

DOBIJANJE VISOKO KVALITETNE CELULOZE IZ VLAKANA KONOPLJE

Svjetlana Janjić¹, P. Škundrić², Mirjana Kostić², Biljana Lazić¹

¹Tehnološki fakultet, Banja Luka

²Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Izvod

Posljednjih godina je posvećena velika pažnja dobijanju celuloze od nekonvencionalnih, jednogodišnjih i obnovljivih biljnih vrsta kao što su konoplja i lan. Lignin i pektin su veoma važne necelulozne primjese koje se pojavljuju u vlaknima konoplje.

Da bi se utvrdila efikasnost njihovog uklanjanja iz vlakana konoplje provedene su četiri vrste hemijskih obrada: ključalim rastvorom natrijum hidroksida; ključalim rastvorom natrijum hidroksida a zatim vodonik peroksidom; ključalim rastvorom natrijum hidroksida a zatim kalijumpermanganatom; i vodonik peroksidom. Određen je sadržaj lignina u vlaknima prije i poslije obrade.

Rezultati pokazuju da obrada ključalim rastvorom natrijum hidroksida dosta uspješno uklanja lignin a dodatna obrada peroksidom samo poboljšava njegovo uklanjanje i bijeli vlakna.

Pokazano je, da je tako dobijena celuloza visoko kvalitetan materijal, koji se može uspješno koristiti za dobijanje hemijskih celuloznih vlakana, direktnim rastvaranjem u N-metilmorfolin N-oksidu (NMMO), što će predstavljati dominantnu tehnologiju proizvodnje ovih vlakana u 21-om vijeku.

Uvod

Posljednjih godina je posvećena velika pažnja dobijanju celuloze od nekonvencionalnih, jednogodišnjih i obnovljivih biljnih vrsta među koje spadaju konoplja i lan, budući da se oni obnavljaju svake godine a sadrže, kao i drvenasti materijal, dovoljne količine celuloze. Ove biljke su u svim aspektima neškodljive za čovjeka i okolinu, a u velikoj mjeri pomažu u zaštiti šuma koje su do sada bile osnovni izvor ove sirovine. Formiranje celuloze enzimatskom sintezom u biljkama predstavlja neiscrpan izvor nastanka prirodnih vlakana ali i sirovog materijala za hemijsku preradu i dobijanje novih vrsta materijala.

Neminovnost upotrebe jednogodišnjih, obnovljivih biljnih materijala je pored ostalog i posljedica stalnog smanjivanja zaliha podzemnih izvora organskih sirovina kao što su nafta, gas i ugalj. Biljke od kojih se iz like stabljike dobijaju vlakna su veoma pogodne za organsku proizvodnju za neprehrambene svrhe [1, 2]. Celuloza izdvojena iz biljnih materijala ima industrijski prihvatljivu reaktivnost, što je određeno fizičkim i hemijskim faktorima [3].

Hemijski sastav likastih vlakana analizirali su brojni istraživači upotrebom različitih metoda, pri čemu razlike u hemijskom sastavu mogu poticati od samog materijala i upotrijebljenih metoda. Pored celuloze i lignina (tabela 1) u vlaknima se nalaze i određene količine pektina, masti, voskova i mineralnih materija [4].

Tabela 1. Sadržaj celuloze i lignina važnijih likastih vlakana [4]

Karakteristika	Lan	Konoplja	Juta	Ramija
Sadržaj celuloze, %	75-78	77-78	67-74	78-79
Sadržaj lignina, %	2-4	4-8	11-16	1-2

Celuloza je najvažnija gradivna tvar u vlaknima i najviše se nalazi u sekundarnom ćelijskom zidu. Pektin je glavna vezivna tvar koje najviše ima u primarnom zidu i srednjoj lameli, sadrži pektinske kiseline i pektinske soli u formama kalcijumovih, magnezijumovih i željeznih soli. Lignin je supstanca koja oblaže i povezuje ćelije vlakna i daje krutost ćelijskom zidu. Nalazi se u srednjoj lameli i sekundarnom zidu. Priroda lignina još uvijek nije potpuno rasvijetljena. Prisustvo lignina i pektina u vlaknima konoplje ima veliki uticaj na njihova svojstva.

Hemijska obrada vlakana konoplje s ciljem dobijanja visoko kvalitetne celuloze treba da ukloni necelulozne supstance bez oštećenja same celuloze. Pri tome je najveći problem uklanjanje lignina, dok se ostale necelulozne primjesu uspješno uklanjaju mokrim postupcima obrade na povišenim temperaturama.

Pored klasičnih postupaka obrade, 80-tih godina prošlog vijeka počelo je korištenje enzima u tretmanu likastih vlakana ali još uvijek nije našlo širu industrijsku primjenu [5]. Uvođenje postupka eksplozije pare za lan i konoplju omogućava direktnu upotrebu degumiranih vlakana na tekstilnim sistemima za pređenje pamuka i vune [6].

Korišćenje kratkih vlakana i vlaknastih otpadaka konoplje i drugih likastih ili tvrdih vlakana za dobijanje predivih rastvora celuloze može značajno da proširi područje njihove primjene. U ovom radu proučavano je dobijanje visokokvalitetne celuloze iz kratkih vlakana konoplje. Za uklanjanje lignina i pektina iz vlakana konoplje, kao najvažnijih neceluloznih primjesa, korišćene su četiri vrste hemijskih obrada: ključalim rastvorom natrijum hidroksida;

ključalim rastvorom natrijum hidroksida a zatim vodonik peroksidom; ključalim rastvorom natrijum hidroksida a zatim kalijumpermanganatom; i vodonik peroksidom. Određen je sadržaj lignina u vlaknima prije i poslije obrade. Tako dobijena celuloza korišćena je za dobijanje hemijskih celuloznih vlakana, direktnim rastvaranjem u N-metilmorfolin N-oksidu (NMMO).

Materijal i metode

Za ispitivanje je korišteno domaće močeno vijano kratko kudeljno vlakno, Bački Brestovac. Određen je sadržaj lignina i celuloze u polaznim vlaknima a zatim su vlakna tretirana prema sledećim uslovima:

- 1) Alkalni tretman u 5 % vodenom rastvoru natrijum hidroksida na temperaturi ključanja u toku 30 minuta uz omjer kupatila 1:50.
- 2) Dvostepeni tretman: I stepen - alkalni tretman opisan pod 1); II stepen - obrada 3% H_2O_2 pri temperaturi 80 °C u toku 1 časa, pH 10,5-11 (podešen dodavanjem NaOH), stabilizator Na-silikat 10 g/l, omjer kupatila 1:30.
- 3) Dvostepeni tretman: I stepen - alkalni tretman opisan pod 1); II stepen - obrada 3% $KMnO_4$ pri sobnoj temperaturi u toku 30 minuta, a zatim obezbojavanje 2% Na-bisulfitom.
- 4) Tretman 3 % H_2O_2 pri temperaturi 80 °C u toku 2 časa pri pH 10,5-11 (podešen dodavanjem NaOH), stabilizator Na-silikat 10 g/l, omjer kupatila 1:30.

Navedeni uslovi su odabrani kao optimalni na osnovu preliminarnih istraživanja i ranijih radova [7, 8]. Da bi se utvrdila efikasnost uklanjanja neceluloznih primjesa, prvenstveno lignina, nakon navedenih tretmana ponovo je određen njegov sadržaj u vlaknima metodom određivanja permanganatnog broja prema Östrand-u, a određen je i sadržaj α -celuloze, dijela celuloze velike molekulske mase nerastvorljive u 17,5 % NaOH [9, 10].

Za ispitivanje strukturnih promjena urađeni su IR spektri ispitivanih uzoraka na spektrofotometru FTIR-8300, SHIMADZU-NIROSHI, u području 4000-400 cm^{-1} . Uzorci za ispitivanje u obliku tableta su pripremljeni miješanjem samljevenih vlakana i KBr.

Rezultati i diskusija

U tabeli 2. je prikazan sadržaj lignina i α -celuloze u vlaknima konoplje prije i nakon provedenih hemijskih tretmana.

Tabela 2. Sadržaj lignina i celuloze u ispitivanim vlaknima konoplje prije i nakon hemijskih tretmana

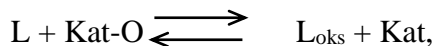
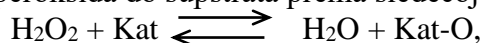
Tretman	Sadržaj lignina, %	Sadržaj α -celuloze, %
Netretirana vlakna	6.1	78,1
1	3,0	88,2
2	1,3	91,1
3	<1.0	81,3
4	1,7	85,5

Cilj provedenih hemijskih obrada je bio uklanjanje neceluloznih primjesa, lignina i pektina. Uklanjanje pektina je mnogo lakše u odnosu na lignin s obzirom da su za uklanjanje lignina neophodni oštriji uslovi obrade ali se pri tome mora izbjeći hemijsko oštećenje same celuloze. Pektin se može potpuno ukloniti pri mokrim procesima obrade na povišenim temperaturama kao što je bio slučaj u prethodnim tretmanima. Za razliku od pektina, iz tabele 2. se vidi da ni jedan od primijenjenih tretmana nije u potpunosti uklonio lignin iako je u svim slučajevima postignut određeni stepen njegove degradacije. Očigledno da su jake veze između ugljenikovih atoma i drugih hemijskih grupa kao što su aromatske grupe veoma otporne na djelovanje hemikalija, tako da se njegovo uklanjanje postiže u ograničenom stepenu. Do kog stepena će se vršiti uklanjanje neceluloznih primjesa zavisi od primjene i konačne upotrebe vlakana odnosno celuloze.

Alkalija je korištena u jednostepenom postupku (tretman 1) pri čemu je prisustvo lignina smanjeno za 51% i dvostepenim postupcima (tretmani 2 i 3) gdje obrada peroksidom i permanganatom u drugom stepenu obezbjeđuju dalje povećanje stepena delignifikacije, koji kod tretmana 2 iznosi 79%, dok je kod tretmana 3 postignut najveći stepen eliminacije neceluloznih primjesa od 84%. Obrada vodonik peroksidom u jednostepenom postupku (tretman 4) takođe uspješno odstranjuje lignin i smanjuje njegov sadržaj za 72%, a osim toga utiče na povećanje stepena bjeline uzoraka kod kojih je korišten. Iako se kod svih uzoraka sadržaj α -celuloze povećava, u slučaju upotrebe KMnO_4 u drugom stepenu (tretman 3), pored visokog stepena delignifikacije sadržaj α -celuloze je manji u odnosu na ostale uzorke što ukazuje da je, vjerovatno pod uticajem ovog jakog oksidacionog sredstva, došlo do destrukciju celuloznog makromolekula i smanjenja DP. Nakon ove obrade neophodno je vršiti obezbojavanje, a zatim ispiranje. Manganov jon se vrlo teško ispira što bi moglo da izazove probleme u daljim postupcima rastvaranja celuloze jer bi mogao da posluži kao katalizator i dovede do oštećenja materijala. Posmatrano sa ekonomskog aspekta, KMnO_4 je dosta skup što može, pored navedenog, da bude jedan od ograničavajućih faktora kod ove obrade.

Uklanjanje lignina djelovanjem natrijum hidroksida je posljedica kidanja eterskih veza u ligninu pod uticajem alkalije, što može biti povezano sa reakcijama kondenzovanja. Kod relativno niskih koncentracija natrijum hidroksida u rastvaračkom sistemu se formira takozvana monomolekulska voda. Ova voda otvara put za penetraciju jonskih dipola natrijum hidroksida, koji se povećavaju sa koncentracijom alkalije. Dubina ove penetracije je veća kod većih koncentracija natrijum hidroksida, a visoka temperatura doprinosi stvaranju jona sa visokom energijom penetracije. (Pri tome treba voditi računa da ne dođe do oštećenja makromolekula celuloze). Na ovaj način, natrijum hidroksid može djelovati i na lignin i na pektin, pri čemu se pektin kompletno uklanja iz vlakana konoplje, dok se sadržaj preostalog lignina smanjuje sa povećanjem koncentracije hidroksida, ali se ne može u potpunosti ukloniti alkalnim iskuvavanjem [11]. Lignin u srednjoj lameli je pristupačniji i može se degradirati a rezultat toga je separacija vlakana, međutim lignin u sekundarnim slojevima ćelije je nepristupačan zbog barijere koju stvaraju primarni ćelijski slojevi ili ograničenog bubrenja celuloze, što onemogućava njegovo kompletno uklanjanje.

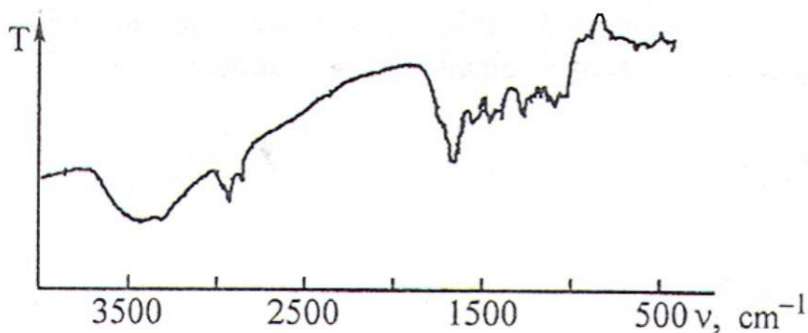
Vodonik peroksid je efikasno oksidaciono sredstvo i modifikator hromofornih grupa lignina. Prilikom oksidativne delignifikacije, katalizatori kao što su napr. jedinjenja koja sadrže prelazne metale, reaguju sa H_2O_2 i formiraju intermedijarne perokso komplekse Kat-O, koji dalje transportuju aktivni kiseonik iz vodonik peroksida do supstrata prema sledećoj šemi:



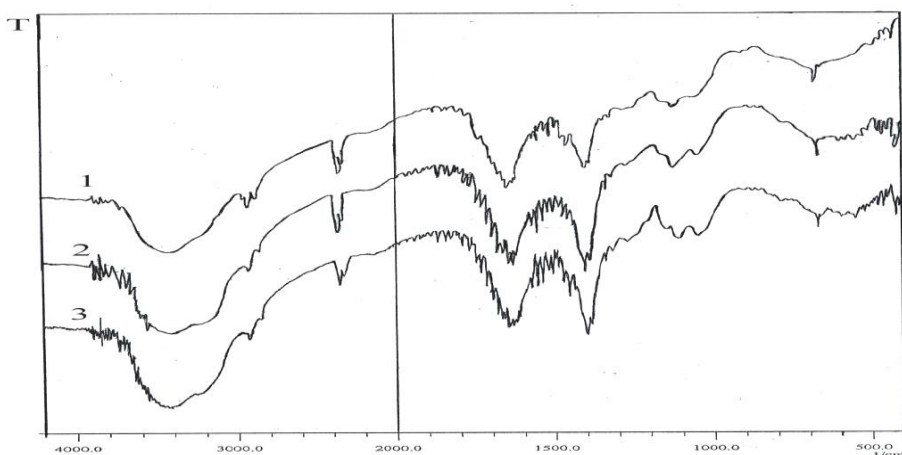
gdje su L i L_{oks} lignin i proizvodi njegove oksidacije [12].

Na osnovu prethodno iznesenog i ako se uzme da su najpovoljniji uslovi obrade oni kod kojih je uklanjanje lignina maksimalno a oštećenje celuloze minimalno, prednost bi se mogla dati dvostepenom tretmanu opisanim pod 2, kod koga se u prvom stepenu vrši obrada alkalijom a u drugon stepenu vodonik peroksidom.

Strukturne promjene nastale u toku delignifikacije vlakana konoplje mogu se pratiti i pomoći IR spektara, slika 1. Delignifikacijom se intenzitet spektra na 1050 (ispupčenje koje predstavlja vibracije OH grupa celuloze) i 1160 cm^{-1} (vibracije piranoznog prstena celuloze) povećava, dok se intenzitet apsorpcije u području 1450-1600 cm^{-1} , što je u relaciji sa vibracijama aromatskog prstena i na 1270 cm^{-1} , što takođe karakteriše strukturne jedinice lignina smanjuje [12, 13]. Smanjenje rascjepljenja u području vibracija CH veza metil i metilenskih grupa, 2850- 2920 cm^{-1} , takođe sugerise uklanjanje ligninu sličnih struktura [12, 13].



a)



b)

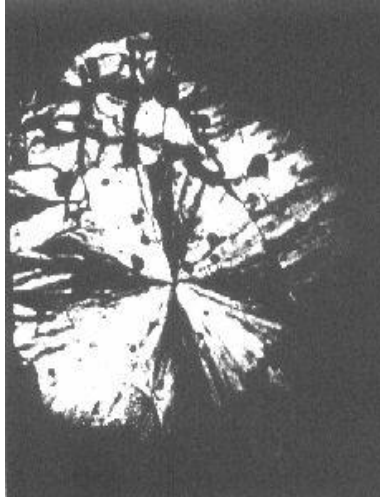
Slika 1. a) IR spektar lignina [12] ,

b) IR spektri 1- netretiranih vlakana, 2- vlakana tretiranih sa NaOH (tretman 1), 3- vlakana tretiranih sa NaOH a zatim H₂O₂ (tretman 2) .

Celuloza dobijena tretmanom 2 uspješno je iskorištena za direktno rastvaranje u N-metilmorfolin N-oksidu (NMMO), tako što su dobro razvlaknjena i usitnjena vlakna konoplje dodavana u prethodno istopljen NMMO, na temperaturi 120°C, uz intenzivno miješanje. Vrijeme rastvaranja za 5%-tni rastvor celuloze iz vlakana konoplje iznosilo je 10-15 min.

Rastvori celuloze u NMMO su na sobnoj temperaturi čvrsti sistemi (kao i sam rastvarač), a prelaze u tečno stanje samo pri zagrijavanju. Očvršćavanje ovih rastvora je posljedica ili kristalizacije ili ostakljivanja, što je određeno kinetikom očvršćavanja. Na dobijenim rastvorima celuloze u NMMO praćeni su procesi kristalizacije i mogućnost oblikovanja rastvora u film i vlakna. Pri kristalisanju rastvora celuloze u NMMO formiraju se radijalni sferoliti, koji u polarizovanoj svjetlosti pri ukrštenim nikolima, daju karakterističnu sliku

malteškog krsta. Kristalizacija celuloze u rastvoru NMMO je praćena i snimljena na polarizacionom mikroskopu, slika 2.



Slika 2. Struktura rastvora celuloze u NMMO, u polarizovanoj svetlosti

Vlakna su formirana mehaničkim potiskivanjem rastvora na 120°C kroz mlaznicu sa otvorom prećnika 0,3 mm. Formiranje vlakana izvedeno je po suvo-mokrom postupku. Strujnica je poslije prolaska kroz vazdušni sloj dućine 20 cm uvedena u vodenu taloćnu kupku. Nakon nekoliko minuta namotana nit je izvaćena iz taloćne kupke, istećzana i sušena na vazduhu.

Zaključak

Provedeni hemijski tretmani smanjuju sadržaj neceluloznih primjesa u vlaknima konoplje, ali ne obećzbjećduju njihovo potpuno uklanjanje. Pri tome se pektin moćže u potpunosti ukloniti, dok se lignin uklanja samo do odrećdenog stepena. Stepenn delignifikacije se kretao od 51 do 84%.

Alkalnim iskuvavanjem se postiće visok stepenn uklanjanja lignina. Upotrebom peroksida u drugom stepenu, nakon obrade alkalijom, poveććava se stepenn delignifikacije, a osim toga se postiće visok stepenn bjeline vlakana. Dobri rezultati se postiću i upotrebom peroksida u jednostepenom postupku obrade. Najvećći stepenn delignifikacije postignut je upotrebom kalijum permanganata u drugom stepenu, nakon obrade alkalijom, meććutim pri tome je sadržaj α -celuloze manji u odnosu na ostale obrade a pojavljuju se i problemi sa obećzbojavanjem i ispiranjem vlakana.

S obzirom na namjenu celuloze za pripremu rastvora za dobijanje hemijskih celuloznih vlakana prednost je dana dvostepenom tretmanu 2, kod koga se u I stepenu vrši alkalna obrada sa NaOH, a u II stepenu obrada sa H₂O₂. Dobijena celuloza sadrži 91,1% α-celuloze i 1,3 % lignina i ima visok stepen bjeline.

Celuloza dobijena tretmanom 2 iskorištena je za pripremu rastvora celuloze direktnim rastvaranjem u N-metilmorfolin N-oksidu (NMMO).

Od pripremljenog rastvora su uspješno ispredena hemijska celulozna vlakana, što pokazuje da je dobijena celuloza visoko kvalitetan materijal, koji se može uspješno koristiti za dobijanje hemijskih celuloznih vlakana, direktnim rastvaranjem u NMMO, što će predstavljati dominantnu tehnologiju proizvodnje ovih vlakana u 21-om vijeku.

Literatura:

1. M. Kostić, P. Škundrić, S. Milosavljević, *Tekstilna industrija*, 1-2 (2003) 9-16.
2. U. Stanković-Elesini, *Tekstilec*, **42**(5-6) (1999) 182-190.
3. A. K. Izgorodin, Yu. V. Konoplev, A. G. Zakharov, A. N. Prusov, M. I. Voronova, I. Volkova, *Fibre Chemistry*, **36**(5) (2004) 343-347.
4. R. Jovanović, *Celulozna prirodna i hemijska vlakna*, Građevinska knjiga, Beograd, 1989.
5. D. E. Akin, R. B. Dodd, W. Perkins, G. Henriksson, K. E. Eriksson, *Textile Res. J.*, **70**(6) (2000) 486-494.
6. R. W. Kessler, R. Kohler, *Chemtech*, 12 (1996) 34-42.
7. B. Pejić, Magistarski rad, TMF, Beograd, 2003.
8. LJ. Topić, Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2001.
9. R. Sieber, *Die Chemisch~Technischen Untersuchungs~Methoden der Zellstoff~ und Papier~Industrie*, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg, 1951.
10. N. Ilišković, *Organska hemijska tehnologija, praktikum*, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2000.
11. R. W. Kessler, W. Kessler, *Textile Res. J.*, **73**(8) (2003) 664-669.
12. S. N. Petrova, I. Yu. Volkova, A. G. Zakharov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **76**(8) (2003) 1344-1347.
13. N. E. Zafeiropoulos, P. E. Vickers, C. A. Baillie, J. F. Watts, *Journal of Materials Science*, **38** (2003) 3903- 3914.

SUMMARY

OBTAINING OF HIGH QUALITY CELLULOSE FROM THE HEMP FIBERS

Svjetlana Janjić¹, Petar Škundrić², Mirjana Kostić², Biljana Lazić¹

¹Faculty of Technology, Banja Luka

²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

In recent years growing attention has been paid to production of cellulose from unconventional, annually and renewable plants such as hemp and flax. Lignin and pectin are very important noncellulosic substances occurring in hemp fibers.

In order to establish effects on lignin removal, four types chemical processes are conducted: with boiling sodium hydroxide, with boiling sodium hydroxide and afterwards with permanganate; with boiling sodium hydroxide and afterwards with hydrogen peroxide; and with hydrogen peroxide. Lignin in hemp before and after chemical processing is characterized.

The results indicate that the alkaline boiling process is effective for removing lignin and afterwards treatment with peroxide additionally removing lignin and also increase fiber whiteness.

It is establish that, the cellulose obtained from hemp fibres by previous treatment is high quality materials for the process of manufacturing cellulose fibers based on direct cellulose dissolution in the N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) as predominating technology for the 21st century.