

PŘÍRODNÍ POLYMERY

**Polyfenoly:
lignin, třísloviny,
humínové kyseliny**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

UČO:29716

Časový plán

LEKCE	téma
1	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	Vosky
4	Přírodní gumy, Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	Polysacharidy I – škrob
7	Polysacharidy II – celulóza
8	Bílkovinná vlákna I
9	Bílkovinná vlákna II
10	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
11	Identifikace přírodních látek
12	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů

LITERATURA

- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Mleziva, J. Kálal: **Základy makromolekulární chemie**, SNTL Praha, 1986
- J. Bučko, L. Šutý, M. Košík: **Chemické spracovanie dreva**, ALFA Bratislava, 1988
- A. Blažej, L. Šutý : **Rastlinné fenolové zlúčeniny**, ALFA Bratislava, 1973
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985

STROM – PŘIBLIŽNÉ SLOŽENÍ

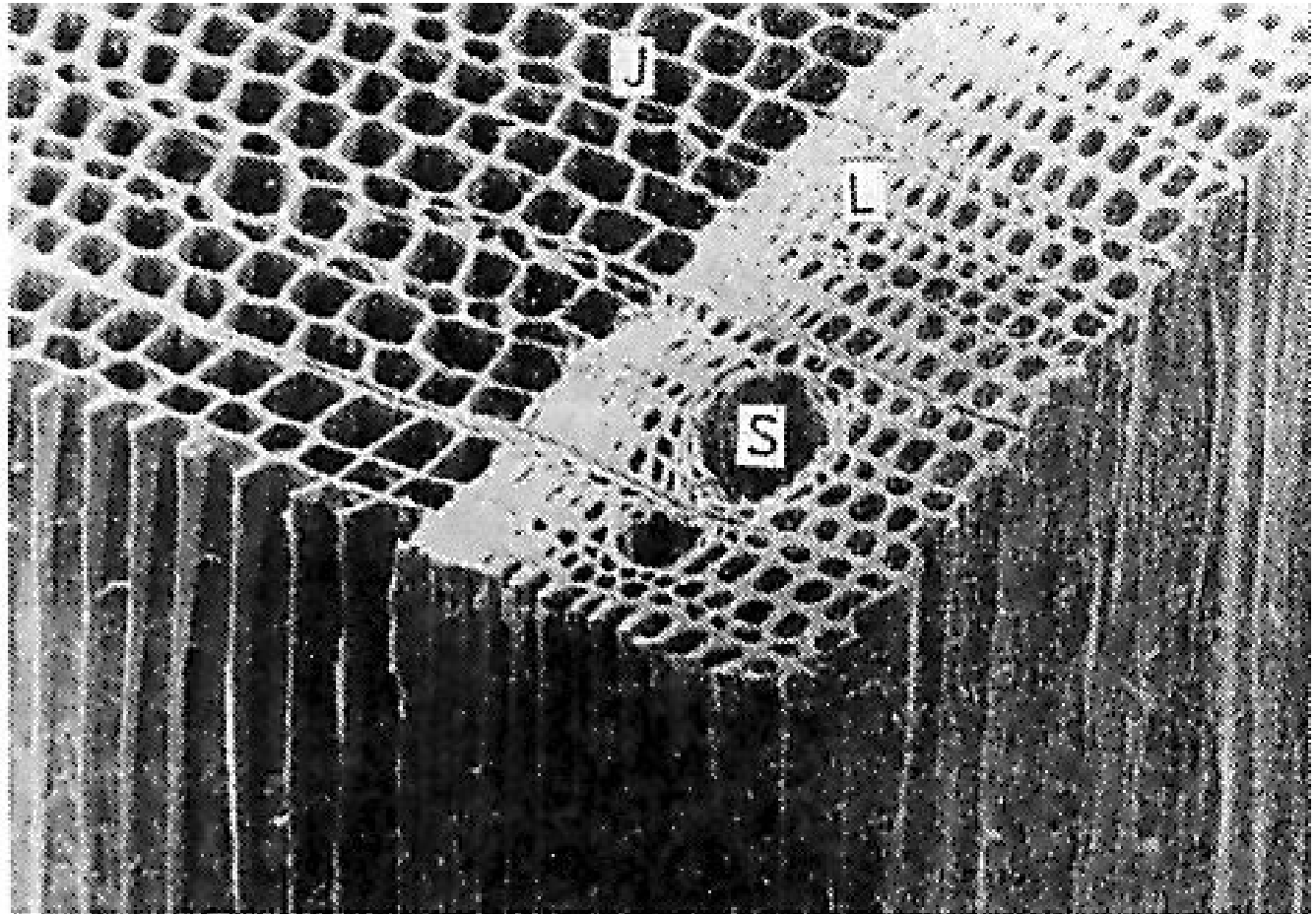
ČÁST	cca. %hmot.
Pařez + kořenový systém	20
Větve	15
Kmen – dále rozděleno	65
Vrchol	5
Kůra	5

Z BIOMASY stromu tedy zpracováváme na řezivo či buničinu jen cca. 55 % hmot. !

DŘEVO – PŘIBLIŽNÉ SLOŽENÍ

- celulóza (40–50 %)
- lignin (20–30 %)
- hemicelulózy (20–30 %)
- doprovodné složky
 - další organické látky (1–3 %, u tropických dřevin až 15 %): terpeny, tuky, vosky, pektiny, třísloviny (pouze u listnáčů), steroly, pryskyřice
 - anorganické látky (0,1–0,5 %, u tropických dřevin až 5 %) – po spálení tvoří popel
- voda v různém množství (podle ročního období, stupně vyschnutí dřeva atd.) AŽ 14 % HMOT.
- Celulóza a hemicelulózy patří mezi polysacharidy a bývají souhrnně označovány jako holocelulóza.

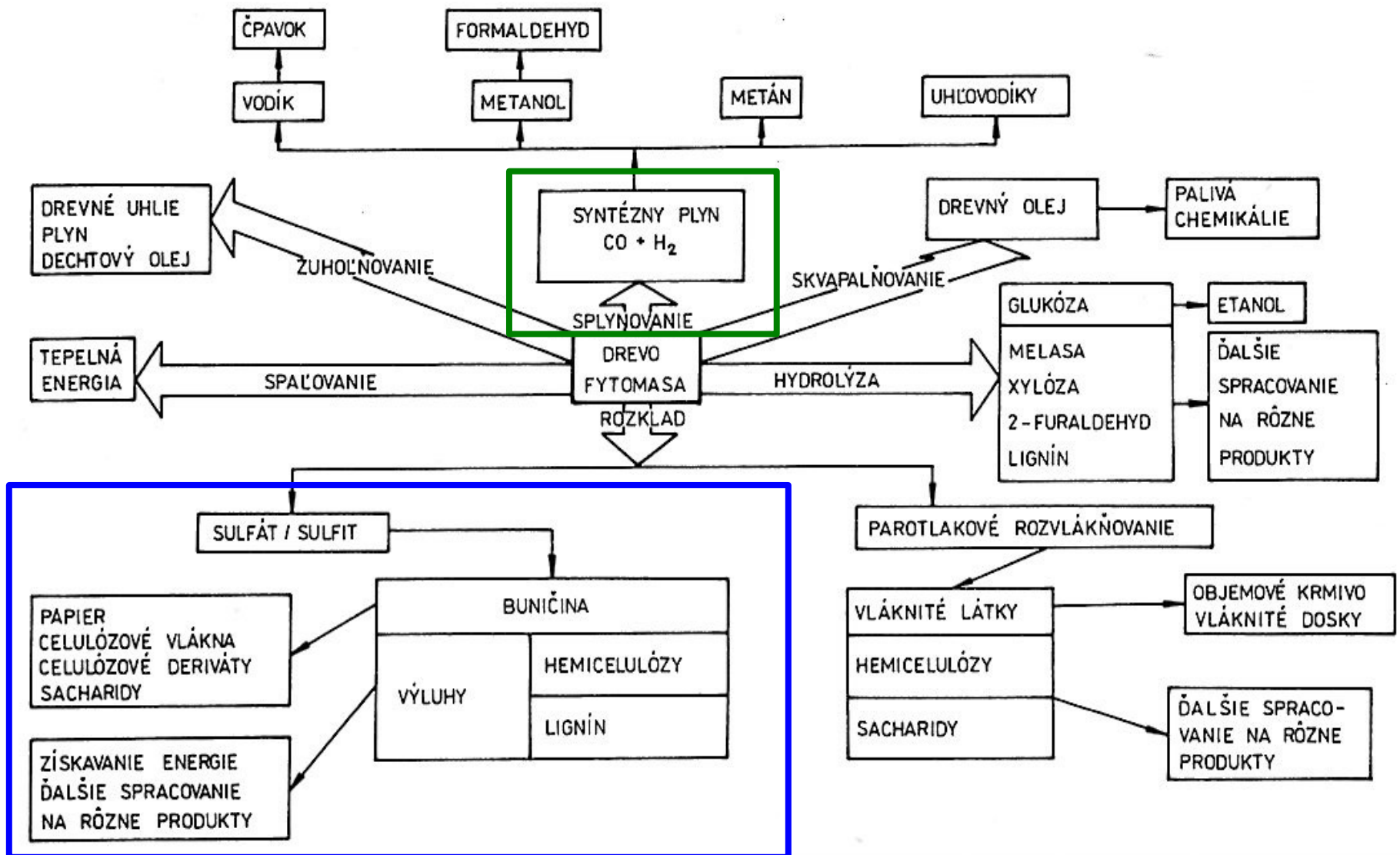
DŘEVO – ukázka struktury



Obr. 2.2. Anatomická stavba ihličnatej dreviny

J — tracheidy jarného dreva, L — tracheidy letného dreva, S — vertikálny smolný kanálik

DŘEVO JAKO CHEMICKÁ SUROVINA



18. 10. 2017

PRIRODNI POLYMERY lignin,
trísloviný a huminové kyseliny
PŘE MU 5 2017

DŘEVOPLYN JAKO CHEMICKÁ SUROVINA & PALIVO Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

sloučenina, (% obj.)	průměrně
O ₂ ve vzorku*	1,815
CO ₂	10,946
H ₂	18,600
CO	22,050
CH ₄	1,620
N ₂	44,000
Ar**	0,569
ethan	0,018
ethylen	0,128
ostatní složky	0,254
SUMA	100,000

Co lze ze stromu
využít na
DŘEVOPLYN
(Wood gas)?

Jaké jsou **VÝHODY**
versus
NEVÝHODY
DŘEVOPLYNU?
DŘEVOPLYN v
tuzemské historii ?



18. 10. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY lignin,
třísloviny a huminové kyseliny
PŘE MLI 5 2017

VÝROBA CELULÓZY

- **NÁTRONOVÝ**
- **SULFITOVÝ**
- **SULFÁTOVÝ**

PODROBNĚJI PROBEREME
POZDĚJI

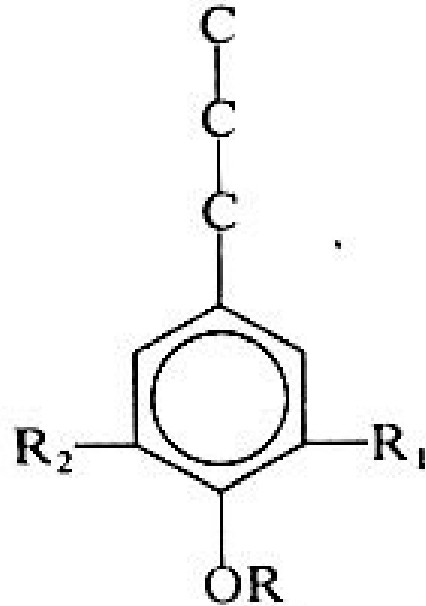
Polyfenolické sloučeniny

- **Polyfenoly** jsou skupina chemických sloučenin obsažených v rostlinách. Jsou charakterizovány přítomností více než jedné fenolové jednotky nebo stavebního bloku v molekule.
- **Polyfenoly** se obecně dělí na:
 - **hydrolyzovatelné taniny** (estery kyseliny gallové a glukózy nebo jiných cukrů)
 - **fenylpropanoidy**, například **ligniny**,
 - **flavonoidy**
 - **kondenzované taniny**.

LIGNIN 1

- Hlavní necelulózová složka dřeva (20 – 30 %), jehličnaté dřevo má více ligninu než listnaté
- Vytváří adhezivní složku mezi celulózovými vlákny > dřevo je **KOMPOZITNÍ MATERIÁL!**
- Amorfni makromolekulární látka, směs dosud ne zcela známého složení > existuje řada vzorců ligninu (ukázka)
- Ve dřevě pravděpodobně chemicky vázán na **POLYSACHARIDY**
- Za základní stavební jednotku jsou považovány deriváty **FENYLPROPANU**

LIGNIN 2



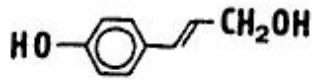
kde R = H nebo alkyl, aryl, acyl aj.

R₁ = —OCH₃ nebo H

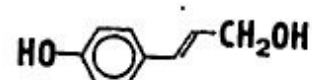
R₂ = —OCH₃ nebo H, —C (bifenyl, fenyلكumaron) aj.

deriváty FENYLPROPANU

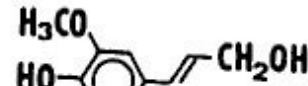
LIGNIN 3



p-kumar-

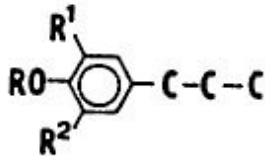


koniferyl-



sinapinalkohol

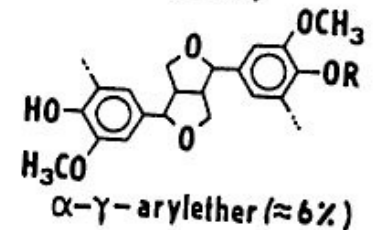
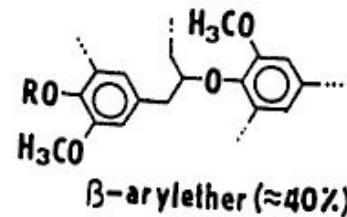
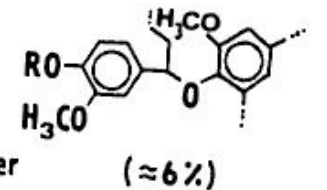
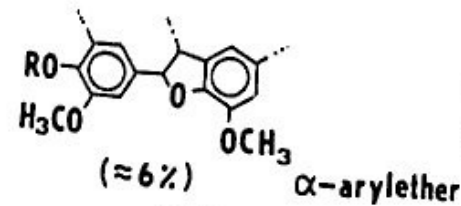
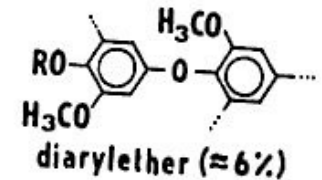
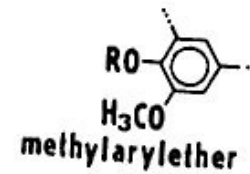
Deriváty FENYLPROPANU tvořící LIGNIN



R^1 : H, OCH₃

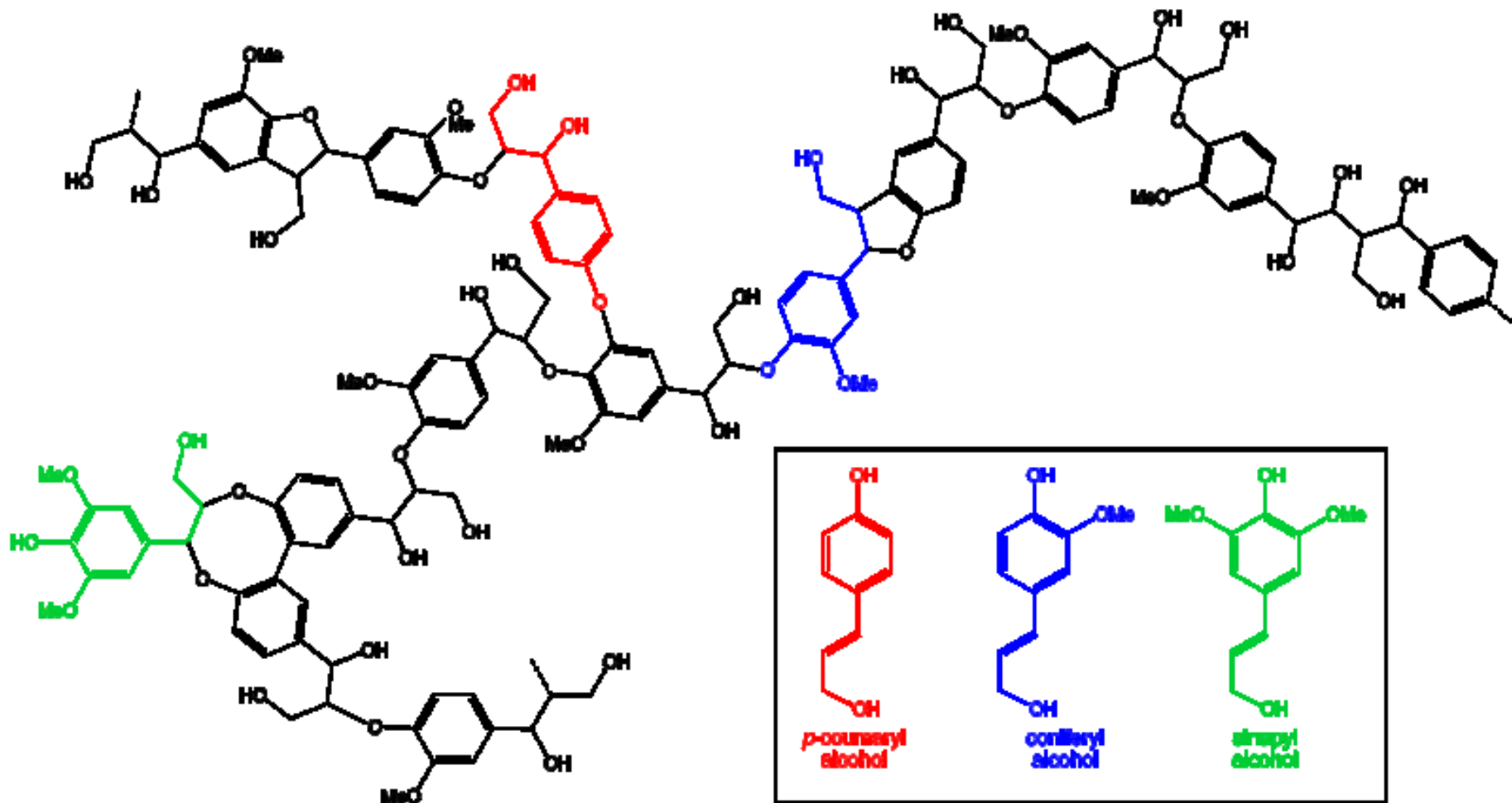
R : H, Alkyl, Aryl, Acyl

R^2 : H, OCH₃, bifenylyl

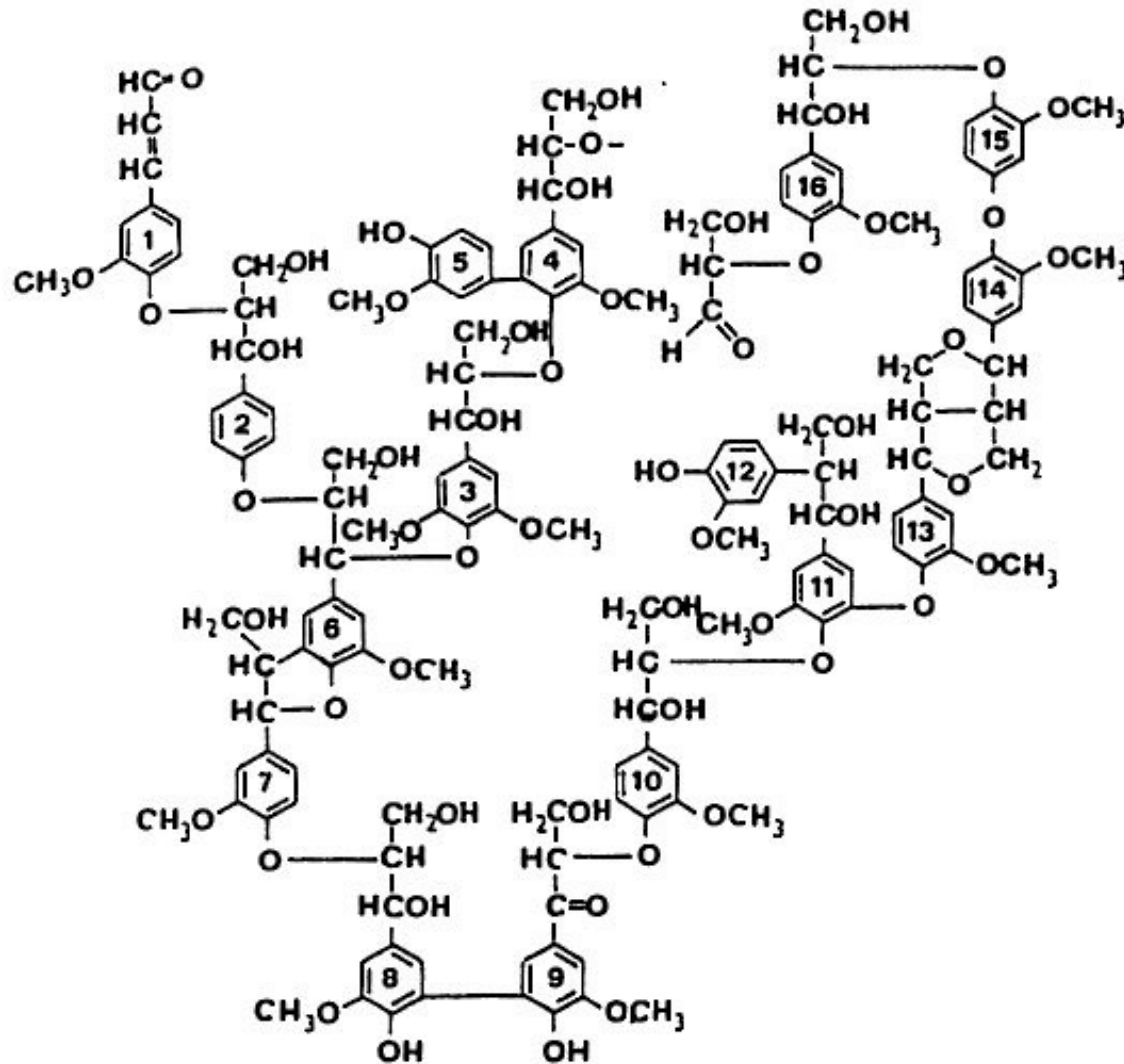


Sít'ování ligninu přes ETHEROVÉ MŮSTKY

LIGNIN 4 – MOŽNÉ VZORCE I

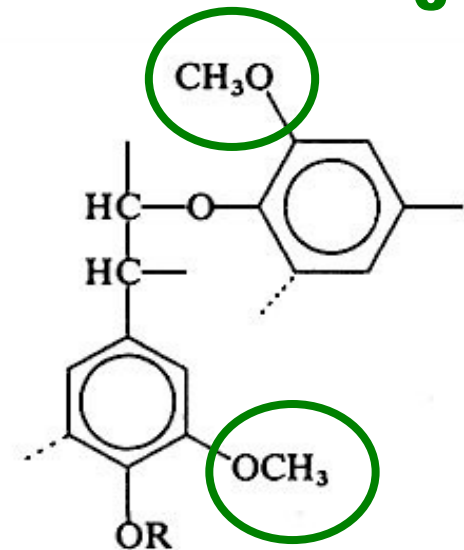
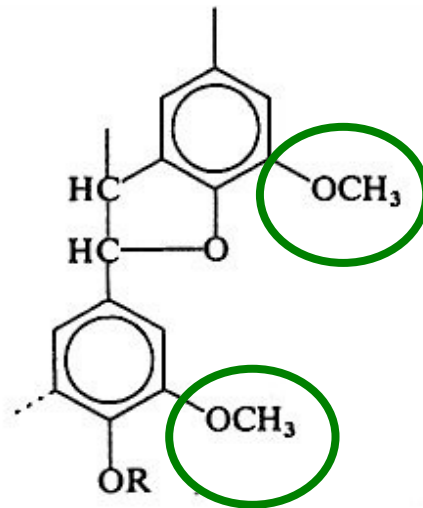


LIGNIN 5 – MOŽNÉ VZORCE II



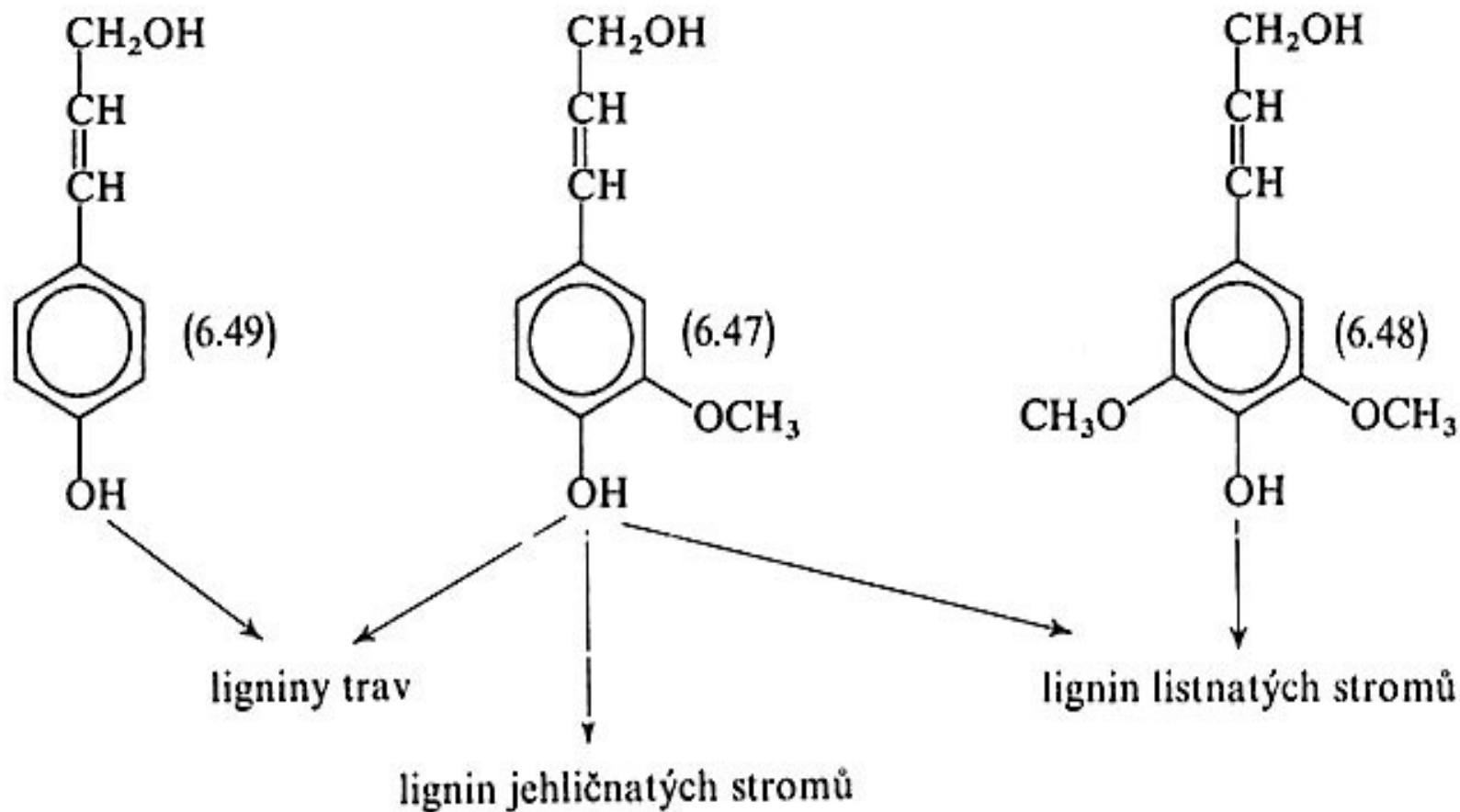
LIGNIN 6 – JAK SE ZÍSKÁVÁ?

- LIGNIN je ODPANÍ LÁTKOU při chemické výrobě buničiny
- Problémem jeho využití je jeho mnohotvárnost, tj. lignin z různých zdrojů má různé složení
- **Reaktivním místem je etherový můstek > možná výroba MeOH odštěpením $-OCH_3$ skupiny**

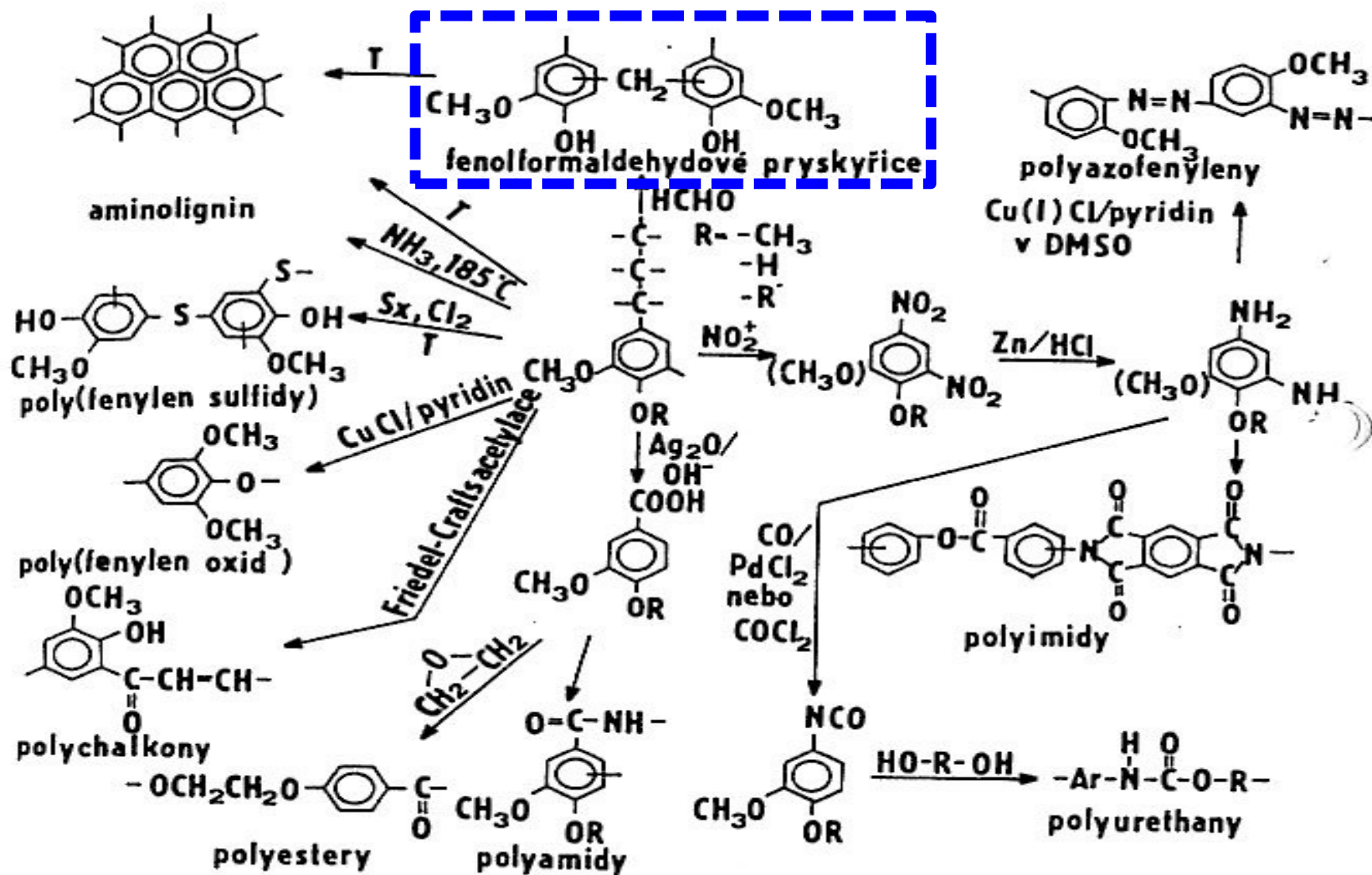


β -arylether
~ 40 %

LIGNIN 7 – Problémem jeho využití je jeho mnohotvárnost, tj. lignin z různých zdrojů má různé složení

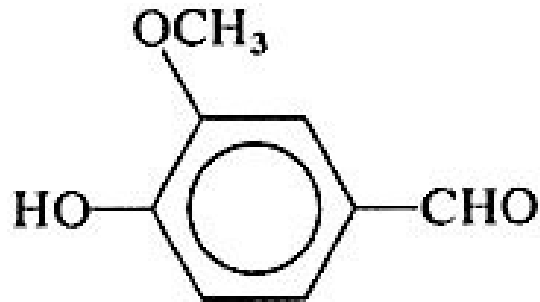


LIGNIN 8 – co s ním dělat ?

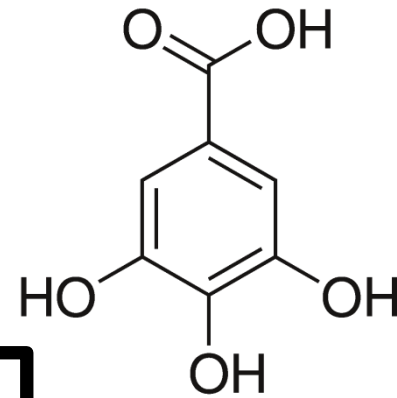


LIGNIN 9 – chemické a jiné využití

Chemické je ZATÍM minimální



vanilin



Kyselina gallová

Jiné využití

Hlavní část, tzv. černé louhy, se dosud spaluje

**ZHODNOCENÍ LIGNINU – LEVNÉHO
ODPADNÍHO POLYMERU ČEKÁ
PRÁVĚ NA VÁS!**

LIGNIN 9 – chemické a jiné využití


Chemické je ZATÍM minimální

**Nedávno (vloni) se objevil
na Internetu proces
chemického rozkladu
BIOMASY, který má vést
až ke kyselině tereftalové,
což je hlavní (hmotnostně)
složky pro výrobu PET**

Dřevo se dá využít k topení, ale také jako surovina pro výrobu dalších látek, jako je například vanilin. Způsob, jak zvýšit jeho využitelnost, si nedávno patentoval tým českých a norských vědců pod vedením Jana Hejátka z výzkumného institutu Ceitec.

Hejátkův tým v Mendelově centru genomiky a proteomiky rostlin se dlouhodobě věnuje studiu rostlinných hormonů, takzvaných cytokininů, které regulují růst rostlin a tedy tvorbu biomasy.

„Našli jsme a popsali jeden z mechanismů, kterými cytokininy regulují růst a s tím související produkci ligninu – přírodního polymeru, který v rostlinách působí jako zpevňující materiál buněčných stěn,“ přiblížili základ patentu Hejátka a Vojtěch Didi, první autor připravované publikace základního výzkumu, z kterého patent vychází.



**Experti zjistili,
jakým způsobem
v rostlinách zvýšit
produkci ligninu,
který je důležitý pro
chemický průmysl.**

Lignin a lignocelulóza obecně je jedna z perspektivních obnovitelných surovin chemického průmyslu, která se využívá například k výrobě lodních paliv nebo vanilinu, což je celosvětově nejpoužívanější aroma a ochucovadlo. Produkty z ligninu se dají použít i jako příměs do stavebních hmot. Po celulóze je lignin druhý nejrozšířenější polymer na světě.

„Zjistili jsme, jakým způsobem za pomoci rostlinných hormonů produkci ligninu v rostlinách zvýšit,“ uvedl biolog s tím, že například při využití dřeva jako paliva je množství ligninu klíčové a spoluurčuje jeho výhřevnost.

Patentovaná metoda je založená na tom, že se v dřevinách „vypne“ vnímání růstových rostlinných hormonů nebo přímo jejich biosyntéza, čímž dojde ke zvýšení produkce ligninu. Výzkumný tým byl úspěšný i díky spolupráci s biology specializujícími se na buněčné stě-

ny rostlin z Norwegian University of Science and Technology, s nimiž odborníci z Ceitecu MU spolupracovali v rámci projektu placeného z Norských fondů.

„Podařilo se nám vysvětlit princip, který v rostlinách funguje, a navrhli jsme metodu, jak produkci ligninu zvýšit. Nyní hledáme partnera, který by postup uvedl do praxe a ve spolupráci s námi vyšlechl vybrané druhy dřevin a dovedl je až k zákazníkovi,“ doplnil Hejátko s tím, že na patentování metody spolupracovali s Centrem pro transfer technologií MU.

Využít by se podle něj mohla například u topolů, které patří v Česku mezi nejrychleji rostoucí dřeviny s měkkým dřevem. V Norsku navíc nedávno vybudovali továrnu, která se zabývá výrobou a zpracováním ligninu a výrobky z něj distribuuje do celého světa.

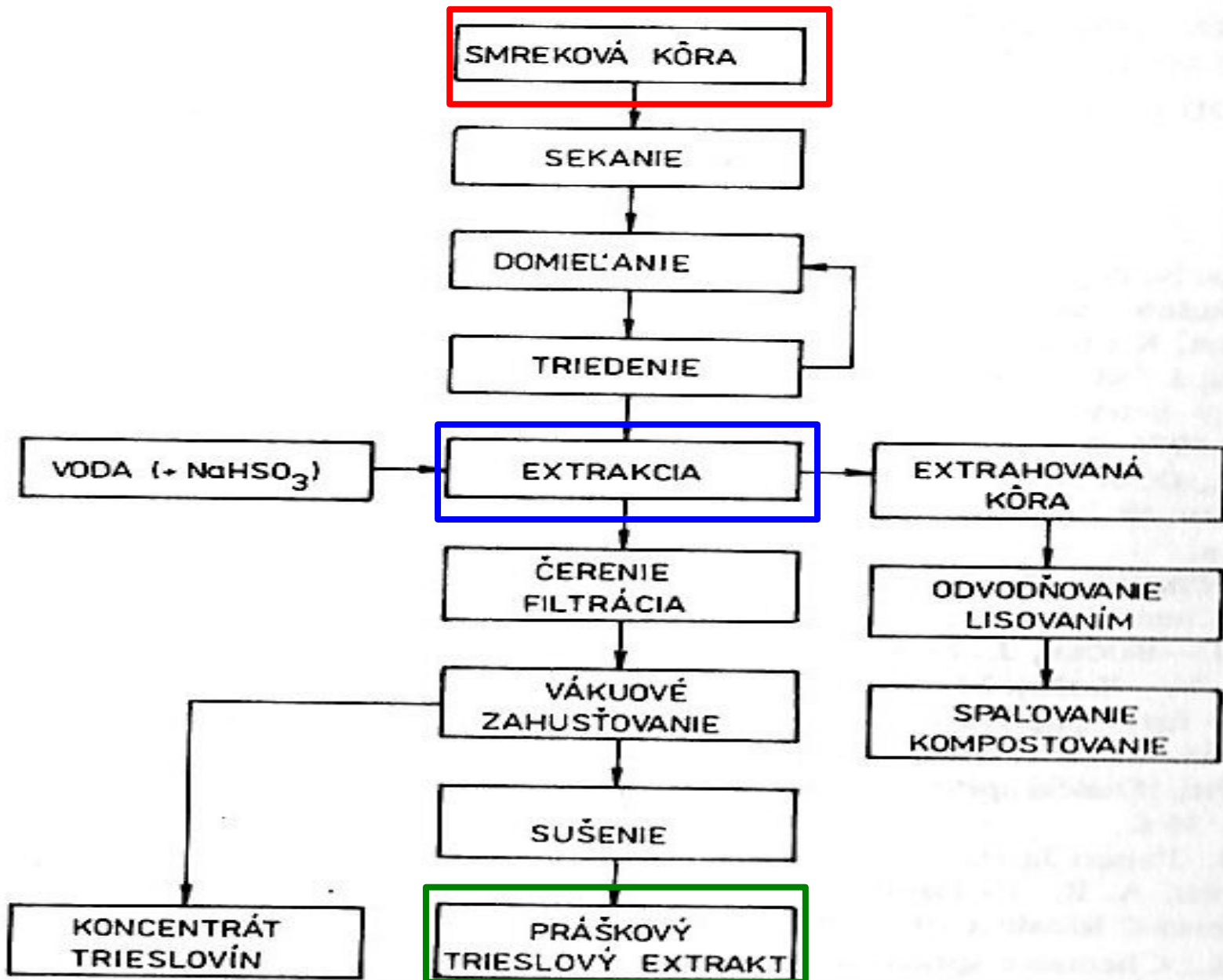
Ema Wiesnerová

Co to může přinést?

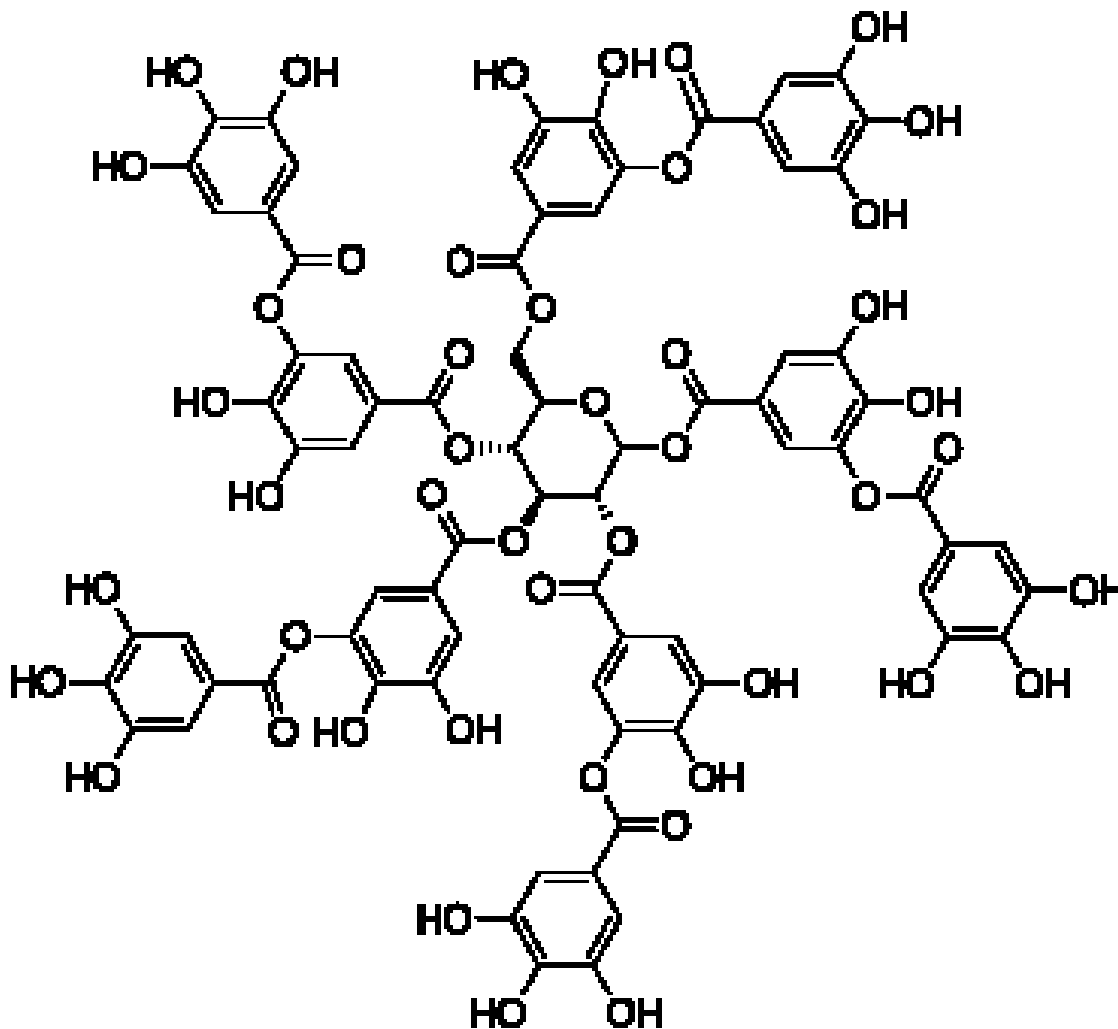
- **Nebude zvýšení produkce LIGNINU na úkor celulózy?**
- **Při výrobě CELULÓZY bude více ligninu nevýhodou**
- **Chemické využití LIGNINU zatím není dořešené**

Třísloviny

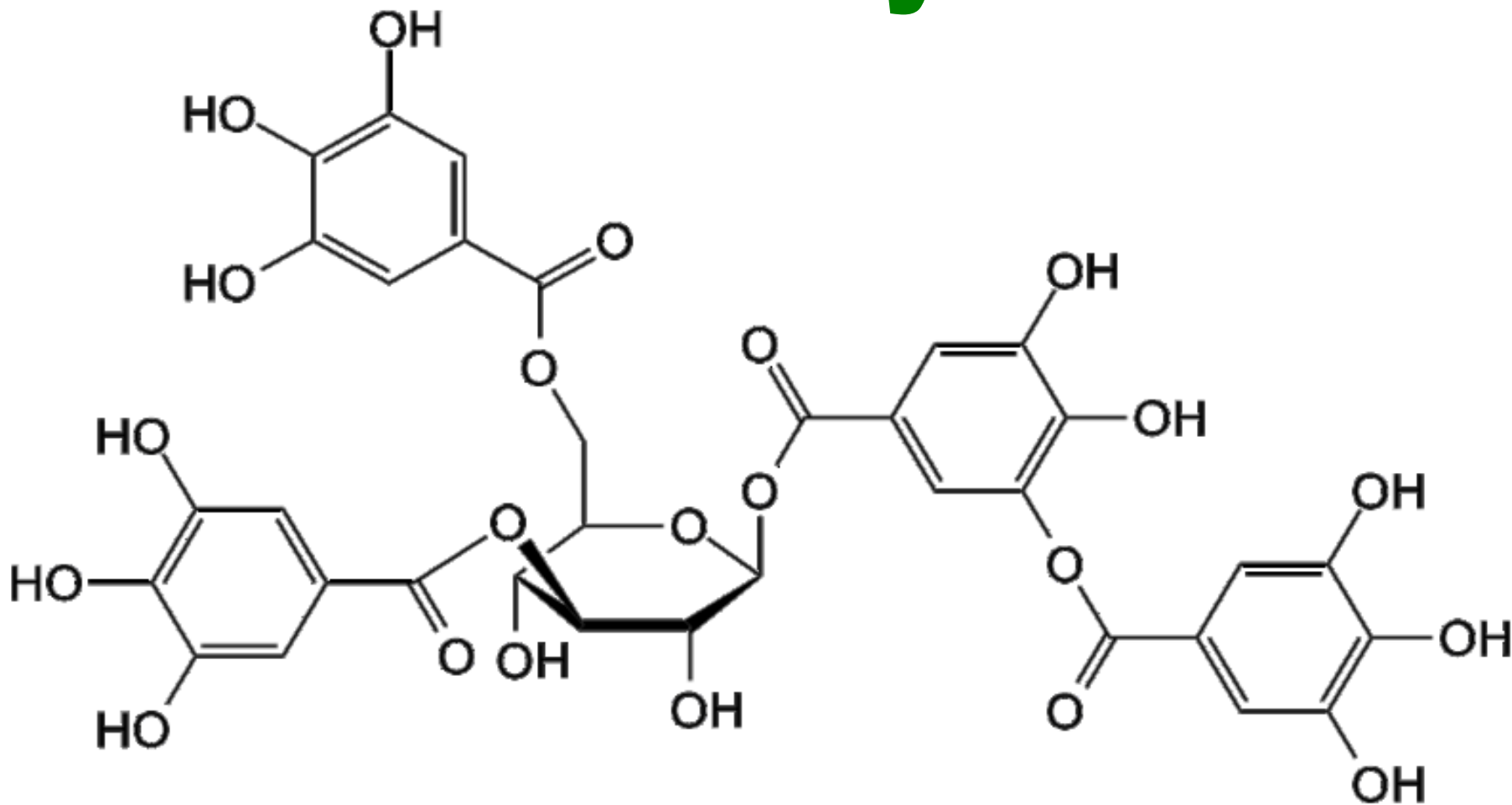
- **Třísloviny (taniny)** jsou rostlinné polyfenoly trpké, svíravé či hořké chuti, které sráží proteiny a alkaloidy.
- **Vyčiňují kůži na useň**
- Z chemického hlediska jsou to velké **polyfenolické sloučeniny**, které obsahují hydroxylové a karboxylové skupiny vázající se na proteiny a jiné makromolekuly.
- Mívají molekulovou hmotnost od 500 do 3 000 g/mol.



Tanin – jedna z možných struktur



Tanin –další z možných struktur



Tanin = kyselina tříslová



18.

třísloviny a huminové kyseliny
PŘE MU 5 2017

Tanin = kyselina tříslová

100773 Kyselina tříslová (Tannin)

prášek, vhodný k použití jako pomocná látka EMPROVE® exp Ph Eur,JP,USP

V případě dotazů prosím kontaktujte naše
Zákaznické centrum:

Merck KGaA
Frankfurter Str. 250
64293 Darmstadt
Germany
Telefon: +49 6151 72-0
Fax: +49 6151 72 2000

15 říjen 2013

Katalogové číslo

1007731000

1007739024

Balení

Plastová láhev

Dvojitý PE pytel

Qty/Pk

1 kg

20 kg

Informace o produktu

Grade	Ph Eur,JP,USP
Synonyms	Tannin
Kód HS	3201 90 90
Číslo EC	215-753-2
Číslo CAS	1401-55-4

Fyzikálně chemická data

Rozpuštnost ve vodě	250 g/l (20 °C)
Bulk density	220 kg/m ³
Hodnota pH	3.5 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)

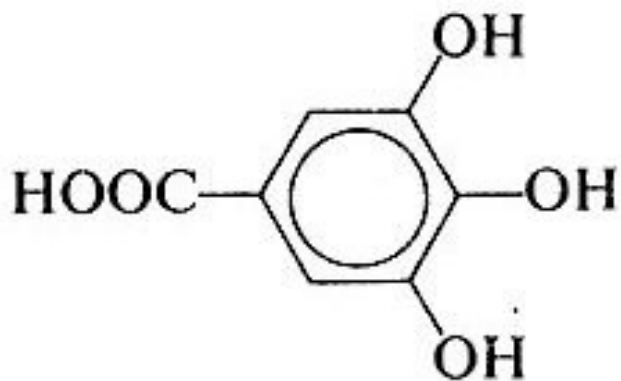
Bezpečnostní informace

LGK	10 - 13 Ostatní kapalně a tuhé látky
WGK	WGK 1 látka mírně ohrožující vody
Disposal	3 Relativně nereaktivní organické reagentie mohou být shromažďovány v kontejneru A. Pokud jsou halogenované, musí být umístěny v kontejneru B. U pevných reziduí použijte kontejner C.

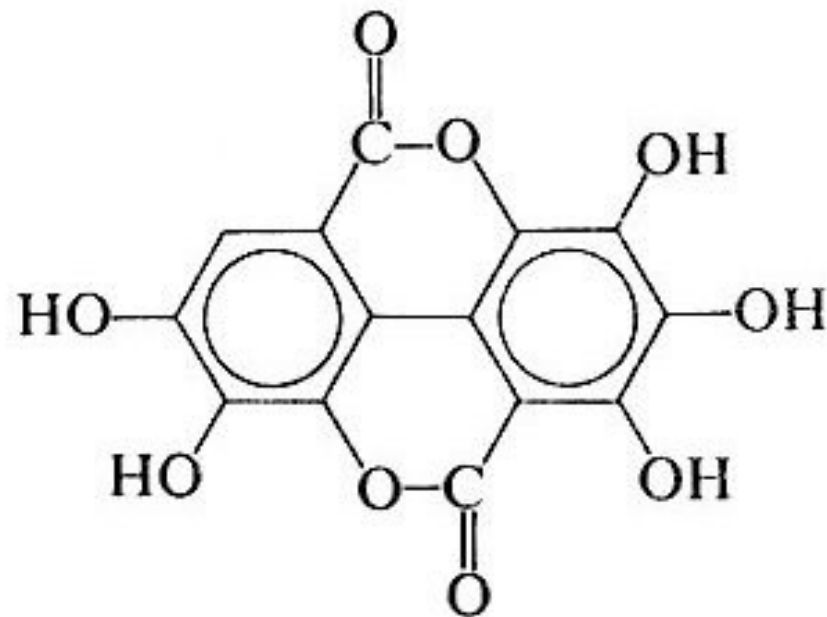
18. 10. 2017

PRÍRODNÍ POLYMERY lignin,
třísloviny a huminové kyseliny
PŘE MUI 5 2017

30



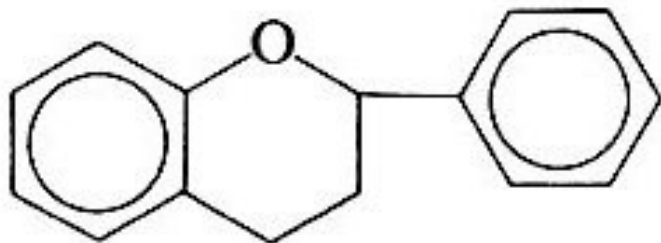
kyselina galová



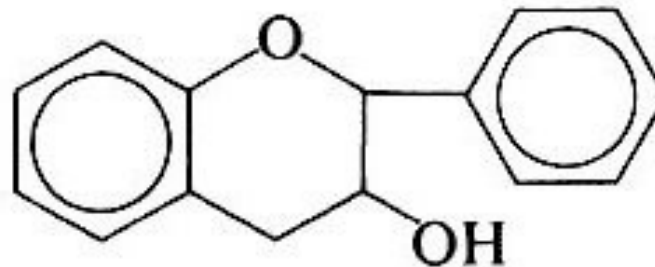
kyselina elagová

**hydrolyzovatelné taniny = kys. gallová +
navázané sacharidy**

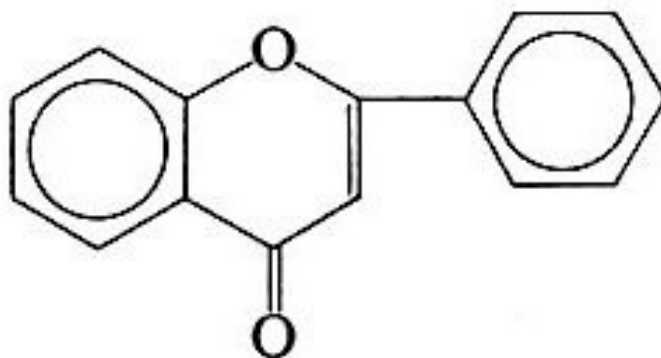
Flavonoidy > kondenzované taniny



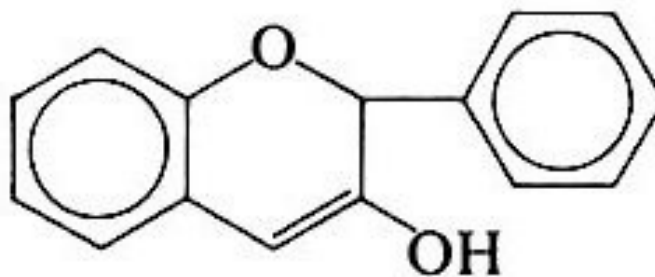
flavan



flavan-3-ol (catechin)

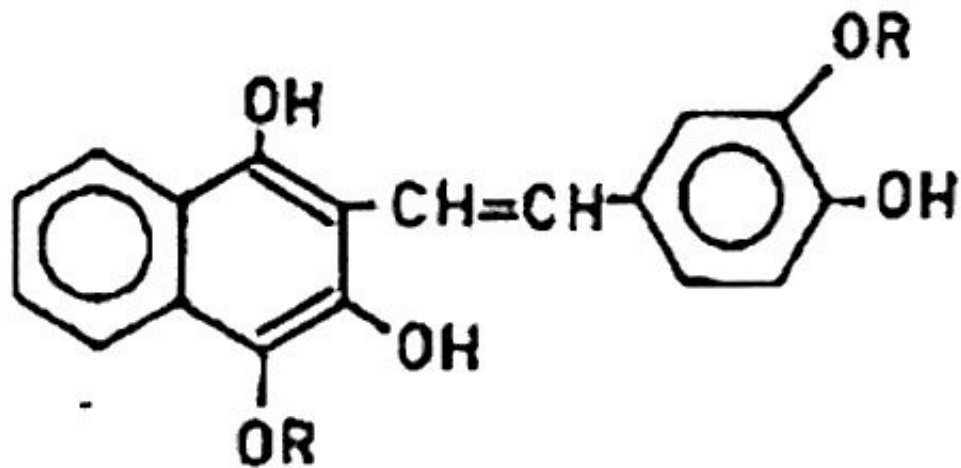
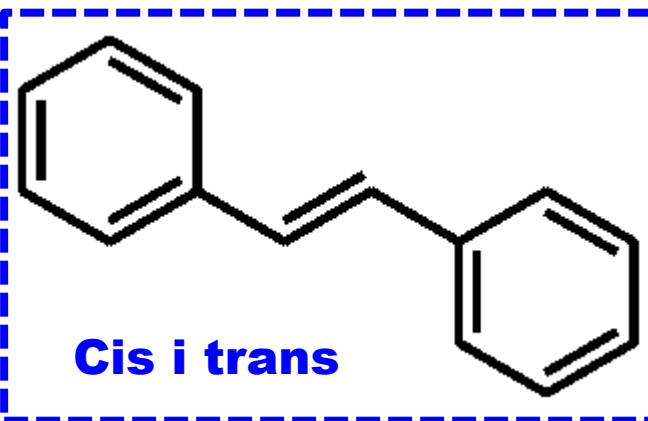
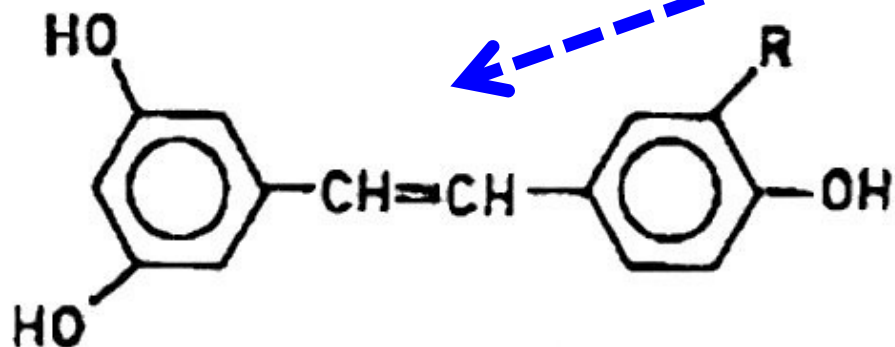


flavón



antokyanidín

Taniny odvozené od STILBENU



piceatanol

Flavonoidy > kondenzované taniny

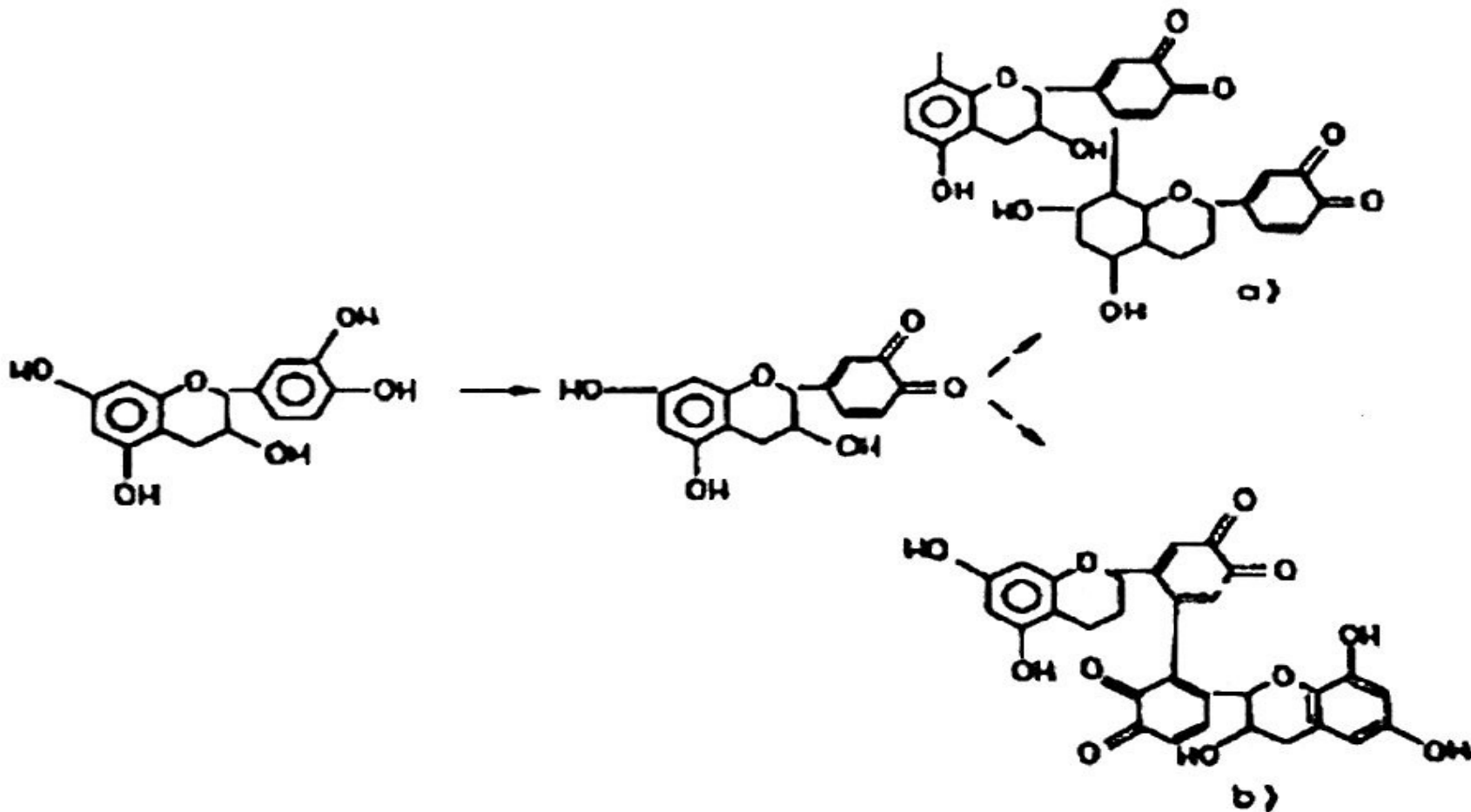
&

**hydrolyzovatelné taniny = kys. gallová
(kys. Elagová) + navázané sacharidy**

&

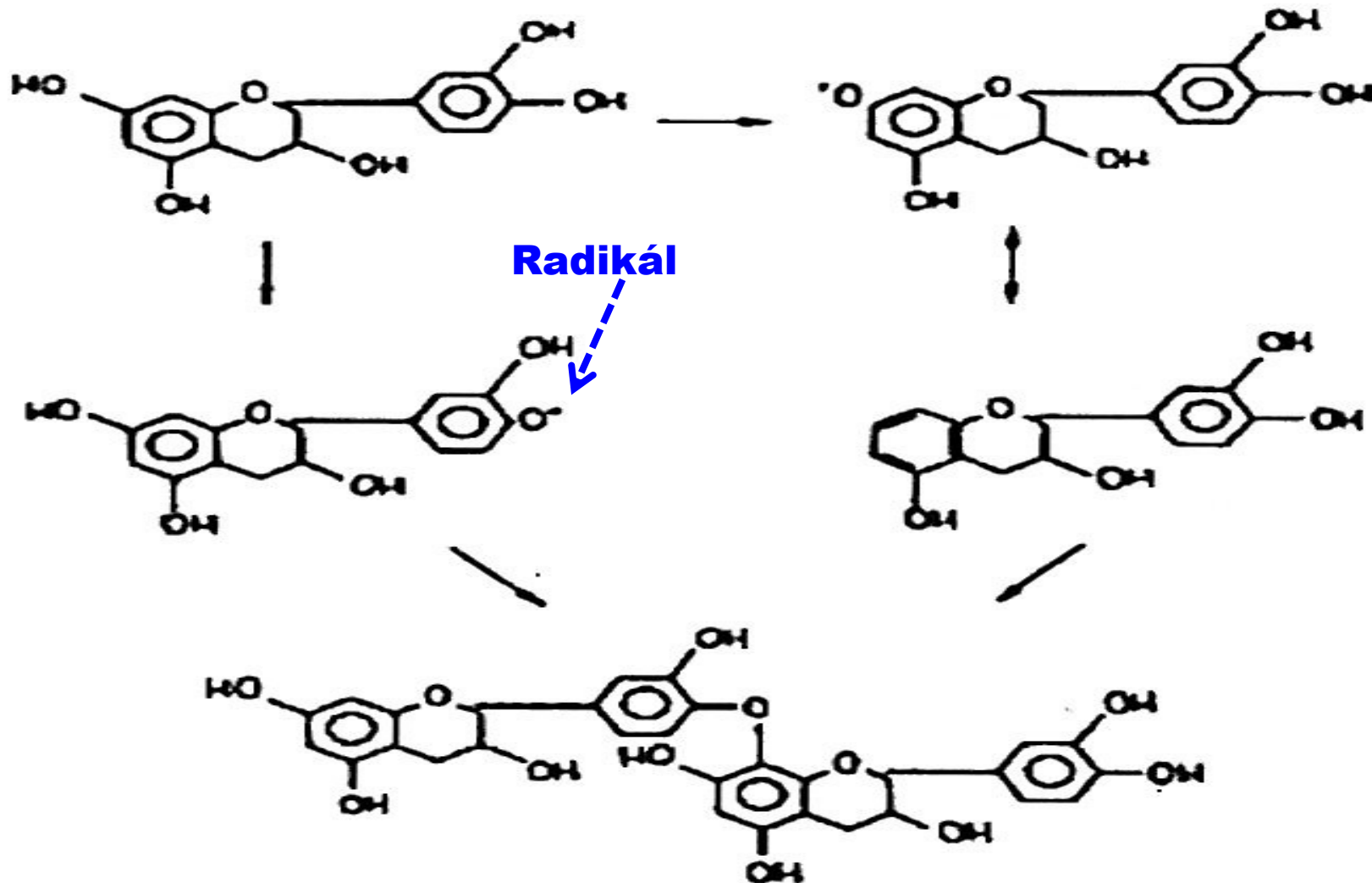
Taniny odvozené od STILBENU

**Se často vyskytují společně v jednom
rostlinném extraktu**



Obr. 2.25

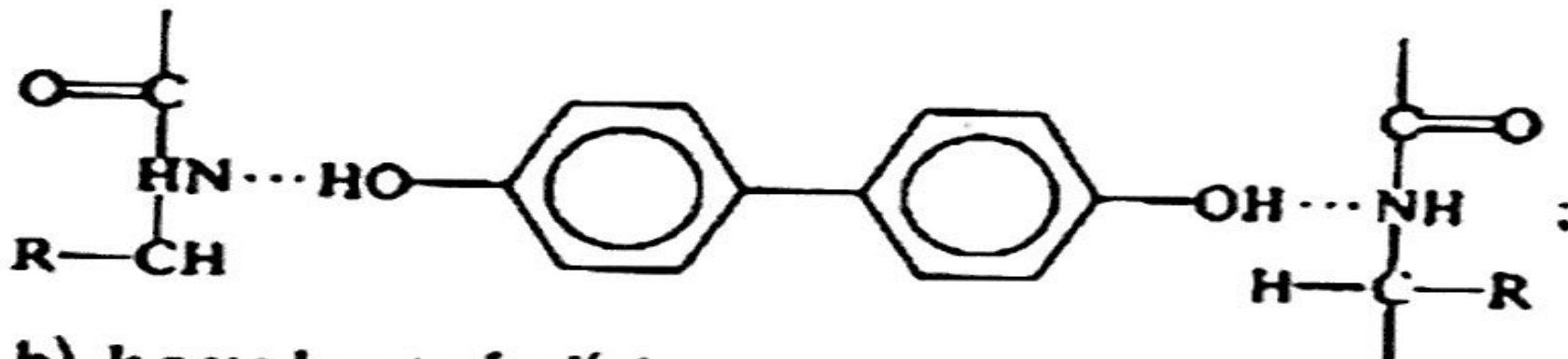
Oxidačná polymerizácia katechínu
 a-väzba spôsobom hlava-päta,
 b-spôsobom hlava-hlava, päta-päta



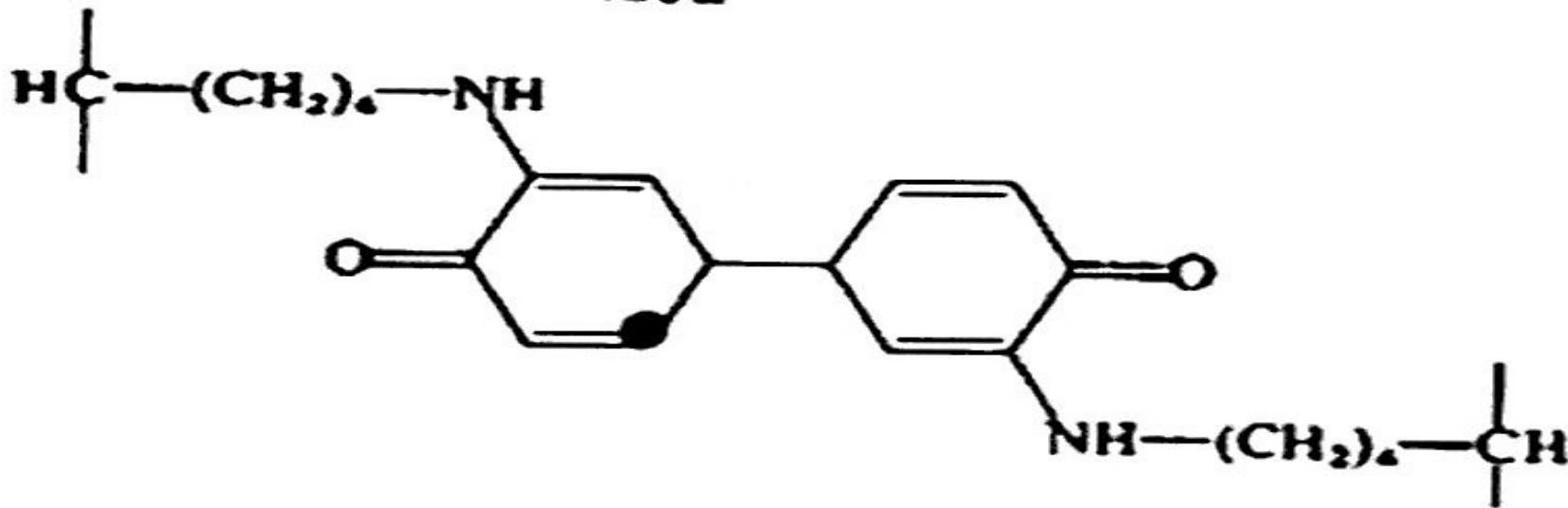
Obr. 2.26

Radikálová polymerizácia polyfenolov

a) vodíková väzba **ČINĚNÍ KŮŽÍ NA USEŇ**



b) kovalentná väzba



Obr. 2.28

Interakcia trieslovín s kolegencz

Duběnkový inkoust 1

Duběnkový inkoust (také železoduběnkový, železogalový inkoust) je inkoust fialovo-černé barvy, vyráběný ze solí železa a taninu z rostlinných zdrojů. Jde o organokovovou sloučeninu rozptýlenou ve vodě, ve které je stabilizována pojivem, který zajišťuje rozptýlení pigmentu v roztoku. V Evropě byl běžně používán od 12. do 19. století.

Duběnkový inkoust 2

„Opatři stejné váhové množství duběnek a višňové pryskyřice, pryskyřici namoč za dorůstajícího měsíce – 5. nebo 11. dne – do medoviny v množství, které se vejde do tří vaječných skořápek, nebo do vody a nech máčet dva týdny.

Duběny roztluč na prášek a prosej sítem. Pak vezmi nevelké železné desky, dlouhé dva nebo tři prsty a široké jeden prst a v počtu dvaceti nebo třiceti je pomocí provázku upevni na dřívko a zavěs do nádoby (s připravenou tekutinou).

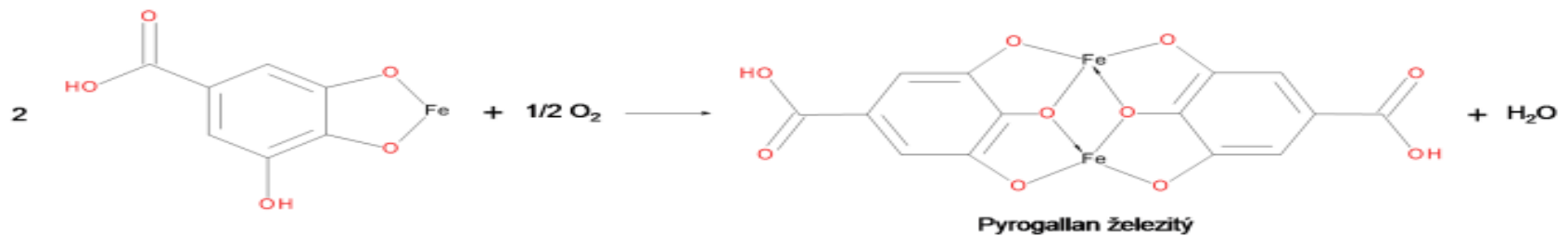
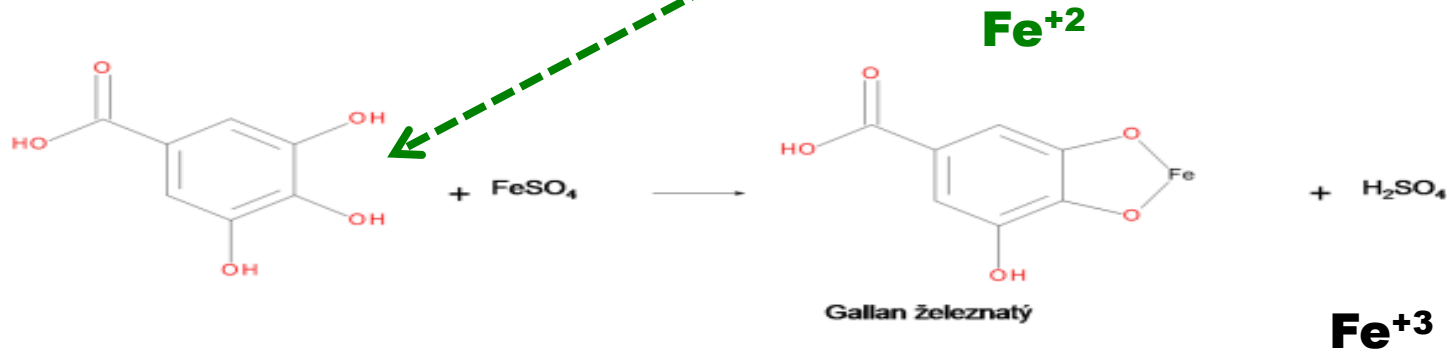
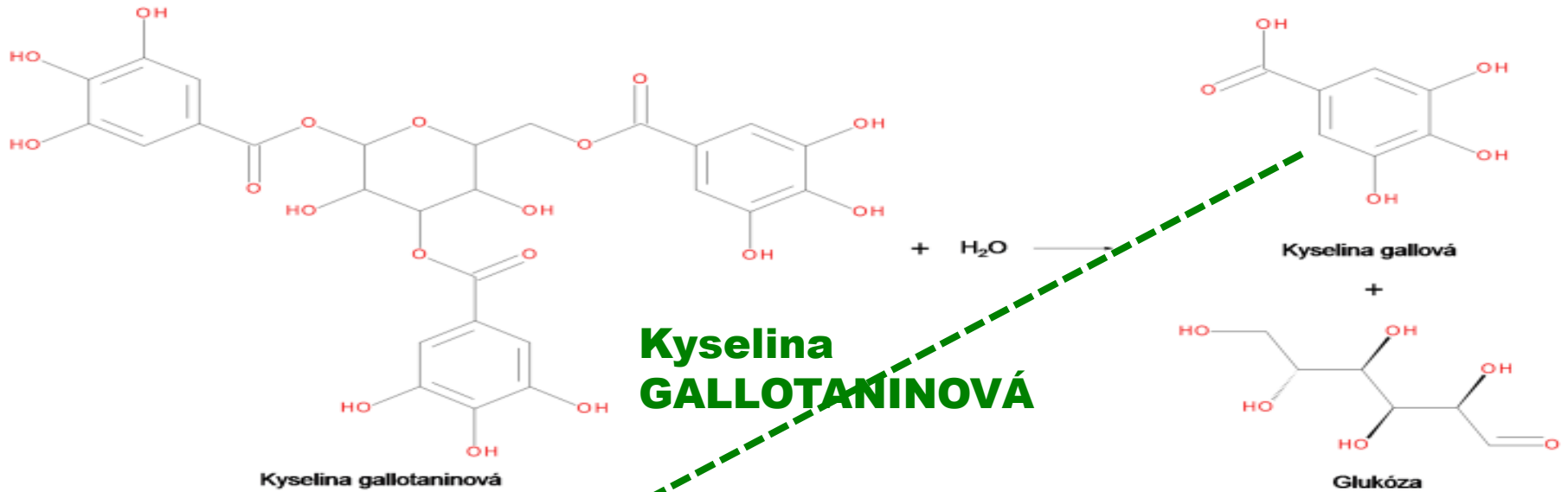
Míchej dvakrát denně po dva týdny. Pak přilej tři lžíce vína a dvě lžíce čerstvého medu bez voštin. Inkoust slij tehdy, až získá černou barvu, když je nebe čisté a jasné. Vydrží pak dva nebo tři roky i déle.“

Duběnkový inkoust 3

SLOŽKY

- TANIN > tříslovina
- ZELENÁ SKALICE
- ARABSKÁ GUMA > rostlinná guma
- VODA

Duběnkový inkoust 4



Duběnkový inkoust 5

- Reakce změny oxidačního stupně železa a tím černé barvy
- Příčiny blednutí inkoustu a reakce iontu železa při této změně je **REDUKCE** Fe^{+3}
- Obnovování duběnkového inkoustu je **OXIDACE** Fe^{+2}
- **TRVANLIVOST** duběnkového inkoustu tkví v reakci s celulózou nebo kolagenem

INKOUST versus TUŠ

- **INKOUST je složen z:**
- **TUŠ je složena z:**

Taniny & konzervace kovů 1

42

POVRCHOVÉ ÚPRAVY ŽELEZNÝCH KOVŮ

STABILIZACE ZKORODOVANÝCH ŽELEZNÝCH PŘEDMĚTŮ TANINY

Alena Selucká • Michal Mazík

Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně

18. 10. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY lignin,
třísloviny a huminové kyseliny
PŘE MUI 5 2017

44

Taniny & konzervace kovů 2 >

duběnkový inkoust

REAKCE TANINŮ S KOROZNÍ VRSTVOU ŽELEZA

Jestliže zjednodušeně uvažujeme korozní produkty železa složené zejména ze dvou hlavních vrstev – relativně kompaktní vnitřní vrstvy magnetitu (Fe_3O_4) a druhé méně přilnavé vnější vrstvy, tvořené převážně lepidokrocitem ($\gamma\text{-FeOOH}$), lze předpokládat, že reakce taninu s ionty železa probíhá převážně v horní vrstvě rzi a spodní část obsahující magnetit zůstává taninem méně ovlivněna. Mechanismus tvorby tanátu železa lze vysvětlit následujícími reakcemi.

Nejprve dochází k vytváření komplexů taninů s ionty Fe^{2+} za vytváření tanátů železnatých, které jsou za přístupu kyslíku následně oxidovány na tanáty železité. Dalším typem reakce, která může probíhat, je přímá reakce taninů s Fe^{3+} za vzniku tanátů železitých. Navíc, vlivem redukční schopnosti taninů, ionty trojmocného železa mohou být redukovány na Fe^{2+} , které jsou komplexovány na tanáty železnaté a dále oxidovány na železité tanáty. Přeměna rzi se posuzuje podle změny barvy z červenohnědé na temně modrou až černou [Kreisllová 2011]. Výsledkem reakce taninů se rzí je tedy vznik nerozpustného produktu – taninu železitého, mající ochrannou protikorozní funkci [Selucká – Mazík 2011].

Taniny & konzervace kovů 3

ZÁVĚR

Konzervace roztoky taninů je prospěšná z hlediska zajištění stability železných předmětů, u nichž nelze odstraňovat z povrchu produkty rzi. Vytvořením pevných komplexů tanátů železitých se zlepšují jejich ochranné hydrofobní vlastnosti. Účinnost stabilizátorů rzi je ovlivněna řadou faktorů. Závisí zejména na charakteru korozních produktů (tloušťka, stáří, složení) a dodržení podmínek správné aplikace. Důležitá je příprava povrchu – odstranění nepřilnavých složek rzi, odmaštění a následná kontrola pH připraveného roztoku taninu. Během nanášení je nutné zajistit dostatečný přísun kyslíku a zamezit rychlému vysychání vrstvy povlaku. Pokud nejsou respektovány tyto požadavky, hrozí nebezpečí, že ve spodních vrstvách rzi zůstává větší podíl nezreagovaného taninu zhoršující celkovou odolnost takto ošetřených předmětů proti další korozi.

Taniny & potravinářství

- **ČIŘENÍ ovocných šťáv v kombinaci s želatinou**
- **Sráží bílkoviny**

Taniny - nové použití

A new method for preparing tannin-based foams

A. Szczurek^a, V. Fierro^a, A. Pizzi^{b,c}, M. Stauber^d, A. Celzard^{a,e,*}, 1

^a CNRS, Institut Jean Lamour, UMR 7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, CS 60036, 88026 Epinal Cedex, France

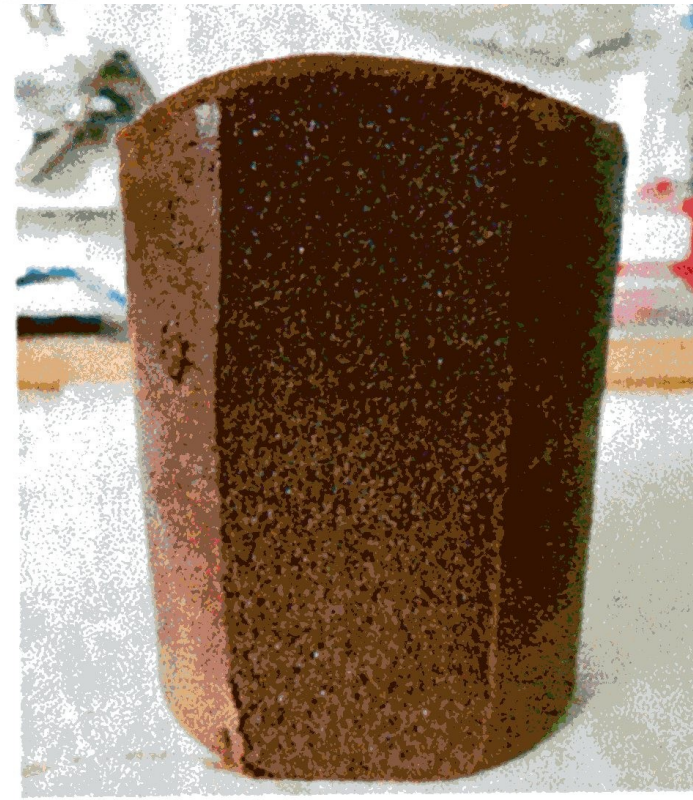
^b Université de Lorraine, LERMAB, EA 4370, 27 rue Philippe Séguin, CS 60036, 88026 Epinal Cedex 9, France

^c King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

^d b-cube AG, Fabrikweg 2, 8306 Brüttisellen, Switzerland

^e Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR 7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, CS 60036, 88026 Epinal Cedex, France

**Musí se to
něčím
sesít'ovat!**

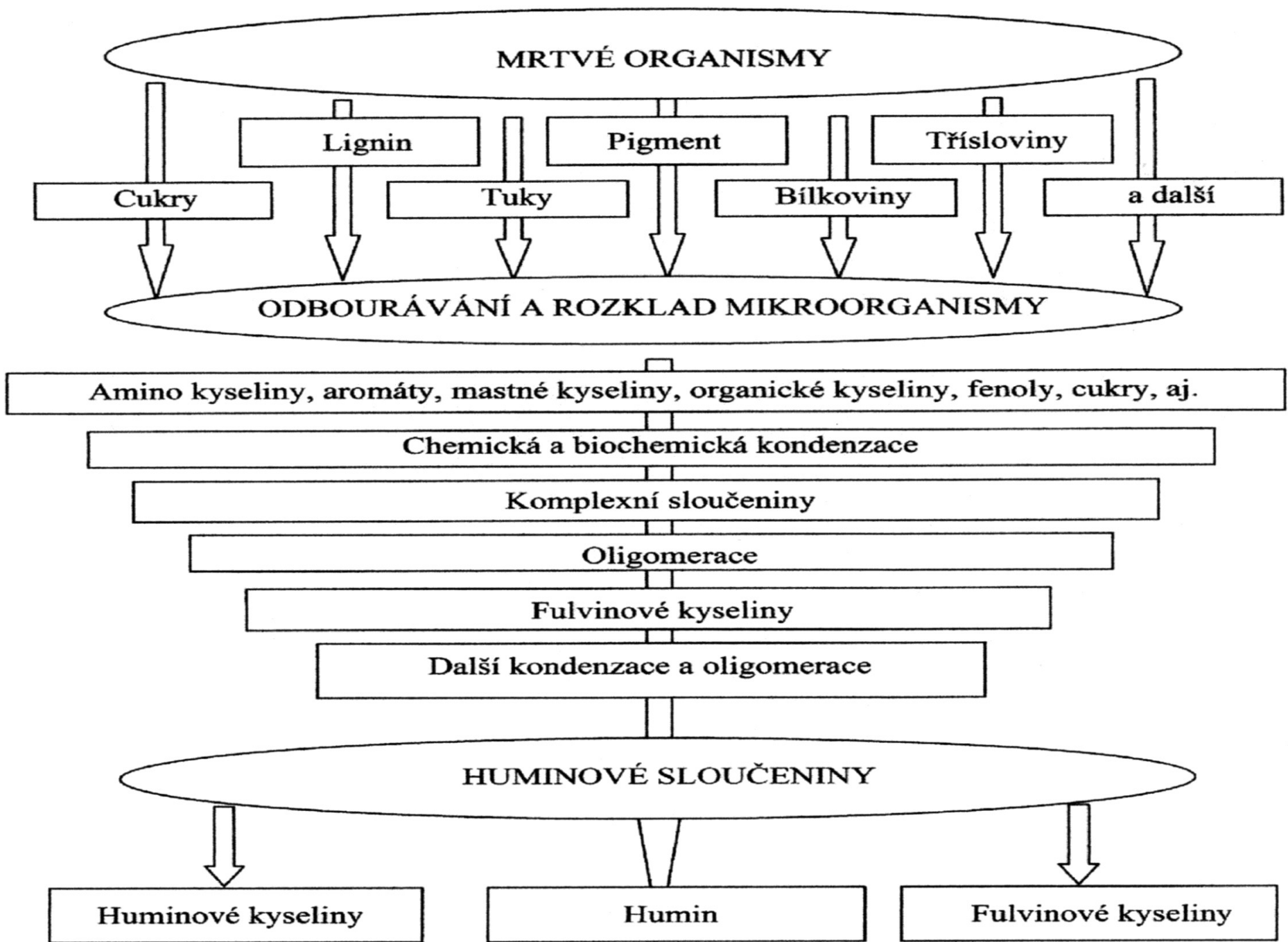


Humínové látky 1

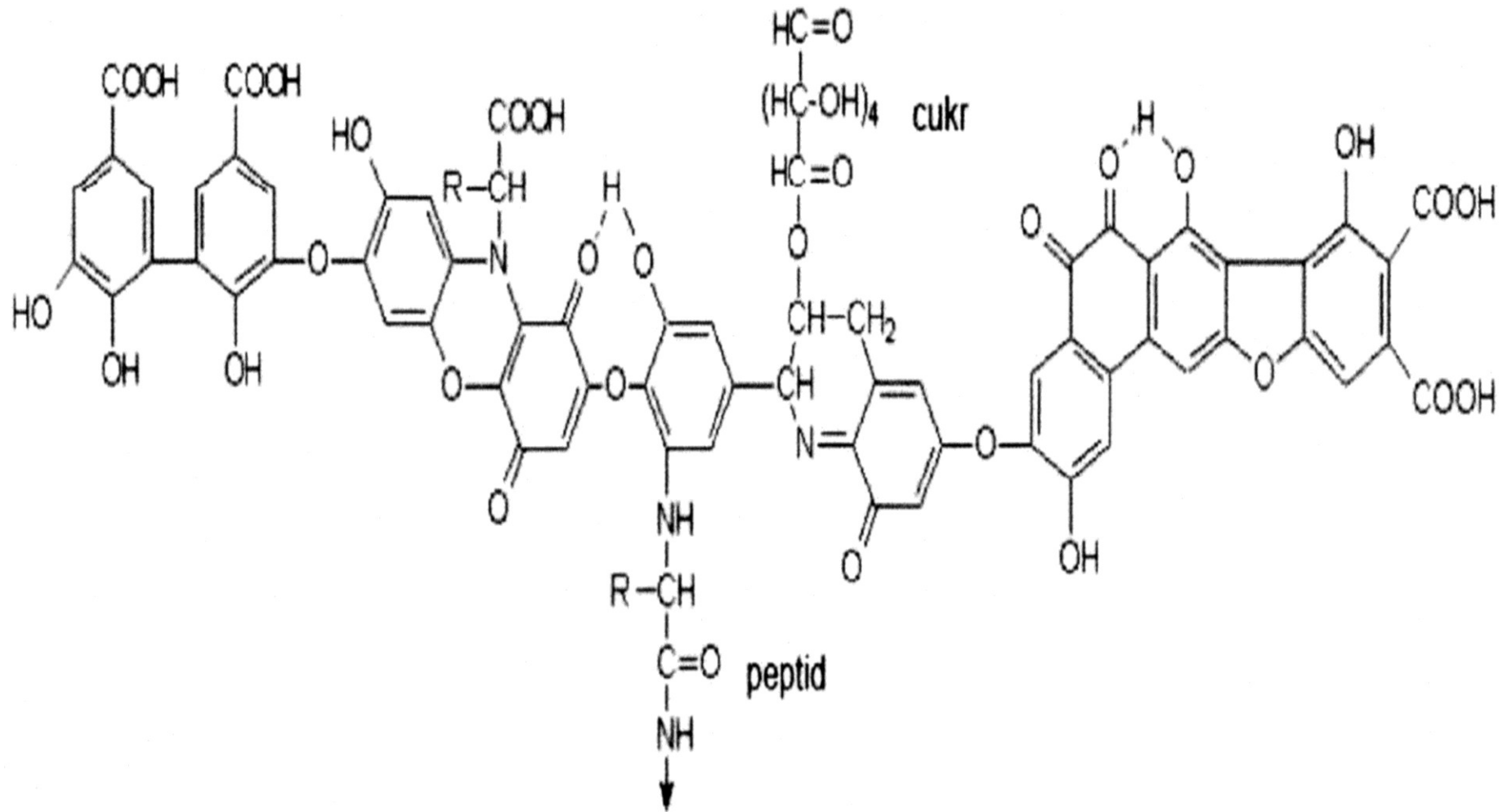
Humínové látky jsou přírodní organické látky vznikající rozkladem převážně rostlinných zbytků. Humínové látky jen obtížně podléhají dalšímu rozkladu a jsou ve velkém množství obsažené v půdě, rašelině, uhlí a některých vodách. Podle rozpustnosti se dělí na huminy, humínové kyseliny a fulvonové (též fulvinové) kyseliny.

Huminové kyseliny 2

- **Huminové kyseliny** jsou nerozpustné ve vodě s pH 2 a nižším, naopak při vyšším pH se rozpouštějí. Typická barva je hnědá až hnědočerná
- Obsahují $-OH$ a $-COOH$ skupiny



Huminové kyseliny 3



Obr. 2 Hypotetický strukturní vzorec huminové kyseliny podle Stevenson 1982

Huminové kyseliny 4

- Huminové látky se využívají především pro výživu rostlin. Ačkoli nejde o hnojivo klasického typu (živiny N, P, K), umožňují huminy snazší příjem živin, stimulují tvorbu kořenového vlášení, díky kterému rostlina lépe absorbuje vodu a živiny, podporují fotosyntézu a zlepšují vlastnosti půdy. Stimulují růst rostlin v míře srovnatelné s fytohormónem auxinem.^[1]
- Huminové látky se pro zemědělské účely dodávají v podobě roztoků, prášků nebo granulátu. Aplikují se buďto ve formě postřiku, kdy je lze kombinovat i s listovými hnojivy či přípravky na ochranu rostlin (jejichž účinnost zvyšují), nebo jsou aplikovány do substrátu jako granulát či zálivkou.

1. generace - uhelné humáty: s tím jsem já pracoval!

- Na konci 19. století byly humáty objeveny a od počátku 20. století vyráběny huminové preparáty z přírodní látky zvané leonardit, která je součástí některých uhelných nalezišť. Jde o organickou neprouhelnatělou hmotu. Protože tyto materiály vznikaly dlouhodobě a ležely miliony let v zemi, jsou obvykle vodou rozpustné složky (nízkomolekulární část a huminové soli) vyplavené a naopak huminové kyseliny na sebe za tuto dobu navázaly značné množství těžkých kovů.
- Uhelné humáty se skládají převážně z vysokomolekulárních látek, takže nejsou zcela rozpustné. Obsahují 17-70 % huminových látek.

• **EXTRAKCE Z HNĚDÉHO UHLÍ**

CÍLEM BYLA ADITIVACE LDPE A DOCÍLENÍ BIODEGRADOVATELNÉ FÓLIE