

[14] Schloman W. W., 2005, Processing guayule for latex and bulk rubber, *Ind. Crops Prod.*, 22, 41-47.

[15] van Beilen, Jan B., Yves Poirier., 2007, Guayule and Russian dandelion as alternative sources of natural rubber, *Critical reviews in biotechnology*, 27, 217-231.

[16] Engelhardt R., Dandelion Roots Enlarged to Make Rubber., 2013, <https://www.polymersolutions.com/blog/dandelion-roots-enlarged-to-make-rubber/> 09.03.2016.

[17] Wahle D. et al., 2009, Polyphenoloxidase silencing affects latex coagulation in *Taraxacum* species, *Plant Physiology*, 151, 334-346.

[18] Heim S., Kalorien, Kautschuk, Karrieren: Pflanzenzüchtung und landwirtschaftliche Forschung in Kaiser-Wilhelm-Instituten, Wallstein Verlag, Gottingen 2003.

[19] Cornish K., McMahan C. M., Pearson C. H., Ray D. T., Shintani D. K., 2005, Biotechnological development of domestic rubber producing crops, *Rubber World*, 233, 40-44.

[20] Kang H., Han K. H., 2000, Identification of natural rubber and characterization of rubber biosynthetic activity in fig tree, *Plant physiology*, 123, 1133-1142.

Monika Żygo¹, Michał Kurczewski², Mirosława Prochoń³

monika.zygo@dokt.p.lodz.pl

¹*Institut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka*

²*Institut Podstaw Chemii Żywności, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka*

³*Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

Słów kilka o lateksie naturalnym i otrzymywanym z niego kauczuku

„Cywilizacja, jaką znamy dzisiaj, jest całkowicie zależna od kauczuku. Jest to materiał o niezliczonych zastosowaniach, niepodobny do niczego co wcześniej znał świat. Jest sługą, który towarzyszy nam od kołyski aż po grób. Wkracza w nasze życie codzienne na tysiące sposobów. Jesteśmy wprowadzeni na świat za pomocą rąk lekarza pokrytych lateksowymi rękawiczkami w otoczeniu sterylności i spokoju tej wszechobecnej substancji. Odchodzimy z tego świata w uszczelnionej kauczukiem trumnie na wulkanizowanych kołach karawanu” [1]. Słowa te zostały spisane przez chemika Ralph’a Wolfa ponad 50 lat temu, ale wciąż pozostają aktualne. Lateks naturalny i pozyskiwany z niego kauczuk są materiałami, bez których życie ludzi mogłoby wyglądać zupełnie inaczej niż obecnie. Bez nich trudne by było wytwarzanie wielu przedmiotów wykorzystywanych nie tylko w przemyśle, ale także w życiu codziennym.

Lateks naturalny jest sokiem mlecznym wytwarzanym przez ponad 2000 gatunków roślin, z których większość należy do rodziny wilczomleczowatych i astrowatych, oraz przez niektóre gatunki grzybów [2]. Rośliny syntezują go w celu zasklepienia ran powstałych w ich korze na skutek uszkodzeń mechanicznych [3]. Słowo „lateks” prawdopodobnie wywodzi się od greckiego słowa „látaks”, które oznacza resztki wina w kielichu. W języku łacińskim słowo „latex” to wilgoć, płyn [4]. Poprzez koagulację lub precipitację lateksu naturalnego można uzyskać kauczuk

naturalny. Słowo „kauczuk” wywodzi się z języka Indian. Wyraz „caa” oznacza łyż, „ochu” – drzewo, a „cahuchu” to łyż drzewa [5].

Lateks znany był już starożytnym cywilizacjom Ameryki Środkowej i Ameryki Południowej, które z pozyskiwanego z niego kauczuku wytwarzały figurki używane podczas różnych rytuałów [6]. Pierwszymi Europejczykami, którzy zetknęli się z kauczukiem był Kolumb i członkowie jego II wyprawy do Nowego Świata (1493 – 1496 r.). Wyrobami, które zobaczyli były elastyczne piłki służące do gry wykonane przez mieszkańców Haiti [7].

Najważniejszym źródłem lateksu jest kauczukowiec brazylijski (*Hevea brasiliensis*), który jest uprawiany komercyjnie przez ponad stulecie [8]. Jego plantacje znajdują się na obszarze Archipelagu Malajskiego, w Indiach, na Cejlonie, czyli tam, gdzie panuje wilgotny, tropikalny klimat (rys.1). Kauczukowiec brazylijski w stanie dzikim występuje w Ameryce Południowej, w lasach dorzecza Amazonki. Jest to drzewo należące do roślin okrytonasiennych, do rodziny wilczomleczowatych. Osiąga wysokość około 15-30 m. Lateks pozyskuje się dopiero z rośliny pięcioletniej i eksploatuje się ją przez 20-23 lata od pierwszego zbioru lateksu [9]. Korę kauczukowca brazylijskiego nacina się w odpowiedni sposób, a sok roślinny, który kapie z nacięcia kory, zbiera się do specjalnego pojemnika. Z jednego nacięcia uzyskuje się od 100 do 200 ml lateksu w czasie 3 godzin. Lateks zbiera



się w porze porannej, co 2-3 dni, uzyskując z hektara upraw do 2500 kg tego produktu rocznie [5].



Rys. 1 Plantacja *Hevea brasiliensis* [10]

Skład lateksu kuczukowca brazylijskiego może się zmieniać w zależności od podgatunku rośliny, pory roku, stanu gleby i jest następujący: poliizopren (25-35 % wag.), białka (1-1,8 % wag.), węglowodany (1-2 % wag.) neutralne tłuszcze (0,4-1,1 % wag.), tłuszcze polarne (0,5-0,6 % wag.), związki nieorganiczne (0,4-0,6 % wag.), aminokwasy, amidy i inne (0,4 % wag.) oraz woda (50-70 % wag.) [11]. Poliizopren występuje w postaci cząstek kauczuku. Cząstki mają średnicę 3 – 5 μm i są otoczone błoną białkowo-lipidową, która oddziela hydrofobowy poliizopren od hydrofilowego środowiska wodnego [12]. Białka kuczukowców wykazują duży potencjał alergenny, dlatego zostały opracowane metody usuwania ich z lateksu. Jedną z metod jest wirowanie lateksu i zastosowanie enzymatycznego trawienia alkalicznymi proteazami lub papainą albo traktowanie wodorotlenkiem sodu lub potasu. Takie działania umożliwiają produkcję wyrobów lateksowych o niskiej zawartości białka (mniejszej niż 20 $\mu\text{g/g}$ poliizoprenu) [5].

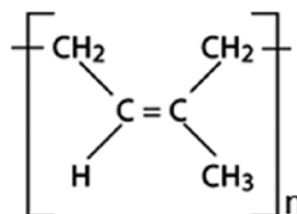
Obecność w lateksie innych substancji niż poliizopren sprawia, że jest on podatny na enzymatyczną degradację przez mikroorganizmy. Szybkość koagulacji lateksu świeżo pozyskanego z rośliny zależy od jego stabilności i od temperatury, w której jest przechowywany. W ciągu kilku godzin z lateksu wydzielają się grudki kauczuku, a jego pozostałą część stanowi płynne serum. Rozpoczynają się procesy degradacji, czemu towarzyszy nieprzyjemny zapach. Środki konserwujące lateks, zapobiegające spontanicznej koagulacji i rozkładowi, niszczą mikroorganizmy, powodują stabilizację lateksu i chronią przed szkodliwym działaniem jonów metali ciężkich obecnych w lateksie [13].

Amoniak jest najbardziej popularnym konserwantem lateksu. Ma działanie bakteriobójcze, ponadto pełni funkcję zasady i podwyższa pH lateksu [13], które naturalnie

wynosi 6,5-7 [14]. Amoniak dodaje się do lateksu od razu po dostarczeniu zawiesiny do fabryki w celu zapobieżenia autokoagulacji przed dalszą obróbką. W związku z tym, że lateks zawiera 30% suchej masy, nie nadaje się do większości zastosowań technicznych. Lateks musi zostać zakonserwowany, oczyszczony i zatężony. Większość komercyjnych koncentratów lateksu technicznego, zawiera około 60% suchej masy. Długoterminowa konserwacja wymaga większej dawki amoniaku i/lub użycia silniejszych środków konserwujących. Koncentrat lateksu jest zazwyczaj stabilizowany amoniakiem w ilości 0,7%, co w konsekwencji powoduje ustalenie się wartości pH lateksu na poziomie 10,5. Koncentrat taki znany jest pod nazwą wysokoamoniakalnego lateksu (ang. *HA latex – high ammonia latex*). Alternatywnie, można stosować niższe stężenie amoniaku (0,2%) w połączeniu z innymi konserwantami, takimi jak na przykład disiarczki tetrametylotiuramu (TMTD). Koncentrat lateksu zawierający 0,025% TMTD/ZnO oraz 0,05% laurynianu amonu znany jest jako niskoamoniakalny (ang. *LA latex – low ammonia latex*). W odniesieniu do niego często stosowany jest skrót LA-TZ lateks [13].

Prawidłowa konserwacja lateksu zapewnia dobrą jakość tego materiału, a co się z tym wiąże – zachowanie odpowiednich właściwości mechanicznych [13].

Kauczuk naturalny z *Hevea brasiliensis* jest polimerem zbudowanym z merów izoprenowych zawierających wiązanie podwójne w konfiguracji cis (rys. 1) [15]. Składa się z kilkuset do kilku tysięcy jednostek cis-izoprenu. Ciekawostką jest to, że jeden z końców polimeru utworzony jest przez 3 jednostki trans-izoprenowe [2]. Masa cząsteczkowa kauczuku naturalnego wynosi około 10^6 Da [5].



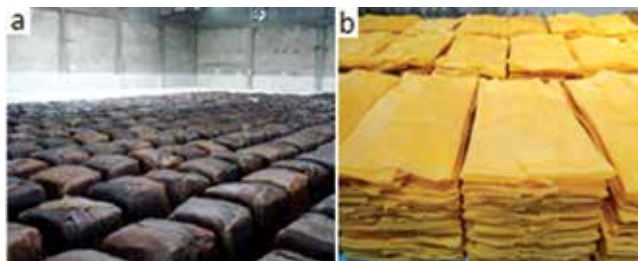
Rys. 2 Struktura chemiczna cis-1,4-poliizoprenu

Budowa kauczuku sprawia, że ma on właściwości elastyczne, jednak nie jest on produktem doskonałym, gdyż w wysokich temperaturach robi się miękki i lepki, a w niskich sztywny i twardy. Odkrycie wulkanizacji przez Goodyear'a w 1839 roku umożliwiło wytwarzanie produktów o właściwościach lepszych od właściwości, które posiada naturalny kauczuk. Wulkanizacja polega na reakcji addycji siarki do podwójnych wiązań chemicznych występujących w kauczuku i utworzeniu wiązań kowalencyjnych między

cząsteczkami polimeru [16]. Alternatywnie, wulkanizację można prowadzić także przy użyciu innych środków sieciujących, np. organicznych nadtlenków [11] lub za pomocą promieniowania jonizującego [17]. Wulkanizowany kauczuk naturalny charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną, co jest skutkiem sieciowania łańcuchów polimeru [15]. Odznacza się także wyższą wytrzymałością mechaniczną i twardością.

Zapotrzebowanie na kauczuk naturalny zwiększa się, dlatego jego produkcja również wzrasta [18]. Przemysł kauczukowy wytwarza z lateksu kauczuk w formie: bloków, arkuszy, krey i kauczuków specyfikowanych technicznie. Do arkuszy kauczuku zalicza się: arkusze rowkowane wędzone (ang. *RSS – ribbed smoked sheet*) i niewędzone (ang. *USS – unsmoked sheet*), arkusze suszone gorącym powietrzem (ang. *ADS – air-dried sheets*) i różne odmiany krey [13]. W 2000 roku światowa produkcja kauczuku naturalnego wynosiła około 6,8 mln ton, w 2010 roku – 10,4 mln ton, a w 2014 – 12,1 mln ton [18].

Mimo tego, że kauczuk naturalny wytwarzany jest przez wiele gatunków roślin, to 99% jego światowego rynku pozyskuje się z kauczukowca brazylijskiego, a pozostały 1% należy do gwajuli srebrzystej (*Parthenium argentatum*). Gwajula srebrzysta jest gatunkiem krzewu z rodziny astrowatych o liściach pokrytych białym woskiem chroniącym roślinę przed utratą wody [19].



Rys. 3 Arkusze kauczuku naturalnego: a) rowkowane wędzone (RSS); b) suszone gorącym powietrzem (ADS) [20]

Zarówno lateks naturalny, jak i pozyskiwany z niego kauczuk znalazły wiele technicznych i przemysłowych zastosowań i mimo tego, że kauczuki syntetyczne są dostępne na rynku, lateks naturalny wciąż jest bardzo ważnym surowcem przemysłu lateksowego na świecie [3]. Z lateksu naturalnego wytwarza się takie przedmioty jak np. rękawiczki, materace, kleje, nici, prezerwatywy, maski, cewniki, a nawet ubrania. Z kolei kauczuk naturalny używany jest do produkcji np. opon, taśm transporterowych, uszczelki, mat przeciwwstrząsowych, węży, piłek, kaloszy, podeszw butów, gumek do ścierania.

Bez wątpienia lateks naturalny i otrzymywany z niego

kauczuk są materiałami bardzo ważnymi z punktu widzenia mnogości ich zastosowań. Wraz z upływem czasu maleje znaczenie lateksu i kauczuku naturalnego jako głównych składników wyrobów gumowych, jednakże niewątpliwie są one niezastąpionymi komponentami wielu obecnie produkowanych materiałów.

Literatura:

- [1]. Wolf R., 1964, Seventy-five year stretch, *Rubber World*, 10, 64-89.
- [2]. Bode H. B., Kerkhoff K., Jendrossek D., 2001, Bacterial degradation of natural and synthetic rubber, *Biomacromolecules*, 2, 292-303.
- [3]. Seidel J., Schmitt G., Hoffmann M., Jendrossek D., Einsl O., 2013, Structure of the processive rubber oxygenase RoxA from *Xanthomonas* sp., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 13833-13838.
- [4]. Kopaliński W., Słownik wyrazów obcych i zwrotów obcojęzycznych, Wiedza Powszechna, Warszawa 1989.
- [5]. Rose K., Steinbüchel A., 2005, Biodegradation of natural rubber and related compounds: recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms, *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 2803-2812.
- [6]. Jones K. P., Allen P.W., Historical development of the world rubber industry w: Sethuraj M.R., Mathew N. M., *Natural rubber: biology, cultivation and technology*, Elsevier, Amsterdam – Londyn – Nowy Jork – Tokio 1992, 1-25.
- [7]. Rzymski W., 2012, Kauczuk naturalny i wybrane produkty jego chemicznej modyfikacji – zarys historyczny, *Polimery*, 47, 310-315.
- [8]. Birke J., Jendrossek J., 2014, Rubber oxygenase and latex clearing protein cleave rubber to different products and use different cleavage mechanisms, *Applied and Environmental Microbiology*, 80, 5012-5020.
- [9]. Wycherley P. R., The genus *Hevea* – botanical aspects w: Sethuraj M.R., Mathew N. M., *Natural rubber: biology, cultivation and technology*, Elsevier, Amsterdam – Londyn – Nowy Jork – Tokio, 1992, 50-66.
- [10]. Halcyon agri announces results and articulates expansion strategy, 2013, <http://aseanequities.com/listconews/halcyon-agri-announces-results-articulates-expansion-strategy/>, 09.03.2016.]
- [11]. Subramaniam A., 1995, The chemistry of natural rubber latex, *Immunology and Allergy Clinics of North America*, 15, 1-20.
- [12]. Gomez J. B., Moir G. F. J., The ultracytology of latex vessels w: Malaysian Rubber Research and Development Board, *Hevea brasiliensis*, Rubber Research Institute Malaysia, Kuala Lumpur 1979, 1-11.
- [13]. Ho C. C., The production of natural rubber from *Hevea brasiliensis* latex: colloidal properties, preservation, purification and processing w: Sabu T., Cjhin H. C., Laly A. P., Rajisha K. R., Hanna M., *Natural rubber materials: Volume 1: Blends and IPNs*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2014, 73-106.
- [14]. Blackley D. C., Natural lattices, w: *Polymer lattices: Science and technology Volume 2: Types of lattices*, Chapman & Hall, London 1997, 1-136.
- [15]. Tanaka Y., Sakdapipanch J. T., Chemical structure and oc-



currence of natural polyisoprenes w: Koyama T., Steinbuchel A., *Bio-polymers*, vol.2 Polyisoprenoids, Wiley V-CH, Weinheim 2001, 1-25.

[16]. Coran A. Y., *Vulcanization*, w: Eirich F. R., *Science and technology of rubber*, Academic Press, Nowy Jork 1978, 291-338.

[17]. Metherell C., 1992, *Compounding and vulcanization*, *Developments in Crop Science*, 23, 426-450.

[18]. Malaysian Rubber Board, 2015, *Natural Rubber Statistics 2015*, <http://www.lgm.gov.my/nrstat/nrstats.pdf>, 24.02.2016.

[19]. Tideman A. F., 1982, *Plant industry division report. The progress towards commercialization of the guayule plant (*Parthenium argentatum*) as a source of rubber in the United States of America*, Department of Agriculture, South Australia 1982, 5-6.

[20]. SSP. Rubber Thailand, 2009, http://ssprubberthailand.com/en/product2.php?category_id=10, 09.03.2016.

Tomasz Smolarek

e-mail: „Tomasz Smolarek” <176476@edu.p.lodz.pl>

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kalkulator biogazowy jako użyteczne narzędzie do obliczeń wskaźników pracy biogazowni

Wstęp

W ostatnich latach odnotowuje się szybki rozwój energetyki biogazowej na terenie wielu krajów Azji Południowo-Wschodniej, Europy Zachodniej i Środkowej, a także Skandynawii. Jako surowce są stosowane m. in. uprawy energetyczne, odpadowa biomasa roślinna, odchody zwierzęce, odpady poubojowe i biomasa z przemysłu rolno-spożywczego [1-4]. Biogaz pozyskiwany jest w wyniku fermentacji wyżej wymienionej biomasy i osadów ściekowych w zamkniętych komorach fermentacyjnych, a także odprowadzany ze składowisk odpadów komunalnych [5-7]. Produkcja biogazu – jako paliwa ekologicznego, zaliczanego do odnawialnych źródeł energii (OZE), znajduje istotne wsparcie ekonomiczne w państwach Unii Europejskiej i niektórych innych krajach świata [6, 8, 9]. Według planów Unii Europejskiej do 2020 r., udział energii pochodzącej ze źródeł OZE w krajach członkowskich powinien osiągnąć poziom 15% lub wyższy. Biogaz oczyszczany jest z siarkowodoru w stopniu zapewniającym bezpieczeństwo urządzeń końcowych, a następnie wykorzystywany w nich do produkcji energii elektrycznej, ciepłej lub mechanicznej [6, 9-15].

W lipcu 2010 r. rząd polski przyjął dokument pt. „Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce w latach 2010-2020”, który chociaż celowy, okazał się w praktyce niewystarczający [16]. Mimo, iż sektor produkcji biogazu rolniczego może liczyć na życzliwą postawę rządzących w Polsce i korzystne zapisy w Ustawie o odnawialnych źródłach energii z 20 lutego 2015 r. [17], to i tak potrzebuje znacznie silniejszego wsparcia finansowego i technicznego niż to ma miejsce dotychczas [6, 8, 9].

Ciągle zwiększa się liczba biogazowni w naszym kraju, a w „Rejestrze wytwórców biogazu rolniczego” prowadzonym przez Prezesa Agencji Rynku Rolnego na dzień 19 lutego 2016 r., znajdowało się 80 obiektów łącznie umożliwiających wytwarzanie 339 666 451 m³/rok biogazu i mających zainstalowaną moc elektryczną równą 87,94 MW [18]. Ogólna liczba instalacji biogazowych w Polsce jest znacznie większa, gdy uwzględnimy obiekty przetwarzające osady ściekowe i pozyskujące biogaz z wysypisk odpadów komunalnych [11].

W składzie biogazu występuje głównie metan (CH₄) oraz ditlenek węgla (CO₂), ale obecne są także niewielkie stężenia: siarkowodoru (H₂S), azotu (N₂), wodoru (H₂), amoniaku (NH₃), pary wodnej (H₂O), tlenku węgla (CO) i tlenu (O₂). Zawartość poszczególnych składników w biogazie zarówno surowym jaki i odsiarczonym jest wysoce zmienna [6, 9, 11, 12].

Kalkulatory biogazowe – ogólna charakterystyka i przeznaczenie

Kalkulator biogazowy jest obliczeniowym narzędziem instalowanym zwykle on-line, służącym zależnie od wariantu oprogramowania, do określania skali potencjalnej produkcji biogazu, ilości wytwarzanej energii elektrycznej oraz ciepłej, kosztów realizacji projektu, a niekiedy i czasu zwrotu poniesionych nakładów inwestycyjnych. Wyniki obliczeń należy traktować jako przybliżone i przed podjęciem decyzji o ewentualnej budowie biogazowni niezbędne jest przeprowadzenie kompleksowej analizy składu substratów oraz ich faktycznej wydajności w wytwarzaniu biogazu, wraz z określeniem zawartości metanu w produkcie [3].