

Nanowłókna celulozowe wytwarzane z biomasy roślinnej

Janusz KAZIMIERCZAK*, Justyna WIETECZA, Danuta CIECHAŃSKA, Arkadiusz BLODA, Tadeusz ANTCZAK, Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź Instytut Biochemii Technicznej, PŁ

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 9, 755–760

Biomasa roślinna jest surowcem odnawialnym wytwarzanym w ogromnej ilości na kuli ziemskiej. Pomimo, iż znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki ciągle jej podaż, uwzględniając także biomasę odpadową, przewyższa możliwości jej bardziej efektywnego, w porównaniu ze spalaniem, zagospodarowania.

Powszechnie uważa się, że rafinacja roślinnej biomasy z użyciem tradycyjnych metod chemicznych i fizycznych wzbogacona o elementy bio- (mikroorganizmy i ich metabolity) w zaplanowanym sekwencyjnym działaniu nazywanym biorafinacją przyczyni się do wytworzenia nowych cennych surowców dla przemysłu i produktów dla nas, konsumentów.

Unia Europejska, doceniając tę możliwość, popiera i finansuje badania naukowe służące tworzeniu innowacyjnych technologii zagospodarowywania odpadów biomasy roślinnej.

Takie możliwości stworzył m.in. Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, w ramach którego w latach 2007-2013 przeznaczane były środki pochodzące z budżetu Unii Europejskiej, na projekty mające na celu podnoszenie innowacyjności polskich przedsiębiorstw, m.in. poprzez zwiększanie roli nauki w rozwoju gospodarczym i budowaniu gospodarki opartej na wiedzy. W ramach tego programu realizowany jest projekt pt. „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku”, akronim BIOMASA. Projekt realizowany jest przez konsorcjum naukowe: Politechnika Łódzka (lider projektu), Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych (Łódź), Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja (Kraków), Główny Instytut Górnictwa (Katowice) i Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN (Łódź). Podstawowym celem projektu jest opracowanie szeregu technologii otrzymywania polimerowych materiałów włóknistych i kompozytowych, w oparciu o surowce pochodzące z przetwórstwa różnych rodzajów biomasy roślinnej. W ramach realizacji jednego z kierunków badawczych projektu prowadzone są badania dotyczące izolowania włókien celulozowych ze słomy (pszenica, żyto, rzepak, konopie, len), naci marchewki oraz odpadów włókienniczych – niedoprzedu lnianego. Światowe badania prowadzone w tym zakresie dotyczą głównie słomy pszenicy [1], słomy ryżowej [2], łodyg czy łusek kukurydzy [3, 4], łodyg sorgo [5], trzciny cukrowej [6], jednak ten projekt dotyczy surowców dostępnych lokalnie, gdyż tylko takie podejście ma uzasadnienie ekonomiczne. W Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych opracowano technologię otrzymywania mikro- i nanowłókien celulozowych wykorzystując kombinację metod obróbki mechanicznej, chemicznej, termicznej i enzymatycznej wspomnianych surowców biomasowych [7, 8]. Sposób wytwarzania nanowłókien celulozowych polega na tym, że odcinki łodyg roślin jednorocznych poddaje się obróbkom w kolejnych sekwencjach. Pierwsze (Etap I) z nich mają na celu delignifikację i usunięcie wszelkich substancji niecelulozowych. Kolejno biomasę roślinną poddaje się działaniu pary wodnej, następnie rozwłóknia ją wykorzystując młyn tarczowy i warzy w cieczy warzelnej zawierającej NaOH z dodatkiem szkła wodnego, antrachinonu lub kwasu wersenowego. Dalsze działania (Etap II), to co najmniej

dwukrotne bielenie chlorynem sodu. W przypadku niektórych surowców konieczne jest zastosowanie dodatkowo delignifikacji kwasem nadoctowym. Ta wieloetapowa delignifikacja, połączona z bieleniem surowca lignocelulozowego, umożliwia usuwanie substancji niecelulozowych bez zbytnej degradacji celulozy i dzięki temu otrzymuje się z dużą wydajnością masę celulozową o wysokim stopniu czystości.

Następnie (Etap III) obróbki mają na celu otrzymanie włókien celulozowych o przekroju nano- lub mikrometrycznym. Masę celulozową poddaje się rozwłóknianiu i homogenizacji w zawiesinie wodnej, a następnie działaniu kompleksu enzymów celulolitycznych. Stosuje się zarówno preparaty handlowe, jak i opracowane w Instytucie Biochemii Technicznej PŁ w ramach realizacji tego projektu. Zastosowanie enzymów nie prowadzi do otrzymania nanowłókien, ale znacząco ułatwia proces fibrylizacji mechanicznej. Potraktowaną wstępnie enzymami masę celulozową poddaje się homogenizacji w zawiesinie wodnej, a następnie wirowaniu. Supernatant zawierający nanowłókna celulozy oddziela się, zaś pozostały osad poddaje się ponownie działaniu enzymów celulolitycznych i obróbce mechanicznej. Wieloetapowa obróbka mechaniczna masy celulozowej połączona z enzymatyczną hydrolizą celulozy, umożliwia wytwarzanie nanowłókien celulozowych o wysokim stosunku długości do wymiarów poprzecznych z dobrą wydajnością [9]. Wybrane właściwości nano/mikrowłókien celulozowych otrzymanych ze słomy konopnej przedstawiono w Tablicy I i na Zdjęciach 1 ÷ 5. Przekazywane są one partnerom projektu do wytwarzania innowacyjnych materiałów kompozytowych, m.in. z polietylenem [10], wkładów odzieżowych chłonących pot, czy hybrydowych kompozytów termoplastycznych o właściwościach tłumiących fale akustyczne [11, 12].

Opracowana w ramach projektu BIOMASA metoda otrzymywania nanowłókien celulozowych umożliwia wykorzystanie jako surowca odpadów z produkcji rolnej, takich jak słoma lniana i konopna, stanowiących odpadową pozostałość po oddzieleniu nasion wykorzystywanych do wytłaczania oleju, stwarzając tym samym nowe możliwości zagospodarowania tego surowca i podniesienie wartości upraw. Wytwarzane z wydajnością 29% mikro/nanowłókna stanowią innowacyjny produkt o wysokiej wartości dodanej. Natomiast oddzielane podczas obróbki biomasy frakcje polisacharydów i produkty ich degradacji mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania wielu produktów: bioetanolu i innych.

Tablica I

Wybrane właściwości nano/mikrowłókien celulozowych
wytworzone ze słomy konopnej

Etapy obróbki biomasy	Średnica włókien	DP	Wydajność procesu, %
1. termiczna, mechaniczna, chemiczna	70 nm–65 μm	1285	65,4
2. enzymatyczna	40 nm–35 μm	230	60,2
3. mechaniczna, wyizolowane nanowłókna	20 nm–70 nm	132	29,0

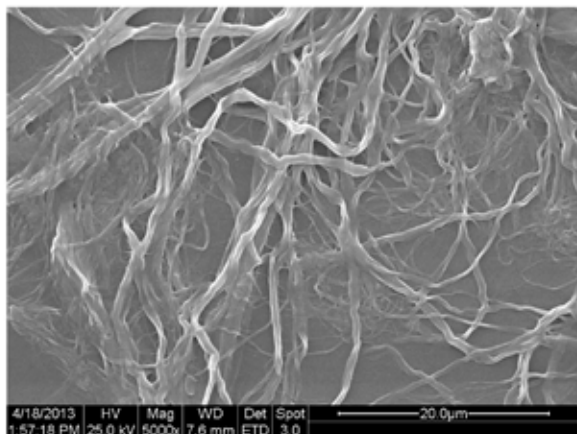
Autor do korespondencji:
Mgr inż. Janusz KAZIMIERCZAK, e-mail: biotech@ibwch.lodz.pl



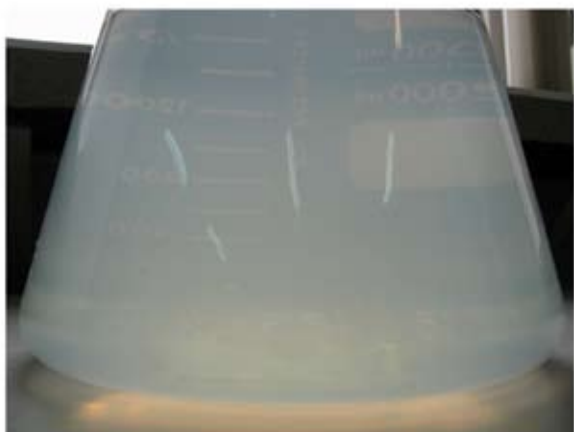
Zdjęcie 1. Biomasa wyściowa – słoma konopna (odcinki 5 cm)



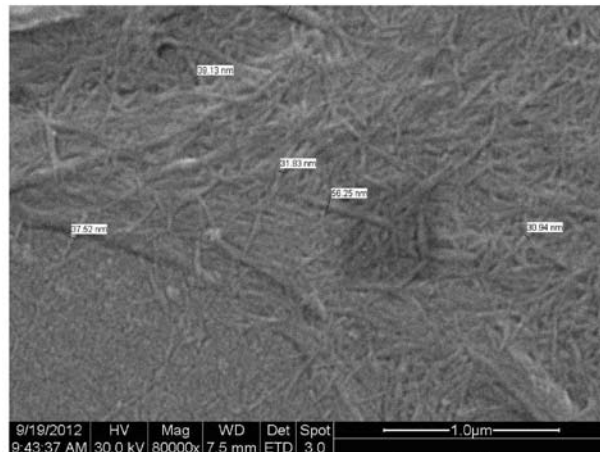
Zdjęcie 2. Słoma konopna po chemicznej delignifikacji



Zdjęcie 3. Zdjęcie SEM nanowłókien celulozowych ze słomy konopnej po obróbce enzymatycznej



Zdjęcie 4. Zawiesina nanowłókien celulozowych po mechanicznej dezintegracji i separacji



Zdjęcie 5. Zdjęcie SEM nanowłókien celulozowych w zawiesinie

Literatura

1. Yang-mei Chen, Jin-quan Wan, Ming-zhi Huang Yong-wen Ma, Yan Wang, Hui-lin Lv, Jing Yang: *Influence of drying temperature and duration on fiber properties of unbleached wheat straw pulp*. Carbohyd. Polym. 2011, 85 (1), 759–764
2. Chen X., Yu J., Zhang Z., Lu C.: *Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw*. Carbohyd. Polym. 2011, 85 (1), 245-250
3. Reddy N., Yang Y.: *Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks*. Polymer 2005, 46, 5494–5500
4. Yilmaz N.D.: *Effect of chemical extraction parameters on corn husk fibres characteristics*. IJFTR 2013, Vol. 38, 29-34
5. Jing Zhong, Honghong Li, Jianliang Yu, Tianwei Tan: *Effects of Natural Fiber Surface Modification on Mechanical Properties of Poly(lactic acid) (PLA)/ Sweet Sorghum Fiber Composites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2011, 50: 1583–1589,
6. Costa S.M., Mazzola P.G., Silva J.C.A.R., Pahl R., Pessoa A., Costa S. A.: *Use of sugarcane straw as a source of cellulose for textile fiber production*. Ind. Crop. Prod. 2013, 42, 189– 194
7. Ciechańska D., Kazimierzczak J., Wawro D., Kopania E., Bloda A., Antczak T., Pyć R.: *Practical utilization of the Bio-processes for the Production of Biomass-based Fibrous Materials*. Bio-based Materials 9th WPC, Natural Fibre and other innovative composites Congress 2013, Stuttgart, Niemcy p.B2-2 – B2-5
8. Kazimierzczak J., Bloda A., Wietecha J., Ciechańska D., Antczak T.: *Research into Isolation of Cellulose Micro- and Nanofibres from Hemp Straw using Cellulolytic Complex from Aspergillus niger*. Fibres and Textiles in Eastern Europe 2012, vol.20, no. 6B (96), p. 40-43
9. Zgł. pat. P-408962 (2014) Polska
10. Merkel K., Rydarowski H., Kazimierzczak J., Bloda A.: *Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibres isolated from waste plant biomass such as hemp*. Composites Part B: Engineering 2014, Vol. 67, 138–144
11. Gliścińska E., Michalak M., Krucińska I., Kazimierzczak J., Bloda A., Ciechańska D.: *Sound Absorbing Composites from Nonwoven and Cellulose Submicro-fibres*. J Chem Chem Eng 2013, 7 (10), 942-948
12. Zgł. pat. P-402976 (2013) Polska

*Mgr inż. Janusz KAZIMIERCZAK ukończył studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej, specjalność Technologia Włókien Chemicznych (1988). Obecnie pracuje jako Starszy Specjalista Badawczo-Techniczny w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych, w Zespole Biotechnologii Polimerów i Włókien. Jest współautorem kilku patentów i zgłoszeń patentowych, autorem/współautorem kilkunastu publikacji w czasopiśmie naukowych oraz ponad 30 komunikatów na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Jako wykonawca brał udział w realizacji projektów badawczych indywidualnych i celowych. Jest kierownikiem jednego z zadań projektu POIG 01.01.02–10–123/09–00 BIOMASA „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku”.
e-mail: biotech@ibwch.lodz.pl

Mgr inż. Justyna WIETECHEA – absolwentka kierunku Biotechnologia Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej, specjalność – Biotechnologia Molekularna i Biochemia Techniczna. Obecnie realizuje pracę doktorską pt. „Enzymatyczna biosynteza estrów sacharozu i kwasów tłuszczowych z wykorzystaniem lipazy *Mucor circinelloides*”. Od 2006 r. jest pracownikiem Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych, a od 2009 r. kierownikiem Zespołu Biotechnologii Polimerów i Włókien. Jest współautorką 2 patentów, 4 zgłoszeń patentowych, ponad 10 publikacji w czasopismach naukowych, rozdziału książki „Enzymatyczna modyfikacja składników żywności” (J. Patura). Współwykonawczynią szeregu projektów badawczych, finansowanych zarówno przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jak i Unię Europejską.

Mgr inż. Arkadiusz BLODA ukończył studia na Wydziale Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej (2009) w specjalności Biochemia Techniczna i Biotechnologia Molekularna. Od 2010 r. pracuje jako Specjalista Inżynierijno-Techniczny w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Zespole Biotechnologii Polimerów i Włókien. Jest współautorem 2 zgłoszeń patentowych, 4 publikacji w czasopismach naukowych, 2 pełnotekstowych oryginalnych prac publikowanych w materiałach konferencyjnych, 15 komunikatów na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Bierze udział w wielu projektach badawczych realizowanych w instytucie.

Dr hab. inż. Danuta CIECHAŃSKA – absolwentka Wydziału Chemii Spożywczej i Biotechnologii Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora nauk technicznych uzyskała w 1996 r., a w 2013 r. otrzymała tytuł doktora habilitowanego. Od 1990 r. pracuje w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi, gdzie od 2005 r. pełni funkcję Dyrektora Instytutu. Posiada ponad 20-letnie doświadczenie w realizacji i zarządzaniu projektami badawczymi krajowymi i międzynarodowymi oraz pracami wykonywanymi bezpośrednio na zlecenia partnerów przemysłowych, w takich dziedzinach jak: inżynieria materiałowa, biotechnologia, technologia chemiczna, przetwórstwo polimerów i włókiennictwo. Posiada także doświadczenie w kierowaniu laboratoriami badawczymi akredytowanymi przez PCA i OECD. Jest autorem i współautorem 95 publikacji w czasopismach naukowych oraz 26 patentów i zgłoszeń patentowych. Wyniki prac naukowych prezentowała na wielu konferencjach i sympozjach naukowych w kraju i za granicą. Wyróżniona została medalami i dyplomami za osiągnięcia wynalazcze. Jest ekspertem europejskiej platformy EURATEX, członkiem Komitetu Zarządzającego i Wykonawczego Europejskiego Stowarzyszenia Naukowego EPNOE, Wiceprezesem Polskiego Towarzystwa Chytnowego oraz członkiem wielu organizacji i stowarzyszeń naukowych.
e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl

Prof. dr hab. Tadeusz ANTCZAK – magister, Uniwersytet Łódzki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii; specjalność: chemia organiczna (1972); doktor nauk chemicznych, Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Chemii Spożywczej, Politechnika Łódzka (1981); doktor habilitowany nauk technicznych, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka (2001); profesor tytularny nauki techniczne, biotechnologia (2010). Współautor 280 artykułów i 50 patentów. Zainteresowania naukowe: otrzymywanie przemysłowych enzymów i ich wykorzystanie w procesach biotransformacji i biorafinacji biomasy do pochodnych polisacharydów, wybranych estrów, strukturyzowanych triacylogliceroli, mikro/nano włókien celulozowych i etanolu oraz bioremediacji gleby i wody skażonej ropopochodnymi i białym.
e-mail: tadeusz.antczak@p.lodz.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

RYNEK

Bliższa współpraca Grupy TAURON i ArcelorMittal

Przedstawiciele zarządów spółek z Grupy TAURON (TAURON Polska Energia, TAURON Wytwarzanie i TAURON Ciepło) oraz Grupy ArcelorMittal (ArcelorMittal Poland, AMO HOLDING I I, AM Global HOLDING Bis, ArcelorMittal Ostrava) podpisali 11 sierpnia w Katowicach umowę wspólników, dzięki której zostaną partnerami we wspólnym podmiocie – spółce TAMEH Holding, która będzie realizowała zadania inwestycyjne i operacyjne w obszarze energetyki przemysłowej. Umowa została zawarta na okres 15 lat z możliwością jej przedłużenia. TAMEH Holding i spółki operacyjne mają rozpocząć działalność w czwartym kwartale 2014 r. (kk)

(<http://media.tauron-pe.pl>, 11.08.2014)

Spółka PCC Exol sygnatariuszem UN Global Compact

PCC Exol, największy w Polsce i regionie Europy Środkowo-Wschodniej producent surfaktantów, został sygnatariuszem światowej organizacji United Nations Global Compact. Organizacja jest największą na świecie globalną inicjatywą działań na rzecz odpowiedzialności korporacyjnej i zrównoważonego rozwoju. Głównym celem działań podejmowanych przez United Nations Global Compact jest stworzenie silnej grupy firm społecznie odpowiedzialnych, realizującej projekty o dużym wpływie na

rozwój społeczny w ramach koalicji tematycznych. Organizacja zrzesza niemal 8 tys. firm ze 140 krajów na całym świecie. (kk)
(<http://www.pcc-exol.eu>, 13.08.2014)

Wyniki finansowe PGE za II kwartał 2014

Zysk EBITDA w II kwartale 2014 r. wyniósł 2,9 mld PLN (+36 % w porównaniu do analogicznego okresu 2013 r.), a zysk netto wzrósł do 1,7 mld PLN (+56 %). Skonsolidowane przychody ze sprzedaży, podobnie jak przed rokiem, sięgnęły 7,3 mld PLN. Z punktu widzenia działalności operacyjnej, wyniki Grupy Kapitałowej PGE są zgodne z oczekiwaniami. (kk)

(<http://www.gkpg.pl>, 27.08.2014)

Nowy dystrybutor kauczuków technicznych Lanxess

Firma Krahn Chemie Polska poinformowała o podpisaniu umowy ze spółką Lanxess w sprawie dystrybucji produktów segmentu High Performance Elastomers na terenie Polski, Czech i Słowacji. Głównymi produktami tego segmentu są kauczuki techniczne CR, EVM, NBR i HNBR. Portfel produktów firmy Krahn Chemie Polska przeznaczonych dla przemysłu przetwórstwa kauczuku obok kauczuków syntetycznych firmy Lanxess zawiera także kauczuk epichlorohydrenowy (ECO), CPE, EPDM, FKM oraz dodatki i zmiękczacze. (kk)

(<http://www.plastech.pl>, 25.08.2014)

Dokończenie na stronie 760