Polyhydroksyalkanoaatit

Teksti ja kuvat: **Merja Kontro, Helsingin yliopisto ja Ossi Martikka, LAB- ammattikorkeakoulu**

Polyhydroksyalkanoaatit (PHA) ovat yksi yleisimmin tuotetuista biohajoavista biopolymeereistä, joita voidaan tuottaa uusiutuvista hiililähteistä. Ne ovat polyestereitä, joita useat bakteerit syntetisoivat solunsisäisiksi hiili- ja energiavarastoikseen. PHA:eja on eri tyyppejä: Polyhydroksybutyraatti, polyhydroksyvaleraatti, polyhydroksyheksanoaatti ja polyhydroksyoktanoaatti. Polyhydroksyalkanoaatit voidaan jakaa kolmeen ryhmään niiden monomeeriyksiköiden sisältämien hiiliatomien määrän mukaan. Lyhytketjuisissa PHA:issa on vähemmän kuin 5 hiiliatomia monomeeriyksikössä, ja keskipitkäketjuisissa PHA:issa on 5–14 hiiliatomia monomeeriyksikössä. Pitkäketjuisissa PHA:issa on enemmän kuin 14 hiiliatomia, mutta ne ovat harvinaisia ja siksi vähemmän tutkittuja. Polyhydroksialkanoaattien eri kongeneereja on raportoitu olevan kymmeniä. PHA:n ominaisuudet vastaavat polypropeenia ja polyeteeniä, mutta ne ovat täysin biohajoavia ja niitä voidaan tuottaa uusiutuvista lähteistä. Päätyessään jätteeksi, mikrobit hajottavat ne aerobisissa oloissa vedeksi ja hiilidioksidiksi, ja anaerobisissa oloissa metaaniksi. PHA:t ovat niin sanottuja vihreitä muoveja, joilla on perinteisiin muoveihin verrattuna positiivisia ympäristövaikutuksia sekä tuotannon että kierrätyksen suhteen.

PHA:n tuotto

PHA:ien tuotanto on perustunut puhdasmikrobiviljelmien ja esim. sokerijuurikkaan tai -ruo'on jäänteiden käyttöön hiililähteenä, mutta sekaviljelmien käyttö on lisääntymässä voimakkaasti PHA:n tuotossa, koska siten saadaan tuottoprosessin hinta taloudellisesti kannattavaksi. Hiililähteenä voidaan käyttää erilaisia halpoja jätefraktioita, esimerkiksi jätevesilietettä, ja PHA:ta kerääviä mikrobeja voidaan rikastaa mm. aktiivilietteestä. Selektiopaine mikro-organismien PHA:n varastoimiseen pystytään toteuttamaan "feast and famine" -strategialla, jossa sekaviljelmä altistetaan ravinteiden ja/tai hapen vaihtelevalle saatavuudelle. Laaja kirjo Gram-positiivisia ja Gram-negatiivisia bakteereja pystyy syntetisoimaan PHA:ita solunsisäisiksi energia- ja hiilivarastoikseen, mutta vain jotkut niistä riittävästi isommassa mittakaavassa, kuten Cupriavidus necator (aikaisemmin Ralstonia eutropha tai Alcaligenes eutrophus), Alcaligenes latus, Azotobacter vinelandii, Pseudomonas oleovorans, Paracoccus denitrificans, ja Protomonas extorquens.

PHA:n sovelluksia

Polyhydroksyalkanoaateista voidaan valmistaa biomuoveja monenlaisiin eri tarkoituksiin, ja niillä on lukuisia käyttötarkoituksia eri toimialoilla, kuten pinnoitteena ja biolääketieteessä. PHA:n etuna on samojen prosessointimenetelmien käyttö kuin valtamuoveilla, yleisimmin ruiskuvalu ja kalvopuhallus. Merkittävä etu monella PHA laadulla on hyvät barrier-ominaisuudet. Esimerkiksi PHBV-laatu on hyväksytty EU:ssa elintarvikekäyttöön/-kontaktiin jo vuonna 1996. Lisäksi ne ovat maatuvia, joten jos on riski niiden joutumisesta luontoon, on niiden käyttö mm. pakkauskalvoissa ja pulloissa suositeltavaa. PHA -tuotteiden ei kuitenkaan tarvitse olla täysin lyhytkestoisia, esim. Wella on valmistanut PHA:sta shampoopulloja 1990-luvulla, mutta niiden käyttö jäi silloin kustannussyistä vähäiseksi.

Toinen mielenkiintoinen sovellusala PHA muoveille on lääketiede ja kosmetiikka. Ne ovat pääsääntöisesti bioyhteensopivia, joten niistä voidaan valmistaa lääketieteen sovelluksiin vaikkapa erilaisia implantteja, sydänläppiä ja kudosteknologian tuotteita. Niitä on alettu käyttää myös ihonhoidossa, sillä ne toimivat kuorinta-aineina ja kosteudensäilyttäjinä. Monet PHA-laadut ovat myös antioksidantteja ja niiden on havaittu suojaavan UV-säteilyn vahingoittavalta vaikutukselta.

Eräs ehkä yllättävä konsepti PHA -muoville (PHBV) on sen käyttö betonin lisäaineena. Lisäämällä sitä betonin sekaan on mahdollista saada aikaiseksi itseparantuvia betonirakenteita, joissa halkeamat korjaantuvat ja tiivistyvät itsekseen. Tarkoitukseen voidaan käyttää termoplasteiksi kelpaamatonta hukka-PHA:ta, joten näin kustannuksia voidaan saada alas eikä arvokasta materiaalia tuhlata.

Biosykli-projektissa pilotoidaan PHA:n tuottoa ja muovituotteiden valmistusta

Euroopan Aluekehitysrahaston rahoittamassa Biosykli-projektissa tutkitaan Lappeenrannan-Lahden yliopiston, Helsingin yliopiston, LADEC Oy:n, Salpakierto Oy:n, Muoviyhdistys ry:n, ja Lahden ammattikorkeakoulun konsortiossa mm. PHA:n tuottoa, muovituotteiden valmistusta, ja tuottoprosessin kannattavuutta. PHA:n tuottoprosessia ollaan kasvattamassa pilot-mittakaavaan ja ensimmäisiä koeajoja on tehty muovituotteiden valmistamiseksi. PHA:ta eristetään uuttamalla biomassasta esim. ensin dimetyylikarbonaatilla ja sen jälkeen puhdistamalla butanoliuutolla. Tuottoprosessin on todettu olevan kannattava nykyisillä PHA:n maailmanmarkkinahinnoilla.

PHA:n koeajo yrityksessä

Hankkeen puitteissa suunnitelluista yrityskoeajoista toinen on jo suoritettu, PHA-muovin (ENMAT Y1000P PHBV) soveltuvuutta kulmasuojan valmistukseen testattiin TK-Työkalutiimin laitteistolla. Kulmasuoja voisi olla eräs todellinen biohajoavan/maatuvan muovilaadun käyttökohde, sillä on aina riski, että kulmasuojia joutuu luontoon ja toisaalta niiden valmistaminen biomuovista ei todennäköisesti nostaisi tavanomaisen rahdin kokonaiskustannuksia merkittävästi.

Ruiskuvalun kannalta PHA-muovin käyttö ei osoittautunut suureksi haasteeksi. Biomuovi toimi liki volyymimuovien prosessiparametreillä (suppilo 40°C – sylinterit 165°C, 170°C, 180°C – suutin 175°C – muotti 60°C), joten käyttökelpoisten arvojen löytämisessä ei kestänyt pitkään. Prosessointi-ikkuna oli kuitenkin melko kapea; muovi muuttui käytännössä kiinteästä nesteeksi n. 6°C sisällä viitaten korkeaan kristallisaatioasteeseen. Tämä näkyi myös vahvana taipumuksena purseilulle. Lopulta syntyneet kulmasuojat pysyivät hyvin muodossaan, myöskään terävissä muodoissa ei ollut huomautettavaa (kuva 1). Ruiskuvalun jälkeen kappaleet tuntuivat ehkä lähinnä HDPE-muovista valmistetuilta. Tämä ei kuitenkaan ollut pysyvä tila – muutaman päivän kuluttua kulmasuojat olivat muuttuneet koviksi ja jäykiksi. Kokeessa käytetyllä PHBV-muovilla esiintyi siis vahvaa jälkikristallisaatiota. Tämä ei kuitenkaan tarkoita, että kaikki PHBV-muovilaadut olisivat erityisen kristallisia. Kuten muitakin muovituotteita suunnitellessa, tämäkin tulee huomioida myös PHA-laatua valittaessa.

Kuva 1. Koeajossa valmistettuja kulmasuojia.

Bernstein, E.F., Brown, D.B., Schwartz, M.D., Kaidbey, K., Ksenzenko, S.M. and Draelos, Z.D. (2004), "The Polyhydroxy Acid Gluconolactone Protects Against Ultraviolet Radiation in an In Vitro Model of Cutaneous", *Dermatologic Surgery,* Vol. 30 No. 2 I, pp. 189–196.

Chen, G.-Q. (2009), "ChemInform Abstract: A Microbial Polyhydroxyalkanoates (PHA) Based Bio- and Materials Industry", *Chemical Society Reviews,* Vol. 38, pp. 2434–2446.

Chodak, I. (2008), "Chapter 22 - Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Applications", in Belgacem, M.N. and Gandini Polymers and Composites from Renewable Resources, A.B.T.-M. (Eds.), , Elsevier, Amsterdam, pp. 451–477.

Jacoby, S. (2019), "Meet PHAs, the Chemical Exfoliants Your Sensitive Skin Might Just Love", SELF, available at: https://www.self.com/story/phas-chemical-exfoliants-sensitive-skin (accessed 14 July 2020).

Rodriguez-Perez, S., Serrano, A., Pantión A.A., Alonso-Fariñas B. (2018). "Challenges of scaling-up PHA production from waste streams. A review", Journal of Environmental Management, Vol. 205, pp. 215–230.

Stevens, C. V. (2013), *Bio-Based Plastics: Materials and Applications,* John Wiley & Sons.

Vermeer, C.M., Rossi, E., Tamis, J., Jonkers, H.M. and Kleerebezem, R. (2021), "From waste to self-healing concrete: A proof-of-concept of a new application for polyhydroxyalkanoate", *Resources, Conservation and Recycling,* Vol. 164, p. 105206.

Zhang, J., Shishatskaya, E.I., Volova, T.G., da Silva, L.F. and Chen, G.-Q. (2018), "Polyhydroxyalkanoates (PHA) for therapeutic applications", *Materials Science and Engineering:* C, Vol. 86, pp. 144–150.

Kuva 2. PHA:n tuotto fermentorissa.

BIOSYKLI
Päijät-Hämeen biokiertotalous

Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa EU:lta 2014–2020

PÄIJÄT-HÄMEEN LIITTO

Muoviyhdistyksen stipendit ansioituneista opinnäytetöistä

MUOVI YHDISTYS

Muoviyhdistys lahjoitti 400 euron stipendit Aleksi Virtaselle ja Sandra Mäki-Tulokkaalle vuoden 2021 ansiokkaimmista muoviaiheisista opinnäytetöistä Tampereen yliopistossa.

Sandra Mäki-Tulokas

"Recycling of plastics from liquid carton packaging". Tekijä toimi oma-aloitteisesti ja itsenäisesti koko vaativan tutkimusprosessin ajan hyvin ajankohtaisen ja tärkeän aiheen parissa, koska pakkausmuovien kierrätysvaatimukset lisääntyvät jatkuvasti. Muovipakkauksiin liittyvä lainsäädäntö ulottuu kaikkiin pakkauksiin, jotka sisältävät yli 5 % muovia. Työssä tutkittiin eri lähteistä saatujen pulpperirejektien koostumusta, sitten mekaanisia ominaisuuksia ja sulaindeksiä ja lopuksi työstettävyyttä eri menetelmillä. Tässä MuoviPlastin numeroon on tehty tiivistelmä tutkimuksesta.

https://urn.fi/URN:NBN:fi:tuni-202111188532

Aleksi Virtanen

"Dispersion parantaminen aktiivisessa elintarvikemuovimateriaalissa". Työssä tutkittiin itsenäisesti ja tehokkaasti suoraan teollisuudelle tarpeelliseen aiheeseen. Tavoitteena oli tutkia antibakteerisia ominaisuuksia tuovien lisäaineiden dispersiota ja lisäaineiden tyypin ja kokojakauman vaikutusta mekaanisiin ominaisuuksiin elintarvikepakkauksissa.

https://urn.fi/URN:NBN:fi:tuni-202106075730