

Razpoložljivost virov taninov in ligninov za celostno zamenjavo sintetičnih lepil za les v evropskem prostoru

Tannin and Lignin Sources Availability for the Holistic Replacement of Synthetic Wood Adhesives in the European Area

Jaša SARAŽIN¹, Igor POTOČNIK², Milan ŠERNEK³

Izvleček:

Saražin, J., Potočnik, I., Šernek, M.: Razpoložljivost virov taninov in ligninov za celostno zamenjavo sintetičnih lepil za les v evropskem prostoru; *Gozdarski vestnik*, 78/2020, št. 1. V slovenščini z izvlečkom in povzetkom v angleščini, cit. lit. 18. Prevod Breda Misja, jezikovni pregled slovenskega besedila Marjetka Šivic.

Svetovna poraba fosilnih goriv se vsako leto večja, s tem pa se večja tudi težnja po njihovi zamenjavi z obnovljivimi viri. Lesna biomasa zaradi svoje sestave lahko nadomešča fosilna goriva tako na področju energentov kot tudi na področju surovin za proizvodnjo materialov. Ugotovljeno je bilo, da je poraba lesne biomase za proizvodnjo materialov bolj smiselna. Ocenjeno je bilo, da se v Evropi za proizvodnjo lesnih plošč proizvede približno pet milijonov ton lepil, med katerimi so najpogostejša sintetična na osnovi formaldehida. Ker le-ta obremenjuje okolje in je zdravju škodljiv, je iskanje okoljsko primernejših alternativ predmet raziskav že nekaj desetletij. Tanini in lignini, kot najizdatnejši obnovljivi viri polifenolnih spojin, so primerni za uporabo v lepilih za les. Bolj reaktivni tanini so primerni kot glavna komponenta lepila, lignini pa predvsem kot dodatek lepilom. Zato je cilj tega prispevka odgovoriti na naslednji hipotezi: hipoteza 1 predpostavlja, da je v Evropi dovolj razpoložljivega tanina za izdelavo lepil z 90 % deležem tanina glede na suho snov lepila, ki bi zadostila sedanje evropske potrebe po sintetičnih lepilih. Hipoteza 2 pa predpostavlja, da je v Evropi dovolj razpoložljivega tanina in lignina za izdelavo lepil s 45 % tanina in 45 % lignina, ki bi zadostila sedanje evropske potrebe po sintetičnih lepilih. Hipoteza 1 je bila zavrnjena, saj je bilo ocenjeno, da bi z razpoložljivimi tanini lahko zagotovili le približno 70 % potreb po sintetičnih lepilih. Hipoteza 2 pa je bila v celoti potrjena. Če bi za proizvodnjo biolepil izkoristili tanine, ki jih trenutno večinoma sežgejo s skorjo evropskih iglavcev, ter lignine, ki jih sežgejo kot stranski produkti papirne industrije, bi lahko količinsko v celoti nadomestili zdaj uporabljana sintetična lepila.

Ključne besede: biolepila, tanin, lignin, posek, lesni ostanki, lesni kompoziti

Abstract:

Saražin, J., Potočnik, I., Šernek, M.: Tannin and Lignin Sources Availability for the Holistic Replacement of Synthetic Wood Adhesives in the European Area; *Gozdarski vestnik (Professional Journal of Forestry)*, 78/2020, vol 1. In Slovenian, abstract and summary in English, lit. quot. 18. Translated by Breda Misja, proofreading of the Slovenian text Marjetka Šivic.

Global consumption of fossil fuels increases every year and thereby increases also the striving to replace them with renewable sources. Due to its composition, wood biomass can replace fossil fuels both in the field of energy sources and in the field of raw materials for production of diverse materials. It has been found out, that the use of wood biomass for the production of diverse materials makes more sense. Estimations have been done, that around five million tons of adhesives, most of them synthetic on the basis of formaldehyde, are produced in Europe for production of wood panels. Since they impose pressure on the environment and harm the health, environmentally appropriate alternatives represent a research item already for some decades. Tannins and lignins as the most abundant renewable sources of polyphenol compounds are appropriate for use in wood adhesives. The more reactive tannins are suitable for the main adhesive component and the lignins mostly for the additives to the adhesives. The goal of this article is therefore to answer to the following two hypotheses: Hypothesis 1 assumes that in Europe, there is enough of available tannin for production of adhesives with 90 % tannin share with regard to dry adhesive substance to satisfy the present European needs for synthetic adhesives. Hypothesis 2 assumes that in Europe, there is enough of available tannin and lignin for production of adhesives containing 45 % tannin and 45 % lignin to satisfy the present European needs for synthetic adhesives. Hypothesis 1 was rejected due to the estimation that only around 70 % of needs for synthetic adhesives could be covered with the available tannins. Hypothesis 2 was fully confirmed. If we exploited the tannins, at present mostly burned with the bark of European conifers, and lignins, burned as a side product of paper industry, for the production of bioadhesives, from the quantity viewpoint we could fully replace synthetic adhesives used at present.

Key words: bioadhesives, tannin, lignin, felling, wood residues, wood composites

¹ J. S. mag. inž. gozd., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo. Rožna dolina, Cesta VIII/34, SI-1000 Ljubljana, Slovenija. jasa.sarazin@bf.uni-lj.si

² Prof. dr. I. P., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo. Večna pot 83, SI-1000 Ljubljana, Slovenija. igor.potocnik@bf.uni-lj.si

³ Prof. dr. M. Š., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo. Rožna dolina, Cesta VIII/34, SI-1000 Ljubljana, Slovenija. milan.sernek@bf.uni-lj.si

1 UVOD 1 INTRODUCTION

Gozdovi so izjemen obnovljiv fond za proizvodnjo surovin in energije. Iz posekanih lesnih sortimentov lahko izdelamo številne izdelke, pridobimo specialne spojine ali pa jih preko izgorevanja pretvorimo v energijo, ne da bi porabili kanček neobnovljivih fosilnih goriv in tako povečevali ogljični odtis. Prostrane, z gozdom poraščene površine dajo slutiti, da so zaloge neomejene ter da bi lahko nadomestile naše potrebe po naftnih derivatih, ki jih bo zmanjkalo prej ali slej. Vendar temu ni tako.

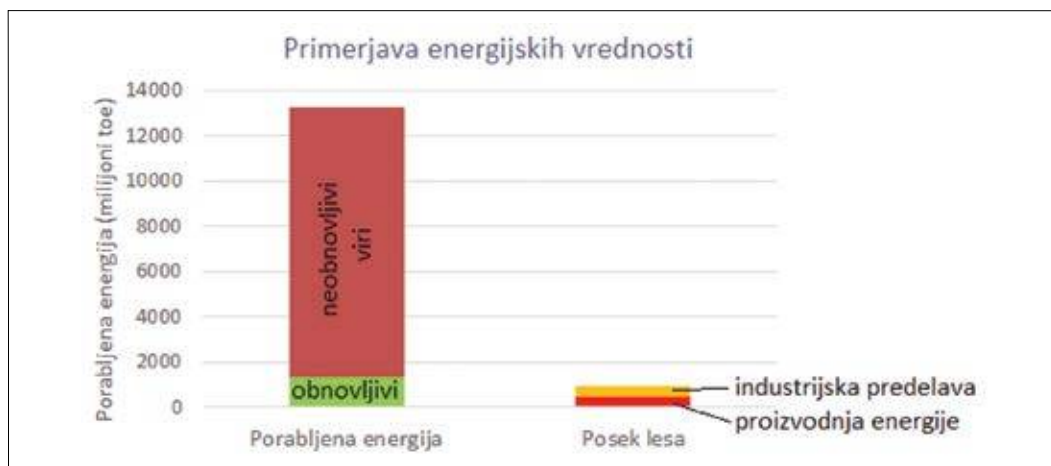
Aktualna svetovna poraba fosilnih goriv (11,5 milijarde toe (BP, 2018)) je v letu 2017 več kot za deset-krat preseгла energijsko vrednost skupnega letnega poseka lesa (3,8 milijarde m³ (FAO, 2019)) v vseh gozdovih sveta (Formula 1). Ker bi celoten svetovni posek lesa lahko zagotovil le slabo desetino energije, ki jo zagotavljajo fosilna goriva, je iskanje alternativ za zamenjavo fosilnih goriv kot energentov z lesno biomaso¹ nesmiselno (slika 1). Trenutno je proizvodnja energije namenjena 49,7 % svetovnega poseka lesa, preostanek pa predelavi v lesni in papirni industriji (FAO, 2019). Rezultati preračunov, ki dodatno prikazujejo stanje v svetu, Evropi in Sloveniji so predstavljeni v preglednici 1.

Formula 1: Preračun kurilne vrednosti lesa v toe
Formula 1: Calculation of wood energy value in toe

1 toe (tone naftnega ekvivalenta) proizvede 11,6 MWh 1 m ³ lesa trdih listavcev proizvede 2,8 MWh (Krajnc in Piškur, 2011)
→ iz tega sledi, da za proizvodnjo 1 toe potrebujemo vsaj 4,1 m ³ lesa
Kurilna vrednost svetovnega poseka v letu 2017 tako okvirno znaša: 3,8 milijarde m³ ÷ 4,1 = 0,9 milijarde toe

V Evropi se 94,3 % fosilnih goriv porabi za proizvodnjo energije, preostanek pa za proizvodnjo umetnih materialov (maziva, plastika, lepila (EUROSTAT, 2019). Alternativni viri za proizvodnjo obnovljive energije so številni in njihovi potenciali večinoma še niso izkoriščeni. Njihov skupni delež energije, ki se je v Evropi proizvedla leta 2017, znaša 13,5 % (EUROSTAT, 2019).

Glede proizvodnje specialnih surovin, kot so denimo lepila za lepljenje lesa, pa poleg biomase nimamo resne alternative naftnim derivatom. Čeprav je nabor lepil za lepljenje lesa ogromen, je pri vseh ključnega pomena prisotnost ogljikovodikov, ki lahko izvirajo le iz naftnih derivatov ali biomase. Zaradi višje dodane vrednosti specialnih surovin ter dejstva, da les ne more resno prispevati pri nadomestitvi trenutne porabe fosilnih goriv,



Slika 1: Prikaz deleža energije, (potencialno) pridobljene iz celotnega svetovnega poseka lesa v letu 2017 (povzeto po: BP, 2018 in FAO, 2019)

Figure 1: Presentation of energy share, (which could be) obtained from the global wood felling in 2017 (according to: BP, 2018, and FAO, 2019)

¹ S pojmom lesna biomasa v tem članku mislimo na les in tudi na drevesno skorjo.

Preglednica 1: Pregled skupne porabljene energije in energijske vrednosti posekanega lesa za leto 2017 (povzeto po: BP, 2018; Energetska bilanca,...2018; EUROSTAT, 2019; FAO, 2019; SURS in ZGS, 2019)

Table 1: Overview of the total consumed energy and energy value of the felled wood for 2017 (according to: BP, 2018; Energetska bilanca (Energy balance),...2018; EUROSTAT, 2019; FAO, 2019; SURS and ZGS, 2019)

Leto 2017	Skupna poraba energije (Mtoe)	Delež obnovljivih virov	Neenergetska raba fosilnih goriv glede na skupno porabo energije	Energijska vrednost poseka lesa (Mtoe) (% porabe)	Delež poseka, namenjen kurjavi
Svet	13511	10,4 %	od 5 do 8 %	926 (6,8 %)	49,8 %
Evropa	1673	13,9 %	5,7 %	186 (11,1 %)	20,6 %
Slovenija	5	21,6 %	0,9 %	1 (24,3 %)	23,0 %

je bistveno obetavnejše investiranje zalog lesne biomase v proizvodnjo materialov kot pa v proizvodnjo energije. Za proizvodnjo novih materialov so najprimernejše surovine tisti ostanki lesne in papirniške industrije, ki so bili doslej namenjeni kurjavi. Iz iste lesne surovine je namreč mogoče narediti sekance za proizvodnjo energije, iveri ali vlakna za lesne plošče ali pa specialne spojine za izdelavo novih materialov. Ključna razlika je v dodani vrednosti končnega proizvoda in v učinku, ki smo ga tako dosegli.

V nadaljevanju bomo natančneje pisali o izdelavi lepil za les iz lesne biomase, s katerimi se ukvarjamo v okviru projekta WooBAdh. Konzorcij projekta ERA CoBioTech sestavlja pet partnerjev iz Španije (vodilni), Nemčije, Francije in Slovenije, njihov glavni cilj pa je razviti ekonomsko zanimivo in ekološko sprejemljivo biolepilo na osnovi tanina in lignina, ki bi lahko dolgoročno nadomestilo zdaj uporabljana sintetična lepila.

Sintetična lepila zavzemajo približno 90 % celotnega trga z lepili za les. Najpogosteje uporabljana med njimi vsebujejo tudi do 50 % formaldehida. Ta derivat metanola, ki se iz lesnih kompozitov sprošča v bivalno okolje tudi po njihovi vgradnji, je že ob majhni prisotnosti v zraku dokazano kancerogen (kategorija 1B) in mutagen (kategorija 2), ob večji prisotnosti pa tudi akutno strupen (kategorija 3) (Uredba ..., 2008). Zato je zelo velika težnja po njegovi zamenjavi z okoljsko prijaznejšimi alternativami. Glavni viri za izdelavo biolepil so tanini, lignini, proteini, ogljikovi hidrati in nenasičena rastlinska olja (Pizzi, 2006).

V tem prispevku je glavna metoda dela povzemanje in preračunavanje količin energentov in surovin za izdelavo lepil na podlagi javno

dostopne literature in podatkovnih baz. V tem članku bomo preverili dve hipotezi:

- hipoteza 1 – V Evropi je dovolj razpoložljivega tanina za izdelavo lepil z 90 % delež tanina, ki bi zadostila sedanje evropske potrebe po sintetičnih lepilih,
- hipoteza 2 – V Evropi je dovolj razpoložljivega tanina in lignina za izdelavo lepil s 45 % deležem tanina in 45 % lignina, ki bi zadostila sedanje evropske potrebe po sintetičnih lepilih.

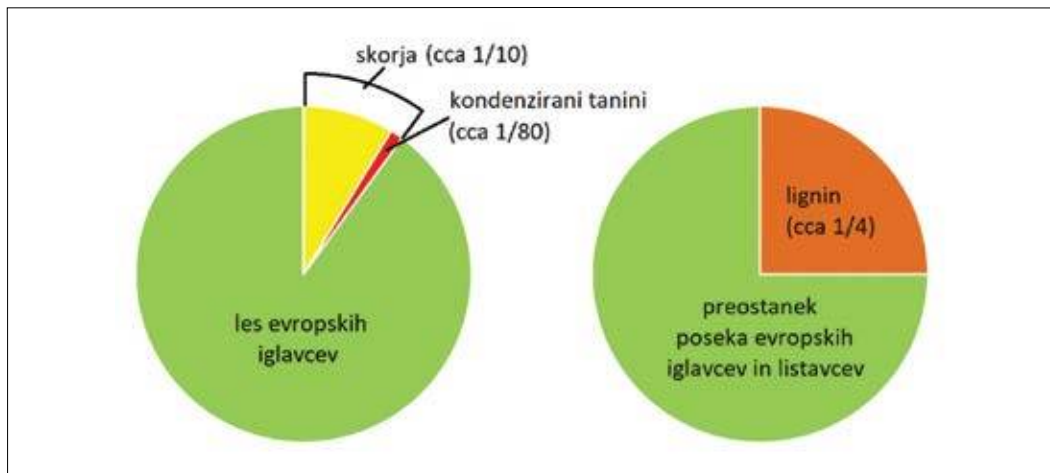
2 LEPILA, TANIN IN LIGNIN – POTREBE IN KAPACITETE SUROVIN

2 ADHESIVES, TANNIN AND LIGNIN – NEEDS AND RAW MATERIALS CAPACITIES

Lignine uvrščamo na tretje, tanine pa na četrto mesto najpogosteje zastopanih spojin v svetovni biomasi (Hernes in Hedges, 2000). Zaradi svojega polifenolnega značaja so lignini in tanini primeren material za uporabo v lepilih za les. Sploh s tanini so zaradi njihove velike reaktivnosti uspeli izdelati lepilne mešanice, kjer je bilo tanina več kot 90 % suhe snovi lepila, ki so uspešne tudi v komercialni uporabi. Lignini pa potrebujejo nekoliko več energije za potek reakcije oziroma utrjevanje in so primernejši kot dodatek drugim lepilom v razmerju do največ 50 % suhe snovi (lahko tudi v kombinaciji s taninom) in se še niso izkazali v komercialni uporabi (Pizzi, 2016; Pizzi in sod., 1997; Mansouri in sod., 2011). Ker so lignini in tanini v naravi v tako velikih količinah, se zdijo zelo ustreznosti za celostno zamenjavo obstoječih sintetičnih lepil. Vprašanje, ki se pri tem poraja, pa je, ali je dejansko dovolj primerne tanina in lignina za zamenjavo sintetičnih lepil.

Trenutna svetovna letna proizvodnja taninov je 1,1 milijona ton, od katerih se jih približno šestina porabi za proizvodnjo lepil za les (Tannin Market Analysis ..., 2017), ligninov pa 50 milijonov ton (Thi in sod., 2018). Po podatkih FAO (2019) sta bila leta 2017 na svetu proizvedena 402 milijona m³ lesnih plošč. Le -te se med seboj zelo razlikujejo po svojih lastnostih. Njihova gostota sega od 150 kg/m³ pri vlaknenih ploščah za izolacijo, pa več kot 1000 kg/m³ pri trdih vlaknenih ploščah. Glavnina vezanih, ivernih in vlaknenih plošč pa ima gostoto od 400 kg/m³ do 800 kg/m³. V lesnih ploščah sega delež lepila od 2 do 16 % (Thoemen in sod., 2010). Ob upoštevanju predpostavk, da je povprečna gostota lesnih plošč 600 kg/m³ in povprečni utežni delež lepila v plošči 10 %, lahko ocenimo, da je bilo za proizvodnjo vseh plošč potrebnih približno 24 milijonov ton lepil. Iz takega hitrega pregleda lahko zaključimo, da se vsaj tanina zaenkrat ne proizvede dovolj, da bi se lahko resno pojavil na trgu lepil. Pregled dejanskih kapacitet trga lesnih sortimentov pa bomo pripravili zgolj za evropski prostor, kjer se ob enakih predpostavkah za proizvodnjo 87 milijonov m³ lesnih plošč (FAO, 2019) porabi pet milijonov ton lepil.

Tanina je do največ 40 % suhe teže listja in skorje dreves (Hernes in Hedges, 2000), v manjšem deležu pa je tudi v celičnih stenah lesa. Med evropskimi drevesnimi vrstami so s tanini najbogatejši hrasti (*Quercus* sp.) in kostanj (*Castanea sativa*), ki vsebujejo hidrolizirajoče tanine. Slovensko podjetje Tanin Sevnica, d. d., je svetovno znano po njihovi pridelavi za namene strojenja kože, živalske prehrane ter na področju enologije, kjer se ti tanini odlično izkažejo. Za izdelavo lepil pa so primernejši kondenzirani tanini, ki jih je mogoče pridobiti predvsem iz skorje iglavcev: borov (*Pinus* sp.), smreke (*Picea abies*), jelke (*Abies alba*), evropskega macesna (*Larix decidua*) in duglazije (*Pseudotsuga menziesii*) (Bertraud in sod., 2012 in Bianchi in sod., 2015). Čeprav je skorja domačih iglavcev odpadke lesne industrije in jo večinoma uporabimo za proizvodnjo energije, kar je njena najmanjša uporabna vrednost, je ekstrakcija taninov iz nje na evropskih tleh zanemarljiva. V svetovnem merilu za proizvodnjo kondenziranih taninov uporabljajo predvsem les kebrača (*Schinopsis* sp.) in skorjo dreves iz rodov *Acacia* sp., *Pinus* sp., *Tsuga* sp. in *Rhus* sp. (Pizzi, 2006).



Slika 2: Shematski prikaz deležev tanina (levo) in lignina (desno) v masi posekanih dreves, ki smo jih privzeli na podlagi pregledane literature. Ligninov je približno četrtno mase lesa in skorje vseh dreves (20 –35 %), taninov pa le približno osmino mase skorje iglavcev (5–20 %), ki zajema približno desetino mase celotnega drevesa.

Figure 2: Schematic presentation of the share of tannin (left) and lignin (right) in the mass of the felled trees, adopted on the basis of the studied references. Lignins amount to approximately a fourth of wood mass and bark of all trees (20 –35 %); tannins amount only to approximately an eighth of conifer bark (5–20 %), comprising around one tenth of the whole tree mass.