



Razvoj polimernih embalažnih materialov iz obnovljivih surovinskih virov

Development of polymer packaging materials from renewable resources

Gregor Lavrič, Inštitut za celulozo in papir

ABSTRACT

In response to global warming and excessive planet pollution, there is an increasing demand for sustainable packaging materials. Various eco-friendly options are being developed, including using bacterial nanocellulose from vinegar mother, polyhydroxyalkanoates (PHA) from wastewater sludge, and coatings from renewable sources. These materials offer alternatives to traditional petroleum-based packaging. Our recent research focuses on three main stages: obtaining new polymeric materials, producing flexible films, and studying the effects of coatings on paper's barrier properties. The findings contribute to the broader goal of implementing bio-based packaging solutions.

Svet se v zadnjih nekaj letih sooča z zgodovinsko prelomnimi izzivi oz. spremembami. Takoj po rahli umiritvi več kot dve leti trajajoče svetovne zdravstvene krize, katere vzrok je bil covid-19, se je na območju Evrope začela vojna. Ta je še dokončno poskrbela za pretrganje nekaterih dobavnih verig, inflacijo, globalno zvišanje cen in nenadajne za nov velik val vojnih beguncev tudi na območju Republike Slovenije. Poleg tega smo po podatkih svetovne organizacije Global Footprint Network v letu 2024 vse razpoložljive naravne vire, ki bi jih bila Zemlja še sposobna regenerirati, porabili že 25. aprila [1]. Ogromna poraba naravnih virov se odraža tudi v vse večji porabi embalaže. Po napovedih Smithers Pire bo globalni embalažni trg leta 2024 prvič presegel vrednost enega bilijona (milijon milijonov) ameriških dolarjev [2]. Vse večja potrošnja embalaže pa povzroča tudi vse večje količine odpadkov. Z nespremenjenim ravnanjem bo po napovedih Svetovnega ekonomskega foruma do leta 2050 v morjih prisotne več plastike kot rib [3]. Vsa omenjena dejstva nakazujejo, da bodo morali biti embalažni materiali v prihodnosti reciklabilni, vnovič uporabni, trajnostni, obnovljivi in izdelani iz surovin, katerih model pridobivanja temelji na kroženju v ciklih proizvodnje.

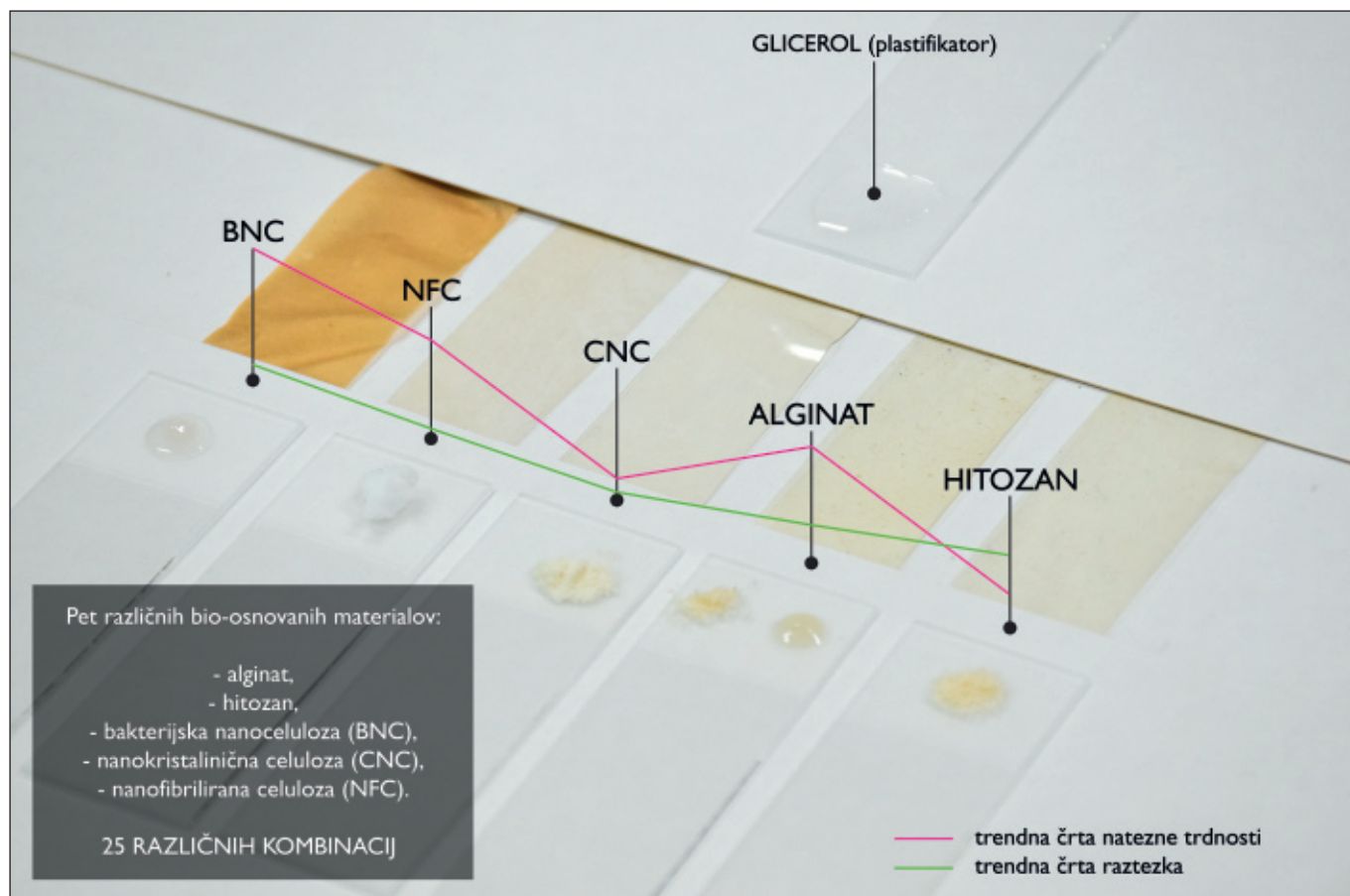
Razvoj tovrstnih materialov iz najrazličnejših surovinskih virov trenutno pospešeno poteka po vsem svetu. Z uporabo večinoma lokalno dostopnih surovinskih virov pa so bili tudi v Sloveniji v zadnjem obdobju razviti novi, različni, trajnostni, polimerni embalažni materiali, ki bodo v prihodnje lahko služili kot alternativa navadnim, osnovanim iz naftnih derivatov. Prav tako so bili izdelani tudi premazi iz obnovljivih virov, ki služijo predvsem za izboljšanje bariernih lastnosti papirjev ter bodo v prihodnje lahko predstavljali nadomestek nekaterim sintetičnim premazom.

Obsežen razvoj novih trajnostnih embalažnih materialov, ki predstavljajo alternativo obstoječim, osnovanim na naftnih derivatih, dokazujejo številne raziskave [4–9], ki temeljijo na uporabi in modifikaciji najrazličnejših naravnih materialov, med katere uvrščamo tudi (bakterijsko) nanocelulozo, različne polihidroksialkanoate (PHA), lignin, hitozan, škrob in alginat. Vsi omenjeni materiali so bili v različnih kombinacijah uporabljeni tudi med potekom naših raziskav.

Nanoceluloza je naravni nanomaterial z izvrstnimi mehanskimi lastnostmi [10]. V skladu s priporočilom Evropske komisije so nanomateriali definirani kot naravno, naključno ali namensko proizvedeni materiali, pri katerih ima 50 ali več odstotkov delcev v porazdelitvi eno ali več zunanjih dimenzij v območju velikostnega reda med 1 in 100 nm [10]. Nanocelulozo lahko pridobivamo s kemijskimi ali mehanskimi postopki, z uporabo mikroorganizmov ali kombinacijo omenjenih pristopov. Predvsem glede na način pridobivanja in dimenzije jo lahko razdelimo v tri velike skupine: nanofibrilirano celulozo (NFC), nanokristalinično celulozo (CNC) in bakterijsko nanocelulozo (BNC) [10, 11].

BNC proizvajajo določene vrste bakterij s polimerizacijo glukoze v celulozo [12–15]. Bakterijska (nano)celuloza ne vsebuje drugih kemijskih sestavin, kot so npr. lignin ter hemiceluloze, ki so prisotne v celuloznih vlaknih lesnega izvora. BNC ima v primerjavi z NFC in NCC visoko stopnjo polimerizacije ter kristaliničnosti. Dosega dobre mehanske lastnosti, a je hkrati zelo prožna in elastična [16]. Laboratorijsko proizvedena BNC se z uporabo različnih tehnologij in postopkov, kot so brizganje [16–17], 3D-tisk [16, 18], vlivanje [19] in elektropredenje [20], že dlje časa uporablja tudi v embalažne namene [5–8]. Kljub obsežnemu pregledu literature pa nismo zasledili primera, pri katerem bi kot osnovno surovino za pridobivanje BNC uporabili kisovo matico, kot je bilo to storjeno v okviru naših raziskav. Na trgu je sicer že možno zaslediti podobno embalažno rešitev s komercialnim imenom Scoby (Scoby packaging materials™). Gre za tanke, gibke prosojne filme, izdelane iz kombuč, ki služijo predvsem embalaranju različnih živilskih izdelkov [9]. V okviru raziskav so bile BNC, CNC in NFC uporabljene kot ojačitveni kopolimer pri izdelavi tankih, gibkih filmov v kombinaciji s hitozanom in alginatom. Prav tako smo izdelali tudi filme, za katere so bile uporabljene zgolj prej omenjene vrste nanoceluloze. Hitozan je naravna snov, polisaharid, pridobljen iz hrustanca morskih živali, najpogostejše jastogov in rakovic. Je derivat hitina, enega najbolj razširjenih naravnih polimerov na Zemlji [21]. Med najbolj raziskane in uporabljene naravne polimere spadajo tudi alginati, ki se pridobivajo iz različnih vrst rjavih morskih alg [22]. Nanoceluloza je zaradi svojih lastnosti (dimenzije, dobra kemična reaktivnost) vplivala na mehanske in barierne lastnosti na novo izdelanih materialov, podobno kot to opisujejo drugi avtorji, ki so jo vključevali v različne tanke, gibke filme [5, 7, 8].

Lignin, ki spada med najbolj razširjene aromatske spojine na svetu in je sestavni del vseh lignoceluloznih materialov, kjer v olesenelih celičnih stenah obdaja in s tem varuje fibrile celuloze in hemiceluloze, je bil poleg škroba glavni sestavni del premaznih mešanic, ki so bile z namenom izboljšanja (predvsem bariernih) lastnosti papirjev razvite med pripravo raziskav. Škrob je naravni polimer, sestavljen iz amilopektina in amiloze. Pri segrevanju molekule škroba nabreknejo in tvorijo homogeno viskozno raztopino. Zaradi svojih lastnosti (široka dostopnost, biorazgradljivost in nizka cena) je škrob eden izmed ključnih sestavnih delov vseh klasičnih premaznih mešanic namenjenih premazovanju različnih papirjev in kartonov. Z različnimi kemijskimi in biotehnološkimi (encimskimi) pristopi je škrob mogoče tudi modificirati in mu s tem prilagoditi oz. izboljšati posamezne lastnosti [23]. Na ta način lahko z njegovo uporabo nadomestimo tudi del kovezivnih sredstev [24]. V velikem številu primerov kovezivna sredstva predstavljajo različni lateksi, ki so okolju škodljivi, prav tako pa iz leta v leto narašča njihova cena [25]. Lignin je v premazih uporabljen veliko redkeje kot škrob. V zadnjem obdobju lahko vseeno zasledimo nekaj raziskav, pri katerih so avtorji lignin v različnih količinah in oblikah dodajali premaznim mešanicam, predvsem z namenom izboljšanja bariernih lastnosti [26–28].



Slika 1: Tanki gibki embalažni filmi in surovine za njihovo izdelavo / Figure 1: Thin flexible packaging films and the raw materials for their production

Polihidroksialkanoati (PHA) so naravni alifatski poliestri, sestavljeni iz ogljika, vodika in kisika. Razlika v številu vezanih ogljikovih atomov, definira njihovo strukturo in je predvsem posledica specifičnosti substrata, uporabljenega za sintezo. PHA-je proizvajajo različne vrste bakterij iz znotrajceličnih zalog, katerih vir predstavljajo različni substrati, kot so: industrijski stranski proizvodi, maščobe, olja, lignocelulozni surovinski viri, kmetijski in gospodinjstvi ostanki, sladkorji in mulji [29, 30]. Velik trend na področju pridobivanja PHA-jev trenutno predstavlja njihova ekstrakcija iz muljev, ki nastajajo pri čiščenju odpadnih komunalnih in industrijskih vod. Praktično vsem je skupno, da ekstrakcija poteka v več korakih, njen rezultat pa je polizdelek v obliki peletov oz. suspenzije PHA-jev v različnih medijih [31–33]. V okviru raziskav smo z uporabo postopka elektropredenja z majhnim številom vmesnih postopkov in uporabljenih kemikalij iz odpadnega mulja, ki nastaja pri čiščenju komunalnih vod, izdelali tanek, gibek material, potencialno uporaben tudi za embalažne namene. Elektropredenje, ki temelji na uporabi elektrostatskih sil za oblikovanje vlaken, s premerom med deset nanometri in nekaj mikrometri, je pogosto uporabljena metoda za izdelovanje različnih netkanih materialov iz različnih surovinskih virov [34]. Primera elektropredenja zgolj očiščenega mulja, ki nastaja pri čiščenju odpadnih komunalni voda, pa med literaturnimi viri ni bilo zaslediti.

Naše raziskave s tega področja v zadnjem obdobju so bile razdeljene na tri stopnje, kot je opisano v nadaljevanju.

V prvi stopnji raziskave je bil s postopkom elektropredenja iz mulja, ki nastaja pri čiščenju odpadnih, komunalnih vod pridobljen nov, gibek in tanek material, potencialno uporaben za embalažne namene. Mulj je bil pred postopkom elektropredenja očiščen z uporabo etilendiamintetraočne kisline (EDTA). Sestavo in čistost mulja smo določali z uporabo infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR), bližnje infrardeče spektroskopije (NIR) in termogravimetričnih analiz (TGA). Za najnatančnejše analize smo uporabljali jedrske magnetne resonance (NMR). Z nateznim testom smo analizirali mehanske lastnosti na novo razvitega polimerne embalažnega materiala, medtem ko smo z uporabo elektronskega vrstičnega mi-

kroskopa (SEM) analizirali njegovo homogenost in morfološke značilnosti.

V drugi stopnji raziskave so bili s postopkom vlivanja izdelani tanki in gibki polimerni filmi, katerih glavne komponente so bile: BNC (pridobljena iz alternativnega surovinskega vira – kisove matice), CNC, NFC, alginat in hitozan. Vse komponente filmov so bile pred vlivanjem okarakterizirane z uporabo različnih analitskih tehnik, kot so FTIR, NIR in SEM. Na novo razvite polimerne filme smo okarakterizirali predvsem z vidika fizikalno-mehanskih lastnosti (natezne lastnosti) in bariernih lastnosti (prepustnost za vodno paro in kisik), pri čemer smo določili vpliv surovinske sestave na omenjene lastnosti.

V zadnjem delu raziskave smo preučevali vpliv različnih premazov na barierne lastnosti komercialno dobavljivega, industrijsko izdelanega papirja. Sprva smo pripravili premazne mešanice, osnovane na škrobu, z dodanimi različnimi deleži ligninov, različnih surovinskih virov (lesa bukke in stebel japonskega dresnika). Premazne mešanice smo nato nanесли na površino izbranega papirja. Z meritvami prepustnosti vodne pare, odpornosti na maščobe in olja itd. premazanih papirjev smo določili vpliv bioosnovanih premazov na barierne lastnosti. Prav tako smo določili tudi fizikalno-mehanske lastnosti papirja.

Znanja, ki smo jih pridobili v času omenjenih raziskav, bodo pripomogla k razvoju in implementaciji bioosnovanih embalažnih materialov in premazov, pridobljenih iz različnih naravnih virov, v širšem kontekstu embalažne industrije. Več o raziskavah si lahko preberete na: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/6/733>, <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/15/2523> in <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/24/4443>.

Viri

- [1] *Earth overshoot day 2024: #MoveTheDate* [dostopno na daljavo]. Global footprint network [citirano 23. 4. 2024]. Dostopno na svetovnem svetu : <<https://www.overshootday.org/>>.
- [2] *Future of global packaging to 2024 : packaging industry market reports* [dostopno na daljavo]. Smithers [citirano 2. 4. 2023]. Dostopno na svetovnem spletu: <<https://www.smithers.com/services/market-reports/packaging/future-of-global-packaging-to-2024>>.



- [3] *The new plastics economy : rethinking the future of plastics* [dostopno na daljavo]. The World Economic Forum [citirano 10. 3. 2023]. Dostopno na svetovnem spletu: <https://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf>.
- [4] PADRÃO, J., GONÇALVES, S., SILVA, J. P., SENCADAS, V., LANCEROS-MÉNDEZ, S., PINHEIRO, A. C., VICENTE, A. A., RODRIGUES, L. R. in DOURADO, F. Bacterial cellulose-lactoferrin as an antimicrobial edible packaging. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 58, str. 126–140.
- [5] BANDYOPADHYAY, S., SAHA, N., BRODNIAK, U. V. in SAHA, P. Bacterial cellulose based greener packaging material : a bioadhesive polymeric film. *Materials Research Express*, 2018, vol. 5, no. 11, str. 115405.
- [6] DOS SANTOS, C. A., DOS SANTOS, G. R., SOEIRO, V. S., DOS SANTOS, J. R., REBELO, M. de A., CHAUD, M. V., GERENUTTI, M., GROTO, D., PANDIT, R., RAI, M. in JOZALA, A. F. Bacterial nanocellulose membranes combined with nisin : a strategy to prevent microbial growth. *Cellulose*, 2018, vol. 25, no. 11, str. 6681–6689.
- [7] AZEREDO, H. M. C., BARUD, H., FARINAS, C. S., VASCONCELLOS, V. M. in CLARO, A. M. Bacterial cellulose as a raw material for food and food packaging applications. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2019, vol. 3, 14 str.
- [8] JANUSZ, R. Edible kombucha packaging. V *Stylus, innovation research & advisory* [dostopno na daljavo]. [citirano 2. 4. 2023]. Dostopno na svetovnem spletu: <<https://www.stylus.com/edible-kombucha-packaging>>.
- [9] KANGAS, H. *Guide to cellulose nanomaterial*. [dostopno na daljavo]. [citirano 2. 4. 2023]. Dostopno na svetovnem spletu: <https://www.slideshare.net/HeliKangas/guide-to-cellulose-nanomaterialsPresenters:_:n888>.
- [10] SEPPÄNEN, A. R. *Use of nanocellulose for high performance papermaking products* [dostopno na daljavo]. Holmen, 2014 [citirano 8. 4. 2022]. Dostopno na svetovnem spletu: <<https://docplayer.net/21074074-Use-of-nanocellulose-for-high-performance-papermaking-products.html>>.
- [11] SHODA, M. in SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2005, vol. 10, no. 1, str. 1.
- [12] JUNG, J. Y., KHAN, T., PARK, J. K. in CHANG, H. N. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* using a novel bioreactor equipped with a spin filter. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, vol. 24, no. 2, str. 265–271.
- [13] YAMADA, Y., YUKPHAN, P., VU, H. T. L., MURAMATSU, Y., OCHAIKUL, D., TANASUPAWAT, S. in NAKAGAWA, Y. Description of *Komagataeibacter* gen. nov., with proposals of new combinations (Acetobacteraceae). *The Journal of General and Applied Microbiology*, 2012, vol. 58, no. 5, str. 397–404.
- [14] LEE, K.-Y., BULDUM, G., MANTALARIS, A. in BISMARCK, A. More than meets the eye in bacterial cellulose : biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. *Macromolecular Bioscience*, 2014, vol. 14, no. 1, str. 10–32.
- [15] GAMA, M. Bacterial nanocellulose. V *From biotechnology to bio-economy*. Edited by M. Gama, F. Dourado in S. Bielecki. Amsterdam : Elsevier, 2017, 241 str.
- [16] LEMAHIEU, L., BRAS, J., TIQUET, P., AUGIER, S. in DUFRESNE, A. Extrusion of nanocellulose-reinforced nanocomposites using the dispersed nano-objects protective encapsulation (DOPE) process. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, vol. 296, no. 11, str. 984–991.
- [17] WANG, Q., SUN, J., YAO, Q., JI, C., LIU, J. in ZHU, Q. 3D printing with cellulose materials. *Cellulose*, 2018, vol. 25, no. 8, str. 4275–4301.
- [18] SPENCE, K., HABIBI, Y. in DUFRESNE, A. Nanocellulose-based composites. V *Cellulose fibers : bio- and nano-polymer composites : green chemistry and technology*. Edited by S. Kalia, B. S. Kaith in I. Kaur. Berlin, Heidelberg : Springer, 2011.
- [19] HSIEH, Y.-L. Cellulose nanofibers : electrospinning and nanocellulose self-assemblies. V *Advanced green composites*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2018, str. 67–95.
- [20] ISLAM, S., BHUIYAN, M. A. R. in ISLAM, M. N. Chitin and chitosan : structure, properties and applications in biomedical engineering. *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, vol. 25, no. 3, str. 854–866.
- [21] LEE, K. Y. in MOONEY, D. J. Alginate : properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 2012, vol. 37, no. 1, str. 106–126.
- [22] LI, H., QI, Y., ZHAO, Y., CHI, J. in CHENG, S. Starch and its derivatives for paper coatings : a review. *Progress in Organic Coatings*, 2019, vol. 135, str. 213–227.
- [23] BLOEMBERGEN, S., VANEGDOM, E., WILDI, R., MCLENNAN, I. J., LEE, D. I., KLASS, C. in LEEUWEN, J. Biolatex binders for paper and paperboard applications. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2010, vol. 36, str. 151–161.
- [24] KARLOVITS, I., JUHANT GRKMAN, J., RAVNJAK, D. in LAVRIČ, G. The evaluation of bio-based binders influence on offset print mottle using GLCM. V *Advances in printing and media technology*. Edited by P. Gane. Darmstadt : International Association of Research Organizations for the Information, 2017, str. 178–192.
- [25] HULT, E.-L., ROPPONEN, J., POPPIUS-LEVLIN, K., OHRA-AHO, T. in TAMMINEN, T. Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 50, str. 694–700.
- [26] BARDOT, F., ESAKKIMUTHU, E. S. and MORTHA, G. An innovative “green” lignin coating to improve properties of paper from recycled fibers. V *18th International symposium on wood, fibre and pulp chemistry*. Vienna : ISWFPC, 2015, 3 str.
- [27] JAVED, A., ULLSTEN, H., RÄTTÖ, P. in JÄRNSTRÖM, L. Lignin-containing coatings for packaging materials. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2018, vol. 33, no. 3, str. 548–556.
- [28] ALBUQUERQUE, P. B. S. in MALAFAIA, C. B. Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 107, str. 615–625.
- [29] GHOSH, P., KHOSLA, K. in THAKUR, I. Recovery of polyhydroxyalkanoates from municipal secondary wastewater sludge. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 255, str. 111–115.
- [30] AMULYA, K., REDDY, M. V., ROHIT, M. V. in MOHAN, S. V. Wastewater as renewable feedstock for bioplastics production : understanding the role of reactor microenvironment and system pH. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol. 112, str. 4618–4627.
- [31] KUMAR, M., GHOSH, P., KHOSLA, K. in THAKUR, I. S. Recovery of polyhydroxyalkanoates from municipal secondary wastewater sludge. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 255, str. 111–115.
- [32] MANNINA, G., PRESTI, D., MONTIEL-JARILLO, G. in SUÁREZ-OJEDA, M. E. Bioplastic recovery from wastewater : a new protocol for polyhydroxyalkanoates (PHA) extraction from mixed microbial cultures. *Bioresource Technology*, 2019, vol. 282, str. 361–369.
- [33] BHARDWAJ, N. in KUNDU, S. C. Electrospinning : a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 2010, vol. 28, no. 3, str. 325–347.
- [34] KUREČIČ, M. in SFILIGOJ SMOLE, M. Electrospinning : nanofibre production method. *Tekstilec*, 2013, vol. 56, no. 1, str. 4–12.