofer, B. Lendl*, On the Identification of Rayon/Viscose as a Major Fraction of Microplastics in the Marine Environment: Discrimination between Natural and Manmade Cellulosic Fibers Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Appl Spectrosc. (2017) 939-950
32. *Y. Yue, G. Han, Q. Wu*, Transitional properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure, *Bio Res.*8(4), (2013) 6460-6471
33. *Y.P. Yang, Y. Zhang, Y. X. Lang, M. H. Yu*, Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution, Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 213 (2017) 012039

34. *N. Reddy, Y. Yang*, Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks, *Polym.* 46.15 (2005) 5494-5500
35. *S. Cichosz, A. Masek*, IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure, *J. Mater.* (2020) 13, 4573
36. *G. Xiuyan, J. Zhengwu, L. Haoxin, L. Wenting*, Production of recycled cellulose fibers from waste paper via ultrasonic wave processing, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 10-1002
37. *B. Andričić*, *Prirodni polimerni materijali*, Priručnik, Split, 2009, str. 16