

ЗАСТОСУВАННЯ БІОЕНЕРГЕТИЧНИХ КУЛЬТУР ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОПЛАСТИКА

РОЇК М.В.,
СІНЧЕНКО В.М.,
НУРМУХАММЕДОВ А.К.,
ГАНЖЕНКО О.М.,
ГУМЕНТИК М.Я.

Інститут біоенергетичних культур
і цукрових буряків НААН, вул. Клінічна,
25, Київ, 03110, Україна
Тел. (044) 275-50-00, факс (044) 275-
50-00. E-mail: sugarbeet@ukr.net; www.
sugarbeet.com.ua.

Пластмаси є дешевим і довговічним матеріалом, що обумовило швидке зростання обсягів виробництва різних видів пластику. За останні 50 років у світі було виготовлено 6,3 млрд. тон пластику, з яких 9% переробили, 12% спалили, а решту 79% були викинуті, в кращому випадку на сміттєзвалища. Дослідження показують, що тіла 90% морських птахів містять пластикове сміття. На відміну від традиційного пластику біопластик виготовляється з відновлювальних джерел сировини, крім того — він швидко розкладається.

На сьогодні, в якості основної сировини для виробництва біопластику з альтернативних ресурсів розглядається целюлоза, яку можна використовувати в промисловості у вигляді регенованої целюлози й похідних целюлози (рис. 1).

Регенерація целюлози — це процес, в результаті якого целюлоза хімічно розчиняється й знову реструктурується у вигляді волокон або плівки. Найбільш відомими представниками цієї групи матеріалів є віскоза, віскозний шовк, а також деякі інші волокна. Для отримання плівок використовуються гідрат целюлози, найвідоміша серед них — целофан [1].

У промислового використанні важливу роль відіграють похідні целюлози. Їх поділяють на дві основні групи — прості ефіри целюлози й складні ефіри (естери) целюлози. Для виробництва біопластику складні ефіри целюлози мають значно більше значення. В основному складні ефіри целюлози отримують у результаті етерифікації целюлози органічними кислотами — ацетат целюлози (целюлоза з оцтовою кислотою), пропіонат целюлози (з пропіоновою кислотою) і бутират целюлози (з масляною кислотою).

Використання лігноцелюлозної біомаси для отримання біополімерів передбачає ферментативну або хімічну попередню обробку для його фракціонування на три основні компоненти — целюлоза, геміцелюлози та лігнін [2, 3]. Лігнін із трьох компонентів найбільш стійкий до деградації, а целюлоза — більш стійка до гідролізу в порівнянні з геміцелюлозами [4]. Різна лігноцелюлозна біомаса містить не

однакову кількість компонентів. Так, у ваті хлопку вміст целюлози досягає близько 95%, в деревних порід — від 40 до 55%, а вміст лігніну сягає більше 20%. У сільськогосподарських відходах целюлози містяться до 40%, лігніну — в середньому до 15% [5]. Біоенергетичні культури займають проміжне положення (табл. 1).

Метою процесу попередньої обробки біомаси є видалення лігніну та

Таблиця 1.

Типи лігноцелюлозних біомас та їх хімічний склад.

Лігноцелюлозна біомаса	Целюлоза (%)	Геміцелюлоза (%)	Лігнін (%)
Тверда деревина			
Дуб	40,4	35,9	24,1
Евкалипт	54,0	18,4	21,5
М'яка деревина			
Тополя	50,8-53,3	26,2-28,7	15,5-16,3
Сосна	42,0-50,1	24,0-27,0	20,0
Біоенергетичні культури			
Міскантус	45,0-52,0	24,0-32,0	9,0-12,0
Світчграс	35,0-40,0	25,0-30,0	15,0-20,0
Сільськогосподарські відходи			
Пшенична солома	35,0-39,0	23,0-30,0	12,0-16,0
Ячмінна солома	36,0-43,0	24,0-33,0	6,3-9,8
Вівсяна солома	31,0-35,0	20,0-26,0	10,0-15,0
Житня солома	36,2-47,0	19,0-24,5	9,9-24,0
Початки кукурудзи	33,7-41,2	31,9-36,0	6,1-15,9
Стебла кукурудзи	35,0-39,6	16,8-35,0	7,0-18,4
Солома сорго	32,0-35,0	24,0-27,0	15,0-21,0

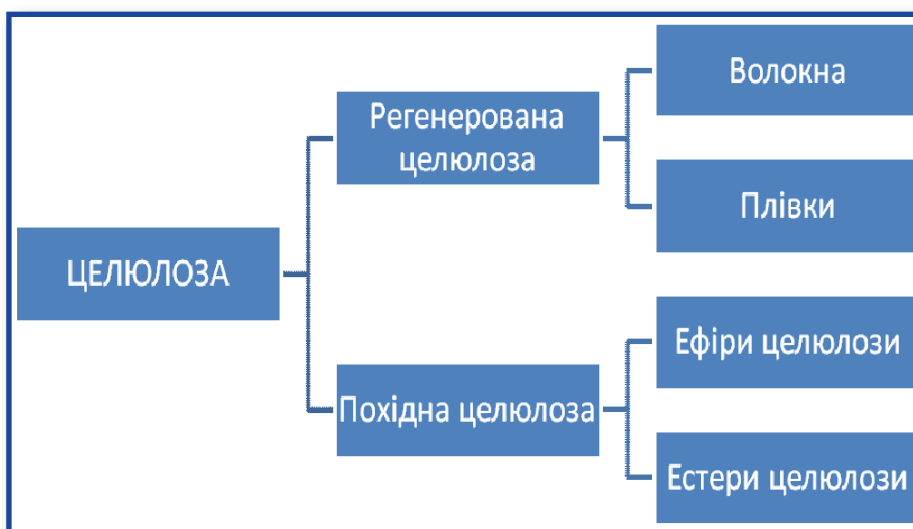


Рис. 1. Полімерні матеріали на основі целюлози [1]

геміцелюлози (тому цей вид попередньої обробки також називають делігніфікація), зниження кристалічності целюлози, а також збільшення пористості лігноцелюлозних матеріалів. Відомі різні типи методів делігніфікації, наприклад фізичні, фізико-хімічні, хімічні, біологічні та електричні або їх поєднання [6]. Але видалення лігніну вимагає значних витрат енергії й призводить до утворення великої кількості стічних вод [7]. З технічної точки зору процес видалення лігніну складний та затратний [8].

В університеті Вагенінгена проаналізували та порівнювали вихід біопластиків із різних сільськогосподарських культур і міскантусу (рис. 2). Встановлено, що біоенергетичні культури можуть бути доброю альтернативою для виробництва біопластику [9].

Біоенергетичні культури міскантус та світчграс, на відміну від сільськогосподарських відходів, можуть виявитися перспективним способом залучення нових джерел високоякісної целюлози для виробництва біопластика. Оскільки для сільськогосподарських відходів вартість кінцевої продукції формується витратами доставки сировини до виробництва. В той же час, міскантус і світчграс характеризуються багаторічною високою врожайністю [10, 11].

На сьогодні наявна значна кількість досліджень міскантусу, який позиціонується як перспективна целюлозовмісна сировина як для виробництва целюлози та біопластика, так і для біотехнологічного отримання розчинних вуглеводів і біопалива [12, 13, 14]. Так, наприклад, ще на початку 80-х років минулого сторіччя українськими вченими була спроба оцінити хімічний склад листа й стебла *Miscanthus sinensis* Andersson, які вже розглядали міскантус як сировину для целюлозно-паперової промисловості [15]. Для отримання целюлози П. Г. Кроткевич з колегами використовували пагони чотирирічних рослин, наданих Київським ботанічним садом АН УРСР. Дослідники розділили *Miscanthus sinensis* на морфологічні частини й, визначивши хімічний склад, виявили різницю в змісті целюлози в стеблі та листі 40,82% і 33,24% відповідно. Виділивши зразки целюлози натронним способом із листа і стебла окремо, автори показали, що характеристики отриманих целюлоз відповідають вимогам для виробництва різних видів паперу.

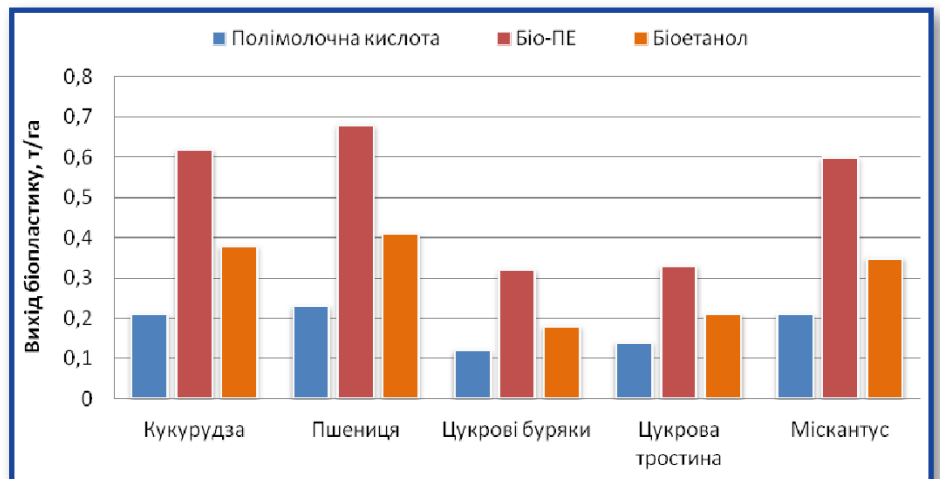


Рис. 2 Ефективність використання земель для виробництва полімолочної кислоти, біо-ПЕ та біоетанолу

Дослідження Schäfer та ін. [16] показали, що різні частини рослини міскантусу (листя й стебла) та різні генотипи (*Miscanthus sacchariflorus*, *Miscanthus sinensis* × *Miscanthus sacchariflorus* hybrid, *Miscanthus* × *giganteus*, *Miscanthus sinensis* «Goliath») частково різняться за складом лігноцелюлозних компонентів, що демонструють деяку генетичну мінливість міскантусу. Хоча чіткої генетичної залежності з такими ознаками генотипів, як знижений вміст лігніну, типи зв'язків в полімерах лігніну, що впливають на ефективність оцукрювання біомаси, не виявлено. Наприклад, встановлено, що високий вміст лігніну (визначається як ABSL) в *Miscanthus giganteus* знижує ефективність оцукрювання. Однак лігніни, виділені з цього генотипу, містять значну кількість β-О-4-зв'язків, які можуть бути легко розщеплені під час процесів попередньої обробки для ефективного зниження вмісту лігніну.

Доведено, що вміст целюлози, геміцелюлози та лігніну для різних видів і генотипів міскантуса також залежить від строків збирання. За два періоди збору врожаю виявлено чіткі відмінності в складі клітинної стінки серед видів та генотипів *Miscanthus*. Вміст холоцелюлози (целюлоза + геміцелюлоза) коливається, як правило, від 76,20 до 82,76%, а лігніну — від 9,23 до 12,58%. Збирання Міскантуса в лютому, як правило, призводить до збільшення вмісту целюлози, геміцелюлози та лігніну та нижчого вмісту золи для більшості видів. [17]

Останнім часом біопластики, посилені лігніном, привернули увагу дослідників у всьому світі. Оскільки лігнін за-

ймає друге місце за змістом у біомасі рослин після целюлози й є найпоширенішим природним ароматичним ресурсом [18, 19]. Було підраховано, що в паперовій промисловості є близько 70 мільйонів тонн лігніну щорічно [20, 21]. Однак тільки 2% його переробляється й утилізується у вигляді лігніну, решта використовується як паливо [22].

Багато досліджень проводяться з метою використання лігніну в якості біокомпозиту в складі біопластику через його широкую доступність, високі механічні властивості, здатність до біорозкладання [23, 24, 25]. Лігнін може діяти як пластифікатор, стабілізатор або біосумісний агент, що надає біопластику різні властивості. Однак, через його складну структуру, можливість отримання технічного лігніну в даний час є складним завданням для використання лігніну в біопластику. Вважається, що прості модифікації лігноцелюлозних волокон, які істотно не змінюють хімічний вміст або склад волокон, дуже перспективні для створення більш функціональних груп волокон, схильних до взаємодії з біопластиком.

Отже, біоенергетичні культури міскантус і світчграс, на відміну від сільськогосподарських відходів, можуть виявитися перспективним способом залучення нових джерел високоякісної целюлози для виробництва біопластика. Оскільки для сільськогосподарських відходів вартість кінцевої продукції формується витратами доставки сировини до виробництва. В той же час, міскантус і світчграс характеризуються багаторічною високою врожайністю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.

1. Endres, H.-J.; Siebert-Raths, A.: Technische Biopolymere, Carl Hanser Verlag, 2009.
2. Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D.B. (2011) Biomass Pretreatment: Fundamentals toward Application. *Biotechnology Advances*, 29, 675–685. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>.
3. V. Menon and M. Rao, Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, 38, 522–550.
4. Mäki-Arvela, P.; Anugwom, I.; Virtanen, P.; Sjöholm, R.; Mikkola, J. P., Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids — a review, *Industrial Crops and Products* 2010 Vol.32 No.3 pp.175–201.
5. F. Cherubini, The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manage.*, 2010, 51, 1412–1421.
6. Ягодин В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. —Л.: Химия, 1981. — 224 с.
7. Шитов Ф. А. Технология целлюлозно-бумажного производства. — М.: Лесная промышленность, 1987. — 208 с.
8. Fink, H.-P.; Engelmann, G.; Ebert, A.: Lignin als Polymerwerkstoff, FNR-Fachgespräch Stoffliche Nutzung von Lignin, Berlin, March 2009.
9. Martien van den Oever, Molenveld K., Maarten van der Zee, Bos H, Bio-based and biodegradable plastics — Facts and Figures, Wageningen Food & Biobased Research number 1722, 65 p.
10. Вирощування біоенергетичних культур: монографія / за ред. к. с.-г. н. М. Я. Гументика / [М. Я. Гументик, Б. М. Радейко, Я. Д. Фучило, В. М. Сінченко, О. М. Ганженко та ін.]. — К.: ТОВ «ЦП «Компринт», 2018. — 178 с. (ISBN978-966-929-779-2)
11. 4. Міскантус в Україні: монографія / [М. В. Роїк, В. М. Сінченко, [В. І. Пиркін], В. М. Квак та ін.]. — К.: ФОП Ямчинський О. В., 2019–256 с. ISSN978-617-7804-11-5.
12. Arnoult, S., & Brancourt-Hulmel, M. (2015). A review on Miscanthus biomass production and composition for bioenergy use: Genotypic and environmental variability and implications for breeding. *BioEnergy Research*, 8, 502–526. <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9524-7>.
13. Belmokhtar, N., Habrant, A., Lopes Ferreira, N., & Chabbert, B. (2013). Changes in phenolics distribution after chemical pretreatment and enzymatic conversion of *Miscanthus x giganteus* internode. *BioEnergy Research*, 6, 506–518. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9275-2>.
14. Xu, N., Zhang, W., Ren, S., Liu, F., Zhao, C., Liao, H., Peng, L. (2012). Hemicelluloses negatively affect lignocellulose crystallinity for high biomass digestibility under NaOH and H2SO4 pretreatments in *Miscanthus*. *Biotechnology for Biofuels*, 5, 58. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-58>.
15. Кроткевич П.Г., Шумейко К.И., Волошина Л.А., Нестерчук Е.Н., Петрунь И.И. Морфологические особенности и химический состав *Miscanthus sinensis* Anderss как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // *Растит. ресурсы*. 1983. Т. XIX. Вып. 3. С. 321–323.
16. Schäfer J, Sattler M, Iqbal Y, Lewandowski I, Bunzel M. Characterization of *Miscanthus* cell wall polymers. *GCB Bioenergy*. 2019;11:191–205. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12538>
17. Brosse N., Dufour A., Meng X., *Miscanthus*: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production, Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd | *Biofuels*, Bioprod. Bioref. (2012); DOI: 10.1002/bbb.
18. Holmgren, A.; Brunow, G.; Henriksson, G.; Zhang, L.; Ralph, J. Non-enzymatic reduction of quinone methides during oxidative coupling of monolignols: Implications for the origin of benzyl structures in lignins. *Org. Biomol. Chem.* 2006, 4, 3456–3461.
19. Duval, A.; Molina-Boisseau, S.; Chirat, C. Comparison of Kraft lignin and lignosulfonates addition to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. *Ind. Crops Prod.* 2013, 49, 66–74.

20. Graupner, N. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 5222–5229.
21. Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39, 1266–1290.
22. Duval, A.; Lawoko, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *React. Funct. Polym.* 2014, 85, 78–96.
23. Klapiszewski, Ł.; Bula, K.; Sobczak, M.; Jesionowski, T. Influence of Processing Conditions on the Thermal Stability and Mechanical Properties of PP/Silica-Lignin Composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2016, 2016, 1–9.
24. Nair, S.S.; Chen, H.; Peng, Y.; Huang, Y.; Yan, N. Poly(lactic acid) Biocomposites Reinforced with Nanocellulose Fibrils with High Lignin Content for Improved Mechanical, Thermal, and Barrier Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 10058–10068.
25. Spiridon, I.; Leluk, K.; Resmerita, A.M.; Darie, R. N. Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Compos. Part B Eng.* 2015, 69, 342–349.

АНОТАЦІЯ

Застосування біоенергетичних культур для виробництва біопластика

Роїк М. В., Сінченко В. М., Нурмухаммедов А. К., Ганженко О. М., Гументик М. Я.

Інститут біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН, вул. Клінічна, 25, Київ, 03110, Україна

Тел. (044) 275-50-00, факс (044) 275-50-00. E-mail: sugarbeet@ukr.net; www.sugarbeet.com.ua.

Вступ. На сьогодні альтернативні природні ресурси дедалі ширше застосовуються в якості основної промислової сировини, що використовується не тільки для виробництва біопалива та різних видів енергії, а й інших продуктів. Біоенергетичні культури міскантус і світчграс, які характеризуються багаторічною високою врожайністю, на відміну, наприклад, від сільськогосподарських відходів, можуть виявитися перспективним способом залучення нових джерел високоякісної целюлози й для виробництва біопластика. Новітні наукові дослідження міскантуса підтверджують гіпотезу українських учених 80-х років ХХ ст. та вчених інших країн, що сировина даної целюлозовмісної культури цілком позиціонується як матеріал для виробництва целюлози й біопластика, так і для біотехнологічного отримання розчинних вуглеводів і біопалива. **Висновок.** Встановлено: біоенергетичні культури міскантус і світчграс можуть виявитися перспективним способом залучення нових джерел високоякісної целюлози для виробництва біопластика.

ABSTRACT

Application of bioenergy cultures for bioplastic production

Roik M. V., Sinchenko V. M., Nurmuhammedov A. K., Hanzhenko O. M., Humentyk M. Ya.

Institute of Bioenergy Crops and Sugar Beet NAAS, 25 Klinichna St. Kyiv 03110, Ukraine

Introduction. Today alternative natural resources are increasingly used as the main industrial raw material used not only for the production of biofuels and various types of energy, but also other products. Bioenergy crops of miscanthus and switchgrass, which are characterized by long-term high yields, in contrast to, for example, agricultural waste, can be a promising way to attract new sources of high quality cellulose and for the production of bioplastics. The latest scientific research of miscanthus confirms the hypothesis of Ukrainian scientists of the 1980s and scientists from other countries that the raw material of this cellulose-containing crop is fully positioned as a material for the production of cellulose and bioplastics, and for biotechnological production of soluble carbohydrates and biofuels. **Conclusion.** It is proved that bioenergy crops of miscanthus and switchgrass can be a promising way to attract new sources of high quality cellulose for bioplastics production.