



**Forskning för ny användning av cellulosamassa:  
Vad skogsindustrin skulle kunna göra  
med glycerol.  
*eller***

**Roliga saker man kan göra med glycerol**

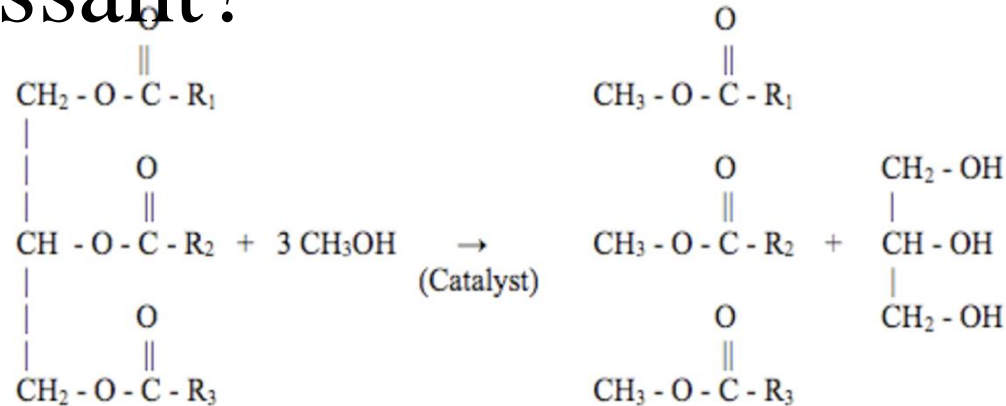
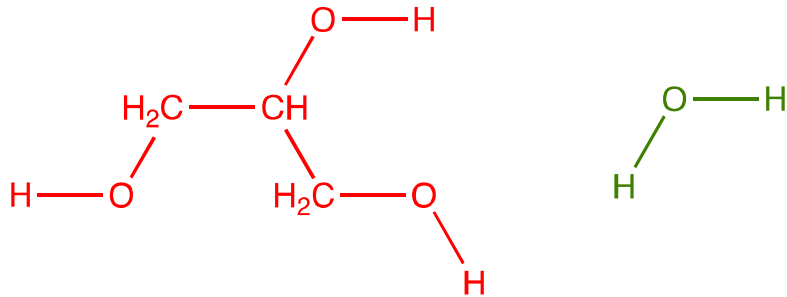
Gunnar Henriksson

Professor i Massateknik, Karlstads Universitet

Professor i Träkemi, KTH



# Varför är glycerol intressant?



- Glycerol är en vätska som liknar vatten väldigt mycket, men har en mycket högre kokpunkt (290°C).
- Eftersom den är så lik vatten, så kan vi göra ungefär samma saker i glycerol som vi gör i vatten.
- Fullt blandbar med vatten.
- Glycerol är mycket billigt, erhålls som biprodukt vid biodiesel-tillverkning.
- Är ätligt (t.o.m. gott – smakar svagt sött!) och godkänd livsmedelstillsats.
- Bionedbrytbart, men i ren glycerol växer ingenting.
- Ren glycerol är ganska viskös, men viskositeten minskar vid upphettning.

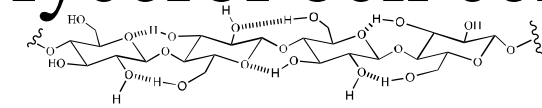


# Vad kan man göra med glycerol?

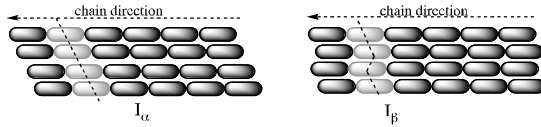
- 1) Blanda saker (som massa) som finns i vatten med glycerol och låta vattnet torka bort – så blir materialet aldrig ”torrt” – det uppför sig som om det är en permanent ”blött” material.
- 2) Utföra kemiska reaktioner i glycerollösning vid temperaturer långt över 100 grader utan att behöva använda övertryck.



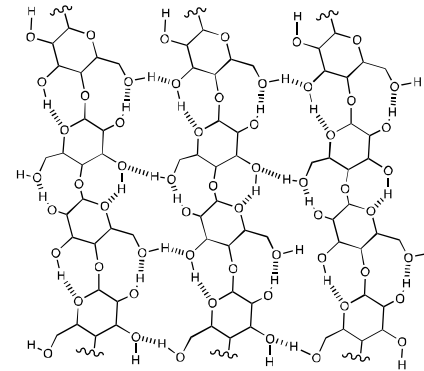
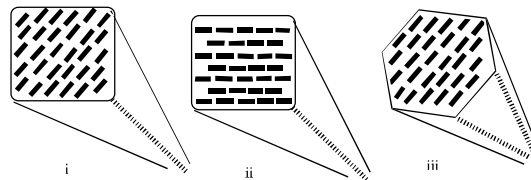
# Glycerol och cellulosa, en lyckad kombination



c) Tertiary structure



d) Quaternary structure



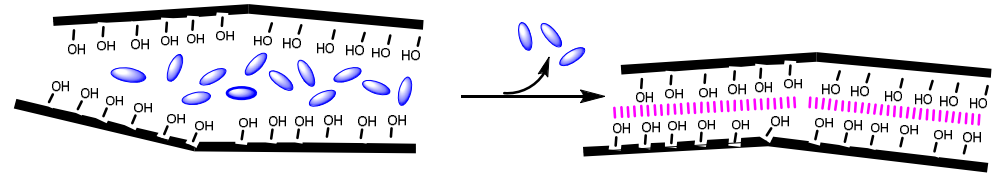
- Cellulosa är ju en intressant struktur, som kombinerar olöslighet i vatten (utom vid mycket högt pH och låg temperatur) med att binda till vatten väldigt bra.
- Även hemicellulosa och lignin gillar vatten.
- Har man cellulosa i glycerol istället för i vatten känns och uppför sig cellulosan ungefär som i vatten.
- Men glycerol-cellulosa behandlingar är mer ”plastiska”, ler-lika, p.g.a., glycerolens högre viskositet än vatten.
- SÅ vad kan vi använda det till????



# Förhorning

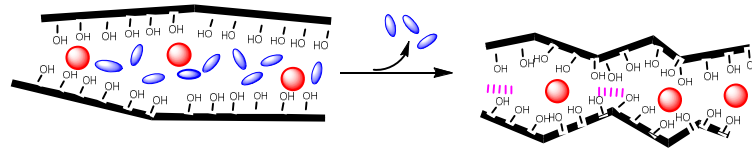


- När blöt cellulosa torkar blir den ofta hård och stel. Fenomenet kallas förhorning, och man kan se det exempelvis på hur handdukar blir stela om man hängtorkar dem.
- Vad beror det på?
  - Bildning av kovalenta bindningar.
  - Multipla vätebindningar mellan alkoholer
- Förhorning kan åtminstone delvis inhiberas med hjälp av mekanisk behandling.
- Teknisk betydelse
  - Skillnad på "never dried" pulp och avsalumassa.
- Riktigt stort problem för nanocellulosa-tillverkning.
  - Förhorning av nanocellulosa är praktiskt taget irreversibel. Otorkad nanocellulosa innehåller minst 98% vatten





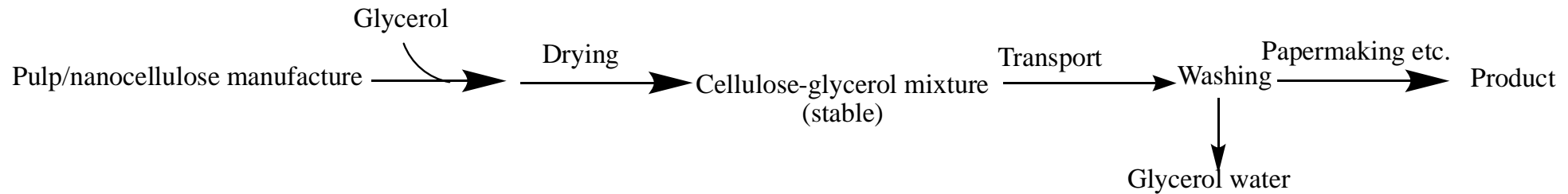
# Glycerol löser förhornings -”problemet”



- Blanda in glycerol i ”never dried” nanocellulosa eller kemisk massa.
- Torka bort vattnet.
- Man får ”glycerolvåt” massan som kan lagras obegränsat (det växer ingenting i den heller!)
- Vid tillverkning av nanopapper och papper från massorna, blir resultatet nära det för ursprungsmaterialen.
- *Improved dispersibility of once-dried cellulose nanofibers in the presence of glycerol* C Moser, G Henriksson, M Lindström *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 33 (4), 647-650



# Hur kan det användas?



- Tillverkning av nanocellulosa kan ske på specialiserade fabriker och transporteras utan torkning till kunder.
- Liknande med kemiska massor.
- Glycerol som tvättas ur bör vara lätt att ta hand om i biorening, eller rent av återvinnas, då vatten kan torkas bort.



# Massatillverkning i glycerol

- ”Vitlut” av glycerol, NaSH och NaOH tillverkades.
- Hettades upp till 160C med vedflis i en öppen bägare i dragskåp.
- En kemisk massa bildades.
  
- Vad kan vi ha det till:
- Koka massa utan tryckkärl! Betydligt billigare utrustning.
- Men hur organisera kemikalie-återvinningen??
- Kanske mer intressant för att testa parametrar/använda i undervisning?





# Även ingenjörer äter! Man kan laga mat i het glycerol!!

- Hobbyprojekt hemma.
- Lagat potatis, morötter, frikadeller och kyckling i glycerol upphettat till 150C.
- Maten blir färdiglagad på betydligt snabbare tid än i vatten, och tillagningen sker fettfritt.
- Smakar gott.
- Vi hoppas att det ger ett bra näringsvärde, och skulle kunna vara ett alternativ till fritering och tryckkokning.





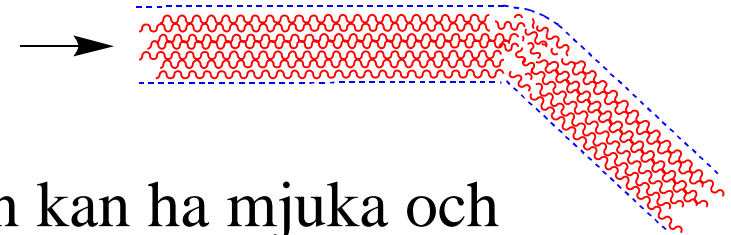
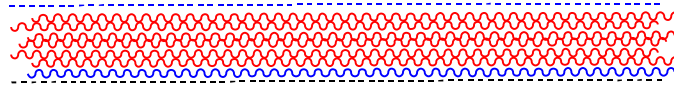
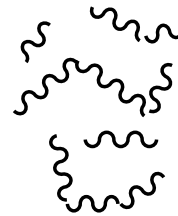
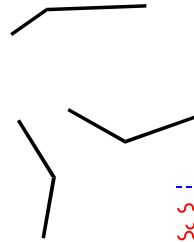
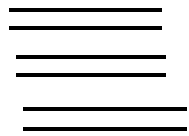
# Papperstillverkning från glycerol.

- Ett sätt att förbättra formationen i papper är att höja viskositeten på lösningsmedlet.
  - Finns japansk teknik att blanda in polysackarider i mälden för att öka viskositeten på mälden innan papperstillverkningen.
- Byta ut en del av vattnet i mälden mot glycerol ökar viskositeten och skulle kunna ge en bättre formation.
- På idéstadiet än så länge...



# Material baserade på glycerol och cellulosa

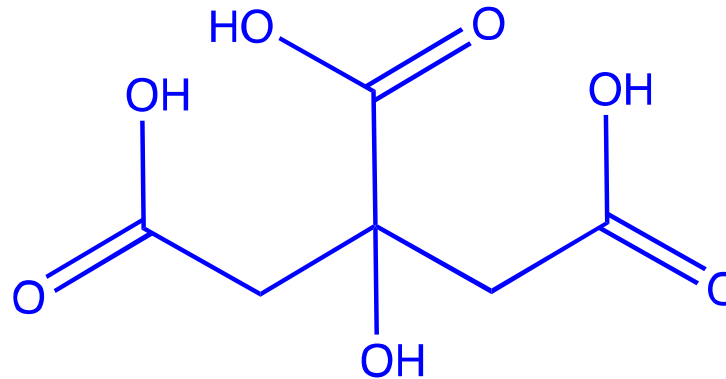
Cellulose  $\xrightarrow{\text{Cold NaOH}}$  "Dissolved"  $\xrightarrow{\text{Acid or org solv}}$  Re precipitated



- Möjligheten att ha glycerol i material gör att man kan ha mjuka och formbara – kanske ledande material.
- Omfälld cellulosa intressant tillsammans med glycerol. Bildar en helt formbar gel.
- Men tänk om vi kunde göra så att den blev hård när vi värmer – som keramiklera??



# Citronsyra

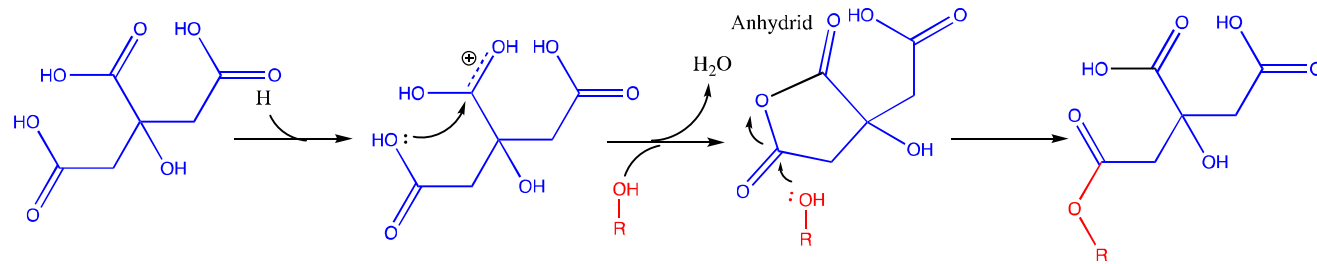
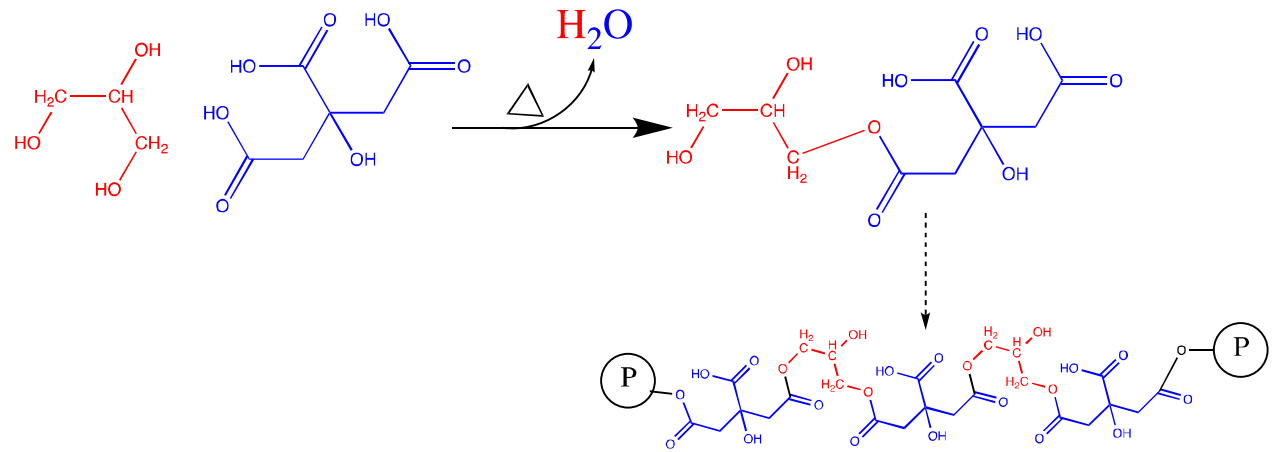


- Citronsyra är en biomolekyl som förekommer i de flesta livsformer (“citronsyrcykeln”)
- Ger friska smaken till citrusfrukter, men produceras industriellt genom jäsnings.
- Grön, billig kemikalie
- Lös i stora mängder i glycerol.
  - Jag gjorde ekvimolära lösningar vilket betyder 2/3 citronsyra. Tar tid att lösa och resultatet är mycket visköst.
- När den hettas upp bildas en polyester tillsammans med glycerol.



# Reaktioner

- The reaction is chemically driven by removal of water (as steam), therefore polymerization is done at temperatures higher than 100C.
- The reaction is acidic catalyzed and citric acid is thus both catalysist and substrate!
- The anhydride of the citric acid can react with any component that includes alcohols!
- The system can therefore be used for crosslinking virtually any biopolymer/particle/fiber.



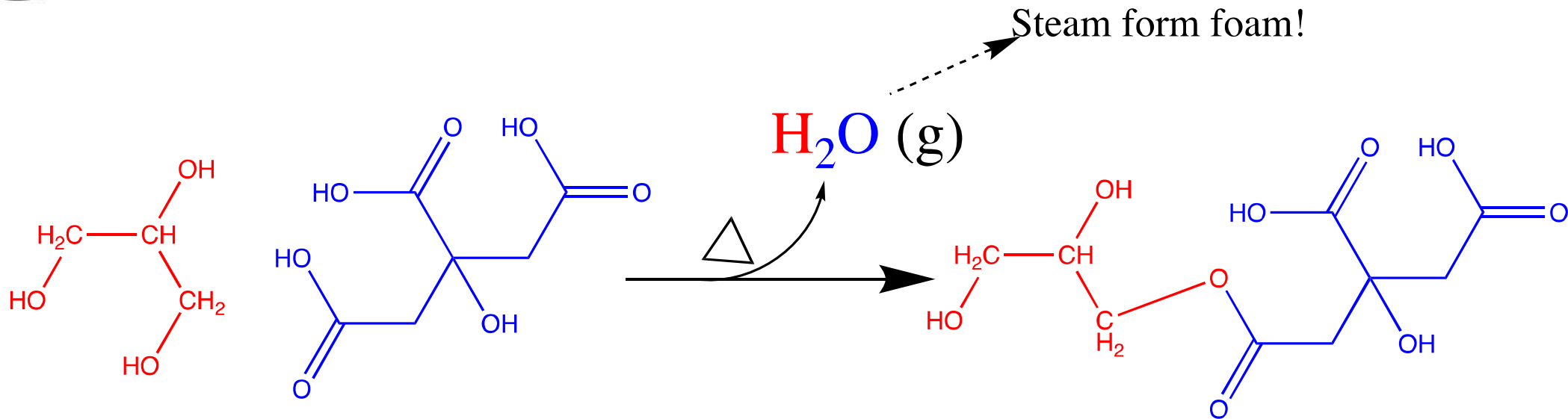


# Bildning av tredimensionella objekt.

- Therefore, if you mix pulp or similar type of biomass with a solution of citric acid in glycerol, and remove water (by drying), a paste is formed that can be made into any shape.
- The material becomes hard after heating in an oven or by treatment in microwave oven or by dipping in hot oil.
- The reaction goes faster at higher temperature and it can go on up to glycerol boiling point (or higher in overpressure). Moderate size objects can be cured within minutes, at the highest temperatures or in microwave oven.



# Ett skumt problem

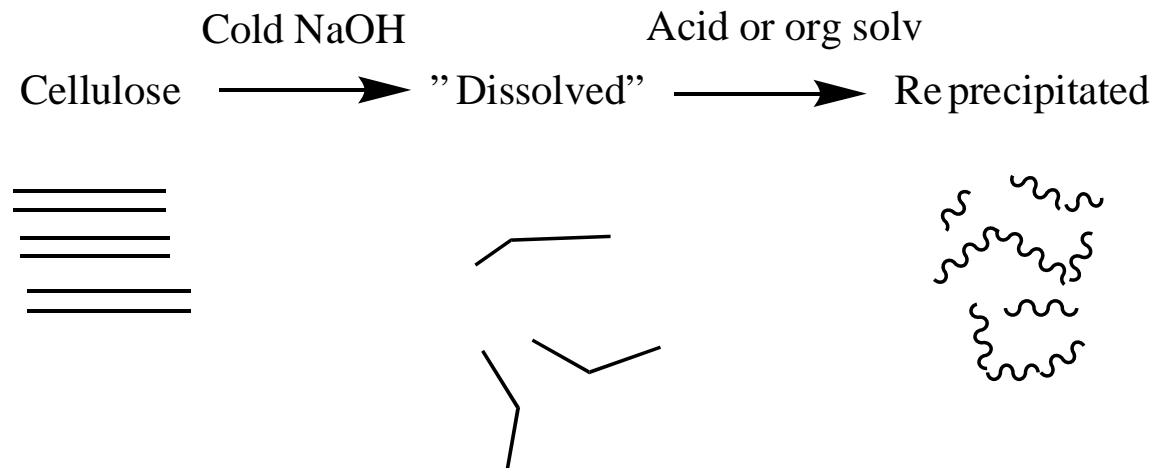
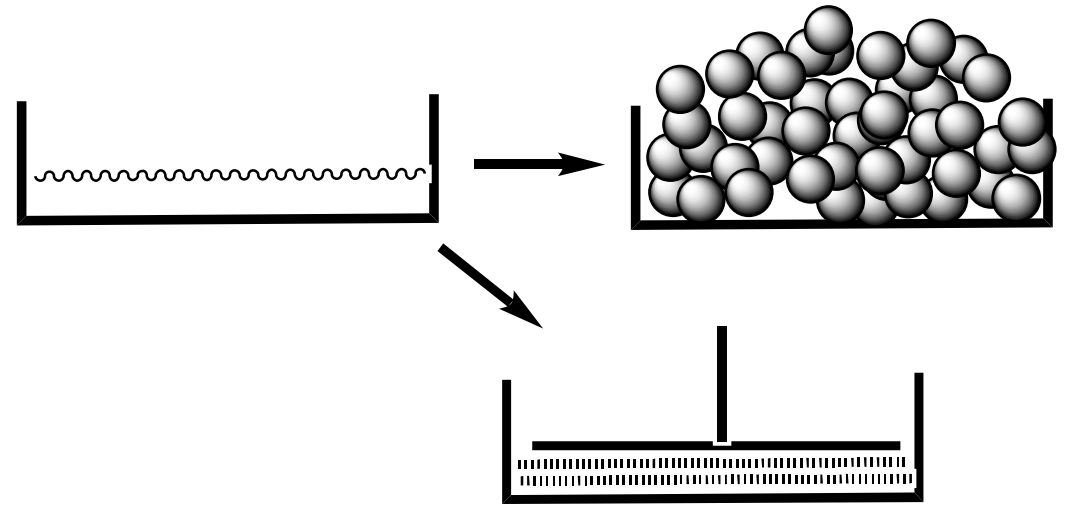


- Ångan som bildas gör att glycerol-citronsyrablandningen skummar, och detta ses som ett problem, då det stör formen av föremålen som bildas.



# Lösningar

- Låg temperatur ( $\approx 110^\circ\text{C}$ ) under härdning ("bränning")
- Göra härdningen i en form så att bubblorna spräcks
- Svälld cellulosa ger ingen bubbling.

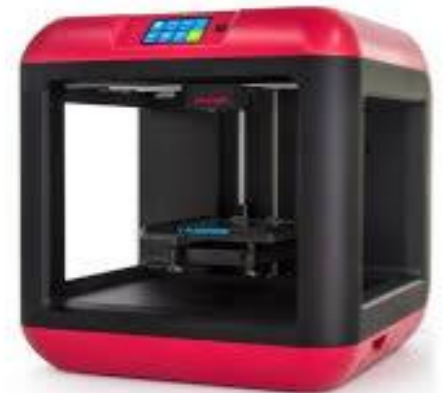






# Hur använda?

- Materialet liknar keramisk lera, och går att forma på liknande sätt
- Använda i 3-D skrivare?
  - Var svårt att hitta en lämplig skrivare för det ganska sega materialet.





# Vilka material kan användas?

- Except for covalent interaction we have found that the material bind strongly to metal surfaces and silicates (glass, sand). To most things except silicon actually....
  - Chemical pulp
  - Mechanical pulp
  - Wood Powder
  - Cellulose
  - Hemicellulose
  - Lignoboost lignin
  - Bark powder
  - Tunicate tunics
  - Gluten
  - (Wood Ash)
- Also different filler (up to 80%) can be added:
  - Iron
  - Cupper
  - Aluminum
  - Sand





# Plattor



- Liknande material pressades mellan varma plattor (ganska lågt tryck)
  - Starka plattor bildades efter måttligt lång presstid..
  - Trycket inte särskilt högt – det behövs framförallt för att hindra skumning. Också effektiv värmetransport
  - Kan man använda liknande teknik som vid torkpartiet på en pappersmaskin?
  - Materialet liknas spånplattor, men tätare struktur.
- 
- RL Kudahettige-Nilsson, H Ullsten, G Henriksson (2018) "Plastic composites made from glycerol, citric acid, and forest components" BioResources 13 (3), 6600-6612
  - Y Zhao, C Moser, G Henriksson (2018) "Transparent composites made from tunicate cellulose membranes and environmentally friendly polyester" ChemSusChem 11 (10), 1728-1735



# Mekaniska egenskaper.

- Materialen som producerats är hårda och “spröda” till sin natur, som glas eller keramik.
  - En del av plattorna var bättre
- De allra starkaste materialen var de som hade tillsats av sand eller metall.
- Ofta ses “sprödheten” som en nackdel vid applikationen.

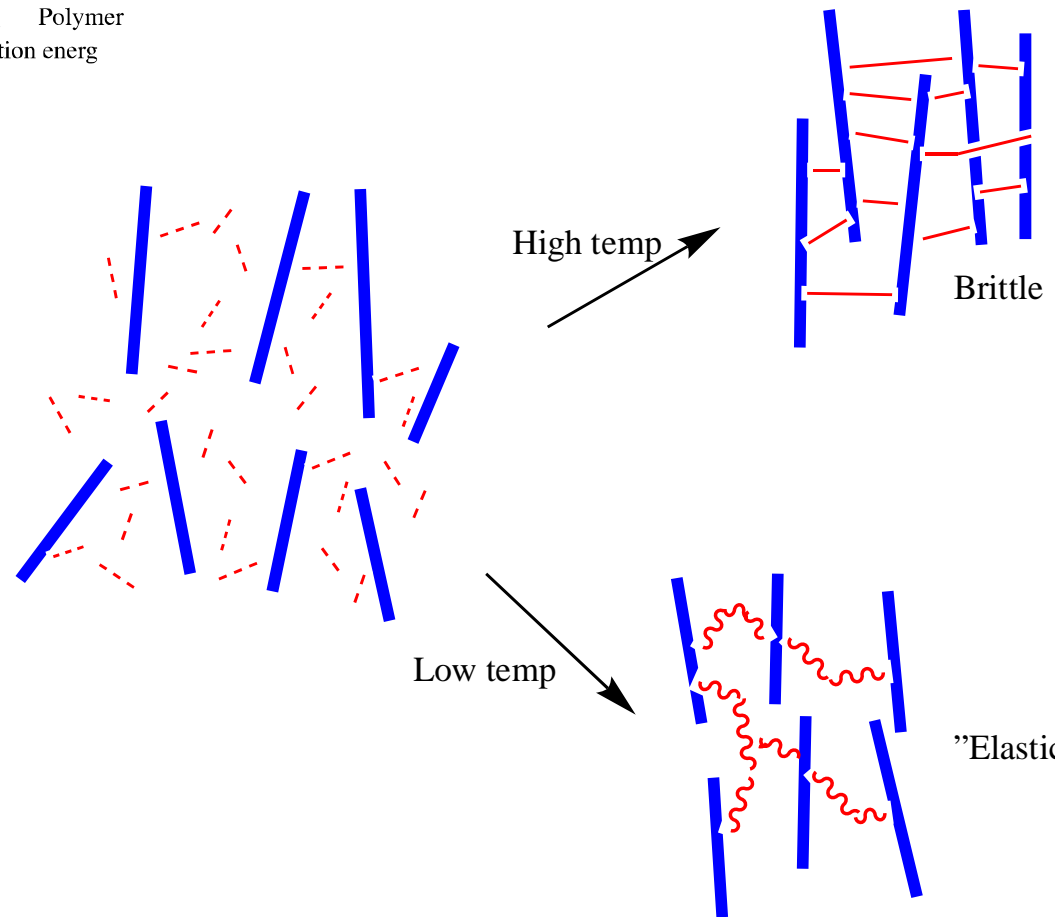
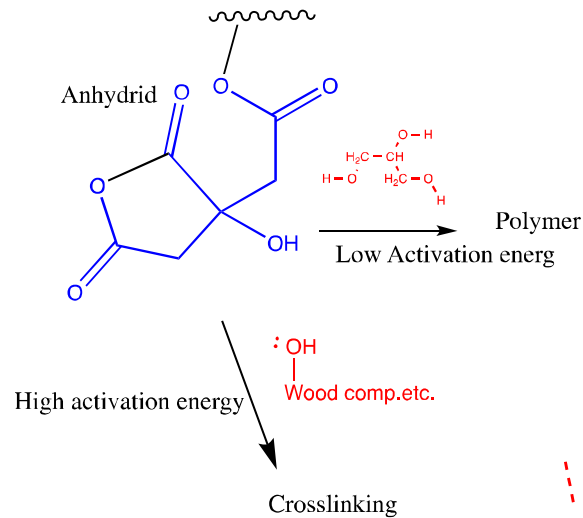


# Genomskinligt papper

- Latest results.
- Papers or nano-papers were soaked in glycerol/citric acid bath, and heated longer time at lower temperature (130C) under pressure.
- Semitransparent films were created.
- Relatively stable for humidity
- We hope that it has good barrier properties.
- Not Brittle – semi elastic!!!!



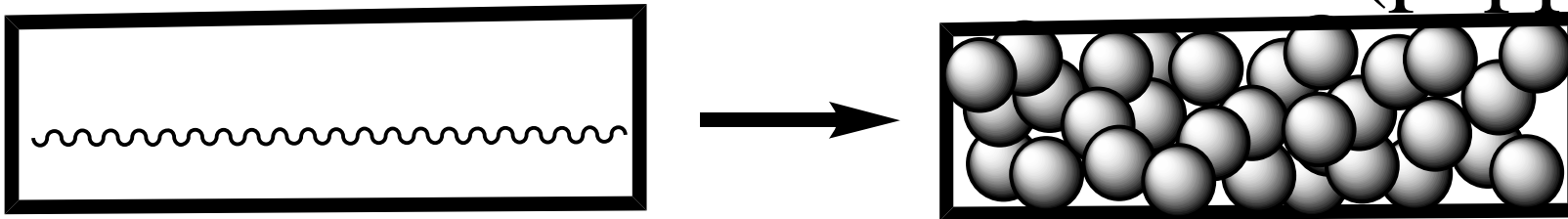
# Why are the mechanical properties so different?



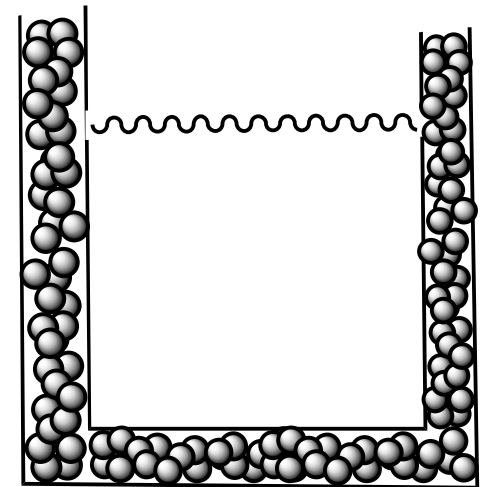
- Theory:
  - Different activation energy for coupling to glycerol than for coupling to polysaccharide/lignin alcohol.
  - Lower temperature stimulate less crosslinking, but longer polymer, i.e. More like rubber!!
  - Also using crystalline cellulose rather than very swollen material may play a role
- Unfortunately, low temperatures lead to longer curing times.



Glycerol kan bilda ett hårt isolerande skum som binder till cellulosa (papper).

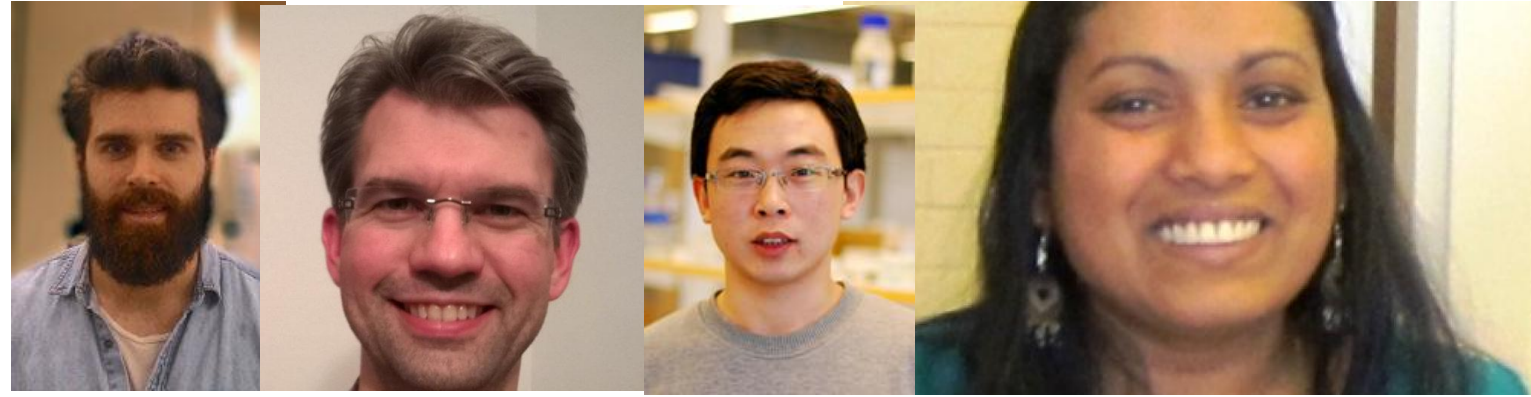


- Use the foam for something good!
- Easy to form foam by putting a citric acid solution in glycerol in for instance a paper and heat in oven or in microwave oven
- The foam is hard and seems to give covalent bond to paper.
- Use in isolating stiff plates?
- Paper baser thermos?





**Tack:**



- Carl Moser
- Henrik Ullsten
- Yadong Zhao
- Rasika Kudahettige-Nilsson
- All the talented teenagers in RAYS!
- Torsby Kommun

**Rays\***  
\*FOR EXCELLENCE

