

Ungenutzte pflanzliche Quellen als Alternativrohstoff für die Herstellung von Biopolymeren – Isolierung und Charakterisierung



1. Rosenheimer Kunststoffkolloquium

05.03.2024

Prof. Dr. Manuela List

Gliederung

- ◆ **Warum Biopolymere?**
- ◆ **Wo stehen wir in der Forschung?**
- ◆ **Was wollen wir erreichen?**
- ◆ **Wie wollen wir es erreichen?**
 - Isolierung der Biopolymere
 - Charakterisierung der Polymerextrakte
- ◆ **Welche Erkenntnisse konnten gewonnen werden?**
- ◆ **Wo führt uns der Weg hin?**



**Campus Burghausen –
Außenstandort der TH Rosenheim**

Tag der offenen Tür am 17.03.24

Warum Biopolymere?

- ◆ Polymere aus erneuerbaren Ressourcen, anstelle fossiler Ressourcen [1]
- ◆ Dadurch Verringerung der CO₂-Emissionen um bis zu 61 % [2]
- ◆ Schonung fossiler Ressourcen
- ◆ Allerdings Substitution nicht immer möglich:
 - Natürliche Variation in der Zusammensetzung
 - Bisher Energie- und Kostenintensive Prozesse notwendig [3]

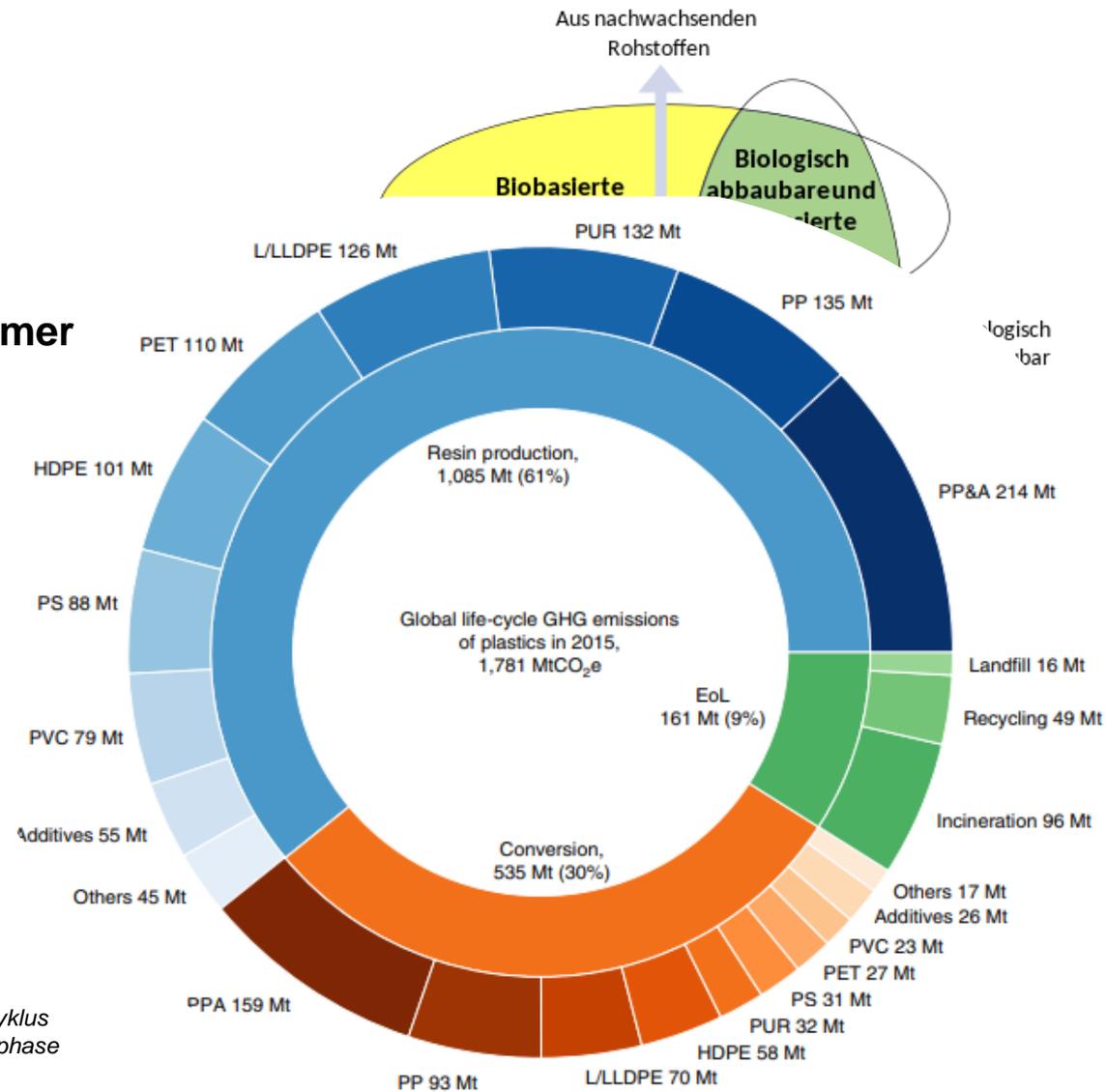


Abbildung 2: Globale Treibhausgasemissionen über den Lebenszyklus von konventionellen Kunststoffen im Jahr 2015 nach Lebenszyklusphase und Kunststofftyp

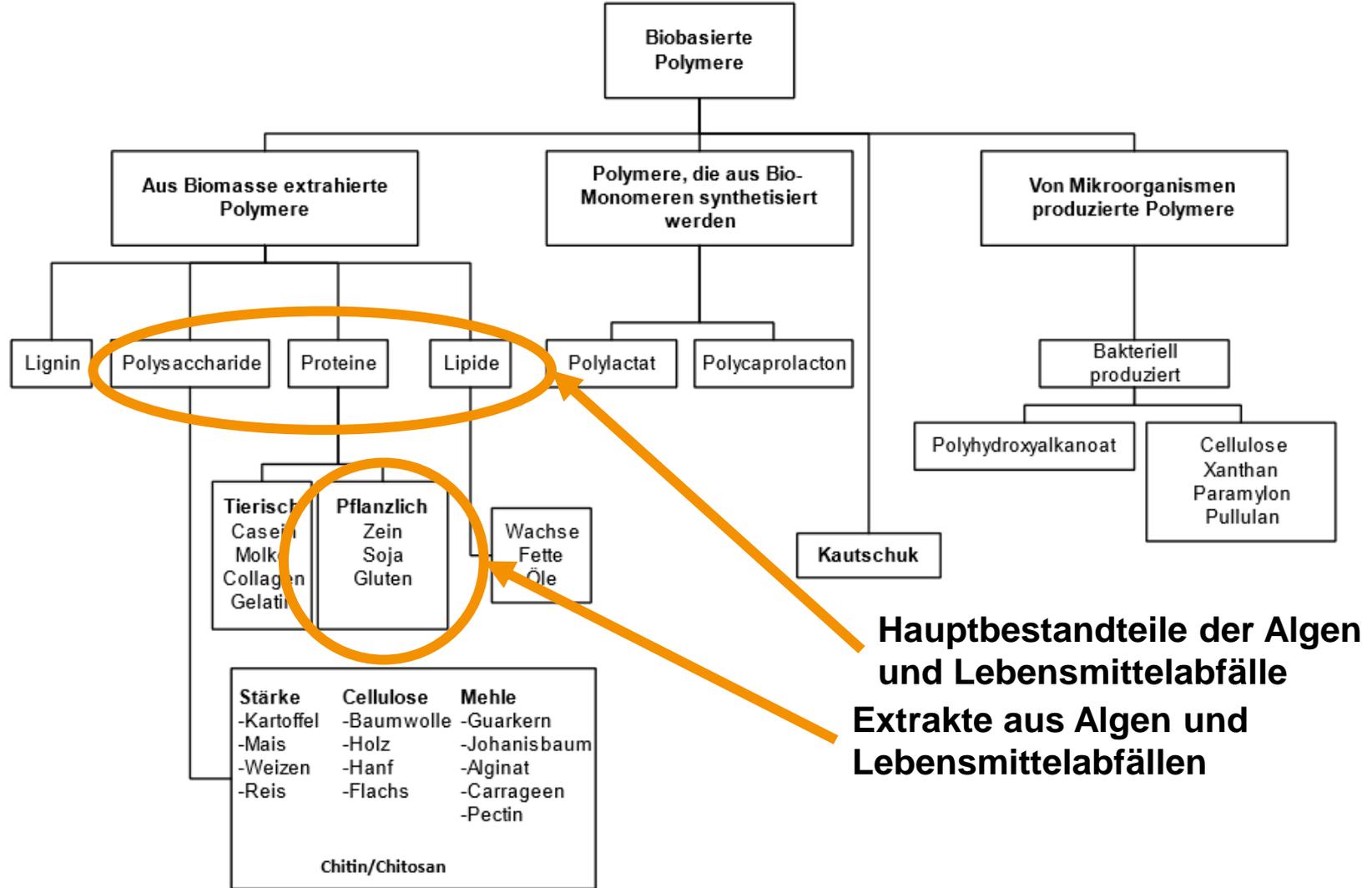


Abbildung 3: Klassifizierung von biobasierten Polymeren aus nachwachsenden Rohstoffen



Abbildung 12: Mais



Abbildung 16: Gracilaria Sp.



Abbildung 13: Weizen



Abbildung 17: Maisglutenmehl



Abbildung 15: Weizengluten



Abbildung 11: Maisstärke



Abbildung 14: Weizenstärke



Biopolymer

Hauptprodukt

Nebenprodukt

Nebenprodukt

Hauptprodukt

Warum Algen und Lebensmittelabfallstoffe?

◆ Maisgluten:

- Nebenprodukt der Nassvermahlung zu Maisstärke (5,5%) [4]
- Ca. 73 Mio. Tonnen Mais in Deutschland 202 → 10.000 Tonnen Gluten [5] → Potenziell 2.000 Tonnen Biopolymer (20%)
- Bisher als Futtermittel verwendet → Keine Konkurrenz zur Lebensmittelindustrie [6]

◆ Weizengluten:

- 21 Mio. Tonnen Weizen in Deutschland 2023 [7] → ca. 14 Mio. Tonnen Gluten
- 1,2 Mio. Tonnen jährlich entsorgt in Deutschland (Abfall aus Produktion, Weiterverarbeitung und Haushalt) [8] → potenziell 240.000 Tonnen Biopolymer (20%)

◆ Algen:

- Bisher keine industrielle Produktion in Deutschland [9]
- Geringere Variation der Zusammensetzung durch kontrollierbare Kultivierung [10]
- Verringerung der Landnutzung durch innovative Kultivierungsmethoden

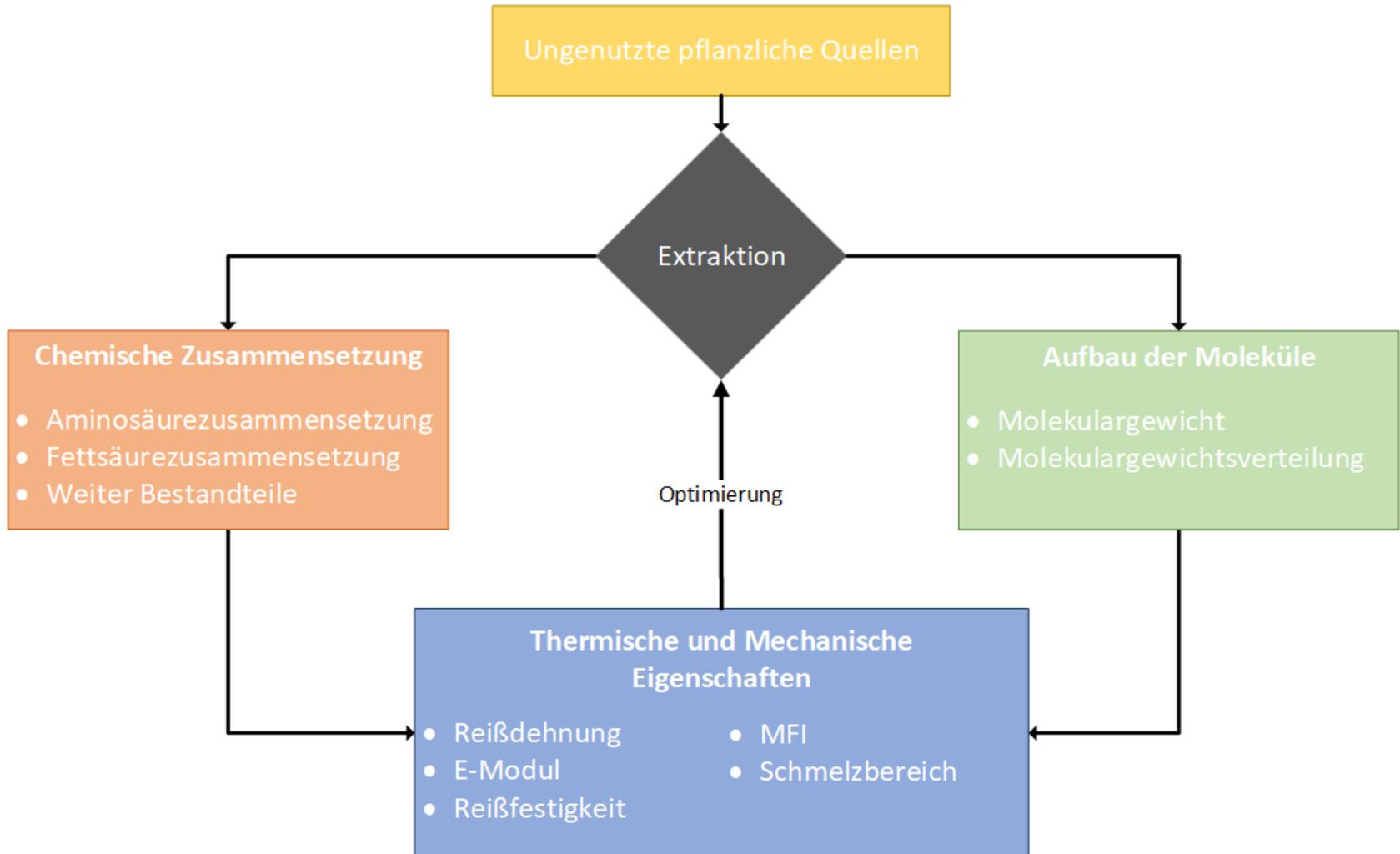


Abbildung 5: 180-Liter-Reaktormodul, installiert in der Außenanlage des Fraunhofer CBP in Leuna.

67%



Abbildung 6: (a) BIQ-Haus, Hamburg und (b) die als Fassadenelement verwendete Photobioreaktor-Platte



Wie können die Polymere isoliert werden?

◆ Stand der Technik:

- Klassisches Verfahren zur Extraktion mittels Ethanol aus Maisglutenmehl (EP4161670A1; Traceless Materials GmbH)



Abbildung 7: Verpackungsmaterial der Firma Traceless Materials

◆ Aktuelle Forschungsgebiete zur Extraktion:

- Superkritische Flüssigextraktion (z.B. Überkritisches CO₂)
 - Überkritisches CO₂ kombiniert die Löslichkeit einer Flüssigkeit mit der Viskosität von Gasen
- Heißwasserextraktion (LHW)
 - Wasser über der Siedetemperatur aber unterhalb des kritischen Punkts
 - Hat ähnliche Lösungseigenschaften wie Ethanol
- Stark eutektische Lösungsmittel
 - Meist Mischung Ammonium-Kation und mit verschiedenen Protonendonatoren (z.B. Säuren)

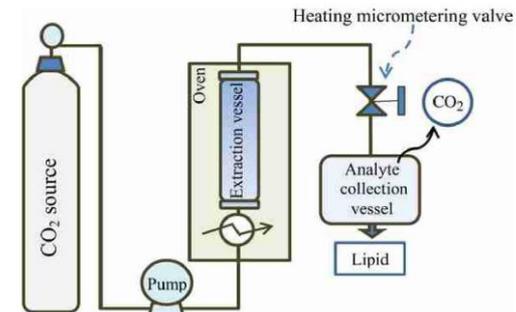


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer typischen Überkritischen CO₂-Extraktion

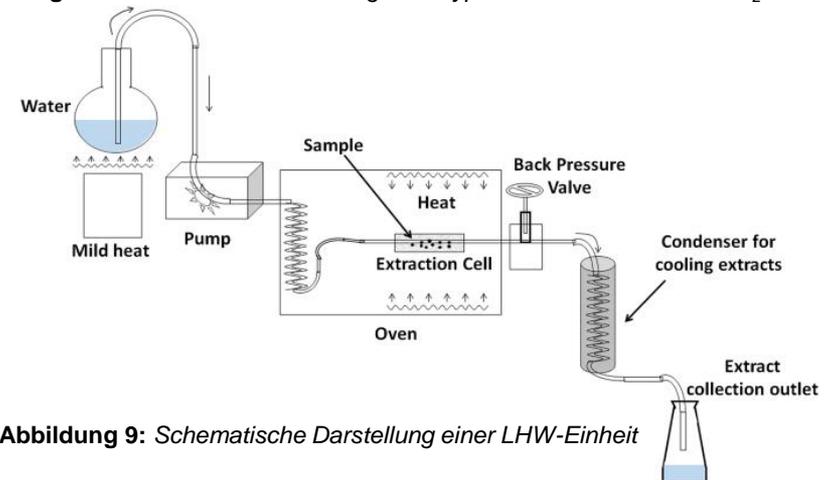
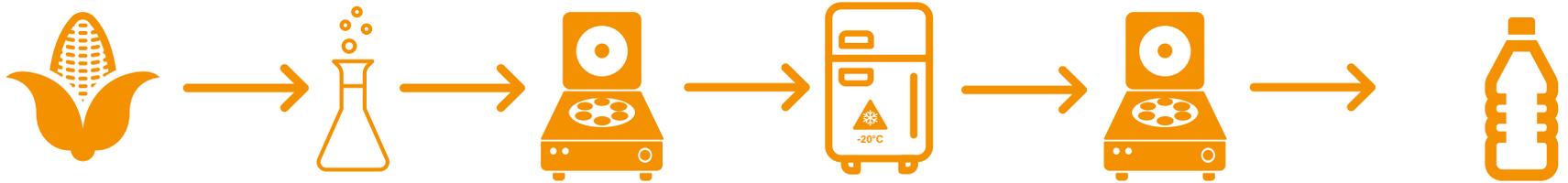


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer LHW-Einheit



Biomasse 70% Ethanol Zentrifuge Kältefällung Zentrifuge Filmbildung

Tabelle 1: Variation der Parameter

Parameter	Variationen		
Vorbehandlung	Unbehandelt	Geschnitten	Gemahlen
Rohstoffquelle	Maisglutenmehl	Gracilaria Sp.	Weizengluten
Einsatzmenge	15 g bis 70 g		
Aufarbeitung der Extrakte	10 min bei 6000 rpm	2x5 min bei 6000 rpm mit erneuter Kühlung	5x2 min bei 6000 rpm mit erneuter Kühlung



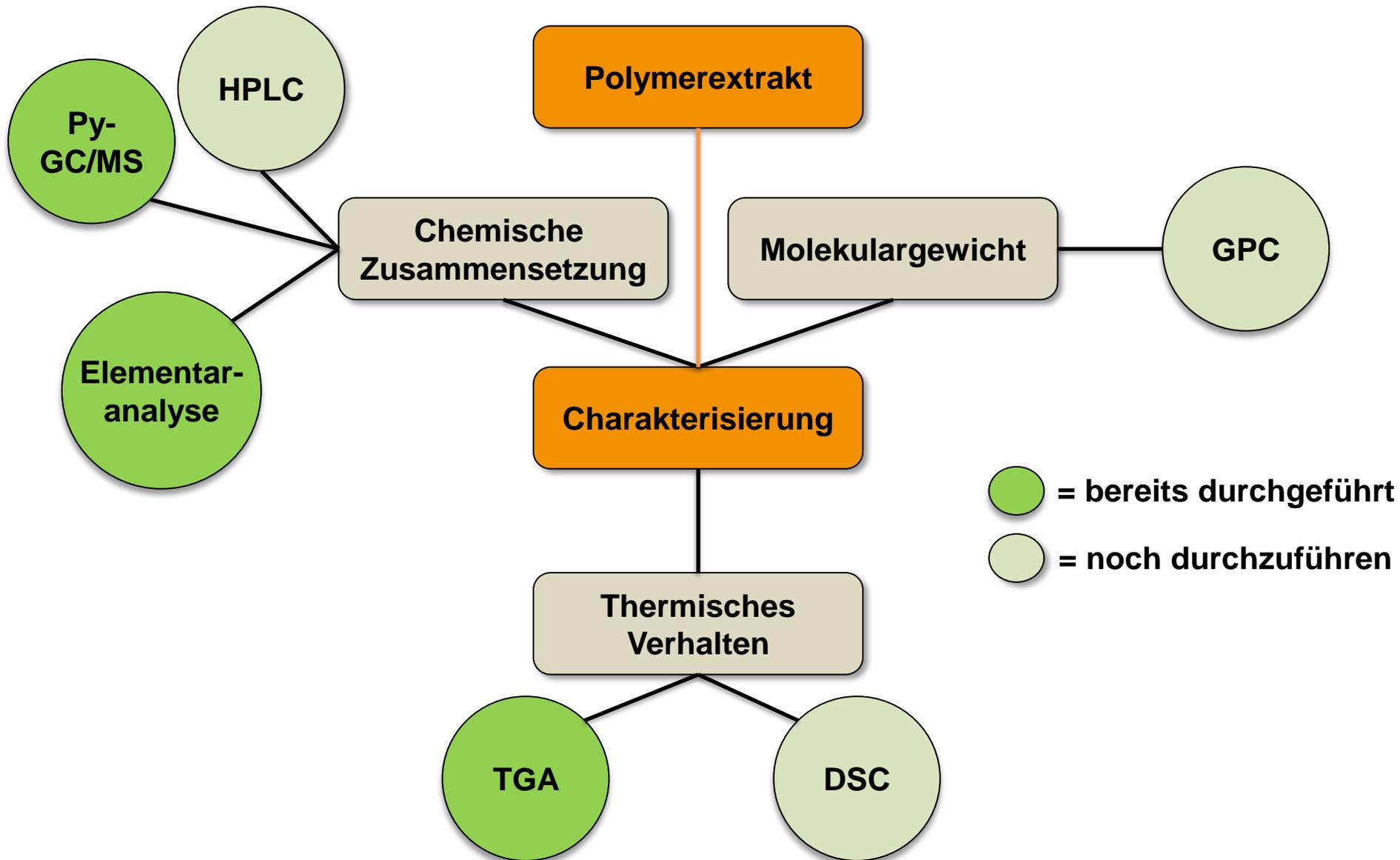
Fettsäuren



Proteine



Charakterisierung der Polymerextrakte



Welche Erkenntnisse konnten gewonnen werden?

Tabelle 2: Polymerausbeuten der untersuchten Biomassen bei 15 g Einsatzmenge

Biomasse	Maisglutenmehl	Weizen-gluten	Gracilaria Sp.
Ausbeute in %	20,60	21,15	16,46
Polymer-extrakte			

- ◆ Löslichkeitsmaximum bei 15 g Einsatzmenge
- ◆ Ausbeute bei Algen geringer als bei den Getreidebiomassen

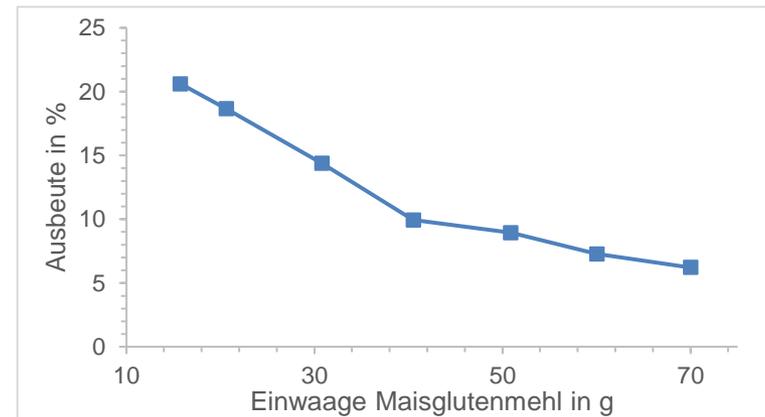


Abbildung 18: Ausbeute von Maisglutenmehlextrakt

Bei 70 g
Einsatz-
menge



- ◆ Erhöhung der Einsatzmenge erhöht Inhomogenitäten im Film
- ◆ Keine Filmbildung bei Gracilaria Sp. Extrakten aufgrund anderer Zusammensetzung
- ◆ Inhomogenität in Weizenfilm, aufgrund Trocknungsprozess
- ◆ Farbstoffe werden extrahiert

Welche Erkenntnisse konnten gewonnen werden?

◆ Komplexe Zusammensetzung aus Polysaccharide, Lipiden und Proteinen

Tabelle 3: Identifizierte Stoffgruppen

Extrakt aus	Protein	Lipid	Polysaccharide
Gracilaria Sp.	+	++	++
Maisglutenmehl	+	+	-
Weizengluten	+	+	-

- ◆ Weizen- und Maisgluten weisen ähnliches Peak-Profil auf → Filmbildung
- ◆ Gracilaria Sp. Extrakt zeigt höhere Fettsäure-, Glycerin- und Zuckerpeaks → keine Filmbildung
- ◆ Unterschiedliche Aminosäurezusammensetzung

Tabelle 4: Identifizierte Aminosäuren

Extrakt aus	Pro	Trp	Tyr	Phe	Asp
Gracilaria Sp.	+	+	+	+	+
Maisglutenmehl	+	+	+	++	-
Weizengluten	+	+	+	++	-

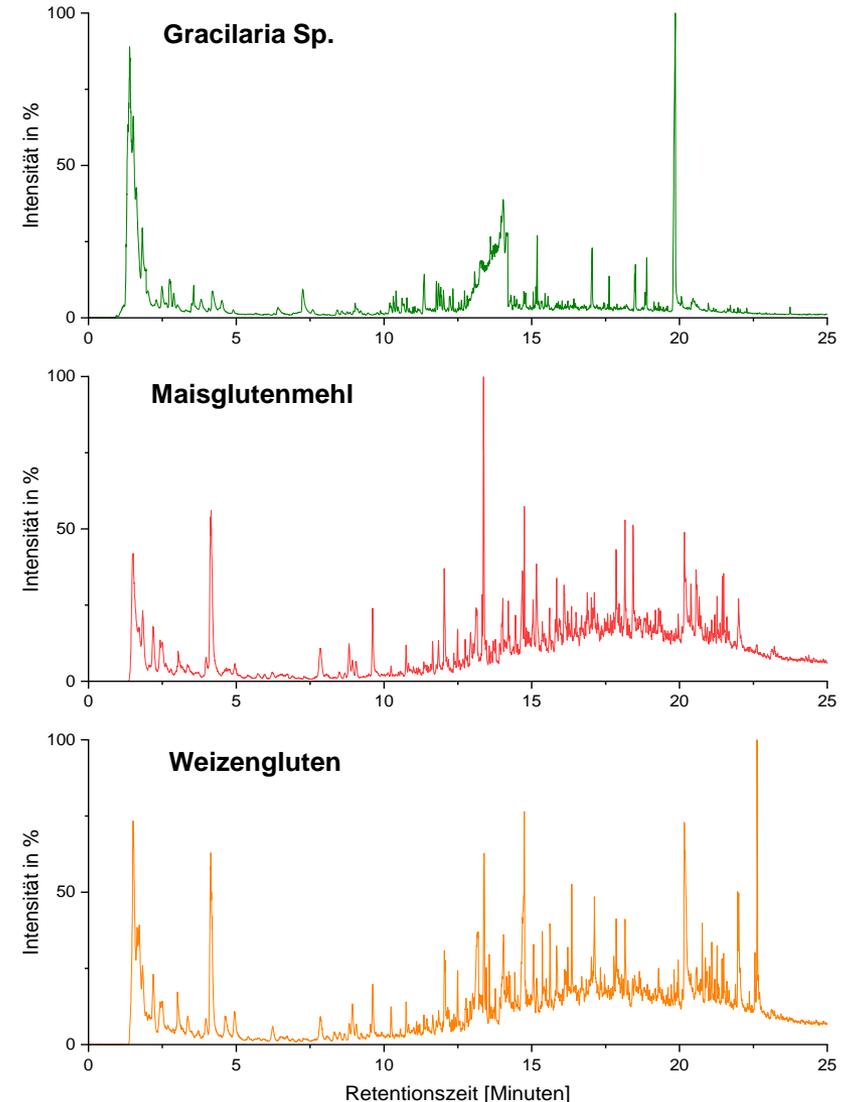


Abbildung 19: Pyrogramme der Extrakte

Welche Erkenntnisse konnten gewonnen werden?

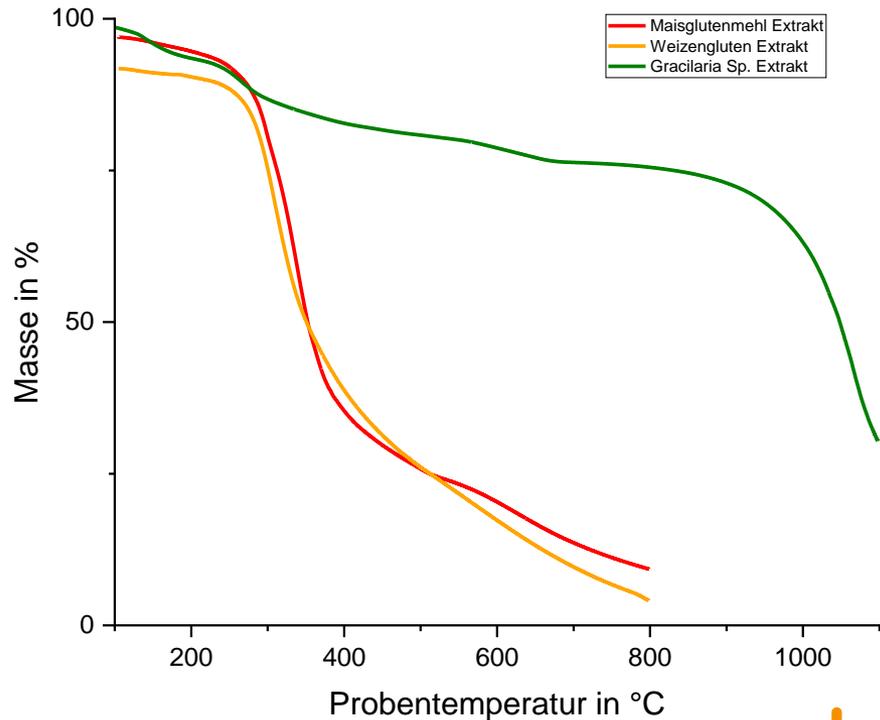


Abbildung 20: TGA der Extrakte



- ◆ Weizengluten und Maisglutenmehl stimmen mit den Literaturwerten überein
- ◆ Verarbeitung der Getreideextrakte bis ~275°C möglich
- ◆ Starke Abweichung der Gracilaria Sp.-Extrakte
- ◆ Literaturwerte der meisten Algen zeigen eine ähnlich starke Zersetzung wie die Getreide-Extrakte
- ◆ Extrakte aus Gracilaria Sp. mit uncharakteristisch hoher Temperaturstabilität → Bisher keine Rückschlüsse möglich!

Tabelle 5: Massenprozent der Proben bei charakteristischen Temperaturen

Temperatur in °C	Gracilaria Sp.	Maisglutenmehl	Weizengluten
275	88,78 %	88,78 %	85,00 %
800	75,50 %	9,29 %	4,11 %

Wie lassen sich die Ergebnisse zusammenfassen?

◆ Isolierung mit klassischem Verfahren möglich

- Kohärente Filmbildung mit Maisgluten und Weizengluten mit ähnlicher Zusammensetzung
- Filme zeigen eine gute Handhabbarkeit (Nicht spröde und nicht leicht zerreibar)

◆ Allerdings weitere Optimierungen notwendig:

- Spezifischeres Extrahieren der Proteine (Kein Extrahieren der Polysaccharide)
- Verwendung von Süwasseralgen um das Aufkonzentrieren von Chlorhaltigen Verbindungen zu umgehen
- Optimierung des Filmgieen, aufgrund langer Trocknungszeiten
- Aktuell hoher Lösungsmittelverbrauch

◆ Bei den bisher eingesetzten Biomassen konnte festgestellt werden:

- Hohe Konzentration an Lipiden und Polysacchariden → schlechtere Filmbildung
- Gracilaria Sp.-Extrakte zeigen sehr hohe Temperaturbeständigkeit
- Maisglutenmehl- und Weizen-Extrakte sind bis ca. 300°C verarbeitbar und laut Patent EP4161670A1 auch in Compoundern und Spritzgussmaschinen

Wie soll weiter vorgegangen werden?

Screening weiterer Rohstoffquellen



z.B. Spirulina Platensis
Chlorella Pyrenoidosa

Entwicklung eines ressourcenschonenden Extraktionsverfahren



z.B. SCFE oder LHW-Extraktionen

Anwendung weiterer Charakterisierungsmethoden



z.B. HPLC, GPC, MFI

Chemische Zusammensetzung

Korrelation?

Thermische und Mechanische Eigenschaften

Verarbeitung der Polymere zu Kunststoffen

- [1] K. Masutani und Y. Kimura, "Biobased Polymers," in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi und K. Müllen, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020, S. 1–7.
- [2] J. Zheng und S. Suh, "Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics," *Nat. Clim. Chang.*, 9(5), S. 374–378, 2019, doi: 10.1038/s41558-019-0459-z.
- [3] R. P. Babu, K. O'Connor und R. Seeram, "Current progress on bio-based polymers and their future trends," *Progress in biomaterials*, **2013**, 2(1). doi: 10.1186/2194-0517-2-8.
- [4] Z. Ruan, X. Wang, Y. Liu und W. Liao, "Corn," in *Integrated processing technologies for food and agricultural by-products*, Z. Pan, R. Zhang und S. Zicari, Hg., London: Academic Press, 2019, S. 59–72.
- [5] Produktionsmenge von Weizen-, Kartoffel- und Maisstärke in Deutschland von 2009 bis 2022 (in Tonnen) [Graph], Statistisches Bundesamt, 2. Mai, 2023. [Online]. Verfügbar: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/707829/umfrage/produktionsmenge-von-staerke-und-staerkeerzeugnissen-in-deutschland/>
- [6] L. Anne, "PROCESS FOR PRODUCING WATER_RESISTANT FILMS FROM CORN GLUTEN MEAL," BR112022024963 (A2), BR20221124963 20200609, Dez 27, 2022.
- [7] Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, Hg., "Bericht zur Markt- und Versorgungslage Getreide 2022," Referat 513 Marktordnungs- und Krisenmaßnahmen, Kritische Infrastruktur Landwirtschaft, Bonn, **2022**. Zugriff am: 1. März 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/DE/BZL/Daten-Berichte/Getreide_Getreideerzeugnisse/2022BerichtGetreide.pdf?__blob=publicationFile&v=2
- [8] T. Schmidt, F. Schneider, D. Leverenz und G. Hafner, "Food waste in Germany -Baseline 2015 - Summary," [Online]. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/339473130_Food_waste_in_Germany_-_Baseline_2015_-_Summary
- [9] "Land und Forstwirtschaft, Fischerei: Erzeugung in Aquakulturbetrieben," Statistisches Bundesamt (Destatis), Wiesbaden, **2021**. Zugriff am: 1. März 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Landwirtschaft-Forstwirtschaft-Fischerei/Fischerei/Publikationen/Downloads-Fischerei/aquakulturbetriebe-2030460217004.pdf?__blob=publicationFile

1. "Bio-basierter Kunststoff – Wikipedia." Zugriff am: 15. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: https://de.wikipedia.org/wiki/Bio-basierter_Kunststoff
2. J. Zheng und S. Suh, "Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics," Nat. Clim. Chang., 9(5), S. 374–378, 2019, doi: 10.1038/s41558-019-0459-z.
3. Eigene Darstellung nach R. P. Babu, K. O'Connor und R. Seeram, "Current progress on bio-based polymers and their future trends," Progress in biomaterials, 2013, 2(1). doi: 10.1186/2194-0517-2-8.
4. Eigene Darstellung nach Z. Ruan, X. Wang, Y. Liu und W. Liao, "Corn," in Integrated processing technologies for food and agricultural by-products, Z. Pan, R. Zhang und S. Zicari, Hg., London: Academic Press, 2019, S. 59–72.
5. "Nährwertangaben von Maisglutenmehl in Tierfutterqualität - Nachrichten - Wudi Deda Agriculture Co., Limited." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://de.cndedany.org/news/nutrition-facts-of-animal-feed-grade-corn-glut-57226536.html>
6. N. Biloria und Y. Thakkar, "Integrating algae building technology in the built environment: A cost and benefit perspective," Frontiers of Architectural Research, 9(2), S. 370–384, 2020, doi: 10.1016/j.foar.2019.12.004.
7. traceless. "Packaging on track to sustainability: with natural biomaterials!" Zugriff am: 1. März 2024. [Online.] Verfügbar: <https://www.traceless.eu/post/packaging-on-track-to-sustainability-with-natural-biomaterials>
8. N. Moradi-kheibari, H. Ahmadzadeh, A. F. Talebi, M. Hosseini und M. A. Murry, "Recent Advances in Lipid Extraction for Biodiesel Production," in Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts: New Technologies, Challenges and Opportunities, M. Hosseini, Hg., Woodhead Publishing, 2019, S. 179–198.
9. S. Gbashi, P. Njobeh, P. Steenkamp, H. Tutu und N. Madala, "The effect of temperature and methanol-water mixture on pressurized hot water extraction (PHWE) of anti-HIV analogues from Bidens pilosa," Chemistry Central journal, 2016, 10(1). doi: 10.1186/s13065-016-0182-z.
10. R. Singh. "Corn Flour: Uses, Benefits, Side Effects By Dr. Rajeev Singh - PharmEasy Blog." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://pharmeasy.in/blog/ayurveda-uses-benefits-side-effects-of-corn-flour/>
11. Info-Seite - medikamente-per-klick. "Mais | Ihre Apotheke informiert über Ernährung." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://www.medikamente-per-klick.de/apotheke/ernaehrungslexikon/mais/>
12. Ogaenics. "Bio-Weizen." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://ogaenics.com/de/zutaten/bio-weizen/>
13. Preservation Equipment. "Weizenstärke." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://preservationequipment.de/Catalogue/Restaurierungs-Material/Klebstoffe/Weizenstarke>
14. Moses and Co. Market Wholefoods. "GLUTEN FLOUR (VITAL WHEAT GLUTEN)." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://mosesandco.com.au/gluten-flour-vital-wheat-gluten-500g/>
15. "Gracilaria Sp. - Google Suche." Zugriff am: 28. Dezember 2023. [Online.] Verfügbar: https://alganex.com/media/cache/sylius_shop_product_large_thumbnail/90/d0/5b65a1dc5408abc707080af835d3.jpeg
16. "Nährwertangaben von Maisglutenmehl in Tierfutterqualität - Nachrichten - Wudi Deda Agriculture Co., Limited." Zugriff am: 29. Februar 2024. [Online.] Verfügbar: <https://de.cndedany.org/news/nutrition-facts-of-animal-feed-grade-corn-glut-57226536.html>
17. Eigene Darstellung
18. Eigene Darstellung
19. Eigene Darstellung
20. Eigene Darstellung

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Manuela List
manuela.list@th-rosenheim.de
+49 (0) 8031 805-4026