

Anotace

Cílem této práce je prozkoumat možnost výroby submikrometrových a nanometrových celulózových vláken získaných z rýžových slupek upravených novou metodou, která selektivně odstraňuje hemicelulózu a lignin při zachování integrity celulózových a křemičitých složek. K extrakci nanocelulózy jsou použity tři různé metody zpracování, a to ruční mletí, kuličkové mletí a mletí za mokra, s cílem porovnat účinnost těchto metod a vyhodnotit vlastnosti výsledného produktu.

V teoretické části práce je uveden obsáhlý přehled celulózy a nanocelulózy, který zahrnuje jejich jedinečné vlastnosti, různé aplikace a potenciální využití v různých průmyslových odvětvích.

Experimentální část práce se zaměřuje na posouzení vlastností neupravených, upravených a rozemletých vzorků rýžových slupek. K charakterizaci morfologie, prvkového složení, tepelné stability a chemických vlastností vzorků se využívá řada analytických metod, včetně skenovací elektronové mikroskopie (SEM), energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX), transmisní elektronové mikroskopie (TEM), infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrické analýzy (TGA).

Výsledky této studie přispějí k lepšímu pochopení extrakce a charakterizace nanocelulózy z rýžových slupek. Zjištění poskytnou cenné poznatky o účinnosti různých metod zpracování a vlastnostech získaných nanocelulózových vláken.

Klíčová slova: Nanocelulóza, obnovitelné zdroje, rýžové slupky, předúprava, hemicelulóza, lignin, oxid křemičitý, mletí za mokra, vlastnosti, charakterizace, morfologie, prvkové složení, tepelná stabilita, chemické vlastnosti, extrakce, charakterizace, aplikace.

Abstract

This study aims to explore the feasibility of producing submicrometer and nanometer cellulose fibers derived from rice husk treated with a novel method which selectively eliminate hemicellulose and lignin, while maintaining the integrity of the cellulosic and silica constituents. Three distinct processing methods, namely hand milling, ball milling and wet milling, are used to extract the nanocellulose in order to compare the efficiency of these methods and evaluate the properties of the final product.

In the theoretical part of the thesis, a comprehensive review of cellulose and nanocellulose is presented, covering their unique properties, different applications and potential uses in various industries.

The experimental part of the research focuses on assessing the properties of untreated, treated, and ground rice husk samples. A range of analytical methods, including Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermogravimetric Analysis (TGA), are utilized to characterize the morphology, elemental composition, thermal stability, and chemical properties of the samples.

The results of this study will contribute to a better understanding of the extraction and characterization of nanocellulose from rice husk. The findings will provide valuable insights into the effectiveness of different processing methods and the properties of the obtained nanocellulose fibers.

Keywords: Nanocellulose, renewable resources, rice husk, pretreatment, hemicellulose, lignin, silica, wet grinding, properties, characterization, morphology, elemental composition, thermal stability, chemical properties, extraction, characterization, applications.

Poděkování

Rád bych vyjádřil upřímné poděkování svému vedoucímu diplomové práce, doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D, za její neochvějnou podporu, neocenitelné vedení a jedinečnou pozitivitu, která se ukázala být neustálým zdrojem povzbuzení během tohoto výzkumu. Její odborné znalosti, obětavost a čas investovaný do této práce měly zásadní vliv na její úspěch.

Jsem také velice vděčný Ing. Luboš Běhálek, Ph.D, za jeho odborné znalosti, cenné příspěvky a vzácný čas. Jeho ochota podělit se o své znalosti byla velmi cenná při vyhodnocování získaných výsledků.

Upřímně děkuji své rodině, navzdory vzdálenosti, za její stálou přítomnost, neochvějnou podporu a pochopení během celého procesu. Jejich láska, povzbuzování a víra v mé schopnosti byly neocenitelným zdrojem motivace.

Všem výše zmíněným patří mé nejhlubší poděkování. Vaše příspěvky, ať už velké či malé, hrály nedílnou roli při dokončení této práce.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	10
1 Úvod	13
2 Teoretická část	15
2.1 Celulóza	15
2.1.1 Fotosyntéza	15
2.1.2 Rostlinná celulóza	17
2.1.2.1 Buněčná stěna	19
2.1.3 Bakteriální celulóza.....	20
2.1.4 Chemicko-fyzikální vlastnosti celulózy	22
2.2 Nanocelulóza	23
2.2.1 Vlastnosti nanorozměru.....	24
2.3 Klasifikace nanocelulózy.....	27
2.3.1 Nanokrystalická celulóza.....	27
2.3.2 Nanovláknenná celulóza.....	28
2.3.3 Hairy cellulose nanokrystaloidy	28
2.4 Izolace nanocelulózy	29
2.4.1 Chemický způsoby extrakce nanocelulózy.....	29
2.4.2 Mechanický způsoby extrakce nanocelulózy	32
2.5 Aplikace nanocelulózy	35
2.5.1 Biomedicínské aplikace.....	35
2.5.2 Ošetření vody	37
2.5.3 Potravinářský/obalový průmysl	38
2.5.4 Sensorika	39
3 Experimentální část.....	41
3.1 Příprava materiálu	41

3.2	Technologie přípravy submikrometrových a nanometrových vláken.....	43
3.2.1	Ruční mletí	43
3.2.2	Mletí za sucha v kuličkovém mlýnku	44
3.2.3	Mletí za mokra.....	45
3.3	Analytické metody	47
3.3.1	SEM a EDX.....	47
3.3.2	TEM	47
3.3.3	FTIR	47
3.3.4	Termické analýzy.....	48
4	Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze	50
4.1	SEM a EDX	50
4.2	TEM	59
4.3	FTIR.....	60
4.4	Diferenční snímací kalorimetrie	62
4.5	Termogravimetrie.....	63
5	Závěr.....	66
	Použitá literatura	69
	Seznam příloh	75

Seznam použitých zkratk a symbolů

AGU	Jednotka anhydroglukózy
AlCl ₃	Chlorid hlinitý
ATP	Adenosintrifosfát
BC	Bakteriální celulóza
BG	β-glukosidáza
BNC	Bakteriální nanocelulóza
C	Uhlík
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Celobióza
C ₄ H ₄ O	Furan
C ₅ H ₁₀ O ₅	Xylóza
C ₆ H ₁₂ O ₆	Hexózy
CA	Celulózová acetátová nanovlákná
CAM	Crassulacean acid metabolism
CBH	celobiohydrolasy
CNC	Celulózové nanokrystal
CNF	Celulózová nanovlákná
CO ₂	Oxid uhličitý
COCH ₃	Acetylové skupiny
CuCl ₂	Chlorid měďnatý
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DOS	Density of states
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EDX	Energiově disperzní analýza
FeCl ₃	Chlorid železitý
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GO	Oxid grafenu
GPa	Gigapascal
H	Vodík
H ⁺	Vodíkový kation
H ₂ O	Voda
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
H ₃ O ⁺	Hydroniový iont

HCl	Kyselina chlorovodíková
HIO ₄	Kyselina periodická
CH ₂	Methylen
CH ₃	Methyl
K	Kelvin
LPS	Lipopolysacharidy
m	Metr
m ³	Metr kubický
MFC	Mikrovláknitá celulóza
MPa	Megapascal
NADP	Nikotinamidadenindinukleotidfosfát
NADPH	Redukovaný nikotinamidadenindinukleotidfosfát
NC	Nanocellulose
NFC	Nanovláknová celulóza
nm	Nanometr
NO ₂	Oxid dusičitý
O	Kyslík
O ₂	Kyslík
OH	Hydroxyl
ot/min	Otáčky za minutu
PANI	Polyanilin
Pd	Palladium
PEI	Polyethylenimin
pH	Potentia hydrogenii
PLA	Kyselina polymléčná
ppm	Parts per milion
Pt	Platina
PVA	Polyvinylalkohol
QCM	Quartz crystal microbalance
RH10C	Upravené, mleté za mokra 10 cyklů
RH15C	Upravené, mleté za mokra 15 cyklů
RH1C	Upravené, mleté za mokra 1 cyklus
RH5C	Upravené, mleté za mokra 5 cyklů

RHS	Neupravené rýžové slupky	
RHU	Upravené rýžové slupky	
RHUM	Upravené, mleté v kuličkovém mlýnku	
RHUR	Upravené, mleté ručně	
RNA	Ribonukleová kyselina	
RO	Reverzní osmózá	
SAC	Chlorid kyseliny stearové	
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie	
Si	Křemík	
SiO ₄	Křemičitany	
SSA	Specific surface area	
T _{0,5}	Počáteční teplota degradace	[°C]
TC	Terminalní komplex	
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie	
TEMPO	2,2,6,6-tetramethyl piperidin-1-oxidany	
TGA	Termogravimetrická analýza	
T _m	Teplota tání	[°C]
USD	Americký dolar	
UV	Ultrafialové záření	
μm	Mikrometr	

1 Úvod

Celulóza je přirozeně se vyskytující polysacharid vznikající procesem fotosyntézy. Je to obnovitelná, biodegradovatelná, netoxická a ve vodě nerozpustná látka, která se nachází především v rostlinách a některých bakteriích. V lignocelulózové biomase je přítomna ve formě mikrovláken celulózy, která je obalena dalšími biopolymery, jako je lignin a hemicelulóza. Tato látka představuje nejrozšířenější obnovitelný zdroj biodegradovatelného polymeru na této planetě. Odhaduje se, že fotosyntézou se ročně vytvoří 10^{11} tun až 10^{12} tun celulózy [1]. Celulóza je izotaktický homopolymer složený z anhydroglukózových jednotek (AGU) spojených chemickými β -1,4-glykosidickými vazbami [2]. Rozsáhlé intermolekulární a intra-molekulární vodíkové vazby v celulóze ji poskytují vynikající vlastnosti, jako je vysoký specifický povrch, Vysoká pevnost v tahu, hydrofilní povaha, Chemical versatility a reaktivita, tepelná stabilita, bariérové vlastnosti, zejména ve formě nanovláken.

Nanocelulóza je definována jako celulózový materiál s alespoň jedním rozměrem v nanometrickém měřítku ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Její důležité vlastnosti, jako je vysoký povrch, hydrofilita a vysoká krystalinita, jsou dány vnitřními vlastnostmi celulózy a nanočástic. Kromě toho se vyznačuje vysokou axiální tuhostí (až 130 GPa), vysokým poměrem stran (od 10 do 100), nízkou hustotou (přibližně $1,5 \text{ g/cm}^3$) a nízkým koeficientem tepelné roztažnosti (přibližně 1 ppm/K) [3], což z ní činí slibný materiál pro jako vyztužující prvky mechanické výztuže v polymerních kompozitech. Lze získat tři typy morfologií nanocelulózy: a) celulózová nanovlákná (CNF), která se obvykle získávají enzymatickým a/nebo mechanickým rozpadem; b) celulózové nanokrystaly (CNC), které se získávají působením koncentrovaných minerálních kyselin, především HCl nebo H_2SO_4 ; a c) bakteriální nanocelulóza (BNC), syntetizovaná výhradně rodem bakterií, známým jako *Gluconoacetobacter xylinus* [3].

V této studii byla nanocelulosa získána z rýže seté (*Oryza sativa*), která je jednou z nejdůležitějších plodin na světě a základní potravinou pro polovinu obyvatel planety Země. Po zpracování sklizené rýže zůstává 1,0 až 1,5násobek hmotnosti rýžových stonků a 0,2 až 0,3násobek hmotnosti rýžových slupek. Rýžové slupky obsahují 25 až 35 % celulózy, 18 až 21 % hemicelulózy, 26 až 31 % ligninu, 15 % až 17 % oxidu křemičitého, 2 % až 5 % dalších anorganických prvků a asi 7,5 % vlhkosti [4]. Tyto slupky lze použít jako hnojivo v zemědělství nebo jako přísadu do kompozitních materiálů. Díky vysokému obsahu oxidu křemičitého se rýžové slupky staly zdrojem pro přípravu elementárního křemíku a řady sloučenin křemíku, karbidu křemíku a nitridu křemíku.

Cílem této práce je seznámit se teoreticky s možnostmi přípravy submikrometrových a nanometrových celulózových vláken a získané poznatky prakticky aplikovat na specifickou vstupní surovinu – upravené rýžové slupky (Cersum, s.r.o.), obsahující celulózová vlákna a nanočástice biogenního oxidu křemičitého. K charakterizaci vstupního materiálu, výsledných nanovláken a nanočástic byly použity pokročilé kvalitativní a kvantitativní analytické metody: rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), energiově disperzní analýza (EDX), transmisní elektronová mikroskopie (TEM), infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrická analýza (TGA). Tyto analytické metody byly vybrány s cílem získání dosažitelných poznatků o strukturních, chemických a tepelných vlastnostech těchto hybridních kompozitních systémů tvořených mikrovlákny/nanovlákny celulózy s nanočásticemi biogenního oxidu křemičitého.

2 Teoretická část

Celulóza je historicky považována za materiál spojovaný především s papírenským průmyslem. Současné trhy s celulózou se rozšiřují o nové materiálové formy jako jsou mikrovláknitá celulóza (microfibre cellulose, MFC), nanovláknová celulóza (nanofibre cellulose, NFC) a celulózové nanokrystaly (cellulose nanocrystals, CNC). Surovinami pro výrobu celulózových vláken mohou být jak klasické zdroje na bázi dřeva, tak jiné suroviny z nedřevnatých rostlin.

Aplikační sféra se v současné době neomezuje pouze na papírenský průmysl, ale rozšiřuje se do jiných oblastí, jakými jsou například kompozitní systémy, barvy, nátěry, biomedicína, farmacie, elektronika, senzorika.

Očekává se, že trh s celulózou, mikrocelulózou, nanocelulózou vzroste z 0,4 miliardy USD v roce 2022 na 2,0 miliardy USD do roku 2030 [5]. Mezi hlavními faktory, které řídí trh a nanocelulózu je růst aplikací v oblastech kompozitů, barviv, povlaků, biomedicíny a léčiv.

Diplomová práce se zabývá problematikou transformace největšího zemědělského odpadu – rýžových slupek na produkt, který je charakteristický organicko-anorganickým složením, přičemž obě fáze mají rozměry v jednotkách mikrometrů nebo stovkách nanometrů.

Následující teoretická část popisuje typy celulózy, jejich vznik, charakteristické vlastnosti a použití.

2.1 Celulóza

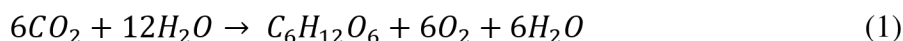
Celulóza je přirozeně se vyskytující polysacharid vznikající procesem fotosyntézy. Je to obnovitelná, biodegradovatelná, netoxická a ve vodě nerozpustná látka, která se nachází v buněčných stěnách rostlin ve formě vlákněných struktur spolu s hemicelulózou a ligninem. [6]. Celulózu mohou syntetizovat také nefotosyntetizující buňky, které se nacházejí v určitých druzích hub a v pláštěncích [7]. Ve vzácných případech mohou celulózu vytvářet i některé bakterie [8]. Tato látka představuje nejrozšířenější obnovitelný zdroj biodegradovatelného polymeru na této planetě. Odhaduje se, že fotosyntézou se ročně vytvoří 10^{11} tun až 10^{12} tun celulózy [1].

2.1.1 Fotosyntéza

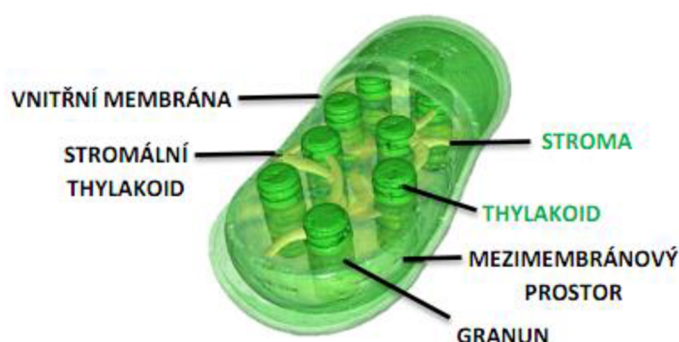
Slovo fotosyntéza pochází z řeckého *fós*, *fótos* neboli světlo a *synthesis* – shrnutí, skládání. Jedná se o biochemický proces, při kterém se mění přijatá energie světelného záření na energii chemických vazeb. Při fotosyntéze dochází k přeměně jednoduchých látek (H_2O ,

CO₂) na složitější glukózu (C₆H₁₂O₆) za současného uvolnění kyslíku (O₂). Pro průběh fotosyntézy je nezbytná přítomnost světelného záření a fotoreceptorů, tj. pigmentů majících schopnost zachycovat sluneční záření. Potřebné pigmenty se vyskytují především v zelených součástech buňky - chloroplastech a jsou jimi chlorofyl A a chlorofyl B [9].

Průběh fotosyntézy shrnuje následující rovnice (1).



Fotosyntéza probíhá ve 2 fázích. Primární fáze (světelná fáze), zahrnuje procesy spojené s pohlcováním a přeměnou sluneční energie, v sekundární fázi (temnostní fáze) dochází k přeměně CO₂ na sacharid [9].



Obrázek 1: Průřez chloroplastem [9]

Světelná fáze se uskutečňuje v membráně thylakoidů (v chloroplastech o velikosti 2 až 5 mikrometrů) a dochází při ní k fotolýze vody (světelnému rozkladu) a tvorbě adenosintrifosfátu (ATP). Této fáze fotosyntézy se účastní 2 komplexy zvané fotosystémy, jejichž základem je chlorofyl A. Tyto komplexy jsou soubory pigmentů a přenašečů elektronů.

Základem tohoto komplexu (fotosystém I) jsou 2 molekuly chlorofylu AP₇₀₀ (absorbující světlo/světelné záření vlnové délky do 700 nm). Tyto částice přejdou pohlcením světelného kvanta do excitovaného (vybuzeného) stavu, přičemž uvolní 2 elektrony, které jsou dále využity k redukci koenzymu NADP (nikotinamidadenindinukleotidfosfát) viz rovnice (2) a k cyklické fosforylaci, což je vrácení se elektronů do chlorofylu AP₇₀₀ a využití jejich energie k syntéze ATP - viz rovnice (3) [9].

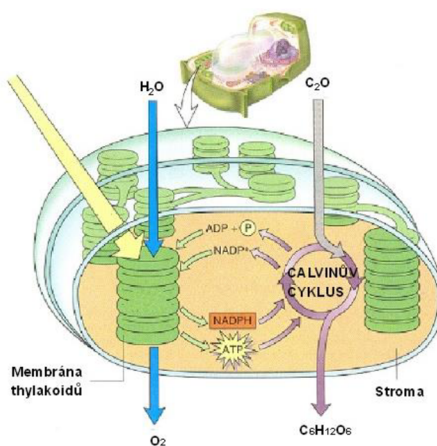


Hlavní složkou fotosystému II je chlorofyl AP₆₈₀ (pohlcující světlo vlnové délky do 680 nm). Ozářením dojde k uvolnění 2 elektronů, které jsou systémem přenašečů přeneseny do

fotosystému I, kde nahradí chybějící elektrony a jejich energie je využita k syntéze adenosintrifosfátu ATP, jedná se o necyklickou fosforylaci (tj. připojení fosfátové skupiny k molekule nebo iontu) [9].

Temnostní fáze neboli sekundární děje jsou reakce nezávislé na světle, probíhají ve stromatu a ukládají chemickou energii získanou ve světelné fázi, fixací CO_2 do sacharidů ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), za využití redukovaných koenzymů $\text{NADPH} + \text{H}^+$ a ATP. Sekundární fáze může probíhat třemi různými způsoby Calvinův, Hatch-slackův a CAM cyklus.

Nejběžnější je Calvinův cyklus, kdy je energeticky chudý oxid uhličitý CO_2 převeden za pomoci enzymu rubisco, na aktivovanou formu D-3-fosfoglycerátu, ve které je fosforylován a následně redukován za vzniku glycerinaldehyd-3-fosfátu. Část molekul glycerinaldehyd-3-fosfátu se spojuje za vzniku glukosy-6-fosfátu a zbytek se mění na ribulosu-1,5-bisfosfát, která znovu vstupuje do cyklu [9].



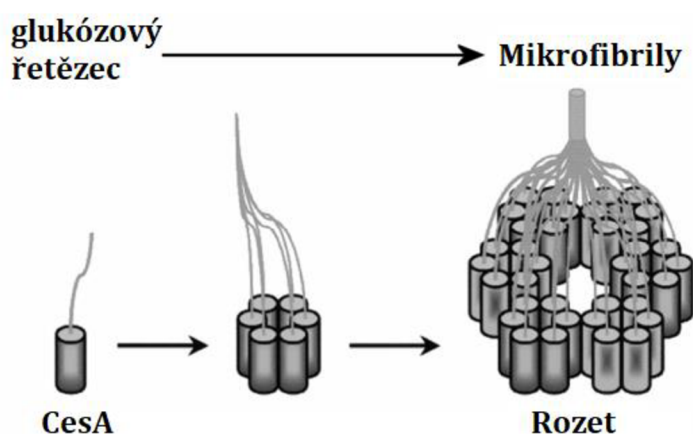
Obrázek 2: Schéma Calvinova cyklu [6]

2.1.2 Rostlinná celulóza

Rostlinná celulóza je uspořádána do vláken o průměru 3nm, z nichž každé se podle odhadů skládá ze zhruba 36 krystalických, paralelních b-1-4-glukanových řetězců [10]. Předpokládá se, že tato vlákna se skládají z 8 000 (primární buněčná stěna) až 15 000 (sekundární buněčná stěna) molekul glukózy uspořádaných za sebou, což z celulózové mikrofibry činí jednu z nejdelších známých biomakromolekul v přírodě [10]. Mikrofibry těsně obklopují buňku – tvoří buněčnou stěnu a zajišťují hlavní mechanickou odolnost vůči vnějšímu namáhání a vnitřním osmotickým tlakům. Mikrofibry celulózy jsou propojeny s dalšími polymery buněčné stěny, jako jsou hemicelulózy a pektiny – jedná se vlastně o vláknový kompozitní systém [10].

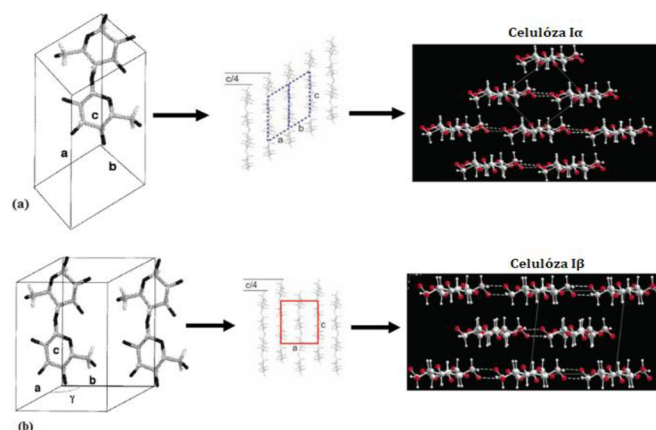
Celulózové řetězce vznikají na plazmatické membráně přidáním jednotek UDP-glukózy

pomocí enzymatických struktur nazývaných terminální komplexy (TC). Tyto komplexy jsou tvořeny rozetami v případě rostlin. Rozety (komplexy CelS) jsou tvořeny agregáty polypeptidu CesA [11], (Komplex CESA (CER1-SBE1-SBE2-SBE3-SEC14) je skupina proteinů, které hrají klíčovou roli v biosyntéze celulózy v rostlinných buňkách. Tento komplex se skládá z pěti podjednotek: CER1, SBE1, SBE2, SBE3 a SEC14. Tyto podjednotky společně katalyzují syntézu celulózy pomocí UDP-glukózy, prekurzoru celulózy a transportují ji do plazmatické membrány, kde se polymerizuje a vytváří mikrofibrily) – obr. 3.



Obrázek 3: Struktura rozety [11]

Po jeho vytvoření se řetězce shlukují a vytvářejí celulóзовou mikrofibrilu, stabilizovanou mezimolekulárními vodíkovými vazbami [11], což vytvoří celulóзовé řetězce typu I s paralelními řetězci glukózy. Tento typ struktury je metastabilní, to znamená, že není termodynamicky nejvýhodnější. Celulóza typu II - stabilnější - vykazuje celulóзовé řetězce s antiparalelní orientací [11]. Typ I se vyskytuje mnohem častěji než typ II a dělí se na dva druhy krystalických struktur, I_{α} a I_{β} , které se liší uspořádáním mezimolekulárních vodíkových vazeb – obr. 4. Tyto dva druhy celulózy se v přírodě vyskytují v různém poměru [11]. Existují další 3 druhy struktury celulózy (III, IV a V), které se však vyrábějí pouze chemickými procesy a v přírodě se nevyskytují. Rostlinná celulóza tvoří buněčné stěny rostlin.

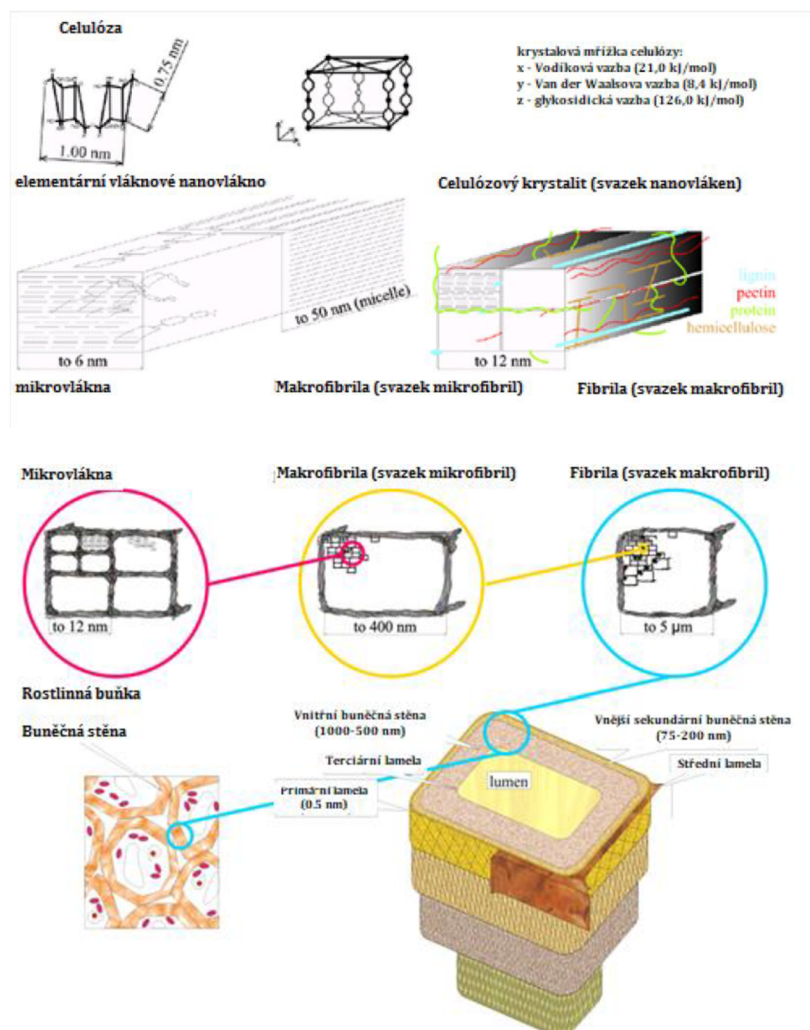


Obrázek 4: Druhy struktur celulózy I [12]

2.1.2.1 Buněčná stěna

Buněčná stěna dodává buňce tvar, potřebnou pevnost a chrání živý obsah buňky – protoplast (zejména před enzymy choroboplodných mikroorganismů a škodlivými látkami prostředí). Je spojena s membránovým skeletem, cytoskeletem a cytoplazmatickou membránou a je plně propustná pro vodné roztoky. Základ stěny tvoří polysacharidová vlákna, molekuly bílkovin, dalších polysacharidů (hemicelulóz, pektinů) a lignin, což je po celulóze v přírodě rozšířenější rostlinný polymer, který podmiňuje dřevnatění buněčné stěny a zvyšuje její pevnost. Kutin, suberin a vosky jsou látky voskovité povahy také obsažené v buněčných stěnách. Jsou součástí vnějších ochranných pletiv, ve kterých zamezují ztrátám vody. Buněčné stěny mohou být inkrustovány anorganickými látkami, nejčastěji oxidem křemičitým a uhličitanem vápenatým [13].

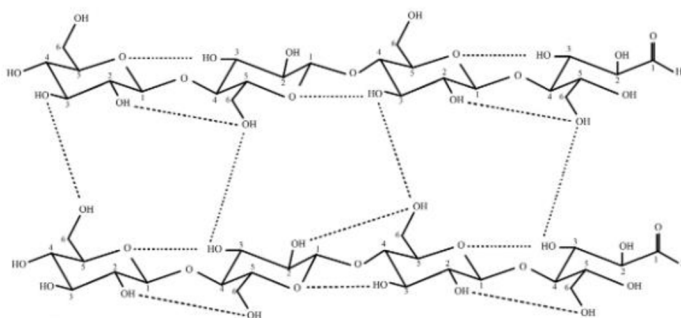
Stěna rostlinných buněk má více vrstev – střední lamelu, primární stěnu a sekundární stěnu a terciární lamelu. Střední lamela spojuje stěny dvou sousedních buněk a vzniká především z pektinových látek. Na ni navazuje primární stěna (lamela), tvořená celulórou, hemicelulórou a pektinem. Primární stěna je pružná, snadno roste do plochy vkládáním nových celulórových mikrofibril do již existující sítě. To umožňuje prodlužování buněk při růstu kořenů, stonků nebo listů. Po ukončení růstu mohou buňky vodivých pletiv vytvářet sekundární stěnu směrem dovnitř, která je ve srovnání s primární stěnou výrazně silnější; vzniká postupným přikládáním vrstev tvořených rovnoběžně uspořádanými celulórovými vlákny. Tloušť buněčné stěny se často omezuje jen na určitá místa, např. na cévy, které mají vodivou funkci. Na primární lamelu navazuje sekundární buněčná stěna, která se skládá z velkého počtu pravotočivě a levotočivě orientovaných lamelových vrstev na bázi celulózy. Tato sekundární vrstva je ukončena terciární lamelou, ke které přiléhá lumen – dutina uvnitř zralého vlákna [14].



Obrázek 5: Buněčná stěna [15]

2.1.3 Bakteriální celulóza

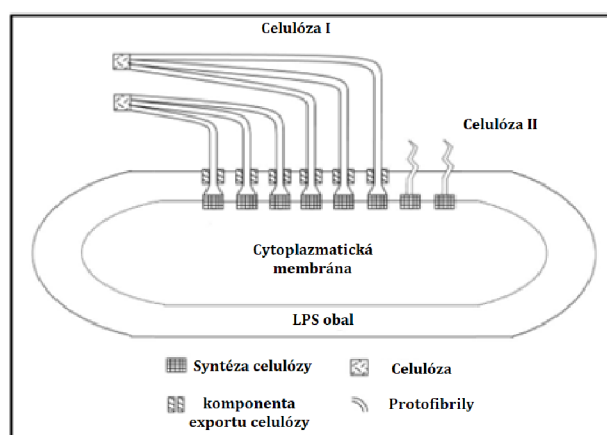
Bakteriální celulóza (BC) je biopolymer, který produkují některé druhy bakterií, například *Acetobacter xylinum* a *Gluconacetobacter xylinus* [16], pro ochranu před ultrafialovým zářením a agresivním chemickým prostředím a přístupem ke kyslíku [17].



Obrázek 6: Intermolekulární a intramolekulární vodíkové vazby v BC [18]

Tyto bakterie produkují celulózu fermentací cukrů, jako je například glukóza. BC je syntetizována mikrobiálními buňkami ve čtyřstupňovém procesu, při kterém dochází k aktivace monosacharidů prostřednictvím glukózových nukleotidů, polymerizaci glukózových jednotek v celulózových řetězcích, přidáním acylové skupiny (COCH_3) k jednotlivým jednotkám glukózy a produkci β -(1 \rightarrow 4) glukanových řetězců do extracelulárního prostředí [19].

Jakmile se vytvoří β -(1 \rightarrow 4) glukanové řetězce, začne polymerace, která integruje tisíce jednotlivých řetězců do fibril. Tyto fibrily začnou vytvářet malé membrány [19].



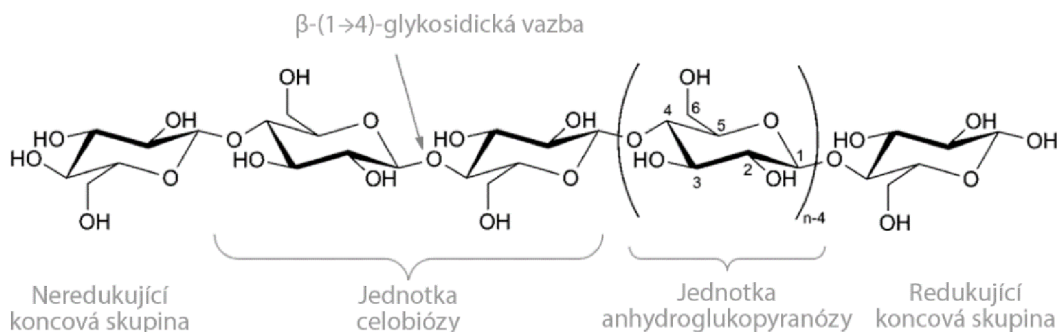
Obrázek 7: Produkce celulózových mikro fibril bakterií *Acetobacter xylinum*, Lipopolysacharidy (LPS) jsou důležitými složkami vnější membrány některých bakterií. Jsou to velké amfipatické glykokonjugáty [18]

Chemická struktura bakteriální celulózy je tvořena řetězcí molekul spojených celobiózou stejně jako ostatní celulóza (celobióza je disacharid, který se skládá ze dvou molekul glukózy spojených beta-1,4-glykosidickou vazbou, tj. typ kovalentní vazby, která spojuje molekulu sacharidů s další sloučeninou, která může být dalším sacharidem nebo jinou látkou), ale neobsahuje kontaminující molekuly, jako jsou lignin, hemicelulózy, pektin atd., které se běžně vyskytují v celulóze rostlinného původu [17]. Proto má BC výjimečné fyzikálně-mechanické vlastnosti, mezi které patří vysoká krystalinita, schopnost zadržovat vodu, mechanická pevnost, netoxičita, vysoká pórovitost, biokompatibilita, biologická rozložitelnost a před-syntetická a post-syntetická tvarovatelnost [19]. Prostorové uspořádání pre-mikro fibrilové agregace zajišťuje vysokou krystalinitu až 84-89 % [17]. Výsledkem je typický Youngův modul BC v rozmezí 15-35 GPa, přičemž pevnost v tahu se pohybuje v rozmezí 200-300 MPa [17].

2.1.4 Chemicko-fyzikální vlastnosti celulózy

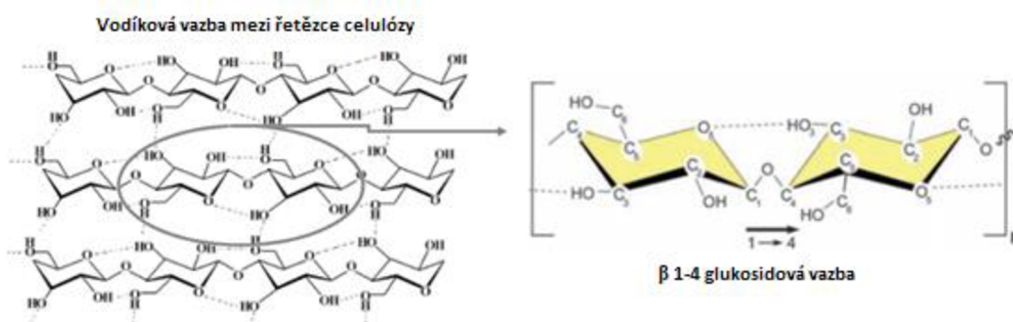
Celulóza je izotaktický homopolymer složený z anhydroglukózových jednotek (AGU) spojených chemickými β -1,4-glykosidickými vazbami [2]. AGU je tvořen D-glukopyranózovým kruhem v konfiguraci C1-židličková, která vykazuje nejnižší konformační energii [20]. Výsledkem β -vazby je otočení osy každé druhé AGU v celulózovém řetězci o 180° . V důsledku toho je opakující se jednotka celobiózy o délce 1,3 nm [21]. Z chemického hlediska je užitečné považovat AGU za opakující se jednotku, protože má tři reaktivní hydroxylové skupiny, jednu primární a dvě sekundární, které podléhají typickým reakcím hydroxylových skupin [20].

Hydroxylové skupiny jsou umístěny v rovině kruhu. Konce řetězce molekuly celulózy jsou chemicky odlišné, jeden konec má anomerní atom uhlíku zapojený do glykosidické vazby (cyklické sacharidy jsou sacharidy s odlišnou polohou OH skupiny vůči rovině, sacharidy, které se liší konfigurací pouze na jednom uhlíku, se nazývají anomery, zejména na prvním uhlíku, a tento uhlík se nazývá anomerní uhlík), zatímco druhý se skládá z D-glukopyranosové jednotky v hemiacetalové formě, v rovnováze s aldehydovou funkcí, která je redukujícím koncem řetězce. Tyto koncové skupiny však nemají vliv na celkové vlastnosti celulózy a jejich derivátů [20].



Obrázek 8: Celulóza [22]

Tvorba vodíkových vazeb v celulóze se považuje za silně ovlivňující vlastnost fyzikálních, chemických a mechanických vlastností. Omezená rozpustnost v obvyklých rozpouštědlech, reaktivita hydroxylových skupin a krystalinita celulózy jsou výsledkem silných vodíkových vazeb. Hydroxylové skupiny AGU a kyslíky spolu interagují v rámci řetězce nebo s jiným celulózovým řetězcem vytvářením sekundárních valenčních vazeb, tj. intramolekulárních a intermolekulárních vodíkových vazeb [20]. Díky rozsáhlým možnostem tvorby vodíkových vazeb vznikají různé trojrozměrné struktury.



Obrázek 9: vodíkové vazby mezi řetězci celulózy [12]

Intramolekulární vodíkové vazby jsou v kombinaci s β -glykosidickou vazbou zodpovědné za relativní tuhost a pevnost molekul celulózy [21]. Tuhost řetězce má za následek vysoce viskózní roztoky, vysokou tendenci ke krystalizaci a tvorbu fibrilárních struktur [23].

Co se týká tepelných vlastností nelze celulózu na rozdíl od mnoha syntetických polymerů zpracovávat extruzí kvůli její tepelné nestabilitě, takže zahřívání celulózy v teplotním rozmezí 190-390 °C, a to i v inertní atmosféře, vede ke složité sérii paralelních a po sobě následujících reakcí. Ty potom vedou ke vzniku alifatických aromatických karbonylových sloučenin, furanů (tj. heterocyklická organická sloučenina tvořená pětičlenným aromatickým kruhem se čtyřmi atomy uhlíku a jedním kyslíkem, C_4H_4O) a karboxylových kyselin. Naopak deriváty celulózy, zejména její jednoduché a směsné karboxylové estery, lze zpracovat vytlačováním. Hodnoty T_m těchto esterů klesají v závislosti na rostoucí délce acylového řetězce a u stejných acylových skupin v závislosti na rostoucím stupni substituce (tj. v celulóze počet hydroxylových skupin na glukózových jednotkách, které byly nahrazeny jinými chemickými skupinami, například acetylovými nebo nitrátovými skupinami).

2.2 Nanocelulóza

Nanotechnologie v posledních desetiletích způsobily revoluci ve vědě a technice. Studium nanocelulózy výrazně urychlilo vývoj nových technik pro výrobu nanomateriálů. Je zajímavé poznamenat, že termín "mikrofibrilovaná celulóza" (MFC) byl poprvé použit v laboratořích ITT Rayonier ve Whippany, New Jersey, USA, koncem 70. let 20. století Turbakem, Snyderem a Sandbergem [20], což znamená, že nanocelulóza byla objevena dříve, než se nyní domníváme.

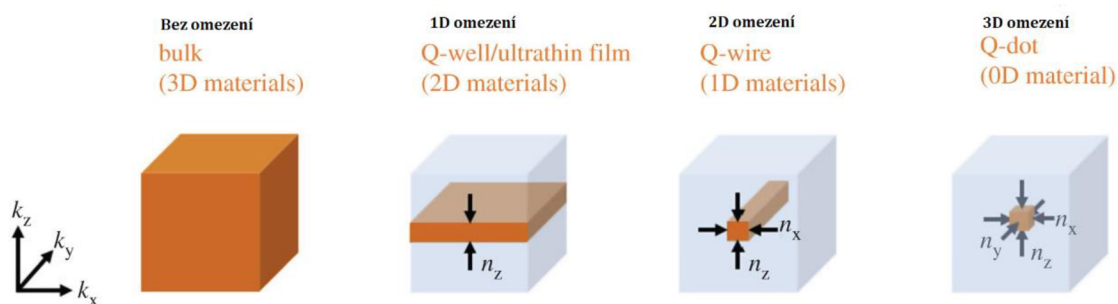
Nanocelulóza (NC) je přírodní vlákno, které lze získat z celulózy. Věnuje se jí zvláštní pozornost kvůli jejím rozměrům, průměr vláken je obvykle menší než 100 nm a délka až několik mikrometrů. Nanocelulóza je biologicky odbouratelná, má nízkou hmotnost a

hustotou (přibližně $1,6 \text{ g/cm}^3$) [21]. Stejně jako u jiných nanomateriálů, nanocelulóza má velký poměr plochy k objemu. Díky tomu má nanocelulóza potenciálně následující výhody, jakými jsou: lepší mezifázová interakce s polymerní matricí při použití jako plnivo v kompozitech, rovnoměrné rozložení ve formě plniva v tenkovrstvých kompozitech, potenciální povrchovou plochu pro imobilizaci katalyzátorů nebo aktivních molekul pro jakékoliv chemické nebo biochemické procesy, širší možnosti chemické modifikace nebo funkcionalizace povrchu pro úpravu vlastností nebo účinný materiál pro absorpci a zadržování ropy při čištění ropných skvrn [24].

Dále vykazuje vynikající mechanické vlastnosti. Má zejména vysokou tuhost, její modul pružnosti dosahuje až 220 GPa, což je více než u aramidových vláken. Kromě toho má nanocelulóza vysokou pevnost v tahu až 10 GPa, což je více než litina (100 MPa až 350 MPa) [25]. Poměr pevnosti k hmotnosti je 8krát vyšší než u nerezové oceli [25]. Kromě toho je nanocelulóza průhledná a plná reaktivních hydroxylových skupin, které lze funkcionalizovat s cílem ovlivnit různé povrchové vlastnosti.

2.2.1 Vlastnosti nanorozměru

Nanomateriály se obecně odlišují od makromateriálů velikostí (průměr, délka), která je menší než 100 nm, neboť právě v této oblasti začíná hrát významnou roli efekt kvantového omezení na elektrické, tepelné a optické vlastnosti [22]. Kvantové omezení je jeden ze základních efektů, který se vyskytuje v nanomateriálech a v jeho důsledku dochází k omezení pohyblivosti volných elektronů díky značnému zmenšení velikosti materiálu. Toto omezení vede k diskrétní struktuře energetických hladin a ke změnám elektrických a optických vlastností materiálu [23].



Obrázek 10 Různé druhy kvantového omezení [26]

Téměř všechny vlastnosti jako je tvrdost, pevnost, tažnost, modul pružnosti, bod tání, hustota, tepelná vodivost, koeficient tepelné roztažnosti, difuzivita atd. se u nanomateriálů mění (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Změna vlastností Ni při změně velikosti zrn z 10 μm na 10 nm [22]

Změna vlastnosti v porovnání s mikro a makro rozměry	
Vlastnost	makro rozměry
Tvrдость	5násobné zvýšení
Pevnost	3 – 10násobné zvýšení
Odolnost vůči otěru	170násobné zvýšení
Součinitel tření	snížení na polovinu
Odolnost proti korozi	snížení nebo zastavení lokální koroze
Elektrické vlastnosti	3násobné zvýšení odporu

Vlastnosti nanomateriálů jsou ovlivněny nejen celkovou velikostí, ale také jejich tvarem, poměrem stran, pórovitostí a drsností povrchu, které mění poměr povrchu k objemu a tím i další vlastnosti. Tvar je natolik důležitou vlastností, že klasifikace nanomateriálů může být založena na jejich rozměrech nebo poměru stran.

Nanomateriály a nanostrukturní materiály mají odlišné mechanické vlastnosti z několika důvodů kromě kvantového omezení: Za prvé, kratší délka vazeb vede k pevnějším a tužším materiálům, dále omezená velikost jednotek materiálu snižuje pravděpodobnost výskytu určitých defektů; např. hranice zrn jsou u malých nanočástic velmi vzácné [27]. *Je dobře známo, že vazby uhlík-uhlík v hexagonální mřížce grafitu jsou nejpevnější v každé pevné látce a celkově jsou druhé nejpevnější po vazbě N-O. V makroskopickém měřítku však grafit nepovažujeme za mimořádně pevný materiál, protože jeho vazby ve směru krystalu jsou slabé a příčnou pevnost značně snižuje skutečnost, že vrstva není souvislá, takže tahové síly krystal snadno rozpadají* [27]. Role bodových defektů v nanomateriálech není z hlediska mechanické pevnosti tak kritická jako v případě diskontinuit v objemových materiálech [27]. Grafen a uhlíkové nanotrubičky mají díky těmto silným vazbám vysokou pevnost a Youngův modul.

Elektromagnetické vlastnosti nanomateriálu, zejména s rozměry 0D až 2D, vykazují zajímavé chování, protože nejdůležitější efekty a vlastnosti jsou odvozeny od kvantového omezení částic [27]. V nanometrových rozměrech materiálu má vlnová funkce omezený počet řešení. To má za následek změny několika elektrických vlastností. Se zmenšující se velikostí prvků se rozšiřuje pásová propast (bandgap), klesá vodivost a snižuje se hustota stavů (density of states, DOS, rozdělení energetických stavů, které má systém nebo materiál k dispozici) [27]. V souladu s tím se mění i optické vlastnosti, protože absorbované a emitované fotony závisí na rozdílu energií mezi stavy mezi jednotlivými pásy nebo v jejich

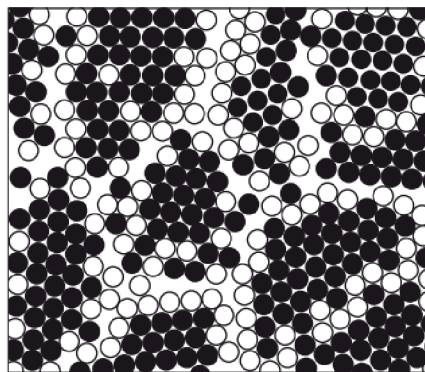
jemné struktuře. Kromě toho vznikají v důsledku uzavřeného prostoru kvazičástice (ve fyzice kvazičástice, porucha v prostředí, která se chová jako částice a kterou lze vhodně považovat za jednu z částic) [27, 28]. *Pár elektron-díra, tj. exciton, nese v nanomateriálech energii bez pohybu čistého náboje. Plazmony, povrchové plazmony (polaritony) a polarony hrají klíčovou roli v interakcích nanomateriálů s optickými fonony (fonon, ve fyzice kondenzovaných látek jednotka vibrační energie, která vzniká kmitáním atomů v krystalu), např. způsobují závislost barvy koloidů zlata na velikosti částic.*

Elektrostatické síly hrají významnou roli při tvorbě nanočástic a mají také důležitý vliv na vlastnosti nanomateriálů. Většina větších struktur vytvořených z nanomateriálů je držena pohromadě van der Waalsovými silami [27]. Nanomateriály, zejména jednorozměrné struktury, jako jsou nanodrátky a nanotrubičky, vedou elektrický proud jinak než objemové vodiče. Omezená velikost ve směru kolmém k ose a atomové uspořádání 1-D objektů/krystalů nebo nanotrubiček, má za následek slabou interakci mezi fononů a nosiči náboje a slabý balistický transport (tj. nerušený tok nosičů náboje obvykle elektronů nebo částic nesoucích energii na relativně dlouhé vzdálenosti v materiálu) [27]. V balistickém režimu elektrického vedení nezávisí odpor na délce vodiče, ale spíše na počtu použitých vodivostních kanálů podle Landauerova zákona. Často se jedná o jediný kanál a lze prokázat kvantovou povahu vodivosti jako funkci počtu kanálů [27].

Magnetické vlastnosti nanomateriálů silně závisí na charakteristické velikosti, tj. průměru nanočástic nebo velikosti zrn nanostrukturního materiálu, která je obvykle malá ve srovnání s velikostí magnetické domény materiálu (magnetická doména je oblast v magnetickém materiálu, ve které je magnetizace v jednotném směru, to znamená, že jednotlivé magnetické momenty atomů jsou vzájemně vyrovnány a směřují stejným směrem) [27, 29]. Nanomateriály lze klasifikovat podle typu interakce mezi magnetickými částicemi, od žádné interakce v dobře rozloženém systému nanočástic až po silně interagující nanostrukturní materiály [27].

Dále je rozšířeným omylem, že nanomateriály nelze vidět pouhým okem ani je nelze detekovat optickým mikroskopem. Tato mylná představa vychází ze skutečnosti, že nanoměřítko je definováno jako 1-100 nm, zatímco vlnová délka viditelného spektra se pohybuje v rozmezí 400-800 nm; tento škálový rozdíl však znamená pouze to, že velikost a tvar nelze rozlišit pomocí fotonů viditelného spektra. Ve skutečnosti existuje spousta interakcí mezi atomy, molekulami a nanomateriály se světlem a některé z těchto interakcí

jsou použitelné pro detekci velikosti a morfologie nanomateriálů. Optické vlastnosti – podobně jako elektrické – se řídí kvantovým omezením: nižší rozměrnost a menší velikost mají za následek větší energetický rozdíl mezi sousedními diskrétními energetickými hladinami v DOS, a tudíž vyšší excitační energii. Čím menší je částice, tím kratší je vlnová délka v absorpčním spektru a barva se posouvá od červené k modré.

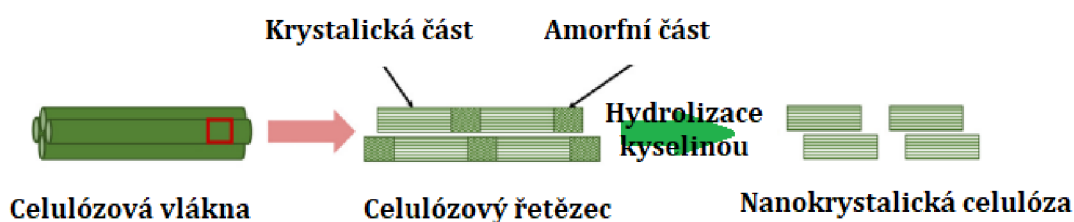


Obrázek 11: Hypotetická struktura nanomateriálu, kde černé kroužky ukazují atomy v zrně a bílé kroužky ukazují atomy na hranicích zrn [31]

2.3 Klasifikace nanocelulózy

2.3.1 Nanokrystalická celulóza

Celulózové nanokrystaly, známé také jako nanokrystalická celulóza (CNC), jsou tuhé krátké struktury. Geometrické rozměry CNC se mohou značně lišit průměrem od 2 nm do 20 nm a délkou od 100 nm do 500 nm [25], stupeň krystalinity u CNC se pohybuje v rozmezí od 55 % do 88 %. Rozměry a krystalinita dané CNC závisí na zdroji celulózy a podmínkách extrakci. Tyto nanokrystaly mohou být získané z celulózy z různých rostlin, např. bagasy, bavlny, lnu, lýka, morušové kůry, sisalu, tunicinu a pšeničné slámy atd. Izolace těchto nanokrystalů se provádí především chemicky, tj. rozkladem koncentrovanou kyselinou, kdy amorfni část podlehne hydrolyzaci a krystalická část je zachována. Nanokrystalická celulóza vykazuje vynikající mechanické vlastnosti, Youngův modul pružnosti se nachází v rozmezí 140 GPa – 160 GPa, a pevnost v tahu v rozmezí 8 GPa – 10 GPa [8].

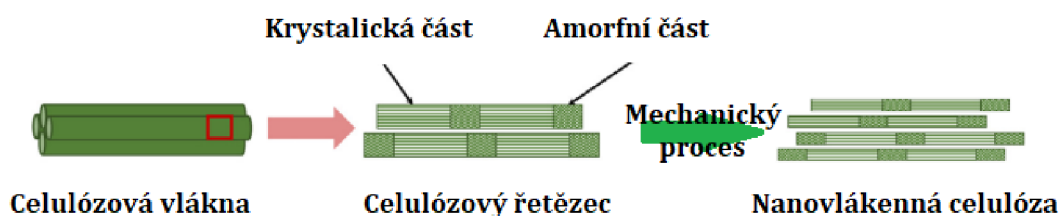


Obrázek 12: Schéma chemické extrakce nanokrystalické celulózy [25]

2.3.2 Nanovláknenná celulóza

Nanovláknenná celulóza (Cellulose nanofibrils CNF), známá také jako nanovláknenná celulóza (Nano-fibrillated cellulose NFC), mají dlouhou a pružnou strukturu. CNF se skládají z natažených svazků (agregátů) elementárních nanovláken, které jsou tvořeny střídavě krystalickými a amorfními oblastmi. CNF mohou mít průměr v rozmezí 20 nm – 50 nm a délku v rozmezí 500 nm – 2000 nm a stupeň krystalinity u CNF se pohybuje v rozmezí od 50 % do 60 %. CNF se obvykle získávají ze lnu, konopí, bramborových hlíz a dřevní hmoty mechanickou izolací a enzymatickými procesy [8].

Nanovláknenná celulóza má Youngův modul v rozmezí 30 GPa – 40 GPa, a pevnost v tahu v rozmezí 0,8 GPa – 1 GPa [8].

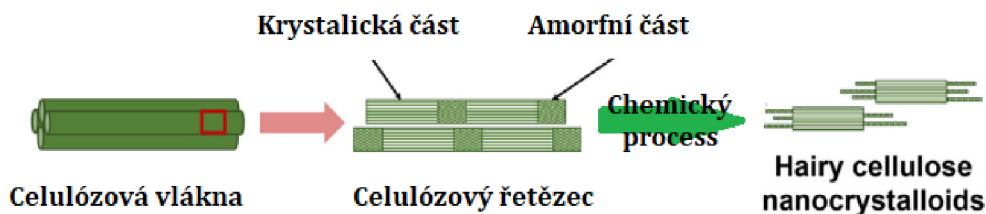


Obrázek 13: Schéma mechanické extrakce nanovláknenné celulózy [25]

2.3.3 Hairy cellulose nanokrystaloidy

HCNC je nový typ ze skupiny nanocelulóz, který van de Ven a jeho kolegové syntetizovali oxidací tzv. periodátu celulózy (celulóza oxidovaná periodátem, HI O_4). Celulóza není rozpustná ve vodě. Nicméně je možná modifikace amorfních oblastí takovým způsobem, který podporuje jejich rozpouštění. K tomu dochází, pokud se všechny konce řetězců celulózy, které tvoří celulózové nanovlákně, nacházejí v amorfních oblastech [32]. Pokud jsou konce řetězců rozděleny mezi krystalické a amorfní oblasti, je také nutné řetězce v amorfních oblastech štěpit, aby se hydrofilně modifikované amorfní oblasti v roztoku rozpouštěly. To umožňuje novou metodu přípravy nanocelulózy: lze rozpustit amorfní oblasti a zároveň rozštěpit dostatečný počet celulózových řetězců. V takovém případě se nanovlákně v krystalických oblastech rozpadnou, přičemž na jejich koncích zůstanou amorfní oblasti [32]. Periodát stereospecificky (reakce se označuje jako stereospecifická, jestliže se při ní výchozí materiály lišící se pouze konfigurací přeměňují na stereoizomerně odlišné produkty [33]) přeměňuje C2-C3 hydroxylové skupiny glukózových jednotek na aldehydy a současně přerušuje vazbu C2-C3. Celulózový dialdehyd je při pokojové teplotě rozpustný ve vodě (k iniciaci rozpouštění je však třeba zahřátí); reakce periodátu s celulózou tedy vede k rozpouštění amorfních oblastí [32].

HCNC má také vysokou krystalinitu a obsahuje jak krystalickou část jako CNC, tak i amorfní část, jako u nanovláknenné celulózy. Různé deriváty HCNC, např. stericky stabilizované nanokrystalické celulózy a elektrostaticky stabilizované nanokrystalické celulózy, lze syntetizovat pomocí různých chemických reakcí [24].



Obrázek 14: Schéma extrakce HCNC [25]

2.4 Izolace nanocelulózy

Způsob izolace nanocelulózy má velký vliv na morfologii a vlastnosti získaného materiálu. K výrobě nanocelulózy lze použít jak přístup Top-Down, tak přístup Bottom-Up. Zatímco přístup Top-Down vychází při výrobě nanocelulózy z objemové celulózy, přístup Bottom-Up začíná při výrobě nanocelulózy z rozpuštěné celulózy nebo monomerů. Izolace nanocelulózy z rostlinných zdrojů se obvykle provádí ve třech krocích. Prvním krokem je čištění surového materiálu za účelem odstranění necelulózových složek z rostlinného materiálu a izolace přečištěné celulózy. Čištění lze provést například hydroxidem sodným nebo draselným a následně bělením chloritanem sodným. Tento postup se obvykle opakuje několikrát, aby se získala co nejčistší celulóza. Druhým krokem je řízená chemická úprava, obvykle hydrolýza kyselinou nebo oxidace pomocí TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl piperidin-1-oxidany). Tato úprava pomáhá rozštěpit amorfní oblasti, odstranit lokální interfibrilární krystalické vazby a usnadnit extrakci nanocelulózy. Po provedení těchto dvou kroků následuje třetí krok, kterým je samotná izolace nanocelulózy. Ta se provádí například pomocí ultrazvukového rozptýlení či rozpouštění v organických rozpouštědlech.

2.4.1 Chemický způsob extrakce nanocelulózy

Hydrolýza kyselinou: K uvolnění CNC se obvykle používá hydrolýza kyselinou, při které se čistá celulóza rozkládá za použití silných minerálních kyselin za kontrolovaných podmínek, tj. teplota, doba reakce, míchání a poměr kyseliny k celulóze [2]. Lze použít různé minerální kyseliny, jako je například kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná, maleinová, hydrobromová, dusičná a mravenčí. Kyselina sírová (SA) je nejčastěji používanou kyselinou

pro přípravu CNC. Během hydrolyzy se nejprve rozkládají neuspořádané amorfni oblasti a lokální interfibrilární vazby celulózy, zatímco stabilní krystalické oblasti zůstávají nedotčené a mohou být izolovány jako nanokrystalické částice [2]. Disperze CNC v silné kyselině se následně zředí vodou a postupně promyje odstředováním. Pro odstranění přebytečné kyseliny se poté provede neutralizace nebo purifikace destilovanou vodou [2]. K dalším krokům patří filtrace, odstředování nebo ultracentrifugace a také mechanická nebo ultrazvuková dezintegrace.

Hydrolyza celulózy pomocí SA zahrnuje štěpení řetězce a současně částečnou esterifikaci hydroxylových skupin. Přítomnost sulfátových skupin na povrchu nanokrystalů vede k jejich negativnímu náboji a k aniontové stabilizaci prostřednictvím odpudivých sil elektrických dvojvrstev, což efektivně brání agregaci CNC. Avšak sulfátové skupiny snižují tepelnou stabilitu NC. Pro zlepšení této vlastnosti byla navržena neutralizace sulfátových skupin pomocí hydroxidu sodného na $\text{pH} > 7$ [2]. K tomuto účelu lze použít i jiná neutralizační činidla, například amoniak nebo uhličitan sodný [2].

Hydrolyza pomocí kyselin v pevné fázi: Hydrolyza s použitím pevné kyseliny má několik výhod, včetně snadného získání a opakovaného využití kyseliny, nízké koroze zařízení a bezpečného pracovního prostředí. Nicméně metoda má také několik nevýhod, jako jsou vysoké náklady na pevnou kyselinu, dlouhá doba hydrolyzy, nízká produktivita, heterogenita procesu hydrolyzy a široká distribuce velikosti částic. Tyto nedostatky jsou způsobeny omezeným kontaktem mezi granulemi pevné kyseliny a celulóзовou surovinou [2].

Hydrolyza kyselinou v plynné fázi: Tato metoda spočívá v hydrolyze celulózy s obsahem vlhkosti až 80 % za přítomnosti kyselého plynu, který proniká do celulóзовých vláken a reaguje s vlhkostí materiálu, což způsobuje vysokou lokální koncentraci kyseliny a následnou rychlou hydrolyzu amorfni oblastí a lokálních mezivláknových vazeb [2]. CNC se následně izolují pomocí mechanického mletí nebo ultrazvukového působení na hydrolyzovanou celulózu. K dispozici jsou různé typy kyselin, jako je hydroxidovodíková kyselina, kyselina dusičná a kyselina trifluorocetová. Tento postup umožňuje vynechat několik ekologicky škodlivých a časově náročných kroků, které jsou nutné pro klasickou hydrolyzu kyselinovou. Je možné minimalizovat používání vody, snadno recyklovat kyselinu a vynechat krok dialýzy. Díky nižším ztrátám celulóзовé suroviny během procesu plynové hydrolyzy se zvyšuje výtěžek CNC.

Hydrolýza s katalyzátorem kovové soli: Chloridy kovů, jako například CuCl_2 , FeCl_3 a AlCl_3 , se disociují na komplexní ionty ve vodném prostředí [34]. Tento proces je způsoben tím, že všechny tři chloridy kovů působí jako Lewisovy kyseliny, což znamená, že mají schopnost přitahovat elektronové páry. Výsledkem toho jsou souřadné kovalentní vazby s šesti molekulami vody. *Koordináční vazba, nazývaná také dativní kovalentní vazba je kovalentní vazba – sdílený pár elektronů, ve které oba elektrony pocházejí ze stejného atomu. Kovalentní vazba vzniká sdílením dvojice elektronů dvěma atomy. Atomy drží pohromadě, protože elektronový pár je přitahován oběma jádry. Při vzniku jednoduché kovalentní vazby dodává každý atom do vazby jeden elektron – ale nemusí tomu tak být., které se vážou jako monodentátní ligandy centrální kation kovu. Monodentátní ligandy jsou Lewisovy báze, které dodávají jednomu atomu kovu jediný pár ("mono") elektronů [34].* Centrální kation kovů polarizuje molekuly vody tím, že snižuje jejich elektronovou hustotu. Přidání chloridů kovů do vody vede k hydrolýze, což vytváří komplexní kationty. Molekuly vody v bezprostřední blízkosti kationtu kovů tvoří primární hydratační sféru, zatímco sekundární hydratace vzniká, když se molekuly vody vážou na primární hydratační sféru [34]. Takto vzniklé kationty kovů působí jako Lewisovy kyseliny a napomáhají štěpení glykosidických vazeb, přičemž koordinované molekuly vody z hydratovaného kationtu se podílejí jako nukleofil (tj. chemická látka která v chemické reakce poskytuje elektronový pár) na vzniku xylózu (monosacharid s vzorcem $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$). Tyto komplexní kationty pak podle osmistupňového mechanismu depolymerizují hemicelulózu na monosacharidy podle následujících kroků: difuze komplexního kationtu vlhkou lignocelulóзовou maticí, protonizace kyslíku heterocyklické éterové vazby mezi monomery cukru, porušení éterové vazby, vznik karbokationtu jako meziprojektu, přímá reakce molekuly vody s karbokationtem (tj. iont s kladně nabitým atomem uhlíku) prostřednictvím jednoho ze dvou dostupných osamělých párů elektronů, čímž vzniká protonovaný hydroxid. Proton pak může být extrahován další molekulou vody za vzniku hydroniového iontu (H_3O^+), kdy dochází k rozpouštění karbokationtu (tj. ion s kladným nábojem na atomu uhlíku) s vodou, regeneraci komplexního kationtu s kogenerací monomeru cukru, hemicelulózy, oligomeru nebo polymeru v závislosti na poloze éterové vazby a difuzi reakčních produktů v kapalně fázi a opětovné zahájení druhého kroku [34].

Enzymatická produkce: Přeměny celulózy na monosacharidy lze také dosáhnout chemickým procesem, který provádí specifická řada enzymů známých jako celulózy. Celulózy jsou skupinou enzymů, které katalyzují rozklad polymeru celulózy na menší polymerní řetězce

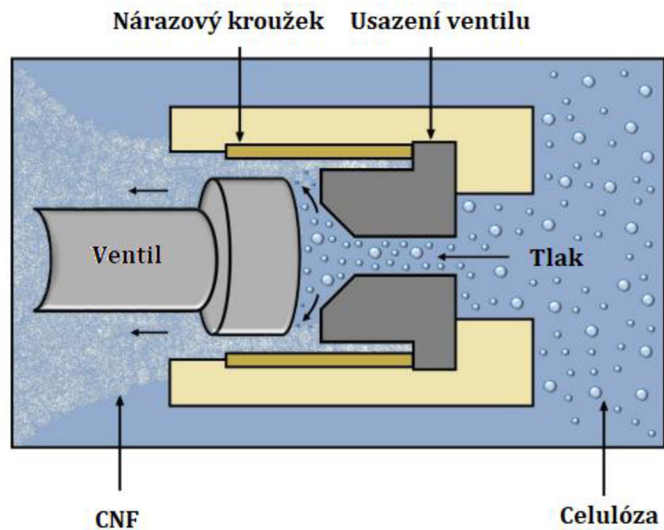
nebo dokonce na celobiózu ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a glukózu ($C_6H_{12}O_6$). Tradičně se tyto enzymy dělí do tří skupin: endoglukanasy, exoglukanasy a celbiohydrolasy (CBH) [3]. Úplná hydrolýza celulózy na glukózu vyžaduje synergické působení nejméně dvou ze tří enzymů: Nejprve jsou amorfní oblasti celulozového řetězce přístupnější endoglukanasám a náhodně oddělují vnitřní vazby glykanových řetězců, čímž vznikají neredukující konce cellooligosacharidů pro následné působení CBH nebo exoglukanasy. CBH pak postupně hydrolyzuje tyto konce řetězce, přičemž vzniká celobióza jako hlavní produkt [3]. Nakonec β -glukosidáza (BG, cellobiáza, β -D-glukosid-glukanohydroláza, EC 3.2.1.21) hydrolyzuje celobiózu na glukózu a také uvolňuje glukózu z neredukujících konců rozpustných cellooligosacharidů. Mezi CBH, exoglukanázami a endoglukanázami existuje vysoký stupeň synergie, který jim umožňuje lepší hydrolýzu celulózy.

Nevýhodou technologie enzymatické hydrolýzy jsou stále vysoké náklady na enzymy a pomalejší proces. Snížení těchto nákladů však v posledních letech přitahuje zájem výzkumných středisek a společností, a to díky vysokému potenciálu a vysoké účinnosti sacharizace (proces rozkladu složitého sacharidu – např. škrobu nebo celulózy, na monosacharidové složky) jako metody, jakož i nízké míře znečištění. Při použití enzymatické hydrolýzy se dosahuje vysokých výtěžků a téměř čistého celulozového materiálu, kromě toho dopad na životní prostředí je velmi nízký [3].

2.4.2 Mechanický způsob extrakce nanocelulózy

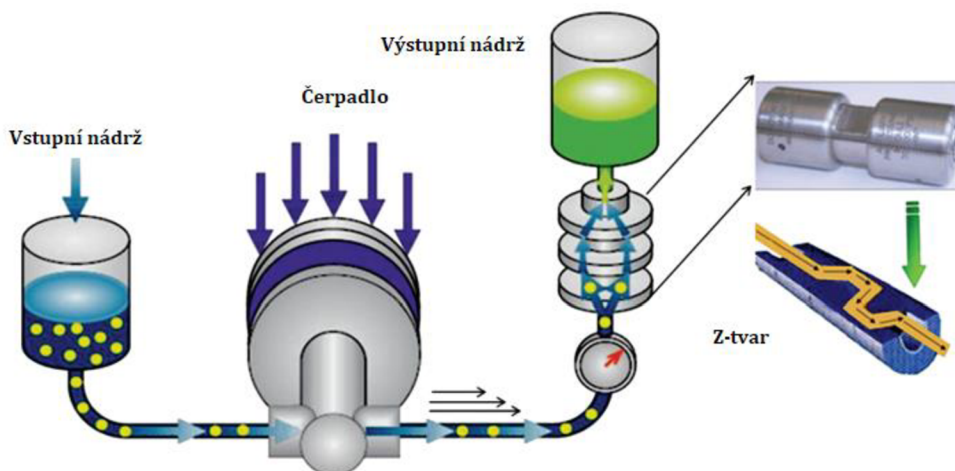
Vysokotlaká homogenizace: tato metoda se široce používá pro výrobu CNF v průmyslovém měřítku a také pro laboratorní přípravu nanovláken. Proces zahrnuje protlačování suspenze velmi úzkým kanálem nebo otvorem pomocí pístu pod vysokým tlakem 50-2000 MPa [15]. Šířka homogenizační štěrbině závisí na viskozitě suspenze a použitém tlaku a pohybuje se v rozmezí 5 až 20 μm [15].

Zvýšená rychlost proudění suspenze způsobuje nárůst dynamického tlaku a snížení statického tlaku pod hodnotu tlaku páry vodné fáze. To vede k tvorbě plynových bublin, které okamžitě implodují, když kapalina opustí homogenizační mezeru a vrátí se zpět do okolního prostředí. Tento jev tvorby a imploze plynových bublin způsobuje vznik rázových vln a kavitace, což narušuje fibrilární strukturu celulózy. Zmenšení velikosti celulozových vláken lze dosáhnout velkým poklesem tlaku, vysokými smykovými silami, turbulentním prouděním a srážkami mezi částicemi. Rozsah rozrušení celulózy závisí na počtu homogenizačních cyklů a použitém tlaku. Čím vyšší je tlak, tím větší je účinnost rozrušení v rámci jednoho cyklu.



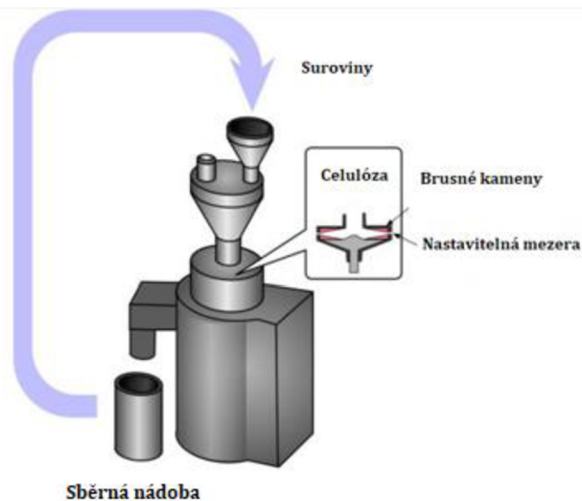
Obrázek 15: Schéma vysoko tlakového homogenizátoru[2]

Mikrofluidizace: metoda, která se používá pro výrobu CNF nebo CMF (cellulose microfibrers). Oproti homogenizaci, která pracuje při konstantním tlaku, mikrofluidizér pracuje při konstantní smykové rychlosti. Tekutá suspenze je protlačována komorou ve tvaru Z, kde dochází k vysoké smykové síle. Tlak může dosáhnout až hodnot 276 MPa [2]. V komoře jsou umístěny speciálně navržené mikrokanály s pevnou geometrií, kterými celulózová suspenze proudí vysokou rychlostí. Při nárazu proudu suspenze na povrch komory vznikají požadované smykové a rázové síly [2]. Řada zpětných ventilů umožňuje recirkulaci suspenze. Po výstupu z interakční komory může být produkt veden přes výměník tepla, recirkulován systémem k dalšímu zpracování nebo veden externě do dalšího kroku procesu. Pro zlepšení stupně fibrilace je nutné proces několikrát opakovat a použít různě velké komory.



Obrázek 16: Schéma mikrofluidizéru [2]

Mletí: Během mletí probíhá proces fibrilace vláken tak, že celulózová suspenze prochází mezi dvěma brusnými kotouči, z nichž jeden je nepohyblivý a druhý rotuje konstantní rychlostí, což působí na vlákno smykovým napětím. Mechanismus fibrilace v mlýnku využívá smykové síly k rozkladu struktury buněčné stěny a individualizaci nanorozměrných vláken. Rozsah fibrilace je závislý na vzdálenosti mezi disky, morfologii kanálků disků a počtu průchodů mlýnkem. Stejně jako u homogenizátoru je k vytvoření fibrilace celulózy zapotřebí mnoho průchodů.



Obrázek 17: Schéma nanomlýnku [35]

Kryodrcení: je mechanickou fibrilační metodou pro celulózu v zamrzlém stavu. Tímto procesem vznikají vlákna s relativně velkým průměrem, obvykle se pohybujícím mezi 0,1 a 1 μm [15]. Při tomto procesu jsou vodou napuštěná celulózová vlákna zmrazena v kapalném dusíku a následně rozdrčena [15]. Působení velkých smykových sil na zmrazená celulózová vlákna vede k roztržení buněčných stěn v důsledku tlaku vyvíjeného ledovými krystaly, čímž se uvolní nanovlákna. Následně je možné kryogenně nadrcená vlákna rovnoměrně rozptýlit ve vodě pomocí běžného dezintegrátoru. Tento postup lze využít pro různé typy celulózových materiálů a je vhodný jako proces předúpravy vláken před homogenizací. Připravená nanovlákna prokázala lepší dispergační schopnost v akrylové emulzi ve srovnání s vodou. Nicméně, metoda kryodrcení má nízkou produktivitu a je drahá kvůli vysoké spotřebě energie [2].

Vysoce intenzivní ultrazvuk: ultrazvuková homogenizace je častou laboratorní mechanickou úpravou pro rozrušení buněk v kapalném prostředí. Tento proces vytváří účinné kavitace zahrnující tvorbu, expanzi a implozi mikroskopických plynových bublin, když molekuly

vody absorbují ultrazvukovou energii. Díky hydrodynamickým silám ultrazvuku působícím na buněčnou stěnu dochází k fibrilaci celulózových vláken. Výsledky ukazují, že po ultrazvukové úpravě vzorků celulózy lze získat směs mikro a nanorozměrných vláken, jejichž průměry jsou široce rozložené v rozmezí od 20 nm do několika mikrometrů. Tyto výsledky naznačují, že některá nanovláknena byla odštěpena z celulózových vláken, zatímco některá zůstávají na povrchu vláken [2]. Tato metoda tedy poskytuje agregované fibrily s širokým rozložením šířky. Bylo také zjištěno, že krystalická struktura některých celulózových vláken se může měnit po úpravě ultrazvukem. Tyto změny se liší v závislosti na zdroji celulózy. Například u čisté celulózy se po ošetření zvýšila krystalinita, zatímco u MCC došlo k poklesu a u celulózových vláken zůstala konstantní.

2.5 Aplikace nanocelulózy

Aplikace nanocelulózy jsou velmi rozmanité a její potenciál v různých oblastech stále roste. Její využití se stává stále více populárním jako alternativní řešení k tradičním materiálům, které jsou neudržitelné z hlediska životního prostředí. Jak bude dále znázorněno, celulózové nanokompozity se dnes používají v biomedicíně, automobilovém průmyslu, elektronice, obalové technice, stavebnictví a při čištění odpadních vod.

2.5.1 Biomedicínské aplikace

V posledním desetiletí bylo připraveno mnoho materiálů na bázi nanocelulózy pro různé biomedicínské aplikace. Od roku 2000 došlo k obrovskému nárůstu počtu vědeckých publikací i k prudkému nárůstu počtu citací těchto článků o biomedicínských materiálech na bázi celulózy/nanocelulózy

Měkčené kortikální implantáty in situ: nervová rozhraní, která propojují centrální nervový systém s vnějším světem. Taková rozhraní mají velký potenciál pro obnovení nervových funkcí u osob s ochrnutím, a tím i pro zlepšení zdraví osob s poruchami centrální nervové soustavy a našeho porozumění mozku [36]. Neuronová rozhraní jsou schopna zaznamenávat nervové signály z jednotlivých neuronů nebo malých skupin neuronů v mozku [36]. Nejběžnějšími příklady materiálů používaných pro běžná nervová rozhraní jsou křemík, titan, platina, zlato, oxid iridiový, skelný uhlík a nerezová ocel. Předpokládá se, že mechanický nesoulad mezi implantovanou elektrodou a mozkovou tkání hraje významnou roli při zánětlivé reakci zprostředkované buňkami [36]. Jak již bylo zmíněno, většina nervových rozhraní je vyrobena z kovů, které jsou mnohem tužší (Youngův modul 200 GPa) než mozková tkáň (10 kPa) [36]. Takto tuhé sondy se díky své vysoké tuhosti snadno

zavádějí do měkké mozkové tkáně, aniž by se prohnuly, ale mikropohyb mezi sondami a mozkovou tkání může významně zvýšit riziko poškození tkáně a vyvolat imunitní reakci, která může vyústit ve vytvoření gliosis (tj. reaktivní proces, který se objevuje po určité době po většině typů poranění centrálního nervového systému a je výsledkem fokální proliferace ne-neuronálních buněk [37]), chronické reaktivní biologické odpovědi na cizí sondu; to vede k odumření neuronů a zapouzdření sondy [36]. Pro usnadnění tohoto postupu byly vyvinuty kortikální implantáty s měkkými polymery (např. polyimidem a parylenem); protože však hodnota Youngůvho modulu mozkové tkáně je přibližně 10 kPa a sondy na bázi měkkých polymerů mají modul asi 2-5 GPa, je mechanický nesoulad stále značný [36]. Kromě toho je celková tuhost těchto sond na bázi polymerů příliš nízká na to, aby pronikly do mozku bez prohnutí, pokud se nepoužijí tuhé páteře nebo gelové mikrofluidní kanály [36]. Nedávno byla pomocí celulózových nanokompozitů, vyvinutá nová třída in situ měkčícího nervového rozhraní (fyziologicky citlivých) jako substrátů pro mozkové implantáty, aby se zlepšila biokompatibilita mikroelektrod a minimalizovala zánětlivá reakce. Tato inteligentní měknoucí nervová rozhraní jsou dostatečně tuhá, aby mohla být snadno implantována do mozku, ale následně v podmínkách in vivo změknou tak, aby přesně odpovídala tuhosti mozkové tkáně; tím se minimalizuje neurozánětlivá reakce [36].

Náhrady měkkých tkání: Objev vhodných biomedicínských materiálů k tomuto účelu a rekonstrukční aplikace je důležitým aspektem pro vývoj lékařských implantátů, které mají nejen podobné mechanické vlastnosti jako tkáň, kterou nahrazují, ale také vykazují lepší biokompatibilitu, netrombogenitu, sterilizovatelnost, trvanlivost, životnost, nižší stupeň kalcifikace a dobrou zpracovatelnost pro snadnou výrobu [36]. Implantát by měl být biokompatibilní s hostitelskými tkáněmi z hlediska chemických, mechanických, povrchově chemických a farmakologických vlastností. Fibrilární síť nanocelulózových materiálů, jako je BNC, nabízí materiálu vysoké mechanické vlastnosti v tahu a chování podobné hydrogelu při interakci celulózy s okolním prostředím, jako je voda [36]. Kromě toho je BNC konkrétně za fyziologických podmínek nerozložitelná a bylo také prokázáno, že je biokompatibilní [36] což ji poskytuje trvalé mechanické vlastnosti a dlouhodobou chemickou stabilitu na rozdíl od degradovatelných biomateriálů. Všechny tyto klíčové vlastnosti činí z BNC zajímavého kandidáta na biomateriál pro farmaceutické a biomedicínské aplikace.

Jedna z nejznámějších klinických aplikací celulózových materiálů, zejména BNC, její lokální aplikace při hojení ran. Popáleniny jsou velmi komplexní poranění, která způsobují rozsáhlé poškození kožní tkáně. Podle výsledků mnoha studií v této oblasti hojení ran se

ukázalo, že BNC je lepším kandidátem než běžné materiály pro obvazování ran [36]. Obvazové materiály na bázi BNC, jako jsou XCell, Bioprocess a Biofill, jsou již komerčně dostupné na trhu pro lokální aplikaci při hojení ran [36]. Výsledky mnoha studií naznačují, že lokální aplikace BNC zlepšují proces hojení popálenin a chronických ran [36]. Kůže pacientů, jejichž popáleniny byly překryty membránou BNC, se hojila rychleji než rány pacientů, kteří dostávali konvenční obvazy na rány [36]. Nevysušené BNC vykazovaly pozoruhodnou přizpůsobivost různým tělesným tvarům, udržovaly správnou vodní rovnováhu a významně snižovaly bolestivost rány [36].

2.5.2 Ošetření vody

Kontaminující látky přítomné ve vodě, jako jsou barviva a bakteriální a plísňové toxiny, jsou pro člověka velmi škodlivé. K čištění vody se používají metody jako filtrace, sedimentace a destilace. V procesu čištění vody se používají biologické aplikace (například pomalé pískové filtry nebo bioaktivní uhlí), elektromagnetické ozařování (UV světlo) a chemické postupy (například chlorace). Nové pokročilé technologie, jako je proces reverzní osmózy (RO), využívají k filtraci vody vysoce kvalitní membrány. Membrány používané v metodách čištění vody, jako je mikrofiltrace a ultrafiltrace, potřebují drahé syntetické materiály, které jsou neudržitelné [24].

Nanocelulóza má hydrofilní a velký specifický povrch (SSA), chemickou inertnost a větší pevnost, což je vhodné pro výrobu vysoce výkonných membrán. Chemická inertnost NC ve vodném prostředí vyplývá z vysokého stupně krystalinity a hydrofilnosti nanocelulózy. Tyto vlastnosti snižují biologické znečištění membrány [24].

Použití NC v ošetření vody lze realizovat různými způsoby. Přímým přístupem neboli přímé využití NC jako adsorpčního materiálu. Adsorpcí se rozumí navázání znečišťujících látek, jako jsou ionty těžkých kovů, barviva atd. na povrch pevného materiálu pomocí elektrostatické interakce nebo dokonce chemických vazeb. Klíčem k úspěšné realizaci je velký SSA, který zajišťuje přístup k funkčním skupinám nacházejícím se na povrchu. Z vody tak lze odstranit velké množství znečišťujících látek, především kationty, jako jsou ionty těžkých kovů, ale na základě vhodné modifikace, např. amonné skupiny, také záporně nabitě látky, jako jsou dusičnany nebo fosforečnany, a organické znečišťující látky včetně barviv, olejů, pesticidů a léčiv. Již hydroxylové skupiny přitahují ionty těžkých kovů a barviva, ale modifikace OH skupin na funkční skupiny s vyšší afinitou k nabitým částicím zvyšuje adsorpční kapacitu o řád. CNC připravené hydrolýzou kyselinou sírovou nebo fosforečnou nesou ze své podstaty aniontové skupiny s vysokou afinitou k iontům těžkých kovů nebo

barvivům [38]. CNF modifikované TEMPO mají záporně nabitě karboxylové skupiny, které rovněž přitahují kationty. Kromě těchto nativních a přirozeně přítomných funkčních skupin existuje množství možností připojení dalších funkčních skupin, které se podobají skupinám běžně používaným v iontově výměnných pryskyřicích [38].

Superhydrofobní aerogely z nanovlákněné celulózy lze použít jako sorbenty oleje. NFC/PVA (polyvinylalkohol) aerogely potažené chloridem kyseliny stearové (SAC) rovněž vykazovaly superhydrofobnost. Chhaged a kol. vyrobili NFC/PVA aerogely pomocí metody lyofilizace (sušení mrazem nebo desikace) vodné suspenze NFC/PVA bez použití chemikálií. Aerogely byly poté funkcionalizovány ponořením do roztoku SAC. Aerogely s SAC vykazovaly vysokou pórovitost 98 %, superhydrofobnost (tj. kontaktní úhel $\sim 159^\circ$) a oleofilní vlastnost (tj. kontaktní úhel $\sim 0^\circ$). Adsorpční schopnost aerogelu se měří poměrem hmotnosti adsorbované kapaliny a hmotnosti suchého aerogelu. Bylo zjištěno, že množství adsorbované kapaliny je nejméně 35krát vyšší než hmotnost sušiny [39].

2.5.3 Potravinářský/obalový průmysl

Nanocelulóza se rychle vyvíjí pro biologicky odbouratelné potravinářské obalové fólie díky své netoxičnosti, silné odolnosti vůči plynům a vynikající propustnosti kyslíku. Následně byly za účelem omezení nežádoucího šíření patogenů z potravin a prodloužení trvanlivosti výrobků při zachování jejich bezpečnosti a kvality navrženy nové materiály s nanocelulózovou strukturou v kombinaci s různými kovy [8]. Byl studován synergický účinek směsi CNF a nanočástic stříbra potažených dextranem (tj. složitě rozvětvený polysacharid vznikající kondenzací glukózy) pro ekologickou obalovou fólii a po třech týdnech ponoření do gramnegativních bakterií *E. coli* a grampozitivních bakterií *S. aureus* vzorek vykazoval pokles hydrofilní povahy, což zdůraznilo jejich životaschopnost jako konzervačních látek proti růstu bakterií [8].

Salmieri et al. studovali inaktivaci *Listeria monocytogenes* v šunce a zeleninové směsi. V případě nanokompozitní fólie z PLA-CNC-nisinu lisované do formy, která byla použita k balení šunky, byl růst *L. monocytogenes* zpomalen až do 14. dne [40]. Nanokompozitní fólie PLA-CNC-oreganový esenciální olej, použitá k balení zeleninové směsi, vykazovala téměř úplnou inhibici růstu *L. monocytogenes* při skladování zeleniny po dobu 14 dnů při 4 °C [40].

Dehnad et al. použili biokompozit chitosan-nanocelulosa k prodloužení trvanlivosti mletého masa, přičemž pozorovali pokles populace bakterií mléčného kvašení ve srovnání se vzorky balenými do nylonu při 3 °C a 25 °C po 6 dnech skladování [40].

Obalení borůvek vodní suspenzí CNF a nanočásticemi uhličitanu vápenatého odhalilo, že únik antokyanových pigmentů z borůvek během tepelného zpracování byl prakticky eliminován [40].

2.5.4 Senzorika

Plynové senzory: Elektrochemické a kolorimetrické senzory byly použity v mnoha aplikacích pro detekci plynů, a to buď samostatně, nebo v kombinaci s jinými metodami. Elektrochemické snímání je založeno na chemické interakci mezi molekulami plynu a aktivními složkami senzorů, která vede ke změně elektrické vodivosti senzorů. Naměřené elektrické signály dobře odpovídají koncentracím měřených plynů. Wu a spolupracovníci například uvedli výrobu plynových senzorů amoniaku na bázi vodivých kompozitů polyanilin/CNC (PANI/CNC) [41]. Když byly kompozity PANI/CNC vystaveny působení amoniaku, jejich elektrický odpor se zvýšil v důsledku deprotonace PANI [41]. Kompozity vykazovaly rychlou odezvu na amoniak v čase kratším než 10 s. Navíc byl tento detektor velmi citlivý na amoniak s detekčním limitem 10 ppm díky velkému SSA NC [41]. Nedávno byl vyvinut senzor na křemenné krystalové mikrobalanci (quartz crystal microbalance)/celulósová acetátová nanovlákná/polyethylenimin/oxid grafenu (QCM/CA/PEI/GO) pro detekci amoniaku s nižší mezí [41]. Ve srovnání s dříve vyvinutými QCM senzory na bázi polystyrenu/GO vykazovaly QCM/CA/PEI/GO rychlejší odezvu (<10 s) a nižší detekční limity (1 ppm) [41]. Vynikající schopnost detekce amoniaku QCM/CA/PEI/GO senzory přisuzovaly velké ploše povrchu nanovláknenné membrány na bázi CA, která umožnila dobrou disperzi PEI a GO jako aktivních materiálů [41].

CNC lze také použít v kompozitech s oxidem železa k detekci NO₂ [41]. NO₂ je škodlivou látkou znečišťující ovzduší a jeho koncentrace by neměla být vyšší než 40 µg/m³. Proto jsou zapotřebí vysoce citlivé senzory na úrovni pod ppm [41]. Senzory na bázi CNC/oxidů železa byly ideální pro detekci NO₂ při pokojové teplotě a vykazovaly reverzibilitu, rychlou odezvu a nízký detekční limit 2 ppm [41]. Hlavním mechanismem detekce byla elektronová vodivost vyvolaná oxidačním činidlem, které odebírá elektrony, jako je NO₂ [41]. Senzory CNC/oxid železa by mohly překonat několik omezení, s nimiž se setkávají dříve vyvinuté senzory NO₂ na bázi grafenu, uhlíkových nanotrubiček, wolframu a oxidu kovu, jako jsou vysoké výrobní náklady, pomalá regenerace a nízká mechanická flexibilita. Tyto velmi žádané vlastnosti

senzorů CNC/oxid železa byly přisuzovány velkému povrchu CNC s nanočásticemi oxidu železa, které jsou citlivé na NO₂ [41].

Napěťové senzory: Třetí nejrozšířenější kategorií senzorů založených na kompozitních materiálech z nanocelulózy jsou senzory napětí. Piezoelektrická vlastnost dřeva je známa již několik desetiletí. Tato kategorie senzorů detekuje elektrické změny vznikající následkem mechanické deformace. K základním požadavkům na výrobu tenzometrického senzoru pro různé aplikace patří vyšší roztažnost, vynikající pružnost, vyšší citlivost a rozsáhlejší snímací rozsah. L. Liu a kol. (2022) uvedli hydrogel připravený pomocí nanokrytalů celulózy zakotvených v polyethylenglykolu a polyakrylamidových polymerech. Tento vyvinutý hydrogel vykazoval dobrou odezvu vůči teplotě a snímání deformace. Flexibilních a vysoce vodivých sensorových platform lze dosáhnout použitím nanocelulózy a grafenového materiálu [42]. Zheng a spol. uvedli flexibilní vodivý nanokompozitní hydrogel složený z TEMPO-oxidované CNF a grafenu a matrice z kyseliny polyakrylové. Chemické a fyzikální dvojitě zesíťování hydrogelu vede k samoregeneračním vlastnostem a vysoké mechanické pevnosti. Kompozitní hydrogel se používá jako snímač tahu v nositelné elektronice, kde monitorují ohybové a natahovací pohyby rukou a nohou [42].

Nanocelulóza a její jedinečné vlastnosti mohou být využity ke konstrukci 3D porézních aerogelů s mnoha přednostmi, např. nízkou hustotou, kontrolovatelnou strukturou pórů, vynikající mechanickou pevností (pružností, stlačitelností a trvanlivostí) a biokompatibilitou. Díky tomu jsou nanocelulózové aerogely vhodné jako pružné senzory pro sledování každodenního chování lidského těla, a to za použití různých konstrukčních řešení v oblasti účinnosti nebo struktury, jako je zavádění různých nových funkčních materiálů a regulace jedinečných mikrostruktur [43].

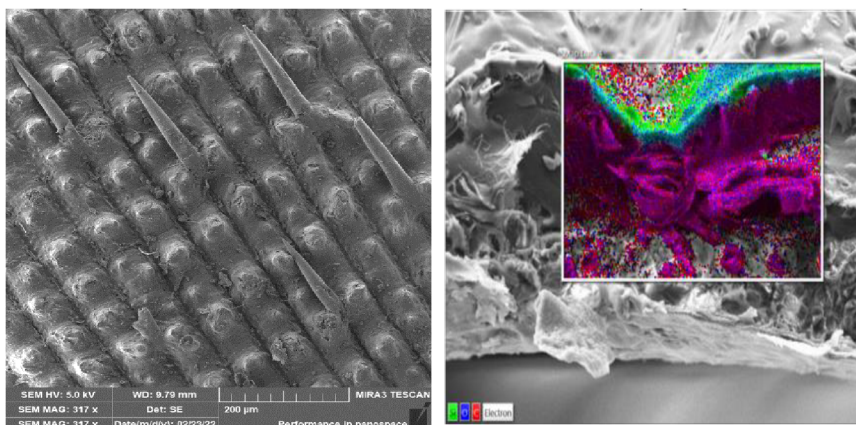
3 Experimentální část

3.1 Příprava materiálu

Pro experimenty byl použit originální organicko-anorganický materiálový systém přírodního původu, který byl propůjčen firmou Cersum s.r.o. (Česká republika). Použitý materiál je charakteristický tím, že obsahuje současně celulózová vlákna a nanočástice biogenního oxidu křemičitého obr. 18. Dopad následného použití analyzovaného materiálu spočívá v tom, že rýžové slupky patří k největším celosvětovým zemědělským odpadům a jejich využití souvisí jak s řešením environmentálního problému, tak s využitím tohoto materiálu jako potenciálního pokročilého materiálu pro řadu aplikací. Rýžové slupky mohou být díky svému chemickému složení jak zdrojem celulózových vláken, tak zdrojem nanočástic oxidu křemičitého. Surové rýžové slupky – obr. 18 a 19 jsou charakteristické anorganickou krustou tvořenou převážně z nanočástic oxidu křemičitého a kompaktní hladkou vnitřní vrstvou tvořenou naopak převážně organickou fází – obrázek 19.

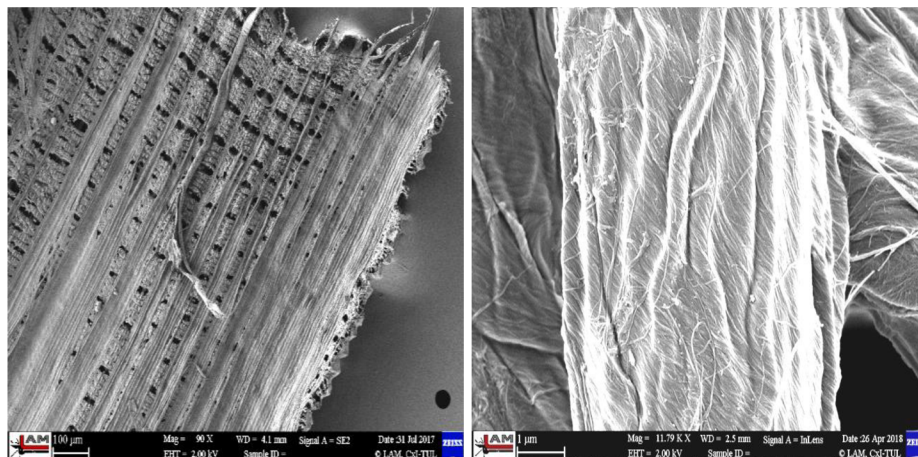


Obrázek 18: Rýžové slupky surové (vlevo) a po úpravě (vpravo). Upravené rýžové slupky byly použity jako vstupní materiál pro ruční mletí a mletí



Obrázek 19: Povrch surové rýžové slupky (vlevo) SEM. Příčný lom slupkou s vyznačením linie vysokého obsahu oxidu křemičitého na povrchu (vpravo) EDX [4]

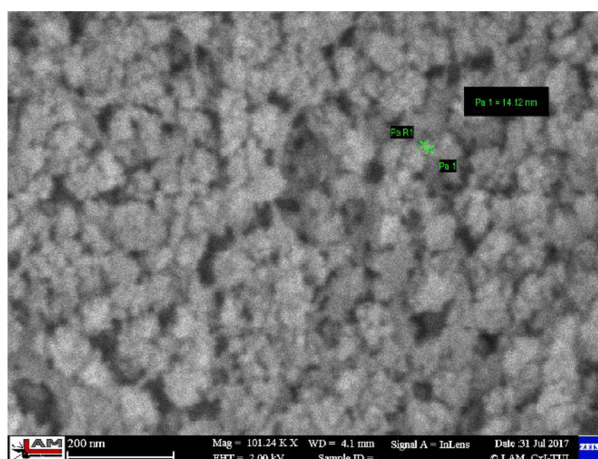
Vnitřní část slupky je tvořena paralelně uspořádanými vlákny vytvářející kompaktní plochu, jež se dotýká rýžového zrna.



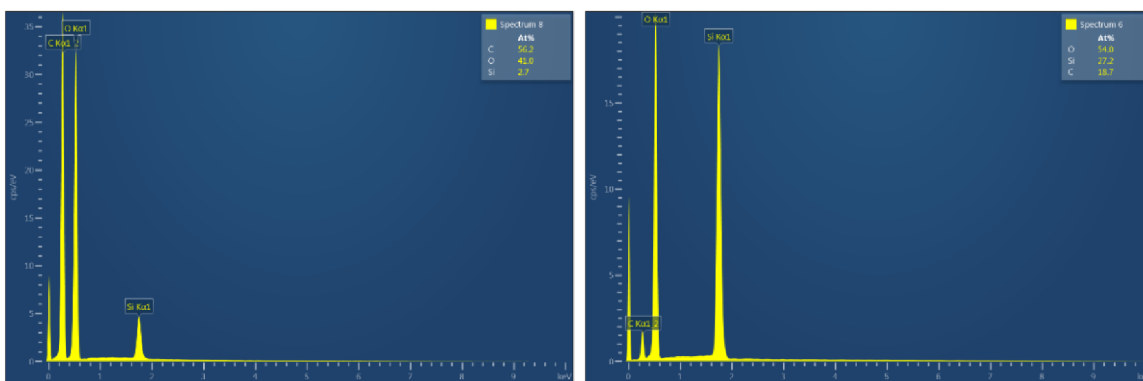
Obrázek 20: Vnitřní část rýžové slupky po úpravě (vlevo). Detailní snímek povrchu jednotlivého vlákna po úpravě (vpravo)

Celulózová vlákna z vnitřní části slupky lze získat právě při úpravě rýžových slupek. Vlákna mají rozměry v průměru od 5 do 10 mikrometrů, délka je mnohonásobně větší a většinou se pohybuje od stovek mikrometrů do milimetru. Charakteristickým rysem uvolněných vláken je jejich narušená povrchová struktura. Přítomnost takto porušeného povrchu vláken vedla k návrhu daný materiál rozvlákňovat mletím za mokra.

Částice, která vlákna doprovázejí, jsou velmi malé – rozměry se pohybují v rozmezí od 10 do 20 nm. Jednotlivé částice tvoří kulovité shluky, jejichž rozměry se pohybují v desítkách nanometrů. Přítomnost organické fáze, respektive nanovláken mezi nanočásticemi oxidu křemičitého je patrná z EDX analýzy



Obrázek 21: Celulózová nanovlákna s nanočásticemi oxidu křemičitého po úpravě rýžových slupek. SEM [4]



Obrázek 22: EDX analýza celulóзовých vláken (vlevo) a nanočástic (vpravo) po úpravě rýžových slupek. EDX [4]

Tabulka 2: Složení vláken a nanočástic získaných z upravených rýžových slupek – EDX analýza

Prvek	Prvková analýza celulóзовých vláken			Prvková analýza nanočástic		
	C	O	Si	C	O	Si
Hmotnostní %	47,95	46,61	5,44	12,14	46,63	41,23
Atomové %	56,23	41,04	2,73	18,74	54,04	27,22

Z uvedených analýz je patrné, že z upravených slupek lze získat v rámci jednoho procesu jak mikrovlákna/nanovlákna, tak nanočástice oxidu křemičitého, které jsou přímo propojena s vláknou a tvoří organicko-anorganický komplexní systém. Význam získaných materiálů spočívá v biogenním charakteru nanočástic oxidu křemičitého, které jsou velmi dobře absorbovatelné lidským organismem, pro který je přítomnost křemíku jako stopového prvku podstatná.

3.2 Technologie přípravy submikrometrových a nanometrových vláken

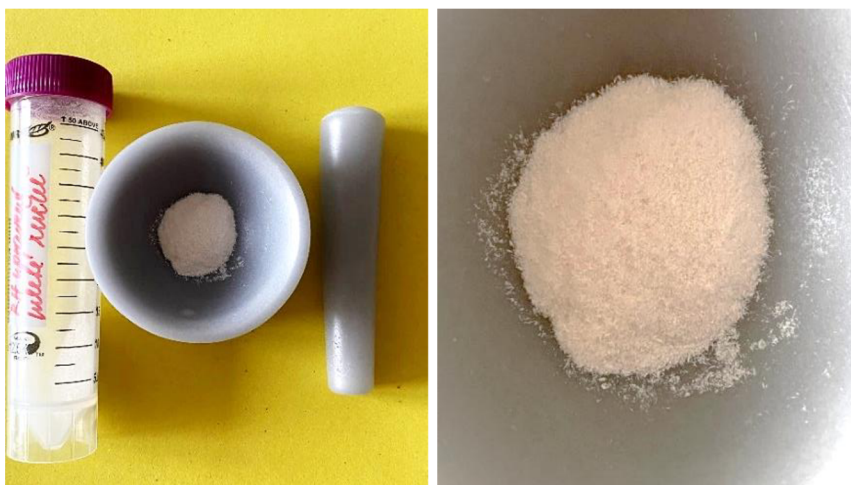
Vzhledem k charakteru vstupního materiálu, respektive vláken, které jsou vlastně vysušenými buněčnými obaly rostlinných buněk s přítomností částic oxidu křemičitého, byly zvoleny tři experimentální metody lišící se provedením a současně technologickou a časovou náročností. Jednalo se o ruční mletí, mletí za sucha v kulovém mlýnu a mletí za mokra v nanomlýnu.

3.2.1 Ruční mletí

Ruční mletí je nejjednodušší způsob pro minimalizaci velikosti částic. Potenciálně se může použít pro všechny typy materiálů. V rámci experimentů realizovaných v této práci bylo použito mletí v korundové třecí misce s tloučkem.

Vstupním materiálem byly upravené rýžové slupky v suchém stavu. Mletí probíhalo po dobu

15 minut při běžné laboratorní teplotě a vlhkosti. Výstupním materiálem byly částečně rozvlákněné/rozdrcené rýžové slupky, které byly dále analyzovány výše uvedenými metodami.



Obrázek 23: Korundová miska s tloučkem (vlevo) a výstupní materiál po ručním mletí (vpravo)

3.2.2 Mletí za sucha v kuličkovém mlýnku

Pro další experiment byl použit kulový mlýn od firmy Retch s označením Emax – obr. 24. Jedná se o mlýn vhodný pro mletí široké škály materiálů (slitiny, keramiky, skla, oxidy kovů, dřevo, celulóza), neboť kombinuje vysokofrekvenční dopad, intenzivní tření a řízené kruhové pohyby nádoby, ve které jsou umístěné mlecí kuličky spolu se vzorkem.

Vstupním materiálem byly v tomto experimentu upravené rýžové slupky v suchém stavu. Mletí probíhalo v keramické misce s keramickými kuličkami o průměru 3 mm, oboje vyrobené z oxidu zirkoničitého. Mletí vzorku probíhalo při otáčkách 1500 ot/min. Po dobu 15 minut. Výstupním materiálem byl jemný bílý prášek – obr.25, který byl dále analyzován výše uvedenými metodami.



Obrázek 24: Kulový mlýn Emax se součástmi – mlecí miska a mlecí kuličky (vlevo) a výstupní materiál (vpravo)



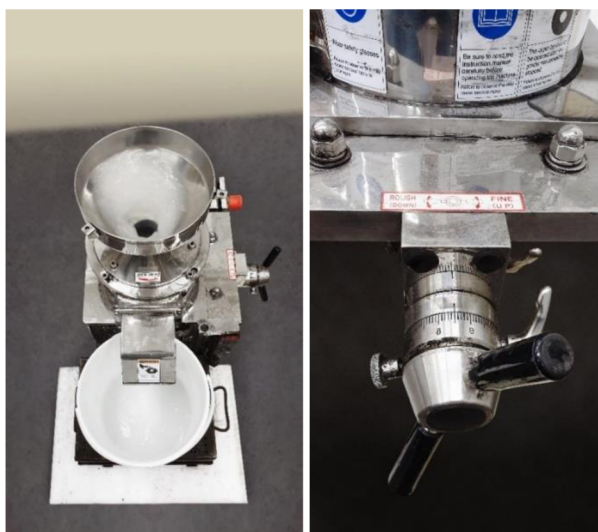
Obrázek 25: výstupní materiál po mletí kulovým mlýnkem

3.2.3 Mletí za mokra

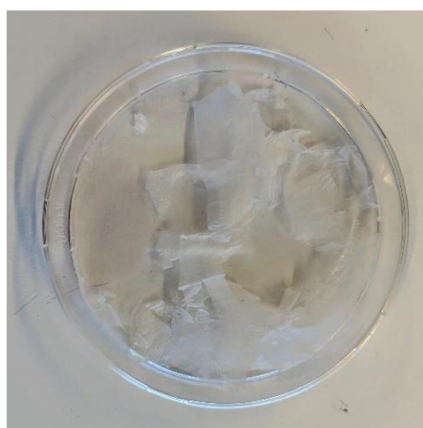
V této studii byla použita metoda přípravy celulózových nanovláken z upravených rýžových slupek pomocí zařízení "Supermasscolloider" od společnosti Masuko Sangyo Co., Ltd., Japonsko – obr. 26. Tento stroj využívá dvou superponovaných keramických kotoučů, z nichž horní kotouč je statický a dolní kotouč dynamický, který rotuje rychlostí 1996 otáček za minutu. Při použití tohoto zařízení byla vzdálenost mezi kotouči postupně snižována pomocí ručního ovládacího trnu na nejvýše dosažitelnou hodnotu, kterou byla vzdálenost - 100 μm . Vstupní surovina (upravené rýžové slupky) byla mletá v destilované vodě, která sloužila jako chladicí a „mazací“ médium, aby se zabránilo její degradaci v důsledku vysokých teplot v důsledku třecích sil a současně, aby byl získán produkt ve formě suspenze.

Rotující kotouče zařízení umožnily zatečení celulózové suspenze do mezery mezi mlecími kotouči a její následné vystavování vysokým tlakovým, smykovým a třecím silám. Tento proces vedl k fibrilaci vláken, v prvních cyklech ke vzniku submikrometrových a následně

nanometrových vláken celulózy. Pro výrobu nanovlákněné celulózy byly celulóžové suspenze mlety 5, 10 a 15krát a pravidelně byly odebírány vzorky. Jeden cyklus trval přibližně 20 minut.



Obrázek 26: Nanomlýnek Ultra-fine friction grinder "Supermasscolloider" od Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan (vlevo) ovládací trn (vpravo)



Obrázek 27: výstupní materiál po mletí a vysušení

Tabulka 3: Definice zkratk vzorků

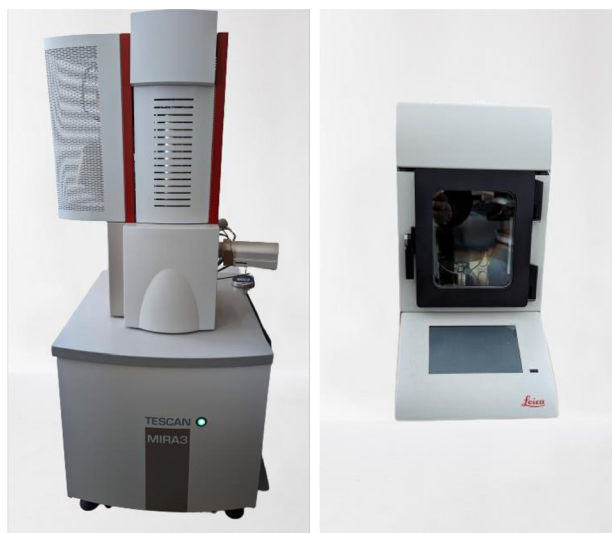
Zkratka	Definice	Vzorek
RHS	Neupravené rýžové slupky	Vzorek nature
RHU	Upravené rýžové slupky	Vzorek 1 & 2
RHUR	Upravené, mleté ručně	Vzorek upravené 1 & 2
RHUM	Upravené, mleté v kuličkovém mlýnku	Vzorek 3
RH1C	Upravené, mleté za mokra 1 cyklus	-
RH5C	Upravené, mleté za mokra 5 cyklů	-
RH10C	Upravené, mleté za mokra 10 cyklů	-
RH15C	Upravené, mleté za mokra 15 cyklů	Vzorek 4A & 4B & 4C

3.3 Analytické metody

3.3.1 SEM a EDX

Charakter a struktura všech vzorků byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (FE SEM Zeiss ULTRA Plus). Vzhledem k tomu, že se ve všech případech jednalo o nevodivé vzorky, byly tyto vzorky před mikroskopickým zkoumáním opatřeny 4 nm vrstvou Pt-Pd (Quorum Q150R ES). Pro náhledy a přípravu vzorků byl použit stereomikroskop Zeiss Stemi DV4.

Co se týká základního chemického složení, respektive prvkové analýzy, byla provedena s využitím energeticky disperzní rentgenové analýzy (EDX). Analýza byla realizována v rámci mikroskopického hodnocení vzorků.



Obrázek 28: Rastrovací elektronový mikroskop, FE SEM Zeiss ULTRA Plus (Vlevo), Quorum Q150R ES (Vpravo)

3.3.2 TEM

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) byl využit k hodnocení nanostruktur získaných po mletí vzorků za mokra. Vzorky byly analyzovány v laboratoři Advanced Materials Analytics, Univerzita Palackého v Olomouci.

3.3.3 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací byla zaznamenána pomocí infračerveného spektrometru Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, USA) – obr. 29 v rozsahu $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Vzorky byly vysušeny a poté ručně rozemlety na jemný prášek.



Obrázek 29: infračervený spektrometr Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, USA)

3.3.4 Termické analýzy

Termogravimetrická analýza náleží mezi základní metody termické analýzy a studuje hmotnostní změny vzorků v důsledku uvolňování plynných produktů v závislosti na teplotě [44]. Termogravimetrické analýzy byly provedeny pomocí Mettler Toledo TGA2 (Mettler Toledo, Švýcarsko) – obr. 30 v teplotním intervalu od 0 až 600 °C v dusíkové atmosféře, dále po 600 °C byla zrušena inertní atmosféra. Rychlost ohřevu byla nastavená na 10 °C/min během celého procesu.



Obrázek 30: Differential Scanning Calorimetry (DSC) Mettler Toledo (vlevo) Váha Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (uprostřed) TGA2 Mettler Toledo (vpravo)

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC), patří mezi nejpoužívanější metodu termické analýzy pro hodnocení morfologické struktury zejména u polymerů. Tato analýza byla vybrána proto, aby bylo zjištěno, zda po procesech mletí vzorků, mletí za sucha a mletí za mokra dochází k patrným změnám v jejich morfologické struktuře [45]. DSC analýzy byly

provedené pomocí Mettler Toledo DSC 1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko) (viz obr. 30) v teplotním rozsahu od 0 °C do 500 °C, zkouška probíhala v dusíkové atmosféře s teplotním ohřevem 10°C/min. Hmotnost použitých vzorků byla zjišťována pomocí analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range – obr. 30.

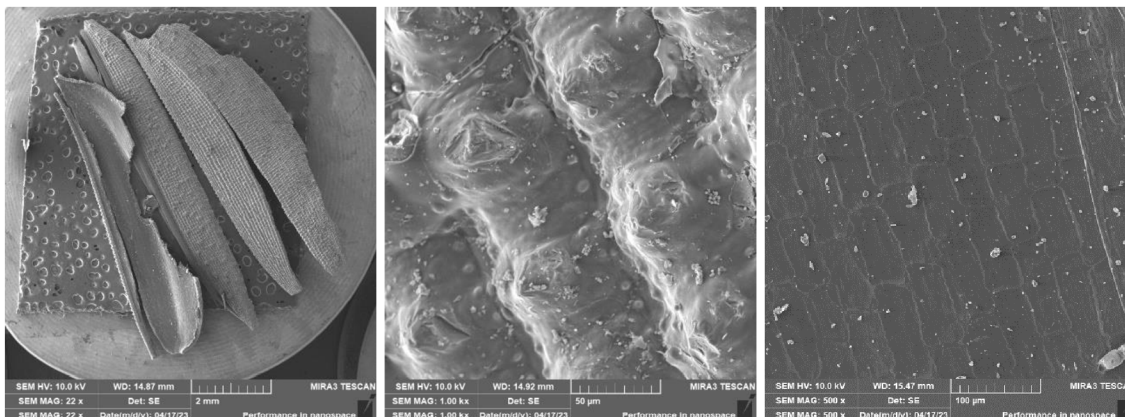
Tabulka 4: Měřitelné vlastnosti termickou analýzou a jejich charakteristiky [44]

Vlastnost		DSC	TGA
Měrná tepelná kapacita		●●●	
Entalpické změny, entalpické přeměny (tání, krystalizace)		●●●	
Krystalinita		●●●	
Teplota tání		●●●	
Hodnocení čistoty		●●●	●●●
Krystalizační chování, podchlazení		●●●	
Vypařování sublimace desorpce		●●●	●●●
Polymorfismus		●●●	
Skelný přechod		●●●	
Teplotní rozklad, pyrolýza, depolymerace, degradace		●	●●●
Teplotní stabilita		●	●●●
Chemické reakce		●●●	●
Oxidace		●●●	●●●
Fyzikální proces	Endotermický	Exotermický	Změna hmotnosti
Tání	●		Bez změny
Krystalizace		●	Bez změny
Vypařování	●		Úbytek
Sublimace	●		Úbytek
Chemický proces			
Rozklad	●	●	Úbytek
Oxidace		●	Nárůst

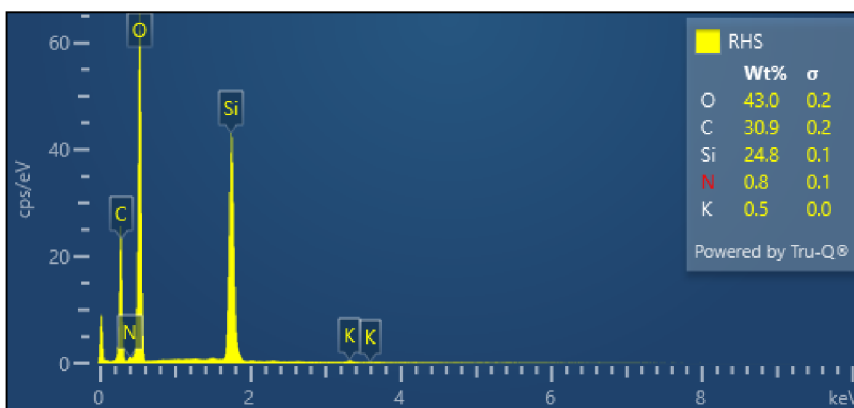
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

4.1 SEM a EDX

- **RHS – RÝŽOVÉ SLUPKY NEUPRAVENÉ**



Obrázek 31: Rýžové slupky surové – přehledový snímek (vlevo), detailní snímek kompaktního vnějšího povrchu rýžové slupky tvořeného krustou z oxidu křemičitého (uprostřed), detailní snímek vnitřního povrchu slupky (vpravo)



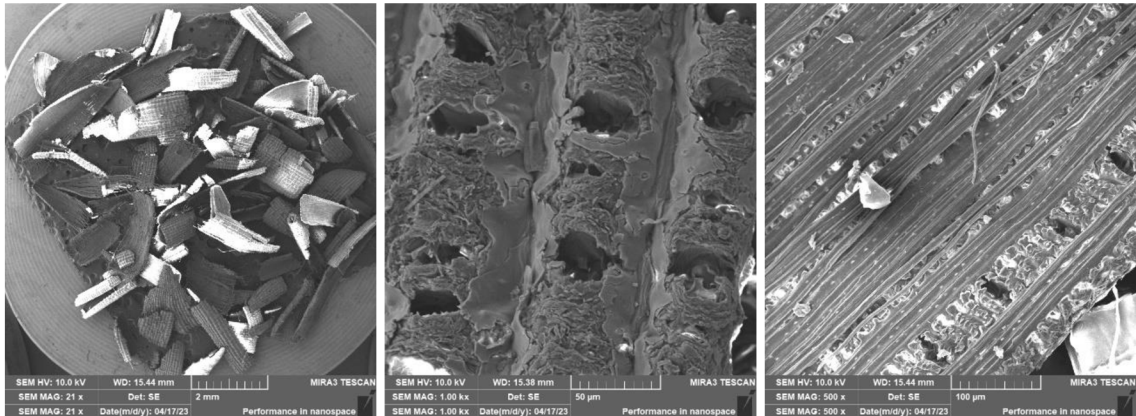
Obrázek 32: Rýžové slupky surové – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, vysoké množství křemíku, v malých množstvích draslík a sodíku

Povrch rýžových slupek je pokryt kompaktní tvrdou anorganickou krustou tvořenou nanočásticemi oxidu křemičitého. Oproti tomu je vnitřní část slupky hladká – obr. 31. EDX analýzou – obr. 32 je potvrzeno chemické složení rýžových slupek, respektive přítomnost anorganických prvků.

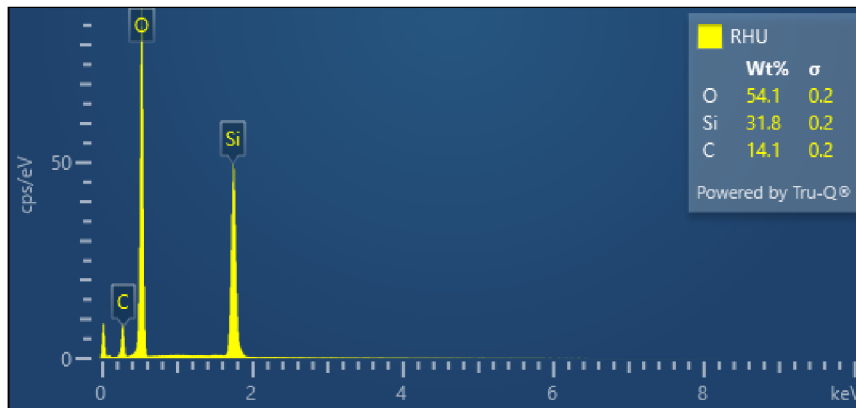
- **RHU – RÝŽOVÉ SLUPKY UPRAVENÉ**

Oproti neupraveným surovým rýžovým slupkám mají slupky upravené zcela jiný charakter. Vnější část slupek má anorganický povrch porušený – obr. 33, vnitřní organický povrch je zcela odlišný – obr. 33, tvořený paralelně uspořádanými vlákny. Upravené rýžové slupky mají jiný poměr přítomných prvků – obr. 34 – uhlíku, kyslíku, křemíku, což je dáno změnou

složení po úpravě, respektive jiným poměrem celulózy, hemicelulózy, ligninu a dalších prvků.

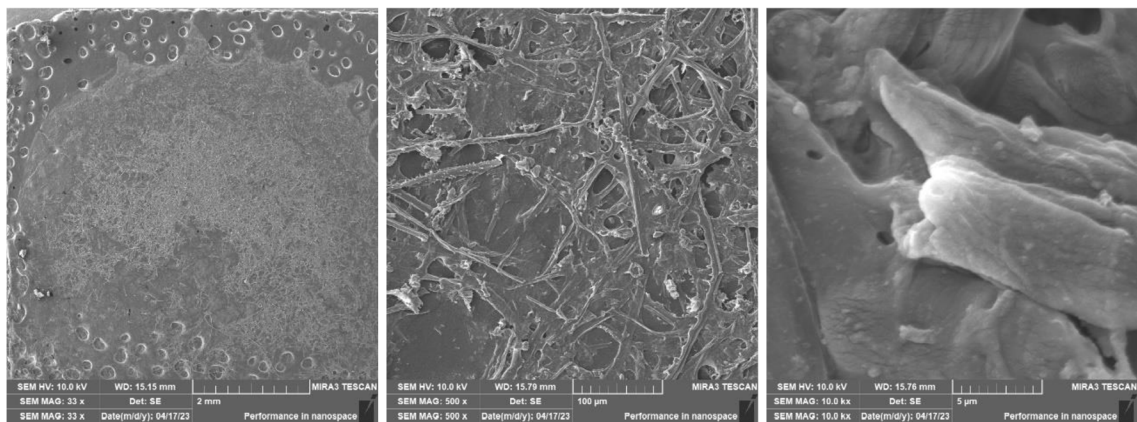


Obrázek 33: Rýžové slupky upravené – přehledový snímek (vlevo), detailní snímek vnějšího povrchu rýžové slupky s porušenou krustou z oxidu křemičitého (uprostřed), detailní snímek vnitřního povrchu slupky s patrnými vlákny (vpravo)

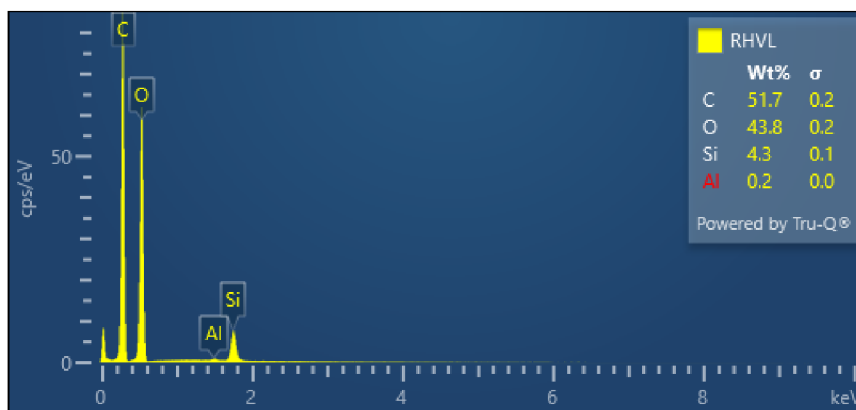


Obrázek 34: Rýžové slupky upravené – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku a vysoké množství křemíku. Další prvky nebyly analyzovány

- RHPV – RÝŽOVÉ SLUPKY UPRAVENÉ, UVOLNĚNÁ VLÁKNA**



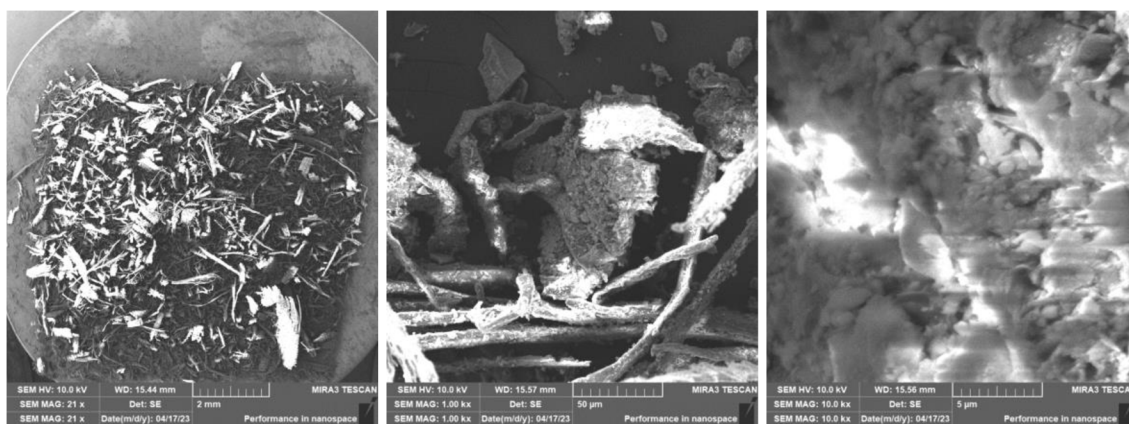
Obrázek 35: Vlákna uvolněná z upravených rýžových slupek – přehledový snímek vzorku vláken (vlevo), přehledový snímek vláken uvolněných z rýžových slupek s patnou délkou, průměrem a povrchem (uprostřed), detailní snímek povrchu vláken z rýžových slupek (vpravo)



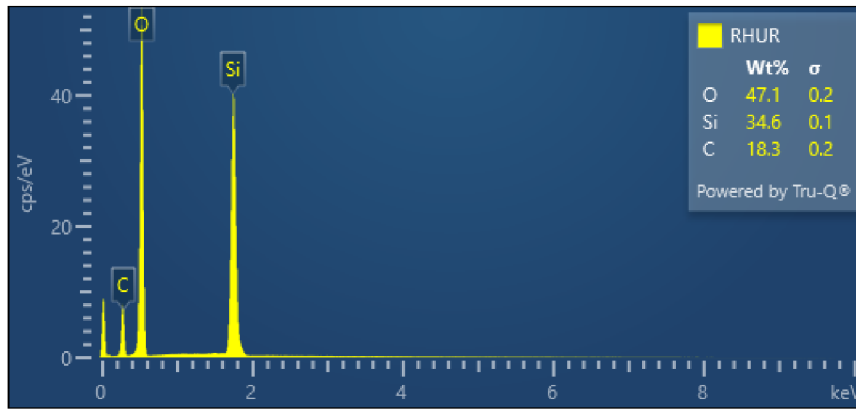
Obrázek 36: Vlákna uvolněná z upravených rýžových slupek – EDX analýzy uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, křemíku a ve velmi malém množství i hliníku

Vlákna uvolněná z vnitřní části rýžových slupek jsou dlouhá několik desítek mikrometrů, průměr vláken se pohybuje řádově v jednotkách mikrometrů, nejčastěji 10 mikrometrů. Povrchy vláken jsou pokryty nanočásticemi oxidu křemičitého – obr. 35. Oproti surovým a upraveným slupkám je patrný menší obsah oxidu křemičitého, viz EDX analýza, protože nanočástice oxidu křemičitého se nacházejí i mimo vlákna – obr. 36.

- **RHUR – RÝŽOVÉ SLUPKY UPRAVENÉ MLETÉ RUČNĚ**



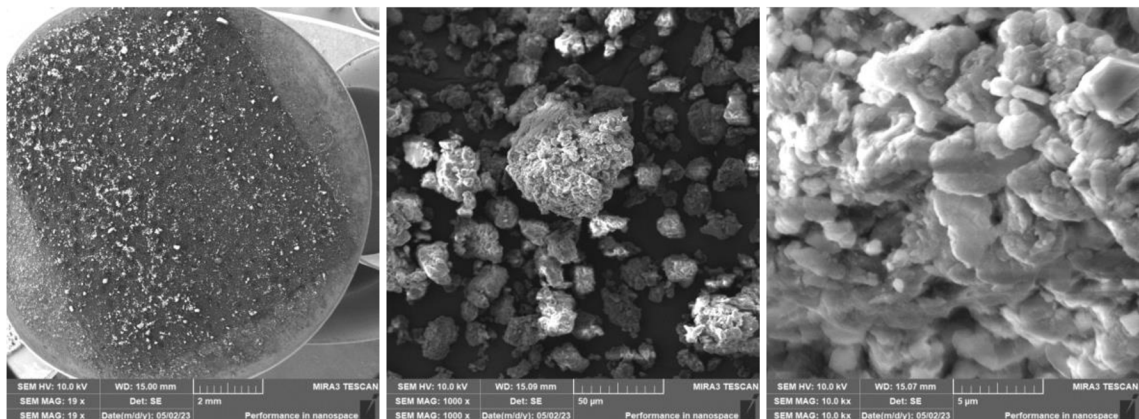
Obrázek 37: Rýžové slupky ručně mleté – přehledový snímek (vlevo), detailní snímek vzorku s patrnými vlákny a většími útvary vzniklými porušením vnější anorganické krusty (uprostřed), detailní snímek porušené anorganické krusty (vpravo)



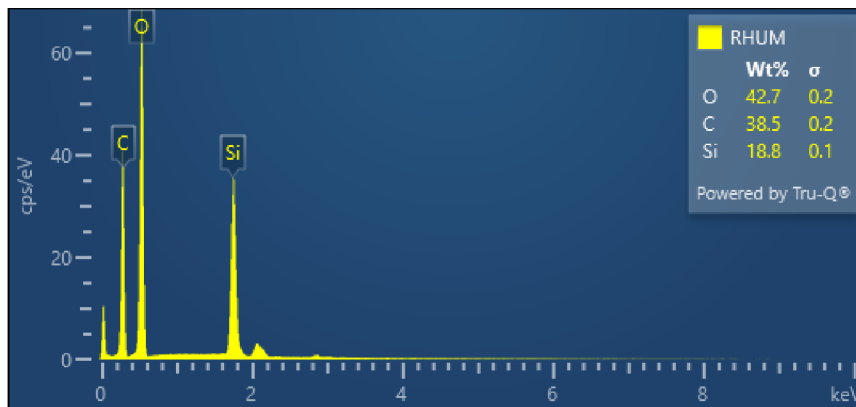
Obrázek 38: Rýžové slupky ručně mleté – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, vysoké množství křemíku

Upravené rýžové slupky byly podrobeny různým typům mletí. Nejjednodušším způsobem je mletí ruční – s použitím třecí misky a tloučku. Vlákná se částečně rozdrťí, rozdrťí se i povrchová křemičitá vrstva – obr. 37. Detailní snímek neukazuje na vhodný způsob rozvláknění touto metodou. Z EDX analýzy je patrný vysoký podíl oxidu křemičitého ve vzorku – obr. 38.

- **RHUM – UPRAVENÉ RÝŽOVÉ SLUPKY MLETÉ V MLÝNKU ZA SUCHA**



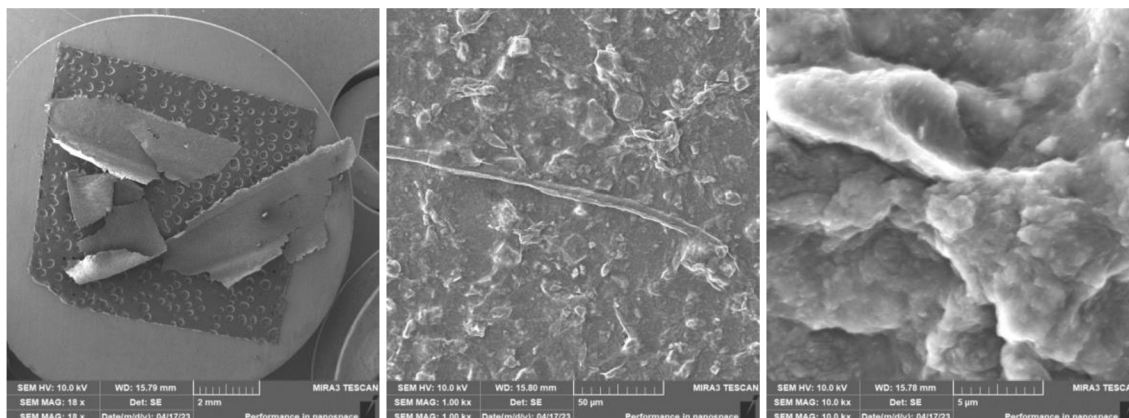
Obrázek 39: Rýžové slupky mleté v mlýnku – přehledový snímek připraveného vzorku (vlevo), detailní snímek vzniklého prášku bez přítomnosti vláken (uprostřed), detailní snímek práškového materiálu (vpravo)



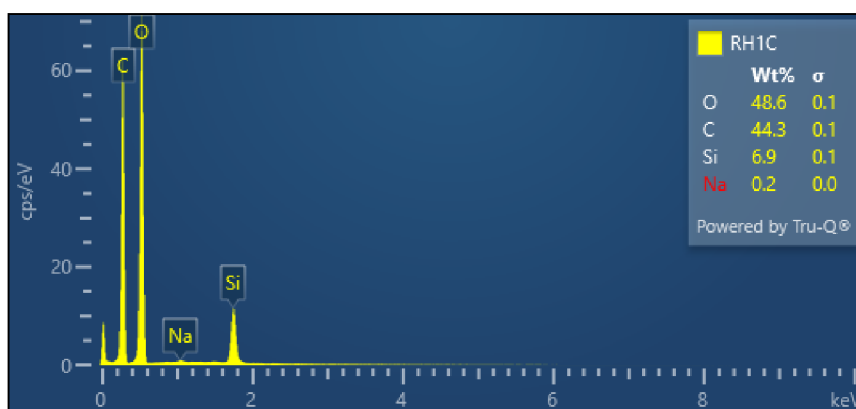
Obrázek 40: Rýžové slupky mleté v mlýnku – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, vysoké množství křemíku

Mletím upravených rýžových slupek v kulovém mlýnku dochází k drcení vláken i anorganické krusty na malé částice – obr. 39. Tato metoda není vhodná k získání vlákně struktury. EDX analýza dokumentuje přítomnost prvků ve vzorku – obr. 40.

- **RH1C – UPRAVENÉ RÝŽOVÉ SLUPKY MLETÉ ZA MOKRA - 1 CYKLUS**



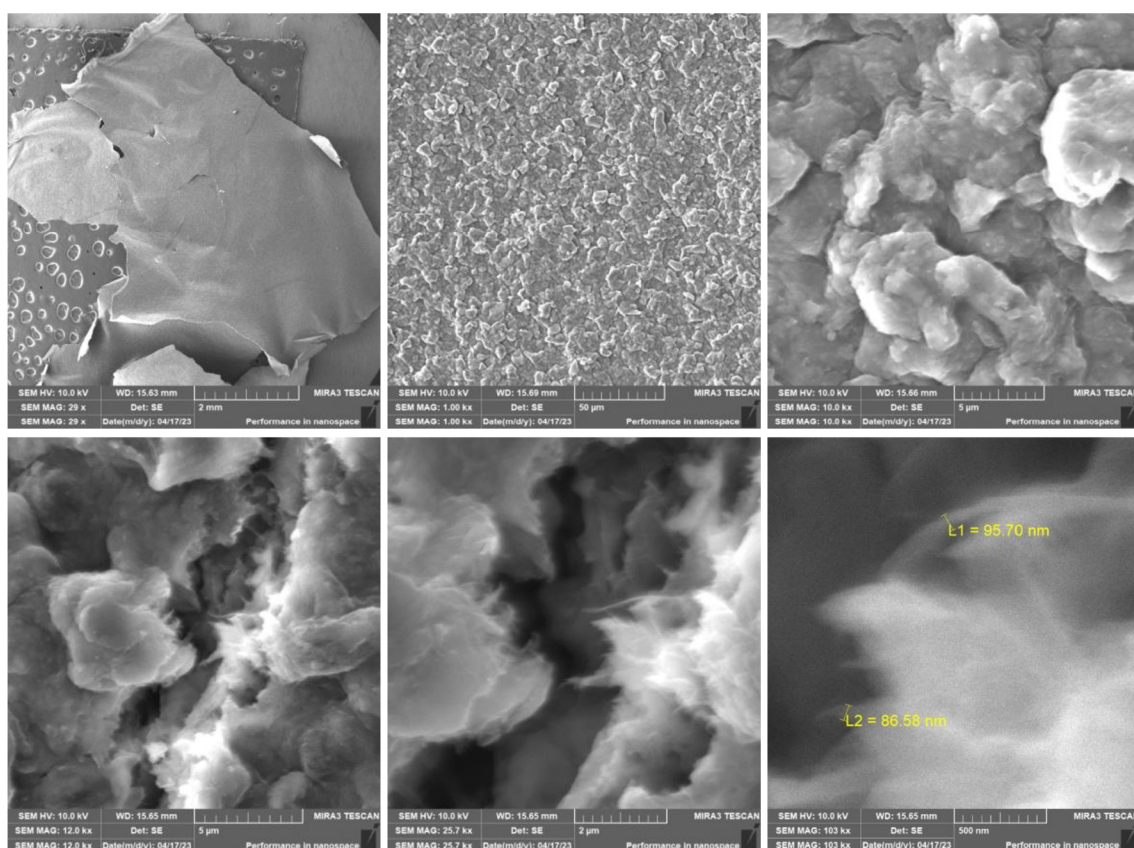
Obrázek 41: Rýžové slupky mleté v nanomlýnu za mokra po 1 cyklu – přehledový snímek vysušeného vzorku (vlevo), detailní snímek povrchu připraveného vzorku s nedestruovaným celulóзовým vláknem a povrchem tvořeným rozbitou anorganickou krustou (uprostřed), detailní snímek (vpravo)



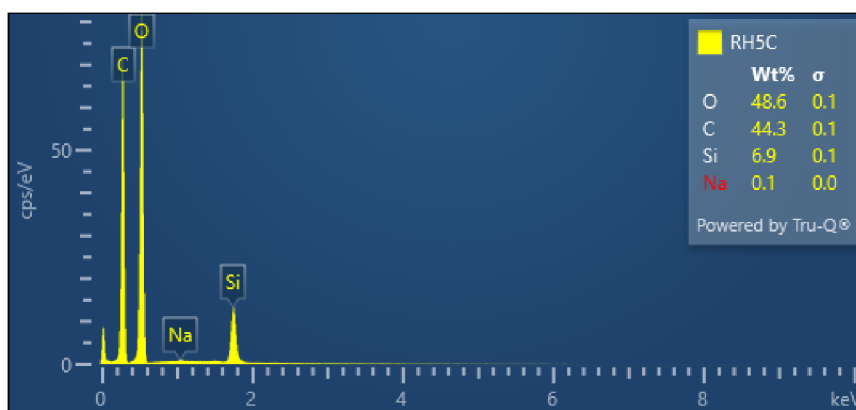
Obrázek 42: Rýžové slupky upravené mleté v nanomlýnu za mokra po 1 cyklu – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, křemíku a v malém množství také sodíku

Upravené rýžové slupky mleté za mokra poskytují po 1 cyklu vzorek, který je charakteristický přítomností hrubě nadrcené anorganické krusty – obr. 41, na snímku je patrné nerozvlákněné celulóзовé vlákno. EDX analýza poskytuje informaci o chemickém složení – obr. 42.

- **RH5C – UPRAVENÉ RÝŽOVÉ SLUPKY MLETÉ ZA MOKRA - 5 CYKLŮ**



Obrázek 43: Rýžové slupky mleté v nanomlýnu za mokra po 5 cyklech – přehledový snímek vysušeného vzorku (vlevo), přehledový snímek povrchu vzorku (uprostřed), detailní snímek povrchu vzorku (vpravo), detailní snímek povrchu s patrnou vláknennou strukturou (dolní řada)

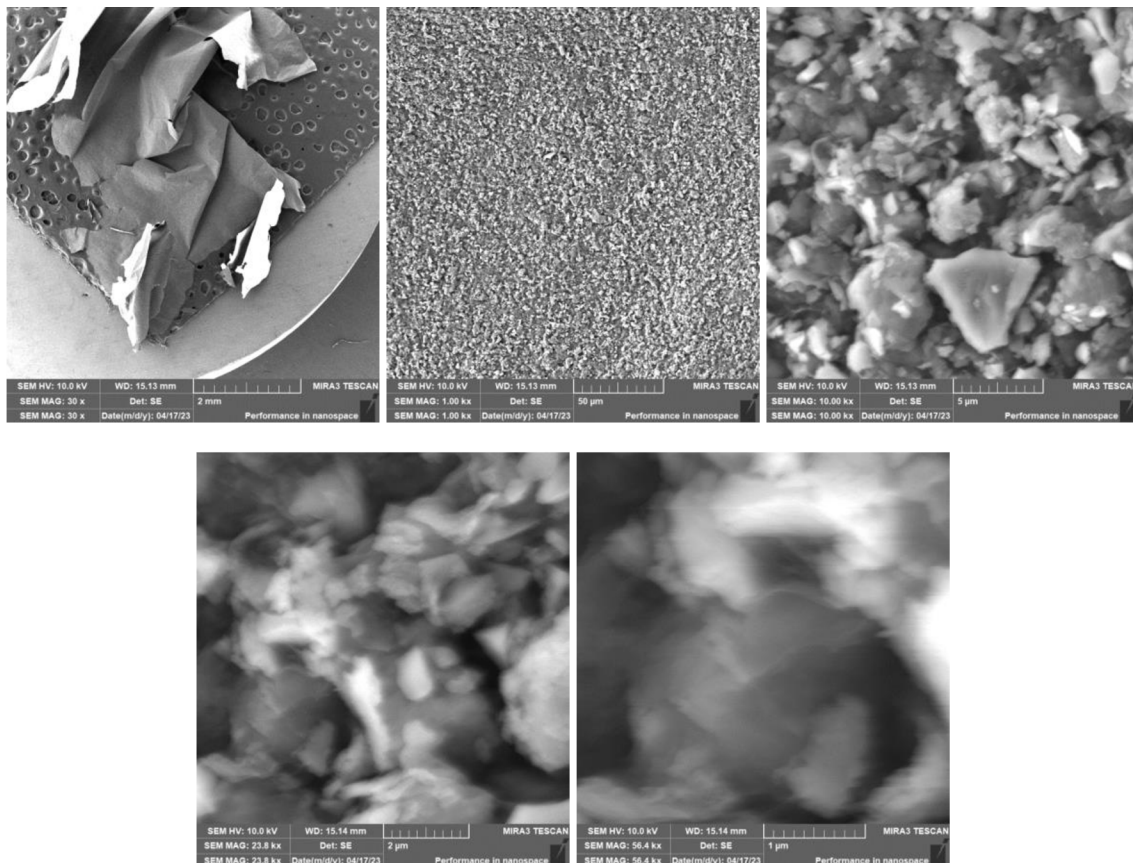


Obrázek 44: Rýžové slupky upravené mleté v nanomlýnu za mokra po 5 cyklech – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, křemíku a v malém množství také sodíku

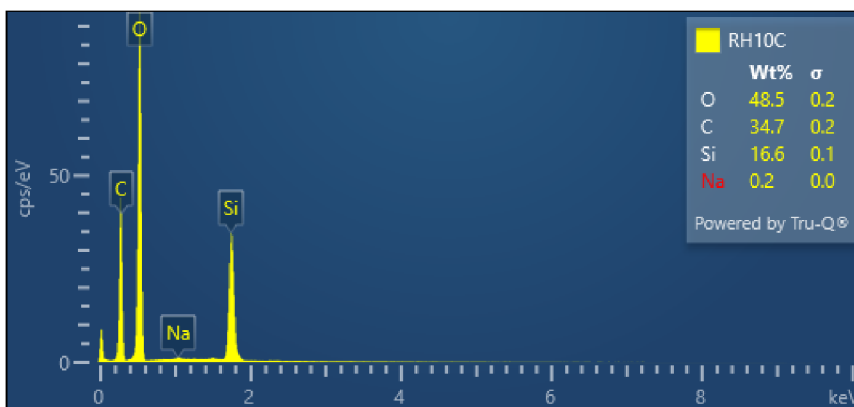
Upravené rýžové slupky po 5 cyklech mletí za mokra poskytují vzorky, kde jsou ze snímků z elektronového mikroskopu patrné jak nadrcené anorganické krusty, tak rozvlákněná celulózová vlákna – obr. 43. Ze snímků je patrné, že vlákna mají rozměry pod 100 nm, tedy vyhovují podmínce nanostruktur. Anorganická krusta je rozdrčená na velmi malé částice. Je zde patrné propojení mezi organickou a anorganickou fází. EDX analýza – obr. 44, dává

informaci o přítomnosti křemíku/oxidu křemičitého ve vzorku, respektive na organických vláknech.

- **RH10C – UPRAVENÉ RÝŽOVÉ SLUPKY MLETÉ ZA MOKRA - 10 CYKLŮ**



Obrázek 45: Rýžové slupky mleté v nanomlýnu za mokra po 10 cyklech – přehledový snímek vysušeného vzorku (vlevo), přehledový snímek povrchu vzorku (uprostřed), detailní snímek povrchu vzorku (vpravo), detailní snímky vlákně struktury (dolní řada)

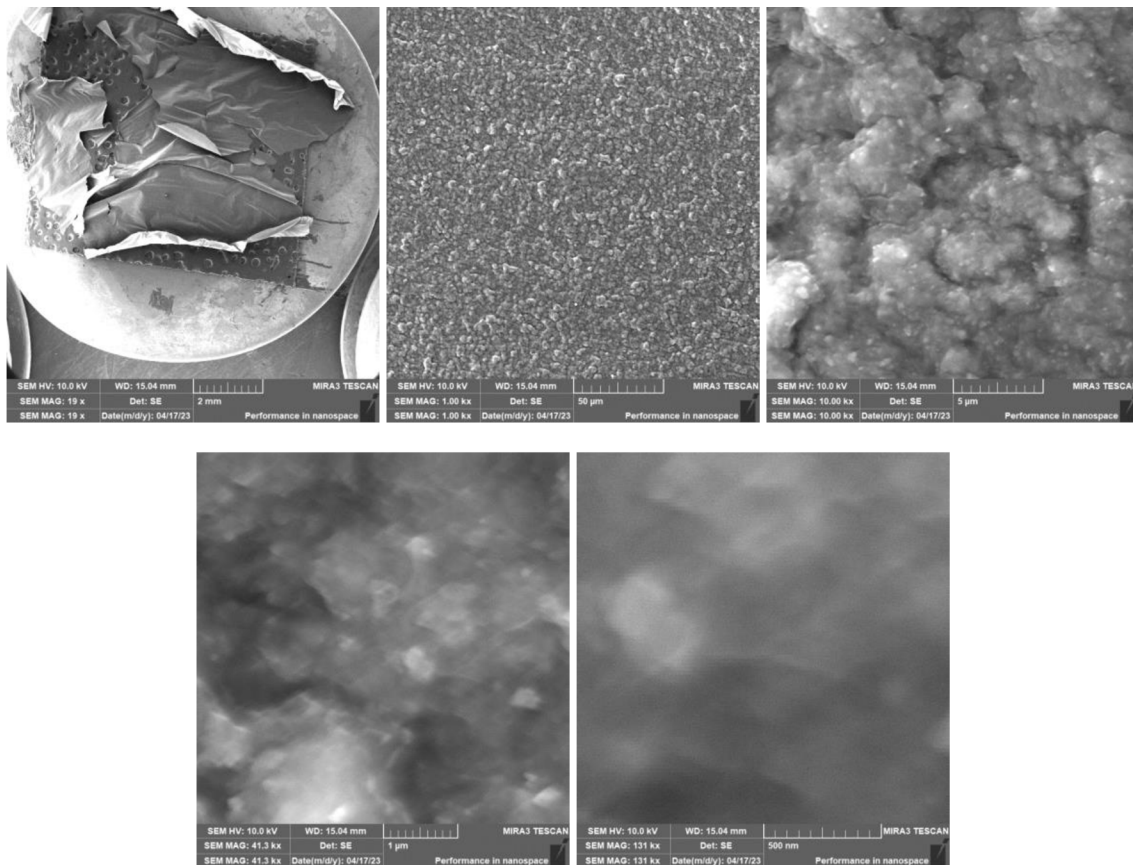


Obrázek 46: Rýžové slupky upravené mleté v nanomlýnu za mokra po 10 cyklech – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, křemíku a v malém množství také sodíku

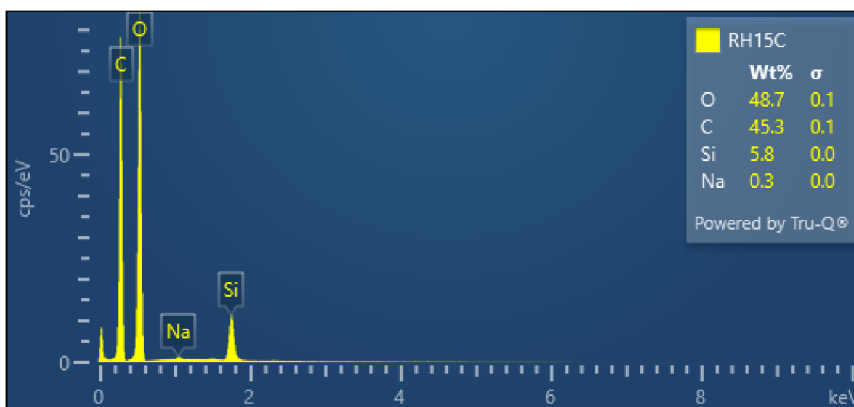
Vzorky z upravených rýžových slupek po 10 cyklech mletí za mokra vykazují jemněji nadrcené anorganické krusty, ze snímků jsou patrné velmi jemné částice oxidu křemičitého

a velmi jemné vláknenné struktury - obr. 45. EDX analýza poskytuje informace o přítomnosti křemíku/oxidu křemičitého ve vzorku – obr. 46.

- **RH15C – UPRAVENÉ RÝŽOVÉ SLUPKY MLETÉ ZA MOKRA - 15 CYKLŮ**



Obrázek 47: Rýžové slupky mleté v nanomlýnu za mokra po 15 cyklech – přehledový snímek vysušeného vzorku (vlevo), přehledový snímek povrchu vzorku (uprostřed), detailní snímek povrchu vzorku (vpravo), detailní snímek povrchu s patrnými submikrometrovými částicemi (dolní řada vlevo), detail (dolní řada vpravo)



Obrázek 48: Rýžové slupky upravené mleté v nanomlýnu za mokra po 15 cyklech – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, křemíku a v malém množství také sodíku

Mikroskopické snímky vzorků po 15 cyklech mletí v nanomlýnu za mokra ukazují nejvyšší stupeň nadrcení povrchové anorganické krusty, částice jsou velmi jemné, ze snímků jsou

vidět submikrometrové/nanometrové částice oxidu křemičitého i přítomnost velmi jemných, nanometrových vláken, které tyto částice propojují – obr. 47. EDX analýza poskytuje informaci o přítomnosti křemíku, respektive oxidu křemičitého – obr. 48.

Z mikroskopických snímků získaných ze vzorků z mletí upravených rýžových slupek z nanomlýnu za mokra je vidět, že organická – celulózová vlákna jsou propojena s nanočásticemi oxidu křemičitého. Množství oxidu křemičitého se liší, viz tabulka 5.

Tabulka 5: Hmotnostní obsah Si z EDX analýzy

Vzorek	Hmotnostní podíl Si [%]
RHS	24,8
RHU	31,8
RHUR	34,6
RHUM	18,8
RH1C	6,9
RH5C	6,9
RH10C	16,6
RH15C	5,8
RHPV	4,3

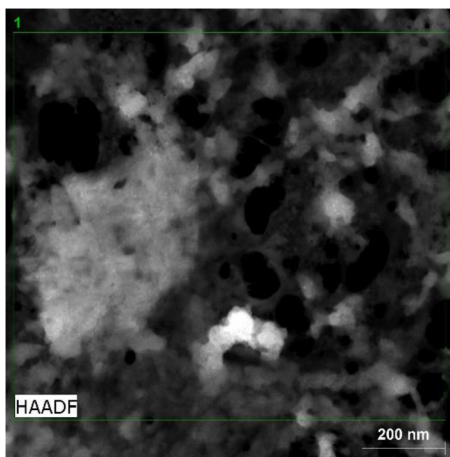
Analýza EDX odhalila důležité informace o obsahu křemíku (Si) v surových a modifikovaných vzorcích rýžových slupek (RH). Zpočátku měl surový RH hmotnostní podíl Si přibližně 25 %, což je v souladu s předchozími studiemi a literaturou. Po odstranění lignocelulózové části RH se však obsah Si zvýšil na přibližně 32 %, což znamená zvýšení hmotnostního poměru Si o 28 %. Toto zvýšení bylo pozorováno i u ručně rozemletého vzorku RHUR.

Následně byl vzorek RHUM podroben kulovému mletí a obsah Si v něm činil přibližně 18,8 %, což odpovídá přibližně 60 % původního hmotnostního poměru Si. Po mokřém mletí však hmotnostní poměr Si výrazně poklesl na 7 %, což je zhruba 21 % původního obsahu Si. Pozorovaný nízký obsah SiO₂ ve vzorcích nanocelulózy po procesu mletí za mokra lze přičíst dvěma hlavními faktorům: oddělení částic celulózy a SiO₂ v důsledku vysoké smykové síly působící v mlýně a silné tendenci nano SiO₂ aglomerovat [46]. Tyto faktory vedou k aglomeraci a sedimentaci částic SiO₂ v konečné suspenzi, čímž se vysvětluje nízký obsah SiO₂ a problém s dosažením homogenní disperze ve studovaných vzorcích podrobených procesu mletí za mokra.

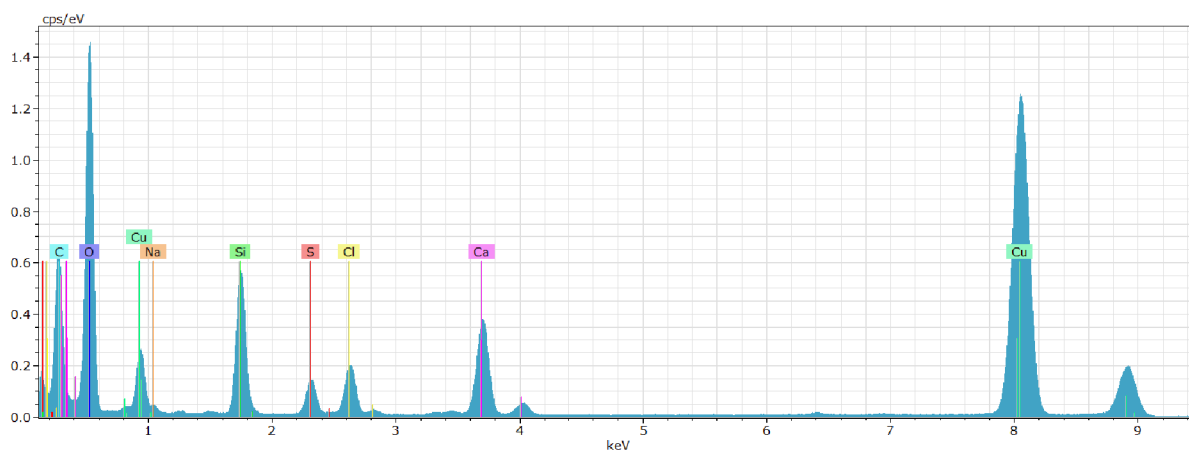
Vyšší obsah Si ve vzorku RH10C lze vysvětlit aglomerací částic Si v tomto vzorku. Naopak 16% snížení obsahu Si ve srovnání se vzorky po 1 a 5 cyklech ve vzorku RH15C může být způsobeno nehomogenitou vzorků.

Dále RHPV poskytuje množství Si, které difundovalo do vody poté, co v ní byl ponechán poslední vzorek (RH15C).

4.2 TEM



Obrázek 49: Mapování TEM, trojrozměrné útvary tvořené nanočásticemi



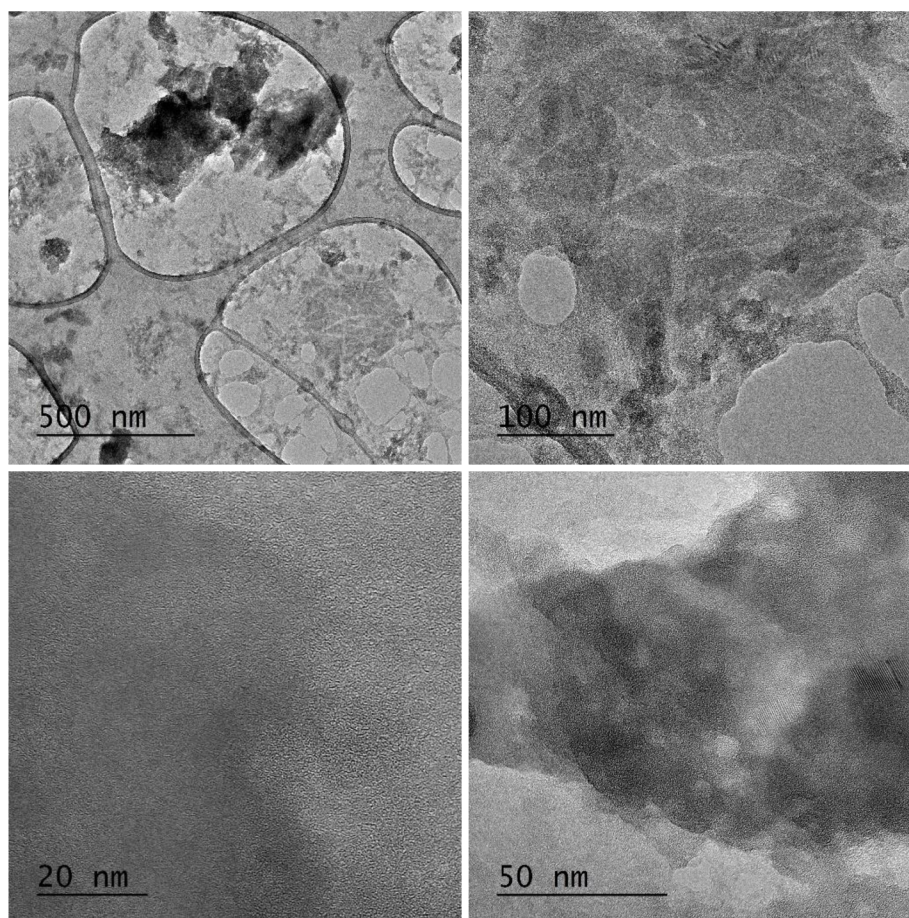
Obrázek 50: Rýžové slupky upravené mleté v za mokra po 15 cyklech – EDX analýza uvádí přítomnost kyslíku, uhlíku, křemíku a další kontaminující prvky

Mapovací snímek TEM – obr. 49, ukazuje rozložení prvků do trojrozměrných útvaru ve vzorku. Světlé oblasti odpovídají oblastem shluku SiO_2 .

Analýza EDX – obr. 50, potvrzuje přítomnost uhlíku, kyslíku a křemíku ve vzorcích. Detekce vápníku, sodíku a chlóru však naznačuje možnou kontaminaci vzorku.

Obrázek 51 podporuje důkazy o přítomnosti celulóзовých nanovláken, přičemž se předpokládá přibližný průměr vláken 10 nm. Kromě toho obrázek odhaluje tendenci částic

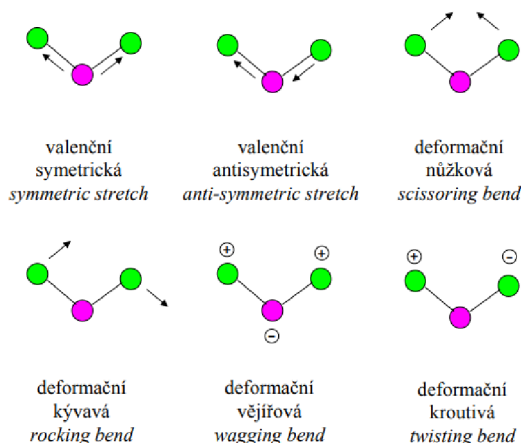
nano-SiO₂ k aglomeraci, což podporuje předchozí hypotézu. Pozorovanou přítomnost uspořádaných struktur ve vzorku lze potenciálně přičíst přítomnosti cristobalitu, jak naznačuje následná FTIR analýza.



Obrázek 51: Rýžové slupky mleté v nanomlýnu za mokra po 15 cyklech – TEM snímek nanovláken a shluku SiO₂ (vlevo), celulózová nanovláknina (vpravo), detailní snímek nanočástic (dolní řada vlevo), Uspořádané struktury (dolní řada vpravo)

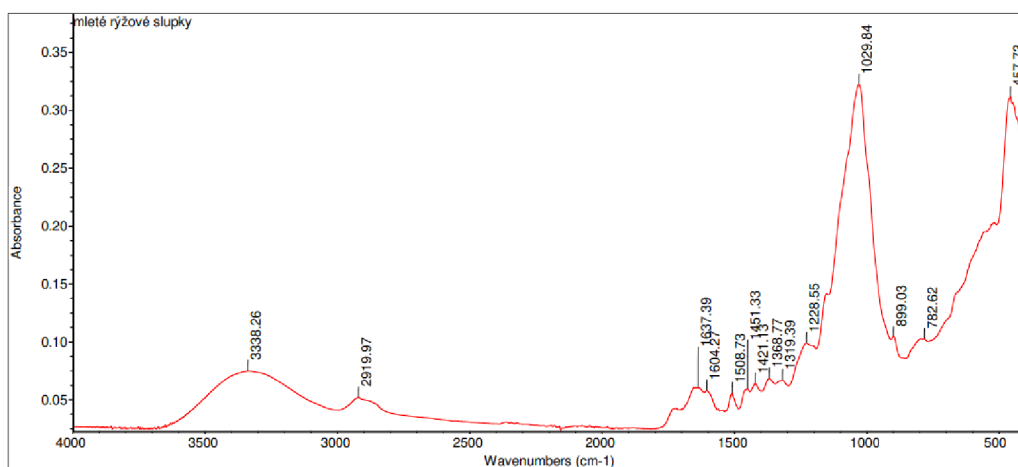
4.3 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla použita pro precizaci složení surového vzorků, dále před mechanickou úpravou mletím a po ní, zejména po mletí za mokra. Vzhledem k tomu, že získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb a také molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy molekulovou strukturou, je tato metoda vynikající experimentální technikou pro využití v kvantitativní a kvalitativní analýze.



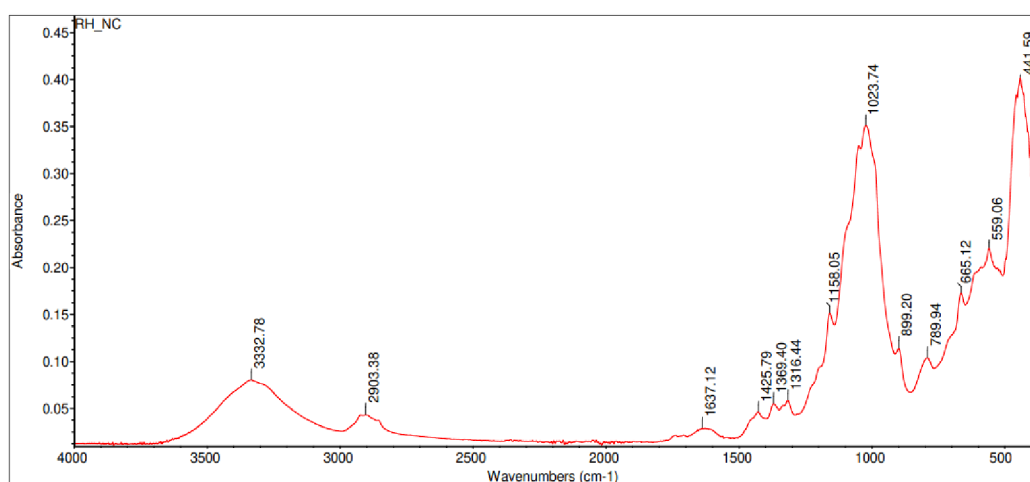
Obrázek 52: Znárodnění vibračních pohybů molekul [47]

Široký absorpční pás na obr. 53 s maximem v 3338 cm^{-1} lze připsat valenčním vibracím O-H v molekulách vody s vodíkovými vazbami nebo OH skupinám přítomným v celulóze, hemicelulóze a ligninu. Absorpční pás při 2919 cm^{-1} je přiřazen asymetrickým a symetrickým valenčním vibracím ve vazbách C-H ve skupinách $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2$ u struktur ligninu, celulózy a hemicelulózy. Pás při 1637 cm^{-1} je důsledkem jak deformačních vibrací molekul vody ($\delta\text{-H}_2\text{O}$), tak přítomností vazeb C=C v organických složkách. Pás při 1508 cm^{-1} je charakteristický pro vibrace vazeb C=C v aromatických kruzích ligninu. Absorpční pásy při 1368 , 1319 a 1228 cm^{-1} pro rýžové slupky mohou souviset s OH skupinami ligninu a polysacharidů, které tvoří strukturu slupek. Intenzivní pás s maximem při 1029 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím tetraedrů křemíku a kyslíku (SiO_4) [48]. Pík při 899 cm^{-1} odpovídá β -glykosidická vazbě [49]. Absorpční pás při 782 cm^{-1} je přiřazen symetrickým roztahovacím vibracím tetraedrů SiO_4 a pás při 457 cm^{-1} odpovídá ohybovým vibracím Si-O [50].



Obrázek 53: FTIR spektrum surových rýžových slupek

Absorpční hodnoty při 3333, 2903, 1637, 1369, 1158 a 1023 cm^{-1} ve spektrogramu na obr. 54 jsou spojeny s nativní celulózą. široký pás s maximem 3333 cm^{-1} se připisuje protahování hydroxylových skupin. Absorpční pás při 2903 cm^{-1} pochází z protahování C-H. Pás při 1637 cm^{-1} vzniká z ohybu H-O-H absorbované vody. Pík při 1369 cm^{-1} odpovídá ohybu O-H a pík při 1158 cm^{-1} se připisuje antisymetrickému protažení můstku C-O. Necelulóžové polysacharidy byly téměř zcela eliminovány, jak ukazuje nepřítomnost píku při 1210 cm^{-1} . Kromě toho lze rozeznat slabé pásmo při 665 cm^{-1} , které je charakteristické pro krystalický cristobalit [50], který vzniká při teplotách kolem 1400 $^{\circ}\text{C}$ [51].



Obrázek 54: FTIR spektrum celulózy po úpravě a mletí

4.4 Diferenční snímací kalorimetrie

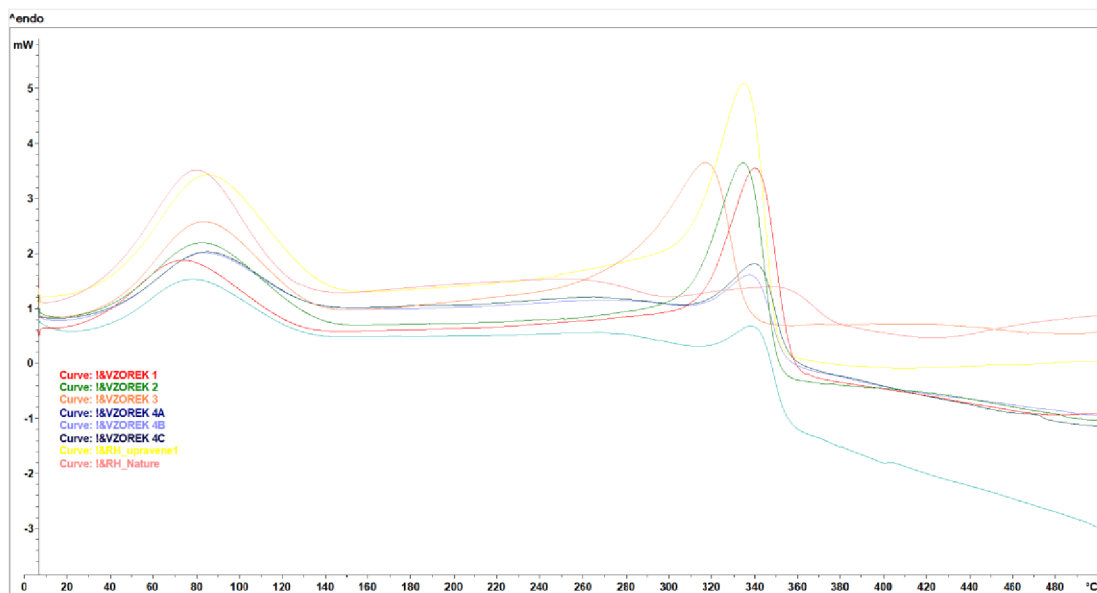
Při DSC analýze vykazovaly všechny vzorky podobné chování pod teplotou 100 $^{\circ}\text{C}$, endotermický pík byl zaznamenán v teplotním rozmezí 60-90 $^{\circ}\text{C}$, který odpovídá odpařování vlhkosti obsažené ve vzorcích – obr. 55, což se projevilo i v následné TGA.

Následně vzorek předúpravou byl charakterizován dvěma exotermickými píky, první při teplotě 296 $^{\circ}\text{C}$ a druhý 411 $^{\circ}\text{C}$, které se shodují s teplotním rozsahem rozkladu hemicelulózy (160-360 $^{\circ}\text{C}$), respektive ligninu (180-900 $^{\circ}\text{C}$) [52].

Upravené vzorky, včetně ručně mletí a kuličkově mletých, vykazovaly jeden velký endotermický pík při teplotním intervalu 313 $^{\circ}\text{C}$ až 338 $^{\circ}\text{C}$, resp. Tento pík odpovídal degradaci celulózy, ke které dochází v teplotním rozmezí 240-390 $^{\circ}\text{C}$ [52]. Na rozdíl od hemicelulózy a ligninu je degradace celulózy endotermický děj.

Vzorky rozemleté za mokra vykazovaly malý exotermický děj při teplotním rozsahu 304 $^{\circ}\text{C}$ – 308 $^{\circ}\text{C}$, který by bylo možné připsat zbytkové hemicelulóze, následovaný endotermickým

dějem při teplotě zhruba 307 °C odpovídající degradaci celulózy. Na rozdíl od ostatních vzorků byl pozorován významný inverzní trend; záporné hodnoty DSC naznačují exotermické vlastnosti souvisejících reakcí při pyrolýze celulózy. Od 337 do 500 °C se DSC křivka s dalším zvyšováním teploty výrazně snižovala. To lze přičíst štěpení některých funkčních skupin v celulóзовém zbytku [53].



Obrázek 55: DSC křivky – Vzorek před úpravou (RH_Nature), Vzorek po úpravě (Vzorek 1, Vzorek 2), Vzorek po ručním mletí (RH_upravene1) Vzorek po kuličkovém mletí (Vzorek 3), Vzorky po mletí za mokra po 15 cyklů (Vzorek 4A, 4B, 4C)

Tabulka 6: Píky a normalizované entalpie DSC

Vzorek	Pík [°C]	Normalizovaná entalpie [J/g]	Pík [°C]	Normalizovaná entalpie [J/g]	Pík [°C]	Normalizovaná entalpie [J/g]
Předúpravou	74,05	183,85	295,76	-15,95	411,30	-76,55
Po úpravě	79,55	138,56	332,00	184,49	-	-
Vzorek 1	68,77	125,91	337,60	195,02	-	-
Vzorek 2	77,76	126,45	331,76	196,88	-	-
Vzorek 3	77,91	156,39	313,94	206,08	-	-
Vzorek 4A	72,95	106,79	307,81	-6,36	338,79	32,93
Vzorek 4B	75,93	120,15	305,10	-5,21	336,90	33,59
Vzorek 4C	78,93	105,21	304,27	-9,09	338,88	36,28

4.5 Termogravimetrie

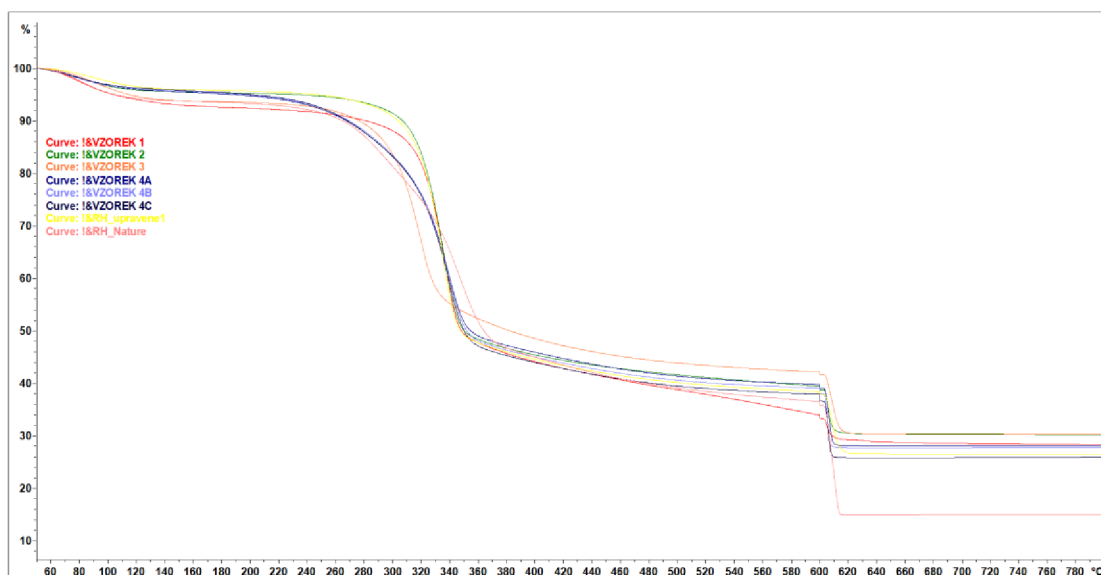
Z termogravimetrických křivek lze získat doplňující informace k předchozím analýzám (SEM, EDX a DSC) a zpřesnit hodnoty o množství a poměru organické a anorganické fáze v analyzovaném vzorku.

Úbytek hmotnosti všech vzorků byl pozorován ve čtyřech různých fázích – obr. 56. První

fáze, která probíhala mezi pokojovou teplotou a přibližně 120 °C, byla způsobena odpařováním vody obsažené ve vzorcích. Bylo zjištěno, že tento úbytek představuje zhruba 4 % až 7 % celkového úbytku hmotnosti

Ve druhé fázi byl pozorován prudký pokles hmotnosti o přibližně 43 % až 50 %. Tento výrazný úbytek hmotnosti byl způsoben tepelným rozkladem hemicelulózy a celulózy. Třetí fáze byla charakterizována postupným poklesem hmotnosti o 6 % až 11 %. Tento úbytek hmotnosti lze připsat rozkladu ligninu, ke kterému dochází v širokém teplotním rozmezí.

Poslední fáze, která probíhala mezi 600 °C a 800 °C, byla přisuzována přerušení inertní atmosféry, pokles se zde nacházel mezi 5 % až 22 % – tab. 7.



Obrázek 56: TGA křivky – Vzorek předúpravou (RH_Nature), Vzorek po úpravě (Vzorek 1 Vzorek 2), Vzorek po ručním mletí (RH_upravene1) Vzorek po mletí za sucha (Vzorek 3), Vzorky po mletí za mokra po 15 cyklů (Vzorek 4A, 4B, 4C)

Tabulka 7: Hmotnostní pokles a inflexní body z TG křivek

Vzorek	Inflexní bod [°C]	Úbytek [%]	Inflexní bod [°C]	Úbytek [%]	Inflexní bod [°C]	Úbytek [%]	Inflexní bod [°C]	Úbytek [%]	Reziduum [%]
Před úpravou	80,33	6,31	345,67	47,51	409,83	9,49	611,00	21,67	14,81
Po úpravě	88,83	4,13	335,33	48,81	368,33	8,41	608,17	11,42	26,38
Vzorek 1	79,50	7,23	337,33	46,71	379,00	11,57	604,67	4,75	28,46
Vzorek 2	75,50	4,53	335,67	48,64	379,17	7,13	605,5	8,48	30,15
Vzorek 3	94,50	6,37	319,83	43,21	379,33	8,20	608,30	11,33	30,22
Vzorek 4A	73,50	4,59	339,83	48,57	386,33	7,04	606,33	10,95	27,96
Vzorek 4B	76,00	4,36	339,17	49,60	383,00	7,04	605,17	10,32	27,56
Vzorek 4C	76,50	4,27	339,17	50,98	391,33	6,74	605,50	10,87	25,67

Hlavním rozlišovacím faktorem v případě neupravených a upravených vzorků je pozorován významný rozdíl v konečném reziduu z TG analýzy. Všechny ošetřené vzorky RH mají konečné reziduum vyšší než 25 %, zatímco neošetřený materiál má konečné reziduum pod 15 % - tab. 7. Nižší zbytek neupraveného materiálu lze přičíst jeho tepelné nestabilitě, která je patrná z DSC analýzy, což by mohlo být způsobeno nečistotami v materiálu, nebo zvýšením produkce uhlíku z důvodu zvýšenému počtu volných koncových řetězců u upravených vzorků. Koncové řetězce se začnou rozkládat při nižších teplotách a tím zvyšují množství produkovaného uhlíku [54].

Tabulka 8: Teplota počátku degradace

Vzorek	Teplota počátku degradace $T_{0,5}$ [°C]
Před úpravou	273,49
Po úpravě	300,00
Vzorek 1	303,24
Vzorek 2	305,27
Vzorek 3	283,79
Vzorek 4A	263,75
Vzorek 4B	264,34
Vzorek 4C	263,86

Dalším rozlišovacím faktorem mezi vzorky byl strmější sklon křivek nanocelulózy (Vzorky 4A, 4B, 4C), což lze přičíst nižší termostabilitě ve srovnání s ostatními vzorky, což je potvrzeno nižší teplotou počátku degradace $T_{0,5}$ – tab. 8. K nižší termostabilitě může přispívat jedinečná morfologie vzorků z nanocelulózy, která se vyznačuje vysokou SSA. Zvýšená plocha povrchu totiž může umožnit větší reaktivitu a podporovat rychlejší degradaci. Kromě toho se uvádí, že nanocelulóza funguje jako účinná cesta pro fonony, což vede k její vyšší tepelné vodivosti [55]. Lepší tepelnou vodivost nanocelulózy lze přičíst menšímu rozptylu fononů ve svazku krystalizovaných řetězců celulózy v nanocelulózy [56].

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo seznámit se s problematikou tvorby submikrometrových a nanometrových celulóзовých vláken z rýžových slupek a provést základní charakterizaci vstupního a výstupního materiálu.

Na základě provedených experimentů a následných analýz bylo zjištěno, že:

ruční mletí upravených rýžových slupek je zcela nedostatečným procesem, nedochází k požadovanému rozvláknění vstupních mikrometrových vláken a anorganické krusty na bázi oxidu křemičitého se lámou na větší či menší celky na úrovni jednotek, respektive desítek mikrometrů.

Mletí v kulovém mlýnu za sucha nevede k rozvláknění vstupní suroviny, celulóзовá vlákna se místo podélného rozvláknění krátí na menší úseky, anorganické krusty se drtí a oba materiály se spojují do větších celků.

Mletí v mlýnu za mokra je jediným vhodným procesem, kterým lze dosáhnout rozvláknění celulóзовých mikrovláken. Stříhovým mechanismem dochází při vysokých rychlostech k uvolňování nanovláken, která se však při daném procesu také krátí na menší délky. Mletím za mokra dochází k drcení a rozpadu anorganických křemičitých krust a vzniklá nanovlákná jsou více nebo méně obalována uvolněnými nanočásticemi oxidu křemičitého. S rostoucím počtem cyklů se zjemňuje charakter povrchu připravených vzorků. Za minimální počet cyklů, které povedou k rozvláknění mikrovláken lze považovat 10 cyklů.

Rozdíly mezi vstupní surovinou – upravenými rýžovými slupkami a výslednými vzorky získanými mletím za mokra jsou v těchto parametrech:

Z mikroskopického pohledu (SEM, TEM analýzy) jsou vstupní surovinou celulóзовá vlákna o rozměrech v jednotkách mikrometrů, která jsou obklopena anorganickou krustou více méně kompaktního charakteru tvořenou oxidem křemičitým. Po mletí za mokra jsou přítomna vlákna o nanometrových rozměrech a nanočástice biogenního oxidu křemičitého, která nanocelulóзовá vlákna obklopují.

Snímky TEM potvrdily přítomnost NFC a aglomerace nanoSiO₂. Výskyt uspořádaných struktur na některých snímcích by mohl být potenciálně přisuzován přítomnosti cristobalitu, jak naznačuje analýza FTIR. Pro komplexnější pochopení je však třeba provést další analýzy.

Z pohledu chemického složení (EDX analýza) je ve vstupní surovině vyšší obsah oxidu

křemičitého než v rozvlákněném vzorku. Nižší obsah oxidu křemičitého je přičítán jeho sedimentaci v roztoku a menší přítomnosti na nanovláčkách.

Z pohledu chemické (FTIR analýza) je zřejmé, že v obou vzorcích – vstupní surovina a vzorek po rozvláknění není zásadní rozdíl v chemickém složení. Vzorky se neliší v přítomnosti specifických skupin určujících přítomnost celulózy, zbytků hemicelulózy, ligninu a oxidu křemičitého. Anomálií je přítomnost vazeb určujících přítomnost crystoballitu ve vzorku po mletí za mokra. Vysvětlení spočívá v možné transformaci amorfního oxidu křemičitého v tuto formu za vysokých teplot, které jsou generovány třením při procesu mletí. Tuto teorii by však bylo nutné dále ověřit.

Při DSC analýze vzorků byl zaznamenán jeden společný jev, a to odpařování vody, ke kterému docházelo přibližně ve stejném teplotním rozmezí. Poté však byly zjištěny zřetelné rozdíly v průběhu degradace.

V případě neupraveného vzorku byly identifikovány dva významné exotermické děje, které odpovídaly rozkladu hemicelulózy a ligninu. Je pravděpodobné, že degradace celulózy probíhala mezi těmito dvěma ději, avšak nebyla přímo patrná. Naopak u upravených vzorků, včetně ručně mletých a kuličkově mletých, se projevíly podobné degradační procesy. Významný endotermický děj byl identifikován a koreloval s rozkladem celulózy. V případě vzorků mletých za mokra vykazoval proces degradace charakteristické vlastnosti. Začínal mírnou exotermickou reakcí, která byla pravděpodobně způsobena zbytkovou hemicelulózou. Poté následovala endotermická degradace celulózy. Zajímavým jevem byl následný inverzní trend, indikující exotermický průběh. Některé studie naznačují, že tento jev může být způsoben štěpením specifických funkčních skupin v celulóze.

Co se týká TG analýzy byly u vzorků opět identifikovány tři odlišné skupiny chování, podobně jako při předchozí DSC analýze.

První skupinu tvořily neupravené vzorky, zatímco druhou skupinu tvořily vzorky, které prošly následnou úpravou, včetně ručně mletých a kuličkově mletých vzorků. Třetí skupina prošla procesem mletí za mokra. Každá z těchto skupin vykazovala čtyři různé fáze. První fáze byla charakterizována odpařováním vody. Ve druhé fázi byl pozorován nejvýraznější pokles hmotnosti, který odpovídal rozkladu hemicelulózy/celulózy. Třetí fáze vykazovala pozvolnější degradaci ligninu a konečně čtvrtá fáze byla přisuzována zrušení inertní atmosféry.

Během této analýzy byly pozorovány zajímavé rozdíly. Ve druhé fázi byl pozorován

dvoustupňový průběh degradace v důsledku značné přítomnosti hemicelulózy. Kromě toho neupravené vzorky vykazovaly nižší konečné reziduum ve srovnání s ostatními skupinami.

V případě nanocelulózy byl během druhé fáze pozorován rychlejší sklon degradační křivky. To lze přičíst jejímu vyššímu specifickému povrchu (SSA) a lepším tepelně vodivým vlastnostem, což vede k účinnějšímu rozkladu.

Výsledky získané na základě provedených experimentů a analýz ukazují na vysoký potenciál ve využití tohoto materiálu. Je přírodním organicko-anorganickým systémem a lze jej vhodnými procesy dále upravovat tak, aby byl využit jako organicko-anorganický hybridní nanosystém.

Použitá literatura

- [1] HEINZE, Thomas. Cellulose: structure and properties. *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials*. 2015, 1–52.
- [2] KARGARZADEH, Hanieh, Michael IOELOVICH, Ishak AHMAD, Sabu THOMAS a Alain DUFRESNE. Methods for extraction of nanocellulose from various sources. *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. 2017, **1**, 1–51.
- [3] RIBEIRO, Ruan SA, Bruno C. POHLMANN, Veronica CALADO, Ninoska BOJORGE a Nei PEREIRA JR. Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Engineering in Life Sciences*. 2019, **19**(4), 279–291.
- [4] KROISOVÁ, Dora, Štěpánka DVOŘÁČKOVÁ, Rawaa YAHYA a Petr KŮSA. Rice Husks-Potential Source of Cellulose Microfibers/Nanofibers and Biogenic Silicon Dioxide Nanoparticles. In: *Key Engineering Materials*. B.m.: Trans Tech Publ, 2022, s. 149–153. ISBN 3-0364-0124-5.
- [5] Nanocellulose Market | Global Industry Size Forecast. *MarketsandMarkets* [online]. [vid. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nano-cellulose-market-56392090.html>
- [6] DUFRESNE, Alain. *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. B.m.: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017. ISBN 3-11-048041-7.
- [7] MARCHESSAULT, R. H. a P. R. SUNDARARAJAN. Cellulose. In: *The polysaccharides*. B.m.: Elsevier, 1983, s. 11–95.
- [8] ZULAIKHA, W., Mohamad Zaki HASSAN a Zarini ISMAIL. Recent development of natural fibre for nanocellulose extraction and application. *Materials Today: Proceedings*. 2022, **66**, 2265–2273.
- [9] *Fotosyntéza* | *E-ChemBook :: Multimediální učebnice chemie* [online]. [vid. 2022-10-30]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/fotosynteza>
- [10] MUTWIL, Marek, Seth DEBOLT a Staffan PERSSON. Cellulose synthesis: a complex complex. *Current opinion in plant biology*. 2008, **11**(3), 252–257.
- [11] PINTO, João Ricardo. Production of cellulose-binding domains by proteolysis: studies on the adsorption and modification of cellulose fibres. 2007.

- [12] POLETTO, Matheus, Vinícios PISTOR a Ademir J. ZATTERA. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. *Cellulose-fundamental aspects*. 2013, **2**, 45–68.
- [13] KROISOVÁ, D. a T. VACKOVÁ. Celulóзовé mikrofibrily - vlastnosti, způsob získávání, použití. *Plasty a kaučuk*. nedatováno, **43**(11–12), 11–14. ISSN 0322-7340.
- [14] KROISOVÁ, D. a T. VACKOVÁ. Přírodní rostlinná vlákna jako vyztužující prvky polymerních matic. *Plasty a kaučuk*. nedatováno, (3–4), 6–8. ISSN 0322-7340.
- [15] KROISOVÁ, D. a T. VACKOVÁ. Natural Plant Fibres in Composites - Production and Properties. In Eurofillers. nedatováno.
- [16] IGUCHI, M., S. YAMANAKA a A. BUDHIONO. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature’s arts. *Journal of materials science*. 2000, **35**(2), 261–270.
- [17] HUANG, Yang, Chunlin ZHU, Jiazhi YANG, Ying NIE, Chuntao CHEN a Dongping SUN. Recent advances in bacterial cellulose. *Cellulose*. 2014, **21**(1), 1–30.
- [18] ESA, Faezah, Siti Masrinda TASIRIN a Norliza ABD RAHMAN. Overview of bacterial cellulose production and application. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*. 2014, **2**, 113–119.
- [19] KHAN, Sher Bahadar a Tahseen KAMAL. *Bacterial Cellulose: Synthesis, Production, and Applications*. B.m.: CRC Press, 2021. ISBN 1-00-045563-7.
- [20] HEINZE, Thomas, Omar A. EL SEOUD a Andreas KOSCHELLA. *Cellulose derivatives: synthesis, structure, and properties*. B.m.: Springer, 2018. ISBN 3-319-73168-8.
- [21] KRÄSSIG, Hans A. *Cellulose: structure, accessibility and reactivity*. B.m.: Gordon and Breach Science Publ., 1993. ISBN 2-88124-798-9.
- [22] EYLEY, Samuel a Wim THIELEMANS. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*. 2014, **6**(14), 7764–7779.
- [23] THOMAS, Bejoy, Midhun C. RAJ, Jithin JOY, Audrey MOORES, Glenna L. DRISKO a Clément SANCHEZ. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chemical reviews*. 2018, **118**(24), 11575–11625.

- [24] BHAKAR, Kaushalya, Meena NEMIWAL a Dinesh KUMAR. Potential Differences between Cellulose Nanocrystal, Microfibrillated Cellulose, and Hairy Cellulose Nanocrystalloid in Water Purification. In: *Nanocellulose and Its Composites for Water Treatment Application*. B.m.: CRC Press, 2021, s. 63–76. ISBN 1-00-304255-4.
- [25] PHANTHONG, Patchiya, Prasert REUBROYCHAROEN, Xiaogang HAO, Guangwen XU, Abuliti ABUDULA a Guoqing GUAN. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*. 2018, **1**(1), 32–43.
- [26] *Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures* [online]. [vid. 2023-03-28]. Dostupné z: doi:10.1098/rsos.180387
- [27] VAJTAI, Robert. *Springer handbook of nanomaterials*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 3-642-20595-X.
- [28] *Quasiparticle | physics | Britannica* [online]. [vid. 2023-03-19]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/quasiparticle>
- [29] *Magnetic domain* [online]. 2023 [vid. 2023-03-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Magnetic_domain&oldid=1134643131
- [30] MARCHIORI, R. Mathematical Fundamentals of Nanotechnology. In: *Nanostructures* [online]. B.m.: Elsevier, 2017 [vid. 2023-05-19], s. 209–232. ISBN 978-0-323-49782-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-49782-4.00008-5
- [31] MURTY, B. S., P. SHANKAR, Baldev RAJ, B. B. RATH a James MURDAY. Unique properties of nanomaterials. In: *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. B.m.: Springer, 2013, s. 29–65.
- [32] SHEIKHI, Amir a Theo GM VAN DE VEN. Colloidal aspects of Janus-like hairy cellulose nanocrystalloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017, **29**, 21–31.
- [33] OSBOURN, Joshua. Stereospecificity and Stereoselectivity. nedatováno.
- [34] KAMIREDDY, Srinivas R., Jinbao LI, Melvin TUCKER, John DEGENSTEIN a Yun JI. Effects and mechanism of metal chloride salts on pretreatment and enzymatic digestibility of corn stover. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, **52**(5), 1775–1782.

- [35] PYRGIOTAKIS, Georgios, Wing LUU, Zhenyuan ZHANG, Nachiket VAZE, Glen DELOID, Laura RUBIO, W. Adam C. GRAHAM, David C. BELL, Douglas BOUSFIELD a Philip DEMOKRITOU. Development of high throughput, high precision synthesis platforms and characterization methodologies for toxicological studies of nanocellulose. *Cellulose* [online]. 2018, **25**(4), 2303–2319. ISSN 0969-0239, 1572-882X. Dostupné z: doi:10.1007/s10570-018-1718-2
- [36] JORFI, Mehdi a E. Johan FOSTER. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, **132**(14).
- [37] HACKING, Craig. Gliosis | Radiology Reference Article | Radiopaedia.org. *Radiopaedia* [online]. [vid. 2023-03-25]. Dostupné z: doi:10.53347/rID-36549
- [38] MAUTNER, Andreas. Nanocellulose water treatment membranes and filters: a review. *Polymer international*. 2020, **69**(9), 741–751.
- [39] YUAN, Bingnan, Ling LI, Vignesh MURUGADOSS, Sravanthi VUPPUTURI, Jinwu WANG, Nasim ALIKHANI a Zhanhu GUO. Nanocellulose-based composite materials for wastewater treatment and waste-oil remediation. *ES Food & Agroforestry*. 2020, **1**(7), 41–52.
- [40] VILARINHO, Fernanda, Ana SANCHES SILVA, M. Fátima VAZ a José Paulo FARINHA. Nanocellulose in green food packaging. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2018, **58**(9), 1526–1537.
- [41] NGUYEN, Long H., Sina NAFICY, Rona CHANDRAWATI a Fariba DEHGHANI. Nanocellulose for sensing applications. *Advanced Materials Interfaces*. 2019, **6**(18), 1900424.
- [42] KUMAR, Sanjay, Moses Rinchui NGASAINAO, Deepa SHARMA, Manisha SENGAR, Ajay Pratap Singh GAHLOT, Samarth SHUKLA a Pratibha KUMARI. Contemporary nanocellulose-composites: A new paradigm for sensing applications. *Carbohydrate Polymers*. 2022, 120052.
- [43] JI, Feng, Zhaoxu SUN, Tianyi HANG, Jiajia ZHENG, Xiping LI, Gaigai DUAN, Chunmei ZHANG a Yiming CHEN. Flexible piezoresistive pressure sensors based on nanocellulose aerogels for human motion monitoring: A review. *Composites Communications*. 2022, 101351.

- [44] BĚHÁLEK, Luboš. Termická analýza polymerů. In: . Přednáška Polymery 2. TUL. 2022.
- [45] BĚHÁLEK, Luboš. Diferenční snímací kalorimetrie (DSC). In: . Přednáška Polymery 2. TUL. 2022.
- [46] WANG, Zhenyu, Enhou HAN a Wei KE. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, **91**(9), 1937–1947. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2006.03.001
- [47] Využití UV/VIS a IR spektrometrie v analýze potravin. nedatováno.
- [48] EL NEMR, Ahmed, Ahmed ELERYAN, Mohammad MASHALY a Azza KHALED. Comparative study of synthesis of cellulose propionate from different sources using NIS as a new catalyst. *Polymer Bulletin*. 2021, **78**, 4369–4386.
- [49] TRISNAWATI, L. a H. HELMIYATI. Cellulose-Fe₃O₄ nanocomposite based on rice husk as catalyst for synthesis of methyl ester from waste cooking oil. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. B.m.: IOP Publishing, 2020, s. 012012. ISBN 1757-899X.
- [50] PRASETYOKO, Didik, Zainab RAMLI, Salasiah ENDUD, Halimaton HAMDAN a Bogdan SULIKOWSKI. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste management*. 2006, **26**(10), 1173–1179.
- [51] DRISCOLL, K.E. a G.D. GUTHRIE. Crystalline Silica and Silicosis. In: *Comprehensive Toxicology* [online]. B.m.: Elsevier, 2010 [vid. 2023-05-19], s. 331–350. ISBN 978-0-08-046884-6. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-046884-6.00917-9
- [52] LEE, Ting, Radzali OTHMAN a Fei-Yee YEOH. Development of photoluminescent glass derived from rice husk. *Biomass and bioenergy*. 2013, **59**, 380–392.
- [53] YANG, Haiping, Rong YAN, Hanping CHEN, Dong Ho LEE a Chuguang ZHENG. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007, **86**(12–13), 1781–1788.
- [54] YUE, Yiyang. *A comparative study of cellulose I and II and fibers and nanocrystals*. B.m.: Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2011. ISBN 9798819303412.

[55] SHIMAZAKI, Yuzuru, Yasuo MIYAZAKI, Yoshitaka TAKEZAWA, Masaya NOGI, Kentaro ABE, Shinsuke IFUKU a Hiroyuki YANO. Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/epoxy resin nanocomposites. *Biomacromolecules*. 2007, **8**(9), 2976–2978.

[56] LU, Ping a You-Lo HSIEH. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate polymers*. 2010, **82**(2), 329–336.

Seznam příloh

Příloha č.1: DSC a TG grafy neupravených vzorků

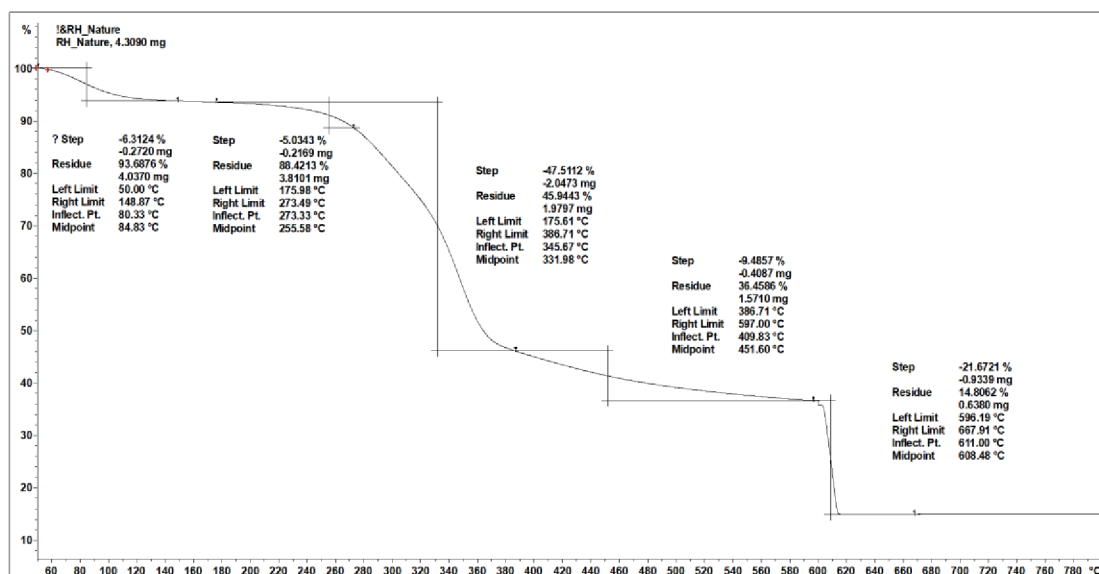
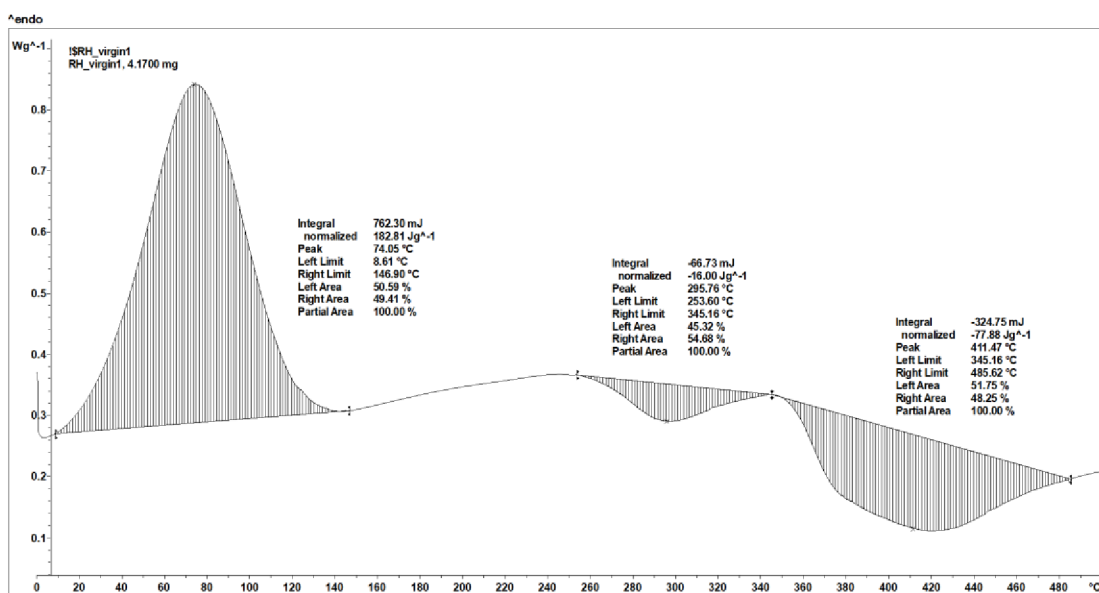
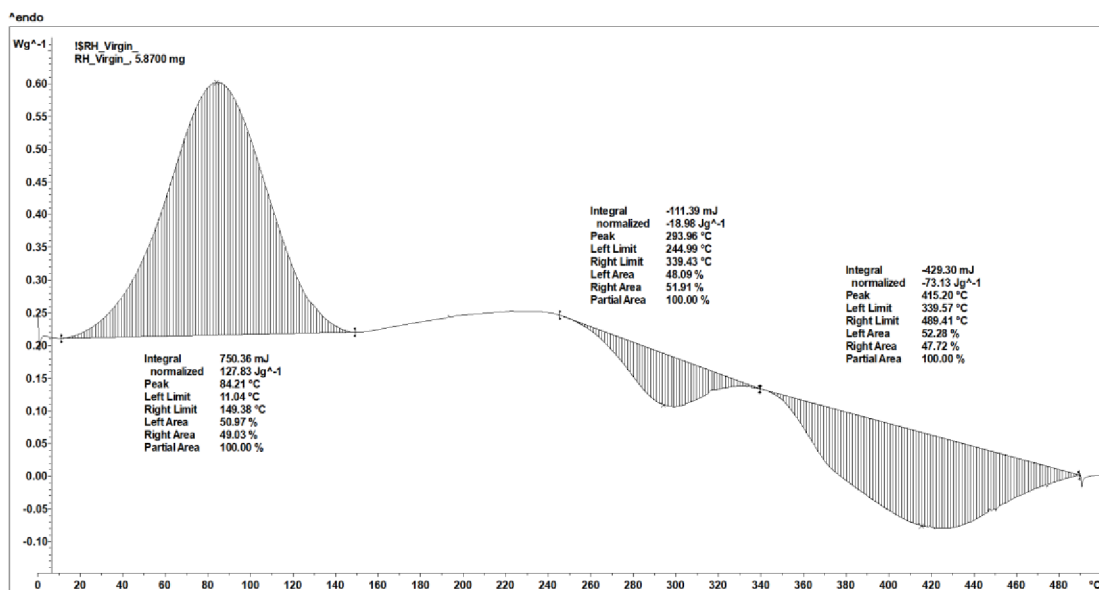
Příloha č.2: DSC a TG grafy upravených vzorků

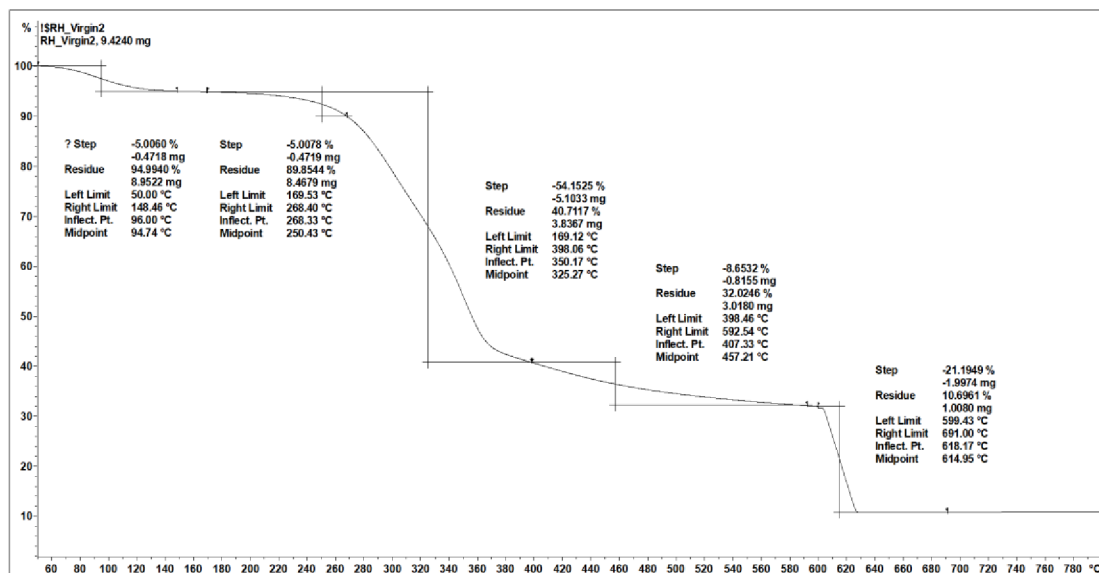
Příloha č.3: DSC a TG grafy upravených vzorků ručně mleté

Příloha č.4: DSC a TG grafy upravených vzorků mleté v kuličkovém mlýnku

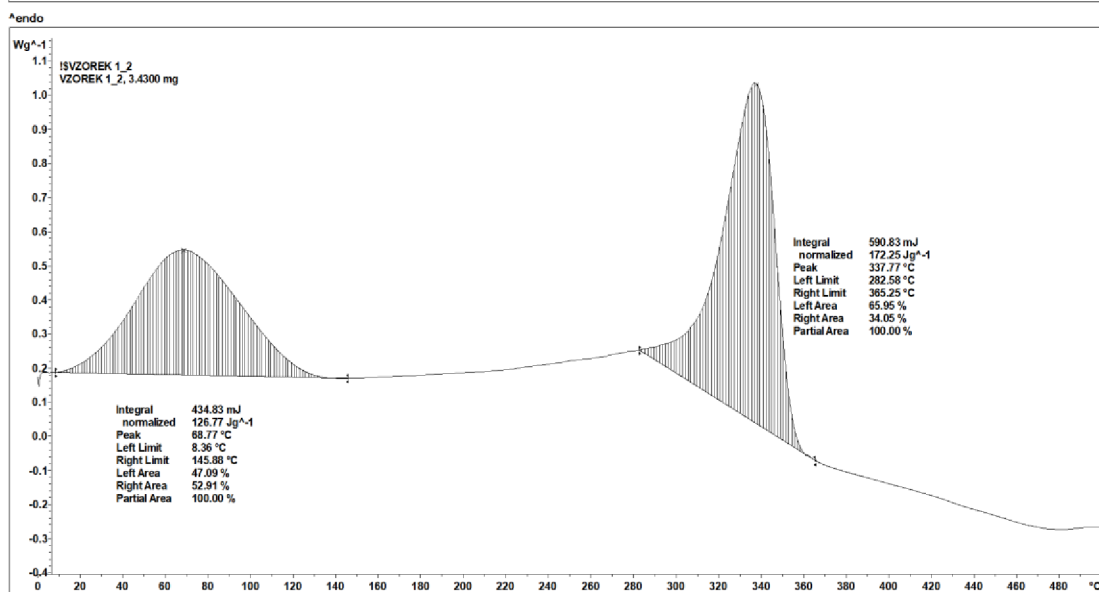
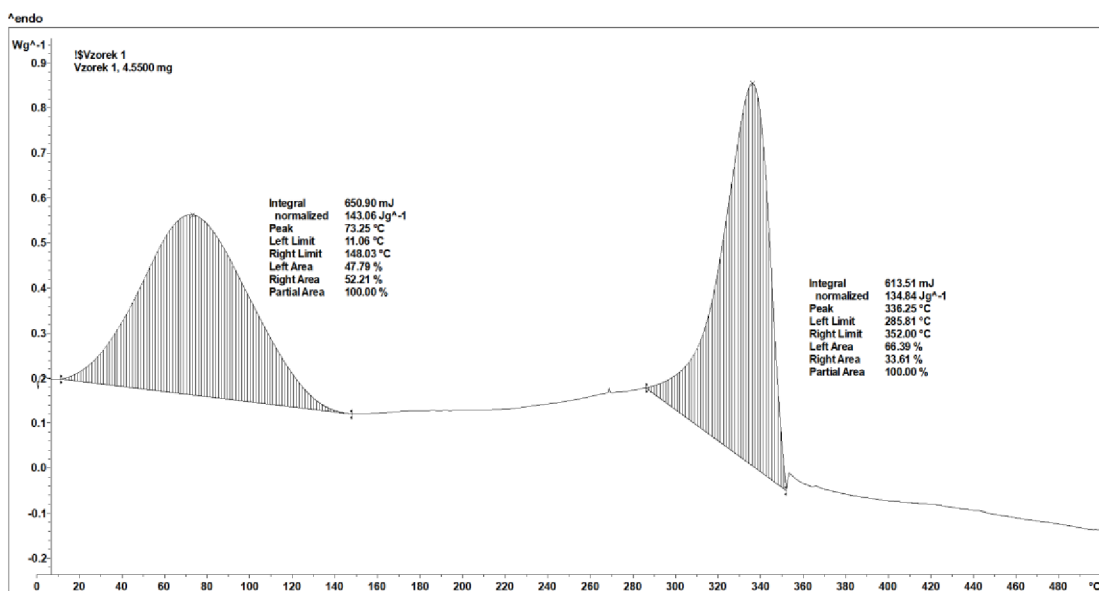
Příloha č.5: DSC a TG grafy upravených vzorků mleté za mokra

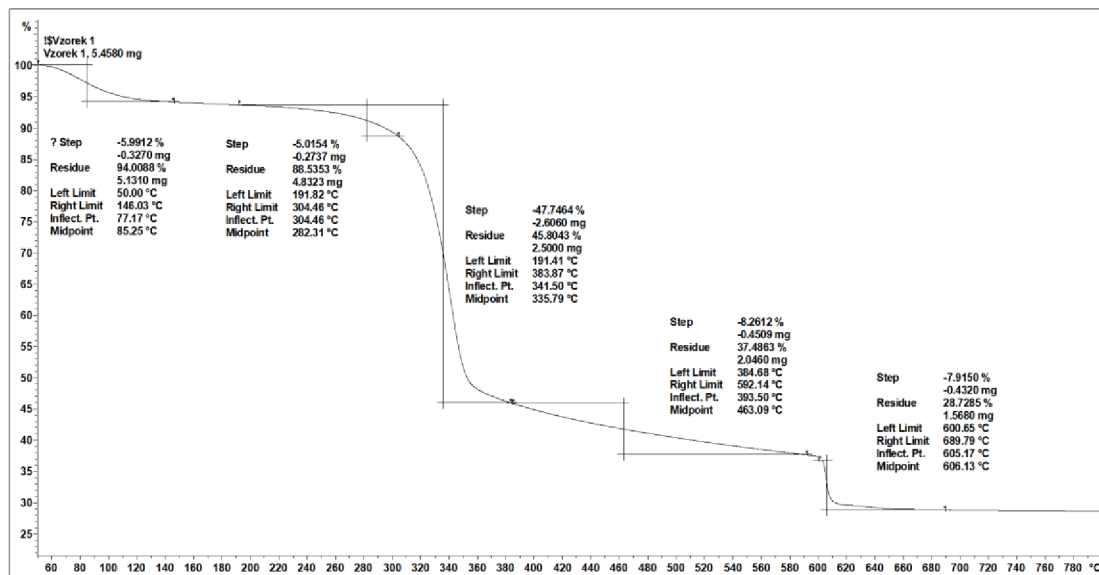
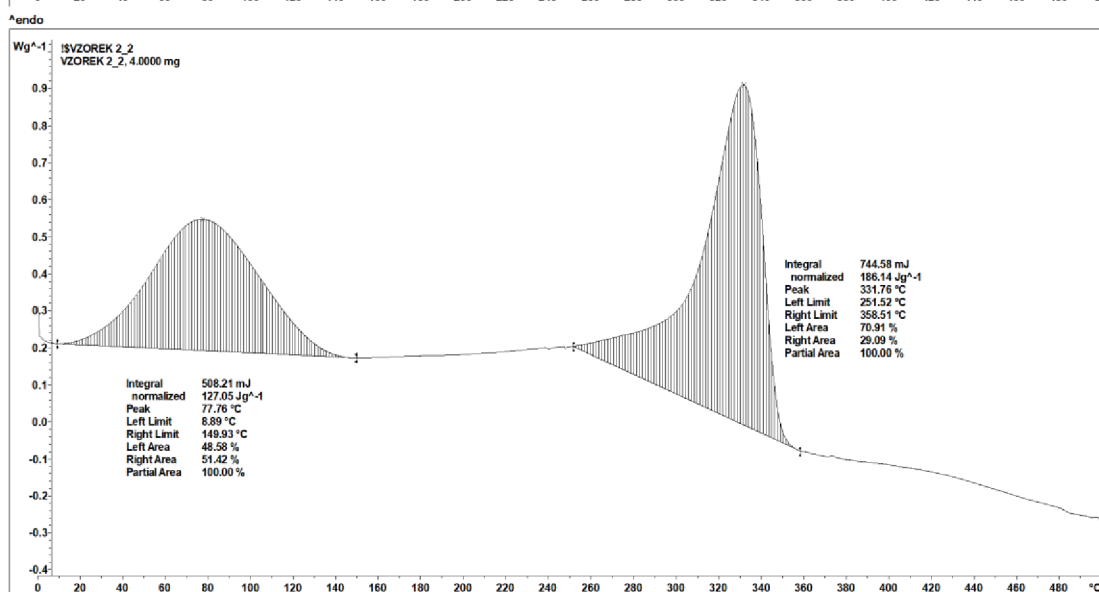
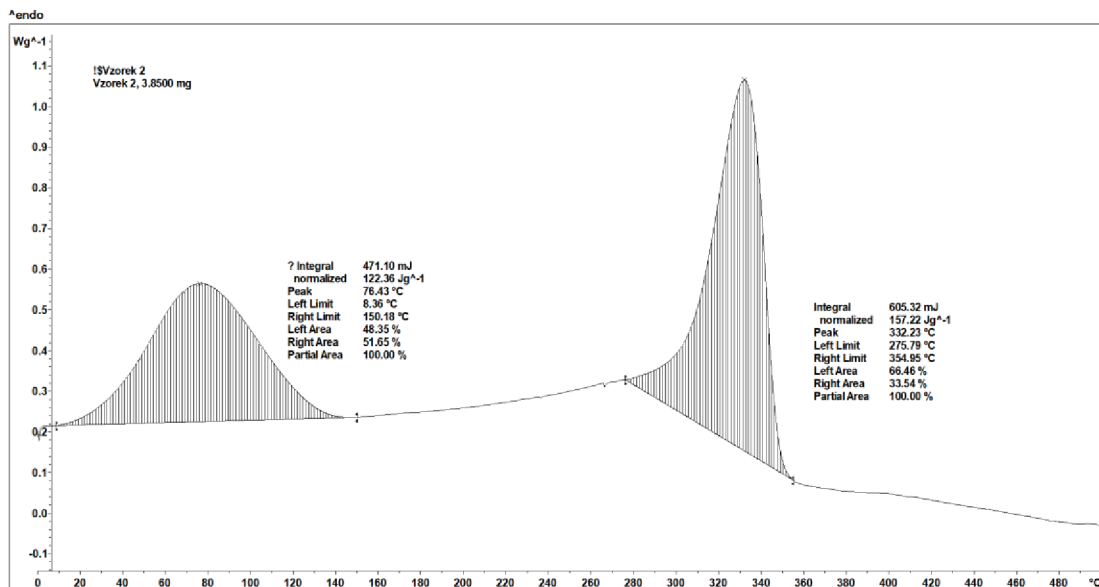
Příloha č.1: DSC a TG grafy neupravených vzorků



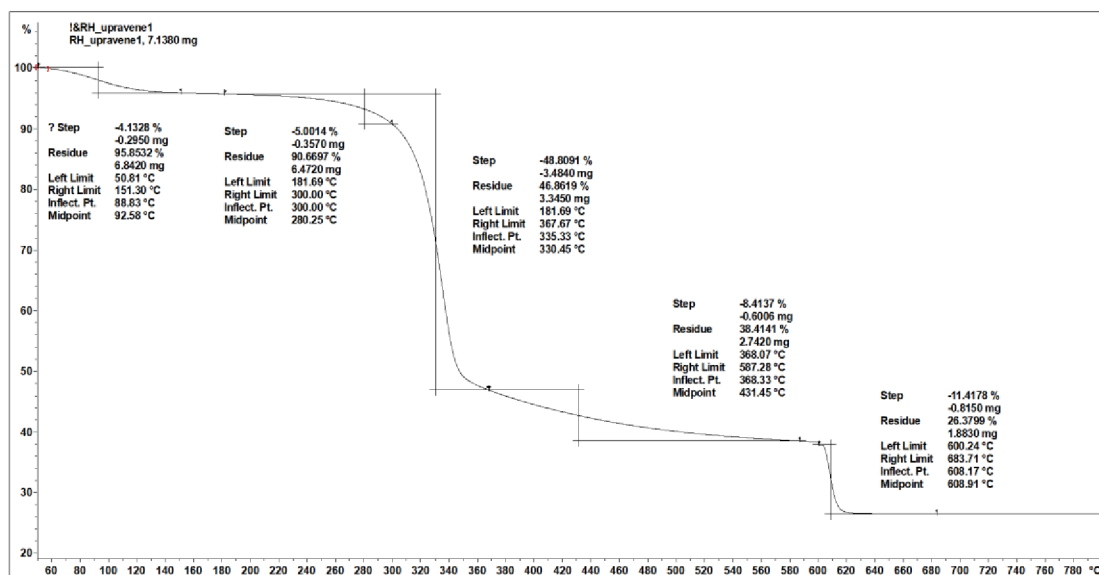
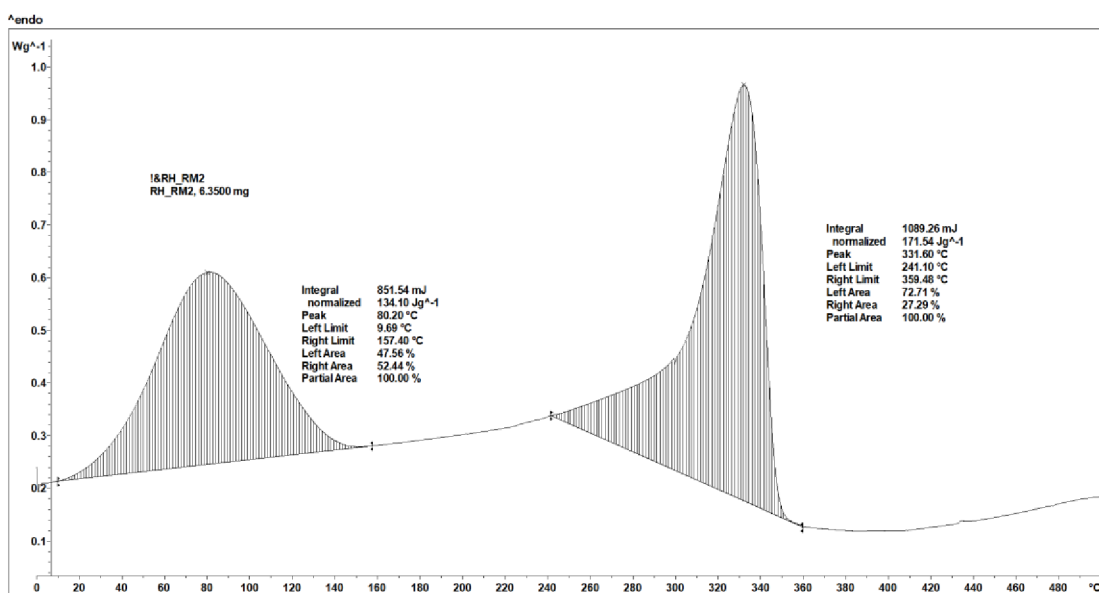
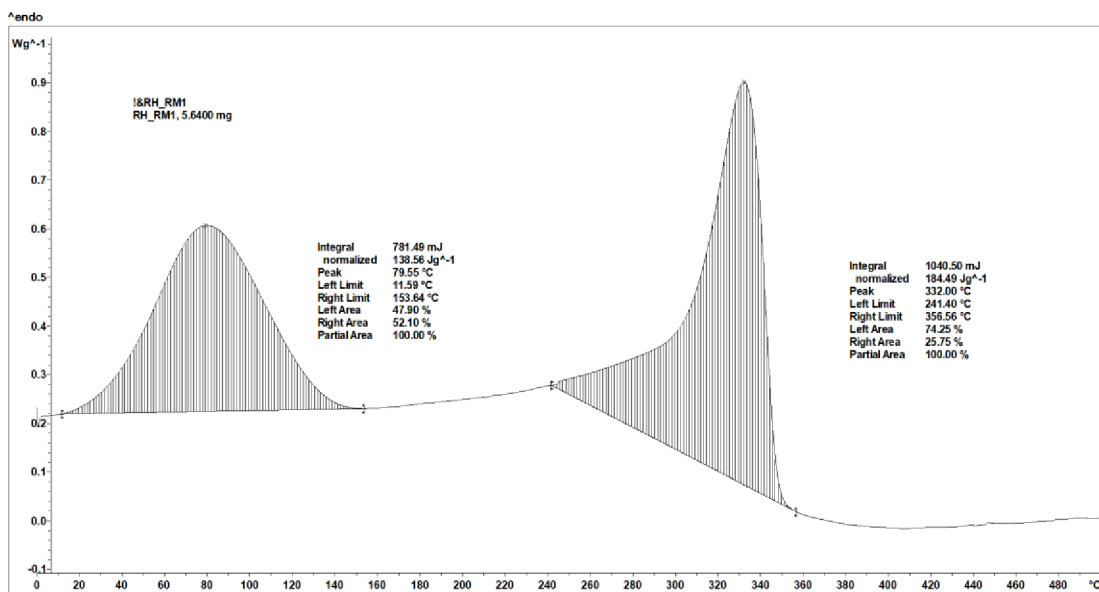


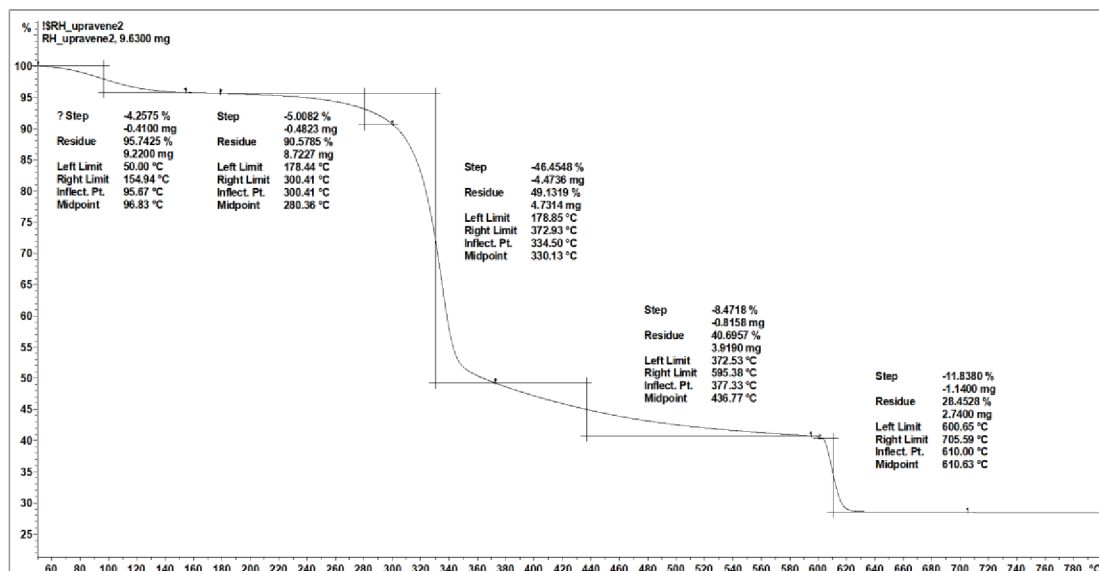
Příloha č.2: DSC a TG grafy upravených vzorků



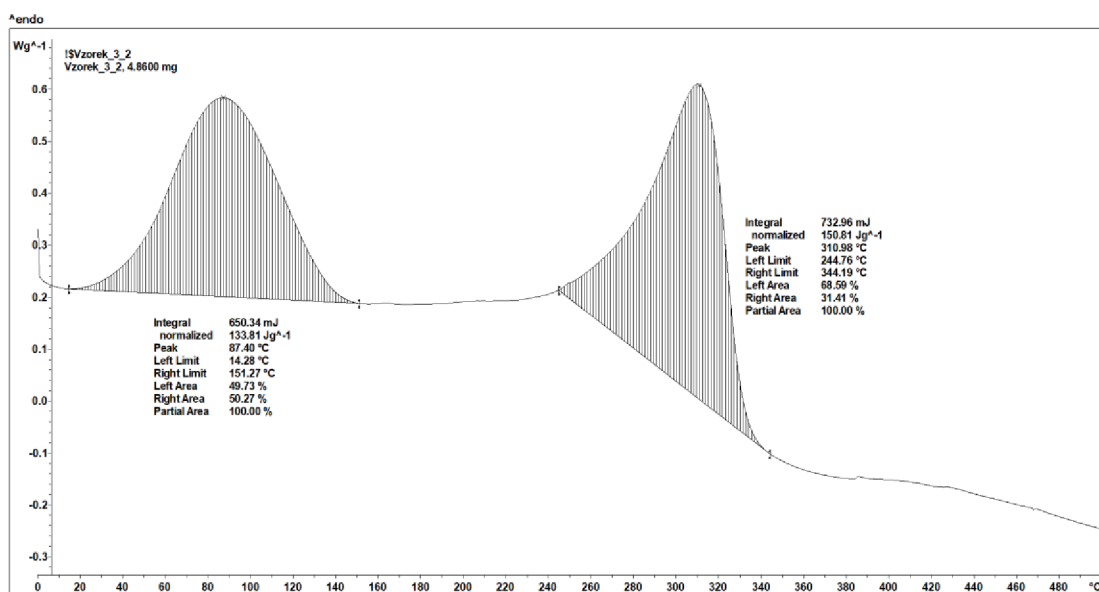
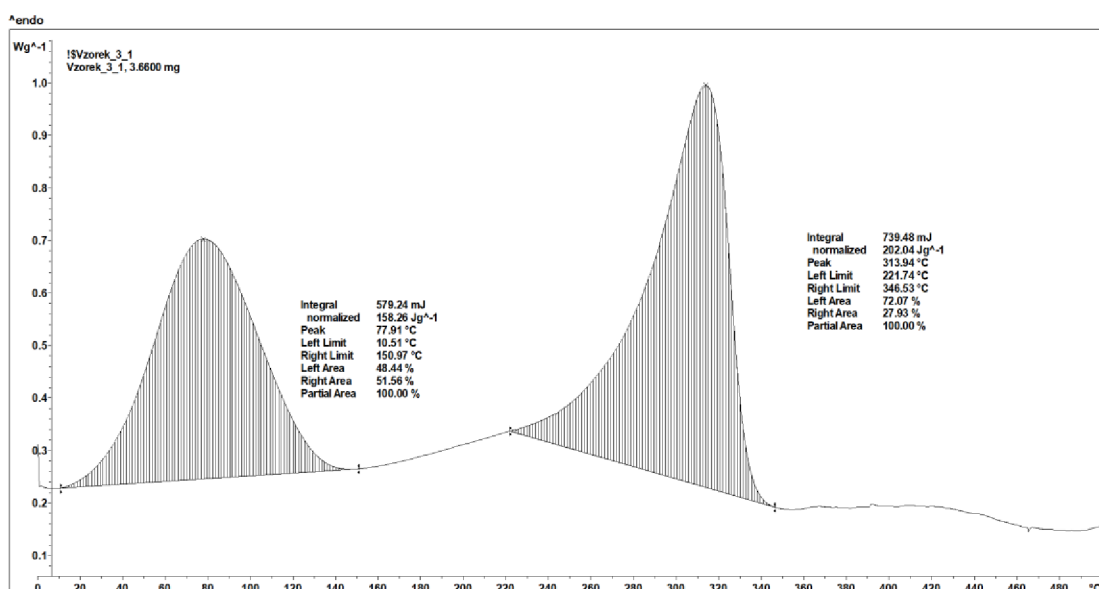


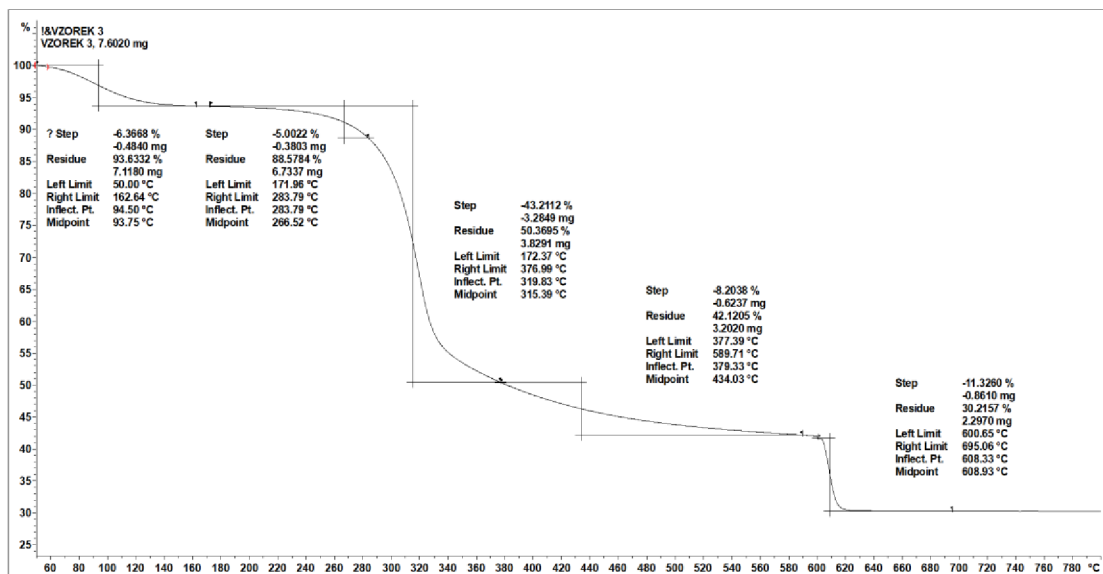
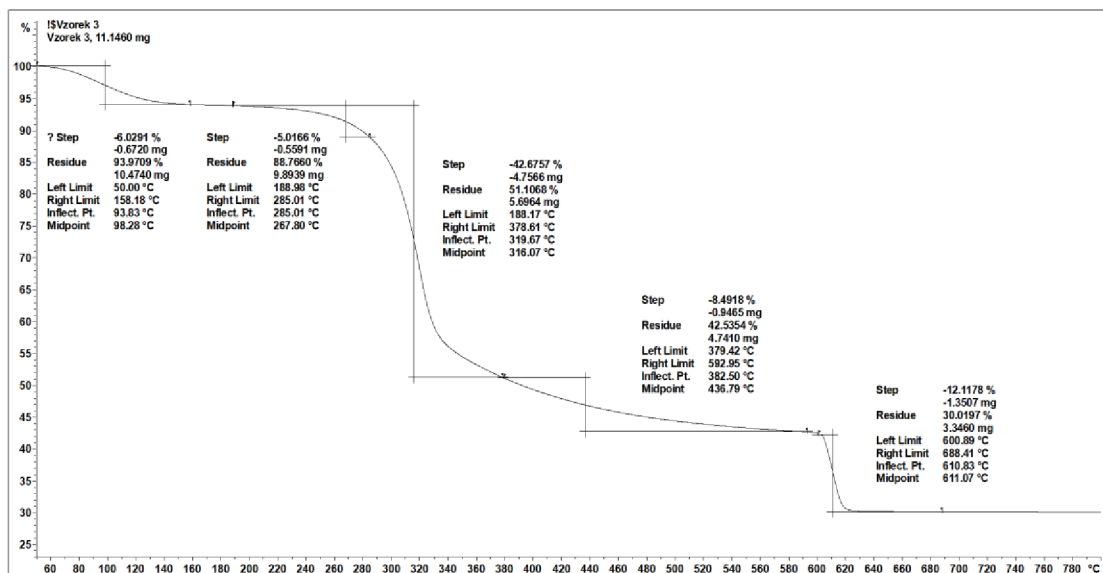
Příloha č.3: DSC a TG grafy upravených vzorků ručně mleté





Příloha č.4: DSC a TG grafy upravených vzorků mleté v kuličkovém mlýnku





Příloha č.5: DSC a TG grafy upravených vzorků mleté za mokra

