

WPP PA

**Wood, Pulp and Paper
2014**

Bio-based renewable resources and Materials

Research and education

Katarína Vizárová, Štefan Šutý, Milan Vrška, Igor Šurina, Radovan Tiňo, Michal Jablonský, Soňa Kirschnerová, Svetozár Katuščák

Department of Wood Pulp and Paper , Institute of Natural and Syntetic Polymers, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava

Abstract: One of the conditions for a continuously developing society is its self-sufficiency in renewable resources. Slovakia is a country with rich natural heritage consisting of 41% forest cover and of sustainable flow of renewable raw materials. Slovak University of Technology already in its founding documents since 1939 declares the development of science and education for a society based on renewable raw material sources. Department of Wood, Pulp and Paper (DWPP) has 70 years tradition in education and research in this area. Investigation, exploitation, conservation of this heritage is covered with science, research and technologies lectured and developed on DWPP such as Wood Science, Cellulose Science, Science Paper, Forest Products Sci., Conservation Sci., EcoScience, etc. Research and education are still focused on the chemical technology of pulp and paper. Currently, intensively focused on the trends in improved material, chemical and energetical recovery of plant lignocellulosic (LC) materials and on development of concepts of converting traditional pulp and paper technology into modern LC biorefinery. New modern technologies for ecological coatings of LC material surfaces are being developed too. Bio-based, mainly lignocellulosic materials are an important part of cultural heritage, which should be permanently protected; DWPP educates and develops research with application of interdisciplinarity in conservation science, technology and industry.

1. Úvod

Lignocelulózové suroviny a materiály (LCM) predstavujú významný zdroj trvalého rozvoja spoločnosti - priemyslu, kultúry, vysokoškolského vzdelávania, vedy a výskumu.

Na konferencii WPP 2003 bola formulovaná koncepcia troch dimenzií spoločnosti, súvisiaca s využívaním prírodných celulózových produktov aj s technológiou dreva, celulózy a papiera (DCP/WPP). Produkty lesa a rastlín ovplyvňujú život a hlavné oblasti života a rozvoja spoločnosti, menovite priemysel, kultúru a vzdelávanie a tvoria dominantný základ udržateľného rozvoja v 21. storočí [1].

Motto konferencie WPP 2014, „Materiály, chemikálie a palivá z obnoviteľných zdrojov; prírodné – obnoviteľné – biokompatibilné“ predstavuje kontinuitu vo vytýcenej líni, s väčším dôrazom na čoraz aktuálnejší problém komplexného a efek-

tívneho spracovania stromovej a rastlinnej suroviny na jednej strane a ochrany prírodného a kultúrneho dedičstva na strane druhej. Obnoviteľné rastlinné surovinové zdroje sú najvýznamnejšou alternatívou fosílnym surovinovým zdrojom, ktoré má ľudstvo k dispozícii pre trvalo udržateľný rozvoj spoločnosti. Slovensko je krajina s bohatým potenciálom 41% zalesnenej plochy [2] a udržateľným prúdom obnoviteľných surovín 107 ton/rok [3]. Toto bohaté prírodné dedičstvo tvorí dobrý základ a postavenie priemyselných odvetví, založených na využití a spracovaní lignocelulózových zdrojov na materiály, chemické látky a následne energie. Všetky produkty na báze obnoviteľných zdrojov majú svoj životný cyklus od získania suroviny, cez technologický proces spracovania na materiály a následne produkty až po konečné štadium, spalovanie a premena na energie, prípadne recykláciu. V niektorých prípadoch sa produkty stávajú objektami kultúrneho dedičstva a sú predmetom stabilizácie a ochrany. Jednotlivé fázy tohto cyklu sú samostatnými ale zároveň navzájom sa prekrývajúcimi oblastami výskumu a realizácie. Aktuálny stav v tvorbe koncepcí a smerovaní výskumu v oblasti obnoviteľných zdrojov je v súlade so súčasnými vedeckovýskumnými aktivitami Oddelenia dreva, celulózy a papiera (ODCP), čo ovplyvňuje aj výchovu a vzdelávanie študentov.

2. Vzdelávanie

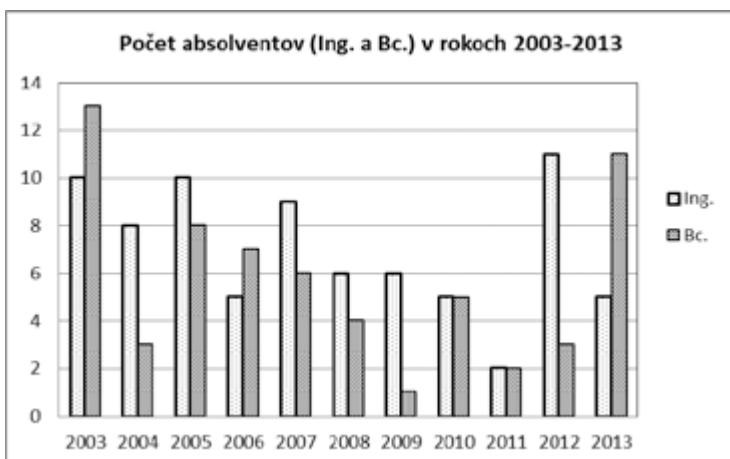
Komplexné vzdelanie z hľadiska chemických technológií spracovania rastlinných LC surovinových zdrojov poskytuje na FCHPT STU v Bratislave už viac ako 70 rokov súčasné Oddelelne dreva, celulózy a papiera. Počas tohto obdobia štúdium absolvovalo viac ako 700 absolventov inžinierskeho a 82 absolventov doktorandského štúdia. Títo absolventi sa postarali o rozvoj celulózo-papierenškého a drevospracujúceho priemyslu v ČR aj SR po druhej svetovej vojne až do súčasnosti, kedy tento priemysel patrí medzi najdôležitejšie priemyselné odvetvia Slovenska.

Súčasný vzdelávací program, zameraný na materiály, chemické látky a energie z obnoviteľných zdrojov zabezpečuje na STU FCHPT hlavne ODCP ako oddelenie, zamerané na obnoviteľné zdroje a materiály, predovšetkým drevo, celulózu a papier, chemické látky a energie, analýzu a chemické technológie ich spracovania. Stále je orientovaný predovšetkým na chemické technológie výroby buničín a papiera. Vzdelávanie pokrýva oblasti chémie a analýzy dreva a LC materiálov, chemické technológie a postupy spracovania rastlinných lignocelulózových zdrojov, fyzikálnochemické vlastnosti buničín a papiera. Študenti získavajú vedomosti aj o technológiách spracovania papiera, papierenškých obalových prostriedkoch. Vzdelávací program presahuje využitie iba pre oblasť priemyslu, nakoľko poznatky o obnoviteľných surovinových zdrojoch na báze dreva možno využívať aj v iných oblastiach spoločnosti ako je ochrana kultúrneho dedičstva alebo kriminalistické skúmanie dokumentov. V súčasnosti a hlavne v poslednej dekáde sa zmeriavame na trendy v oblasti lepšieho materiálneho a chemického ako aj energetického zhodnocovania lignocelulózových surovín.

V rokoch 2008 – 2010 sa ODCP výraznou mierou podieľalo na vytvorení nového študijného programu Ochrana materiálov a objektov dedičstva (OMOD), ktorý je

zameraný na vzdelávanie a výchovu odborníkov pre analýzu a technológie ochrany a konzervovania ,materiálov a objektov kultúrneho dedičstva.

Študenti po absolvovaní trojročného bakalárskeho štúdia v programe Chémia medicínska chémia a materiály, kde získajú vedomosti z prírodovedných a chemicko-inžinierskych disciplín sa v inžinierskom štúdiu špecializujú v študijnom programe Prírodné a syntetické polyméry a module Drevo, celulóza, papier.



Obr. 1: Vývoj počtu absolventov prvého (Bc.) a druhého (Ing.) stupňa štúdia v rokoch 2003 – 2013

Od roku 2010 ODCP už v prvom (bakalárskom) stupni štúdia poskytuje študentom základné poznatky a informácie o obnoviteľných surovinových zdrojoch, ich význame a možnostiach spracovania súčasnými technológiami v predmete Obnoviteľné zdroje a materiály. Tento predmet má u študentov pozitívnu odozvu. Absolventi druhého stupňa štúdia ovládajú najdôležitejšie obnoviteľné zdroje a materiály, morfologické, chemické a technické vlastnosti zložiek rastlinnej a stromovej hmoty, hlavné technológie a produkty ich spracovania. Musia poznať ochranu, spájanie a povrchové úpravy materiálov a objektov a predĺžovanie ich životného cyklu. Osvojujú si princípy, limity a podmienky recyklovateľnosti, obnoviteľnosti a udržateľnosti. Našim cieľom je vzdelávať a vychovávať absolventov s kvalitnými dispozíciami pre rýchlu adaptáciu do pracovného a tvorivého procesu. Nové koncepte a vlastné skúsenosti z výskumnej činnosti, ktoré korešpondujú s novými pristupmi ku komplexnému a efektívemu využitiu stromovej hmoty, transformácií celulózopapierenského priemyslu na LC biorafinériu ako aj svetovými trendmi v ochrane dedičstva aplikujeme do výuky, študenti všetkých troch stupňov štúdia sa bezprostredne zúčastňujú na riešení projektov. Ich konkurencieschopnosť podporuje aj neustála modernizácia infraštruktúry analytických a technologických laboratórií ODCP a dobrá kooperácia v rámci Ústavu prírodných a syntetických po-

lymérov ako aj s ostatnými pracoviskami FCHPT. Radi prijímame a aplikujeme podnety od našich partnerov z praxe. Obr. 1 ilustruje trendy v počte absolventov za posledných 10 rokov. Podľa spätej väzby od absolventov vieme, že naše vzdelávanie poskytuje uplatnenie v širokom spektri profesíí. Okrem univerzitného vzdelávania dlhodobo poskytujeme aj profesné vzdelávanie pre zamestnancov celulózovopapierenského priemyslu. V poslednej dekáde absolvovalo takúto formu vzdelávania viac ako 300 zamestnancov z praxe na rôznych pozíciah.

3. Výskum

Oddelenie sa orientuje na výskum pre oblasť tradičných technológií spracovania ligno-cellulózových surovín na buničiny a papier. V tejto oblasti bolo riešených viacerých projektov. Ako spolupracujúca organizácie sme sa podieľali na dvoch projektoch s Výskumným ústavom papiera a celulózy. V prvom projekte sme sa zaoberali vývojom náterových látok pre výrobu ink-jetových papierov pre fotografickú kvalitu tlače. Výskumné aktivity boli zamerané na štrukturálnu a chemickú analýzu natieraných ink-jetových papierov. V druhom projekte sme spolupracovali na objektívnom hodnotení kvality tlače na ofsetových papieroch. Štúdium morfologickej, chemickej a fyzikálno-mechanickej zmien lignocelulózových materiálov pri recyklácii bolo predmetom výskumu v projekte VEGA. Na tento projekt nadvážuje v súčasnosti prebiehajúci, zameraný na zmenu vlastností buničín a papiera po úprave ultrazvukom. V spolupráci s priemyslom sa realizovali projekty „Vplyv dávkowania AQ na zloženie a kvalitu polobuničiny“, „Procesové a neprocesové vplyvy technológie“ a „Analýza vplyvu procesných parametrov na životnosť lisovacích plstencov on PM 18“, kde sa na základe analýzy prevádzkových dát zistňoval vplyv technológie na životnosť lisovacích plstencov.

ODCP sa zúčastnilo riešenia projektu 7. rámcového programu EU Durawood, zameraného na vývoj vodou-riediteľného náterového procesu pre drevné fasády. V rámci tohto projektu sme vybudovali laboratóriá pre nízkoteplotné plazmové technológie využiteľné na LC povrchy. Tomuto úspešnému projektu predchádzala výskumná aktivita v rámci projektu „Štúdium účinkov elektrickej plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku na povrch masívnych drevených materiálov.“

V súčasnosti sa začíname orientovať v oblasti výskumu na trendy, ktoré smerujú k premene klasických celulózo-papierenských technológií na moderné LC biorafinerie, technológie, ktoré budú efektívnejšie spracovať rastlinné lignocelulózové zdroje na materiály, chemikálie a palivá. Tieto aktivity zastrešuje aj projekt „Biomasa zdroj chemikálií a biopalív“, zameraný na komplexné spracovanie stromovej hmoty a využitie biomasy. Táto oblasť sa intenzívne rozvíja aj vďaka kvalitnej infraštruktúre. V rámci projektu STU bolo vytvorené Národné centrum pre obnoviteľné zdroje a energie. Využitie biomasy a teda aj rastlinných surovín na materiály, chemikálie a palivá zabezpečuje FCHPT. V rámci tohto projektu bolo na ODCP vytvorené centrum na analýzu produktov chemického a termického rozkladu drevnej a rastlinnej biomasy. Tak isto bola vybudovaná infraštruktúra vysokotlakových mikrovlnných a ultrazvukových reaktorov pre rozklad lignocelulózových materiálov.

Riešenie štátnej úlohy výskumu a vývoja „Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v SR KNIHASK“ a ďalších projektov, zameraných na ochranu kultúrneho dedičstva, vyústilo do rozvoja oblasti konzervačnej vedy, technológie (a priemyslu) CSTI (Conservation Science Technology and Industry) na Slovensku [6]. Sústredením vedomostného a jestvujúceho prístrojového potenciálu sa vytvoril interdisciplinárny priestor pre výskum a vývoj identifikácie, degradácie, konzervovania a ochrany materiálov a objektov dedičstva, predovšetkým z prírodných a lignocelulózových zdrojov. Poznatky o papieri, jeho vlastnostiach a štruktúre sú aplikované aj v oblasti kriminalistickej skúmania dokumentov. V tejto oblasti sme zapojení do kriminalistickej výskumu v rámci „Centra excelentnosti bezpečnostného výskumu“ a riešenia projektu, zameraného na štúdium nových metód skúmania dokumentov v spolupráci s Oddelením polygrafie a aplikovanej fotochémie.

Výstupy vedeckých poznatkov, výskumu a vývoja v poslednom desaťročí boli publikované v 290 vedeckých a odborných prácach (z toho 63 karentovaných, 3 vedecké monografie), boli vydané dve vysokoškolské učebnice, vzniklo 9 chránených riešení a 22 správ o vyriešených vedeckovýskumných úlohách.

5. Závery

Veda, výskum a vzdelávanie v oblasti obnoviteľných surovinových zdrojov ovplyvňujú hlavné oblasti života a rozvoja spoločnosti, priemysel kultúru a vzdelávanie. Vzdelávanie poskytuje poznatky dôležité pre široké spektrum profesí, najmä pre stále sa rozvíjajúcu spoločnosť založenú na využívaní a spracovaní rastlinných lignocelulózových zdrojov .

Výzvy do budúcnosti pre ODCP sú nasledovné:
zvyšovanie konkurencieschopnosti zlepšovaním vedomostného potenciálu, rastom kvalifikácie mladých členov tímu a priebežným skvalitňovaním infraštruktúry
zvyšovanie kvality vzdelávania aplikáciou najnovších poznatkov a skúseností z výskumu ako aj požiadaviek praxe
spolupráca s priemyslom
vo výskume, začlenenie sa do medzinárodných výskumných štruktúr na európskej platforme
rozvoj CSTI v spolupráci s pamäťovými fondovými inštitúciami a zvyšovanie konkurencieschopnosti v oblasti identifikácie, analýzy, výskumu a vývoja konzervačných technológií na medzinárodnej úrovni.

6. Literatúra

1. Katuščák, S., „Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper in Culture, Education and Industry“, Proceedings of the Int. Conference Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, September 17 – 19, 2003, City Hotel Bratislava, Bratislava, Slovak Republic
2. Moravčík M., Novotný J., Toma P.: Národný lesnícky program Slovenskej republiky. Ministerstvo pôdohospodárstva SR, Národné lesnícke centrum, 2007, ISBN 978-80-8093-036-3. [cit. 2014-02-20]. Dostupné na internete: <<http://www.nlcsk.sk/files/1279.pdf>>

3. OECD.StatExtracts: Complete databases available via OECD's iLibrary. [cit. 2014-02-20]. Dostupné na internete: <<http://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=FOREST>>
4. Clark J., Deswarte F. 2008 Introduction to Chemicals from Biomass. Wiley, 179s. ISBN 978-0-470-05805-3
5. Kellomäki S. 1998 Forest Resources and Sustainable Management In Papermaking Science and Technology, book 2 TAPPI Press. 425s. ISBN 952-5216-02-0
6. Katuščák S.: Koncepcia rozvoja konzervačnej vedy, vzdelávania, technológie a priemyslu na Slovensku. 2009. [cit. 2014-02-20] Dostupné na internete:<http://knihask.eu/realizacia/2009_KoncepciaRozvojaKonzervVedy.pdf>

Možnosti využitia lignínu a celulózy ako zložky gumárskych zmesí

Janka Kubačková, Ivan Hudec, Jozef Feranc, Jozef Prečo, Štefan Šutý

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie,
Ústav Prírodných a Syntetických Polymérov, Oddelenie Plastov a Kaučuku, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, janka.kubackova@stuba.sk

Abstract: This paper presents an overview of possibilities for lignin utilization and basic investigation of cellulose as a filler in rubber composites. At first, several commercial types of calcium lignosulfonates were tested as fillers in natural rubber blends. The obtained results revealed that lignosulfonates significantly influence the curing process, probable because of mutual reaction of lignosulfonate with curing additives. The chosen type of lignosulfonates CA 120 which significantly increased the tensile properties of vulcanizates was following tested as partial replacement of filler in rubber blends (carbon black), as a stabilizer as well as adhesion promoter in rubber blend. It was observed that lignosulfonate is possible to exploit as a partial replacement of carbon black in quite wide range of concentration. Lignosulfonate CA 120 also increases the thermooxidative stability of vulcanizates and its stabilizing effect is comparable with conventional rubber antioxidant IPPD. Moreover, addition of CA 120 up to 10 phr significantly increases the rubber to metal adhesion. Basic exploration of cellulose as a filler in rubber compounds lead to conclusion that it is necessary to modify the cellulose surface in order to improve compatibility with rubber matrix.

Kľúčové slová: lignin, celulóza, gumárenské zmesi, stužujúci efekt, stabilizačné vlastnosti

1. Úvod

Lignocelulázové materiály v súčasnosti predstavujú perspektívny a ľahko dostupný zdroj energie a surovín. Z veľkej časti sa jedná buď o odpadové materiály alebo časti rastlín, ktoré nemajú potravinárske využitie, ich zdroje sú obnoviteľné a ich cena je v porovnaní s fosílnymi surovinami veľmi nízka. V dôsledku čoraz väčnejšej otázky vyčerpateľnosti fosílnych zdrojov by tieto materiály mohli v budúcnosti predstavovať ideálnu surovinu na výrobu rôznych chemikálií, palív, biokompatibilných materiálov, ako aj zložiek v polymérnych zmesiach a kompozitoch.

Gumársky priemysel je odvetvím, v ktorom sa využitie lignocelulázových materiálov testovalo už od 50. rokov 20. storočia. V prípade lignínu sa testovali najmä jeho stužujúce a stabilizačné vlastnosti v zmesiach na báze prírodného alebo syntetických kaučukov. Podobne aj celulázové vlákna boli využívané hlavne ako plní-

vo v rôznych výrobkoch pre automobilový priemysel. Vývoj nových syntetických materiálov s lepšími vlastnosťami však využitie týchto prírodných polymérov potlačil do úzadia. V posledných rokoch lignocelulózové materiály opäť pritahujú veľkú pozornosť vedeckej verejnosti hlavne vďaka ich dostupnosti, nízkej cene a obnoviteľnému charakteru. Okrem toho sa stále zvyšujú aj legislatívne požiadavky na používanie environmentálne priateľných materiálov, v dôsledku čoho sa výskum v oblasti polymérnej chémie zameriava predovšetkým na aplikáciu materiálov z prírodných zdrojov, ktoré majú potenciál nahradíť konvenčne používané materiály.

Cieľom predkladanej práce bolo štúdium aplikačných možností rôznych typov lignosulfonátov, lignínov a celulózy v modelových, ako aj reálnych kaučukových zmesiach.

2. Výsledky a diskusia

2.1. Aplikácia lignosulfonátov v kaučukových zmesiach

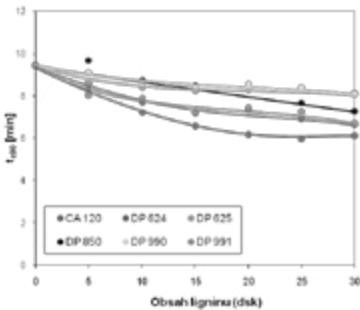
V rámci experimentálnych prác sa testovalo niekoľko typov komerčných typov vápenatých lignosulfonátov (tab.1) v koncentračnom rozsahu od 5 do 30 dsk v modelových zmesiach na báze prírodného kaučuku. Modelové zmesi okrem kaučuku ako matrice a vápenatých, resp. sodných lignosulfonátov ako plniva obsahovali aktívátory vulkanizácie (stearín a ZnO) a vulkanizačné činidlá (síra a sulfénamidový urýchľovač).

Tab. 1: Vlastnosti testovaných lignosulfonátov

Typy lignosulfonátov	Mw	Obsah vápnika	Obsah síry
	g/mol	%	%
CA 120	24 000	5	7
DP 624	30 000	5	7
DP 625	6 000	5	5
DP 850	6 400	1,8	6
DP 990	64 000	7,1	7
DP 991*	6 100	0,01	7

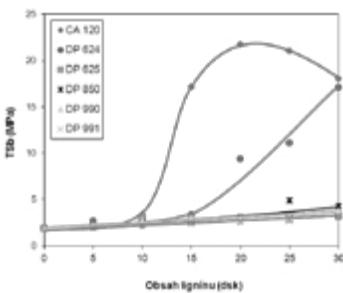
*DP 991 – lignosulfonát sodný

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že lignosulfonáty aktívne vplyvajú na proces vulkanizácie modelových kaučukových zmesí. Vzhľadom k tomu, že makromolekula lignosulfonátu môže obsahovať rôzne reaktívne skupiny a obsahuje pomerne vysoký obsah síry, dá sa predpokladať, že pravdepodobne dochádza k vzájomným reakciám so zložkami sírneho vulkanizačného systému, čo sa v konečnom dôsledku prejavilo poklesom optimálneho času vulkanizácie a spracovateľskej bezpečnosti so zvyšovaním koncentrácie lignosulfonátov (obr.1).



Obr. 1: Vplyv lignosulfonátov na optimum vulkanizácie

Aplikáciou lignosulfonátov typu CA 120 a DP 624 došlo k výraznému nárastu pevnosti pri pretrhnutí vulkanizátov (obr.2).



Obr. 2: Vplyv lignosulfonátov na pevnosť v ľahu pri pretrhnutí

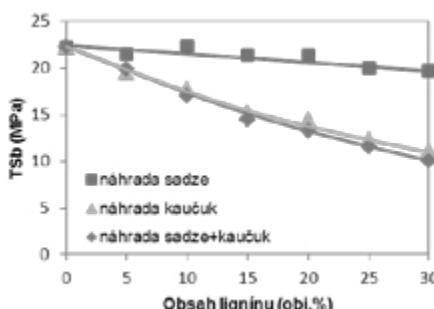
V prípade ostatných typov lignosulfonátov boli mechanické vlastnosti vulkanizátov s rôznym stupňom plnenia iba porovnatelné s pevnosťou neplnenej zmesi. Získané výsledky poukazujú na fakt, že veľmi dôležitou charakteristikou je zrejme molekulová hmotnosť testovaných lignosulfonátov.

Kedže v prípade modelových zmesí plnených lignosulfonátom CA 120 bol dosiahnutý najvyšší stužujúci účinok, v ďalšom sa testoval tento typ prírodného plniliva aj v reálnych receptúrách kaučukových zmesí. Sledoval sa vplyv prídavku lignosulfonátu ako potenciálnej náhrady sadzí, kaučuku a oboch spomínaných zložiek v reálnej NR/SBR kaučukovej zmesi určenej pre náenosové vrstvy na kordy plášťov pneumatík. Z dosiahnutých výsledkov vyplynulo, že akákoľvek náhrada, či už sadzí alebo kaučuku lignosulfonátom, spôsobuje významné zmeny vo vzťahoch medzi zložkami v zmesi, čoho dôsledkom sú aj zmeny vo výsledných vlastnostiach zmesí.

a vulkanizátov. V dôsledku náhrady časti kaučuku lignosulfonátom dochádza k výraznemu predĺženiu optima vulkanizácie, ako aj k poklesu fyzikálno-mechanických vlastností zmesí.

Naopak, ak boli čiastočne nahradzane sadze, pevnosť v ľahu pri pretrhnutí zostala zachovaná v pomerne širokom koncentračnom rozpätí (obr.3), ľažnosť vulkanizátov sa so zvaščujúcim sa pomerom lignosulfonát/ sadze zvyšovala, pričom gumárenské moduly sa logicky znížili.

Vzhľadom na dosiahnuté výsledky možno konštatovať, že lignosulfonát CA 120 sa javí ako perspektívna náhrada komerčných sadzí až do 20 obj.%, čo by mohlo v budúcnosti viest k produkcií lacnejších a environmentálne priateľných výrobkov.

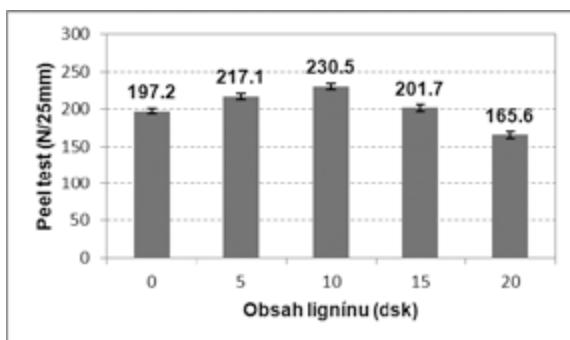


Obr.3: Vplyv objemovej náhrady sadzí, kaučuku a oboch zložiek lignosulfonátom na pevnosť v ľahu pri pretrhnutí

Jednou z oblastí v rámci gumárenského priemyslu, kde by mohol lignín a jeho deriváty nájsť svoje uplatnenie je stabilizácia elastomérnych zmesí. Je všeobecne známe, že lignín je považovaný za „najstabilnejší komponent bunkových stien rastlín“ z čoho plynie jeho potenciálne využitie ako antioxidantu v kaučukových zmesiach. Z hľadiska jeho stabilizačných vlastností je dôležitá predovšetkým jeho fenyl-propánová štruktúra a najmä fenylové hydroxylové skupiny, ktoré by mali aktívne reagovať s produktmi oxidačnej degradácie. V rámci prác sa vybraný lignosulfonát CA 120 otestoval vo funkcií stabilizátora a jeho účinok sa porovnával s komerčným gumárenským antioxidantom IPPD (N-izopropyl-N-fenyl-p-fenylén diamín) v zmesiach na báze prírodného a butadiéstyrenového kaučuku plnených sadzami. Stabilizačný účinok sa hodnotil na základe retencie fyzikálno-mechanických vlastností po urýchlenom termooxidačnom starnutí pri teplote 70 °C. Zo získaných výsledkov vyplynulo, že lignosulfonát zvyšuje antioxidačnú stabilitu vulkanizátov a má dokonca porovnatelný účinok ako bežne používaný antioxidant IPPD. Vďaka svojim stabilizačným účinkom by mohol byť lignosulfonát v budúcnosti využitý ako účinná náhrada niektorých komerčných synteticky pripravených antioxidantov.

Popri ochrannej funkcii lignínu v rastlinných bunkách je veľmi dôležitá aj jeho mechanická funkcia. Lignín pôsobí ako lepidlo, ktoré drží spolu celulózové vlákna

a vytvrdzuje bunkovú stenu, pričom zvyšuje jej odolnosť voči nárazu, tlaku i ohybu. Z toho plynie jeho potenciálne využitie ako činidla na zlepšenie adhézie gumárskych zmesí k výstužným materiálom textilného alebo kovového charakteru náhradou tzv. adhéznych činidiel. Za účelom preskúmania prídavku lignosulfonátu ako promotóra adhézie do kaučukových zmesí sa testovaný lignosulfonát CA 120 pridával do gumárskych zmesí v množstve 5 až 20 dsk. Zo stanovenia statickej súdržnosti (Peel test) vyplynulo, že prídacok lignínu v množstve 5 a 10 dsk zvyšuje adhéziu kaučukových zmesí k oceľovému kordu, avšak ďalším zvyšovaním koncentrácie lignínu už dochádza k jej poklesu (obr. 4).



Obr. 4: Vplyv obsahu lignosulfonátu CA 120 na statickú súdržnosť zmesí s kordom

2.2. Aplikácia celulózy v kaučukových zmesiach

Ďalším významným prírodným polymérom z hľadiska jeho výbornej dostupnosti a obnoviteľného charakteru je celulóza, ktorá sa testovala ako plnivo v modelových kaučukových zmesiach na báze prírodného kaučuku. Testovali sa dva typy celulózy, a to mikrokryštaličká celulóza *Fabocel* a vláknitá celulóza *Greencel* v koncentračnom rozsahu 10-40 dsk. Získané výsledky ukázali, že celulóza nepôsobí ako stužujúce plnivo, pretože výrazne znižuje pevnosť, ako aj ľahlosť samotnej kaučukovej zmesi, čo možno pripísati vysoko polárному charakteru celulózy. Hydrofilný charakter celulózy znižuje jej kompatibilitu s nepolárnym prírodnym kaučukom, silné vodíkové väzby zrejmé spôsobujú aglomeráciu častíc, čo v konečnom dôsledku vedie k zlej dispergácii celulózy v kaučukovej matrici a tým aj k zhoršeniu sledovaných vlastností. Na druhej strane, aplikáciou oboch typov celulózy došlo k zvýšeniu tuhosti zmesí, čo sa prejavilo zvýšením tvrdosti a gumárenských modulov vulkanizátov.

Za účelom zvýšenia kompatibility medzi kaučukovou matricou a mikrokryštalickou celulózou sme sa pokúsili modifikovať jej povrch pôsobením plazmy v páraph hexametylénidisiloxánu, silánových väzbových činidiel (bis-trietoxypropylsilyl

polysulfidu) a sulfitového výluhu v prostredí kvartérnej amóniovej soli. Aplikáciou týmto spôsobom modifikovanej celulózy nedošlo k žiadnej výraznej zmene fyzikálno-mechanických vlastností vulkanizátov z čoho vyplýva, že použité metódy modifikácie celulózy neboli dostatočne účinné. V prípade plazmovej modifikácie mikrokryštalickej celulózy však došlo k čiastočnej hydrofobizácii jej povrchu, ktorá sa prejavila znížením povrchovej energie a súčasne aj zvýšením ľahosťí vulkanizátov plnených takto modifikovanou celulózou.

3. Záver

Získané výsledky poukazujú na fakt, že lignín a jeho deriváty sú perspektívnymi prírodnými polymérmi, ktoré by mohli byť využité v mnohých gumárenských aplikáciách ako ďalšie aditívum alebo ako čiastočná náhrada niektoréj z bežne používaných zložiek kaučukových zmesí.

V prípade aplikácie celulózy je nevyhnutné nájsť vhodné modifikačné metódy jej povrchovej úpravy, ktoré by viedli k zlepšeniu kompatibility s kaučukovou matricou a k príprave kompozitov s vyhovujúcimi mechanickými vlastnosťami.

Poďkovanie:

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV069412.

Fractionation and characterization of lignins as and efficient tools for their better valorization

Michal Jablonský, Jakub Kočiš, Štefan Šutý, Aleš Ház, Igor Šurina,
Milan Vrška, Radovan Tiňo

Department of Wood, Pulp and Paper, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: Dissolution and fractionation of lignocellulosic material is a critical step of valorization of lignins. Content of different types of lignin precursors and the content of functional groups OH and OCH₃ is affecting their utilization. Chemical and physical characterization of isolated lignin fractions is the key tool for further lignins application. Presented work deals with the isolation of the lignin from the black liquor by the precipitation method, using a variety of acids. Properties of isolated lignin, preparations and different application and the possibilities of using lignins for various industrial sectors are presented.

Keywords: lignin, fractionation, functional groups, industrial sectors

1. Introduction

Delignification technologies are fundamental processes of dissolution of lignin. The result of delignification of agricultural and silvicultural vegetation is black liquor. Black liquor is a highly complex mixture and contains dissolved lignin fractions, and fractions of cellulose and hemicelluloses. Lignin fractions have three-dimensional structures comprising a large number of the units connected through carbon-carbon bonds, which are variously ruptured. The properties of lignins can be summarized as follows [1-5]: lignosulfonate, a water soluble polymer, is isolated from sulphite liquor, a by-product from the sulphite pulping process. The weight average molecular mass (Mw) is 1,000 – 50,000 (up to 150,000) and polydispersity 4.2 – 7.0. Kraft lignins, which are derived from the kraft (or sulphate) process, have low polarity and are water insoluble. Their polydispersity is less than sulphite lignins and Mw values of 1,500 and even up to 25,000. The lignin coming from the organosolv process is water insoluble and its molecular weight is possibly too small to be suitable as a pre-polymer for plastics production. Mw values of 500 and even up to 10,800 and polydispersity may range from about 1.0 – 4.7. Mw of soda lignin is reported to be around 1,000 – 3,000 (up to 15,000), with a polydispersity index of 2.5 to 3.5. This paper is aimed at verifying the hypothesis that the properties of precipitated lignins depend on acid used as a precipitating agent.

2. Experimental

Acid fractionation from black liquor (kraft black liquor – Bukoza Holding, black liquor annual plants OP Papírna, Olsany). The precipitation of lignin from black liquor was initially studied as a single step process in which dilute acid solution (5 wt. %) was added to the black liquor with the pH adjusted to the desired value. 100 mL of the black liquor was treated with different amount of diluted sulphuric acid (or HCl, HNO₃, CH₃COOH) to obtain a final pH value 5, 4, 3 and 2 (for CH₃COOH pH=4.3). Elemental analysis, higher heating value, pyr-GC MS, UV/Vis spectroscopy, nitrobenzen oxidation and GPC were determined by a standard method. Details are given elsewhere [6-12].

3. Results and discussion

The chemical properties such as elemental analysis, higher heating value, determination of hydroxyl groups by UV/VIS spectroscopy, methoxyl groups and analysis lignins by pyr-GC MS and thermal and mechanical properties are presented in six works [6-9, 12, 13].

3.1. Elemental analysis, ash content and higher heating value

On the average, the higher heating value (HHV) of lignins is 24.3 ± 1.1 MJ/kg of dry lignin. The weight percentage of elements C, H, N, S, ash content, and HHV of the isolated precipitated lignins are listed in Table 1.

3.2. Functional groups

The inhomogeneity of lignin is caused by the different composition, particle size, cross-linking and functional groups. Structure analysis of lignin is an important issue in the chemistry of lignin-based materials. In the research paper Jablonsky et al. [8] proposed a simple method for the prediction of methoxyl groups in the lignin. The content of methoxyl groups (% wt) of lignin was calculated using the following equation: $OCH_3 = -18.577 + 4.066(H) + 0.345(O)$. The average absolute error of this correlation is 13.9%. To monitor and analyze changes in the conjugated phenolic compounds in isolated precipitated, ionization difference UV-Vis spectroscopy was applied. These lignins had absorption maxima around 219, 251, 300 and minima centered at 232, 278 nm [7]. From the results of Table 2 it can be shown that content of non-conjugated, conjugated and total amount of phenolic hydroxyl groups is different. This can be due to the method, raw material, and experimental conditions used in the pulping process, method of lignin isolation and type of acids. In terms of antioxidant activity of lignin appears to be particularly important content of phenolic hydroxyl groups, which could contribute to increased stability of rubber compounds. Lignin efficiency is comparable to the commercial stabilizer

IPPD (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine). Isolated lignins can be used as a suitable replacement of commercial stabilizer IPPD. It was also found that the isolated lignins similarly as commercial lignosulphonate (Ca Borrement 120) are showing a very good compatibility with the rubber matrix and are uniformly dispersed throughout the volume of the mixture. Addition of these lignins can help to prepare vulcanizates with better mechanical properties than with the addition of Borrement Ca 120 [13].

Tab. 1: Elemental analysis, ash content and higher heating value of lignins.

Samples: Lignin isolated	N (%)	H (%)	S (%)	C (%)	Ash (%)	HHV (MJ/kg)
H_2SO_4 , pH 5	1.13	5.52	1.04	57.41	6.93	23.34
H_2SO_4 , pH 2	1.09	5.36	1.87	56.49	4.64	22.97
HNO_3 , pH 3	1.85	5.91	0.01	62.06	1.91	25.23
HCl, pH 3	1.20	5.72	0.01	58.69	2.13	23.86
CH_3COOH , pH 4.3	1.21	5.93	0.00	62.48	5.99	25.40
Kraft, H_2SO_4 , pH 3	0.28	4.62	3.91	55.68	3.85	23.62

Tab. 2: The content of non-conjugated, conjugated and total amount of phenolic hydroxyl groups for lignins. [7]

Samples	Non-conjugated phenolic struc. (I+III), mmol/g	Conjugated phenolic struc. (II+IV), mmol/g	Total amount of phenolic hydroxyl groups, mmol/g
lignin (H_2SO_4 , pH 3)	2.24	0.31	2.55
Kraft lignin Bukoza	3.13	0.39	3.52
Lignin (HNO_3 , pH 3)	2.20	0.23	2.43
Lignin (CH_3COOH , pH 4.3)	1.30	0.16	1.46
Lignin (HCl, pH 3)	1.33	0.18	1.52

3.3. Nitrobenzene oxidation

Nitrobenzene oxidation is one of the standard procedures for analyzing lignin. The composition of three monomeric lignin unit, which are capable to produce the corresponding degradation product of vanillin, vanillic acid, syringaldehyde, syringic acid, p-hydroxybenzaldehyde and p-hydroxybenzoic acid, and were analyzed on the results shown in Table 3. Vanillin was found to be the predominant followed by syringaldehyde as a second major degradation product. The total yield of the oxidation products is ranged from 5.88% to 6.75%. H:G:S-ratios were also calculated for precipitated lignins. G-units for lignin samples in the range of 67 – 69%. The values for S-units and H-units of precipitated lignin samples are in the range of 22 – 24% and 9%, respectively.

3.4. Molecular properties

The molecular weights (Mw and Mn) and distribution of molecular weights of lignins are very important macromolecular parameters. These parameters (physico-chemical) are useful in the study of the hydrodynamic behavior of macromolecules in solution, as well as of their conformation, size and some structural properties such as functionality, branching coefficients and crosslink density. Tab. 3 shows the data for macromolecular properties of isolated lignin fractions. The effect of precipitation at different pH didn't show significant changes in the molecular weight of the precipitated fractions.

Tab. 3: Yields of degradation products of the precipitated lignin for nitrobenzene oxidation and molecular properties.

	Yield (%)			
	Lignin isolated with H ₂ SO ₄ (5%)			
	pH – 5	pH – 4	pH – 3	pH – 2
Vanillin and vanillic acid	4.18	4,02	3,94	3.95
Syringaldehyde and syringic acid	2.04	1.62	1.51	1.55
p-hydroxybezaldehyde and p-hydroxybenzoic acid	0.53	0.47	0.42	0.46
Mol. ratio G/S/H (%)	67/24/9	68/23/9	69/22/9	68/23/9
Mn	561	519	490	496
Mw	10575	10037	9236	9325
PD (polydispersity)	18.9	19.4	18.9	18.8

3.5. TGA and DTG analysis

The thermogravimetric as well as difference thermogravimetric analysis data are summarized in Table 4. The TG and DTG data show a higher thermal stability of lignin preparation. All these lignins have shown a wide variation in their thermal degradation phenomena. Lignin decomposition is a complex process involving several competing reactions. During the reactions, various bond scissions within lignin molecule occur at wide ranges of temperatures based upon the bond energy.

Lignin valorisation is a key-issue for an economic lignocellulosic biorefinery. Potential obtained substances from guaiacyl units: apocynol, guaiacol, creosol, vanillin and ferulic acid, and from syringyl units syringic acid, sinapic acid, syringaldehyde, and others. (2) There are potentially large markets for purified phenols derived from lignin. One goal of researchers has been to devise methods for incorporating lignin into solid materials. In spite of extensive research to expand the use of lignins into industrial materials, some of the results obtained have been very successful applied into the practice example (wafer board, OSB).

Due to the rising prices of various types especially aromatic hydrocarbons can be expected in the near future a sharp increase in the deployment of technologies for the conversion of lignin preparations for chemicals with added value. In the continuing rise in prices, which in some cases rose to record prices, is expected further increase in these prices in the following years. Based on these assumptions it can be expected that the introduction of new innovative technologies for the extraction and conversion of lignin to value-added chemicals has an open door.

Tab. 4: Thermogravimetric analysis of various isolated lignins and weight loss of lignins in degradation temperature regions

Lignin samples isolated by	Major degradation temperature in regions °C				Residue at 800°C (%)
	0-210	210-360	360-650	650-800	
H ₂ SO ₄ , pH 3 / (weight loss %)	139.5/(3.6)	255.5/(24.7)	445.8/(60.5)	611.5/(0.2)	10.7
HNO ₃ , pH 3	140.2/(3.4)	285.9/(20.6)	468.9/(71.5)	657.2/(1.7)	2.8
HCl, pH 3	148.7/(7.7)	247.1/(23.9)	574.5/(55.6)	703.2/(6.3)	4.1

4. Conclusions

Characterization of the properties of the obtained lignin fractions is a key tool for obtaining the lignin and its further processing. Of particular importance is the characterization of individual functional groups, molecular characteristics, which can lead to the identification of further processing of these fractions for value-added products. Due to the increasing prices of individual mainly aromatic products in global markets can be expected surge in innovative technologies into biorafinery operations.

Acknowledgement

This article was created with the support of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic within the Research and Development Operational Programme for the project „University Science Park of STU Bratislava”, ITMS 26240220084, co-funded by the European Regional Development Fund and National Center for Research and Application of Renewable Energy Sources, ITMS: 26240120016, supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF and Finalization of Infrastructure of the National Center for Research and Application of Renewable Energy Sources (ITMS: 26240120028). This publication was supported through the projects APVV-0850-11 and VEGA 1/0775/13.

5. References

1. Vishtal, A., Kraslawski, A. 2011. Challenges of industrial application of technical lignins. In BioResources, Vol. 6, Iss. 3, p. 3547-3568.
2. Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., Johnson, D. 2007. Top Value-Added Chemicals from Biomass. Volume II—Results of Screening for Potential. DOE Report PNNL-16983.
3. Lora, J. 2008. Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier: Oxford, 551 p.
4. Ház, A., Jablonský, M., Botková, M., Orságová, A., Sládková, A., Šurina, I. 2013a. Using of lignins from liquid waste. In Environmental aspects of recovery of liquid waste. Košice: Equilibria, p. 62-69.
5. Jablonský, M., Vrška, M., Šutý, Š., Ház, A., Šurina, I. 2013. Renewable resources: Lignin and its potential In Environmental aspects of recovery of liquid waste. Košice: Equilibria, p. 37-48.
6. Ház, A., Jablonský, M., Orságová, A., Šurina, I. 2013. Characterization of lignins by py-GC/MS. 4th International Scientific Conf., Renewable Energy Sources, p. 55-59.
7. Jablonský, M., Botková, M., Kočiš, J., Šima, J., 2014. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. In Cell Chem Technol, accepted.
8. Jablonský, M., Botková, M., Adamovská, J., 2014. Prediction of content of methoxyl groups in lignin from ultimate analysis. In Cell Chem Technol, accepted
9. Jablonský, M., Ház, A., Orságová, A., Botková, M., Šmatko, L., Kočiš, J. 2013. Relationships between elemental carbon contents and heating value of lignins. 4th International Scientific Conf., Renewable Energy Sources, p. 67-72.
10. Kačík, F., Solár, R., Baloghová, D. 1995. Analysis of lignin nitrobenzene oxidation products by high performance liquid chromatography (HPLC). In Drev. Vyskum, Vol. 40, Iss.3, p. 13–20.
11. Kačík, F., Solár, R., Melcer, I. 1992. Gel permeation chromatography of lignins on the Separon HEMA columns. In Drev. Vyskum, Vol. 135, p. 39-48.
12. Ház, A., Jablonský, M., Orságová, A., Šurina, I. 2013. Determination of temperature regions in thermal degradation of lignin. 4th International Scientific Conf., Renewable Energy Sources, p. 49-52.
13. Kubačková, J., Feranc, J., Hudec, I., Šutý, Š., Jablonský, M., Annus, J., Preto, J., 2013. Antioxidant properties of lignin in rubber blends. In Elastomery. Tom 17, Nr. 3, p. 21-27.

Biomass – Sustainable Raw Material for Energy and Chemistry

Dušan Bakoš

ICARST n.o., dusan.bakos@icarst.org

Abstract: The paper presents new trends in biomass conversion to biofuels and chemicals focusing on the second generation technology including the concept of biorafineries, as well as a progress in research and strategy in both third and fourth generation of biofuel technologies.

Kľúčové slová: biomass, conversion, biofuels, bioraffinery, green chemistry

1. Introduction

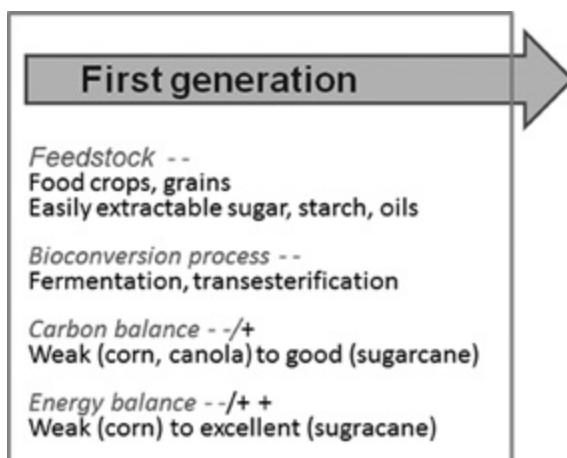
A plant is a ‘growth machine’: the above-ground part catches light and CO₂ (0.03% *in the atmosphere*), the below-ground part absorbs water and mineral nutrients. The combined intake enables the plant to produce—along ingenious routes—biomass that can be invested in growth above, and below, ground or stored. By photosynthesis, and by further biosynthesis numerous carbohydrates and other substances are formed, the composition of which depends on the type of plant.

The world biomass production amounts to 170 000 million tons per annum, of which, however, only 3% or 6000 million tons per annum are being cultivated, harvested and used (food and non-food). Within this definition, biomass for energy can include a wide range of materials. The realities of the economics mean that high value material for which there is an alternative market, such as good quality, large timber, are very unlikely to become available for energy and potential applications in green chemistry. However there are huge resources of residues, co-products and waste that exist which could potentially become available, in quantity, at relatively low cost, or even negative cost where there is currently a requirement to pay for disposal.

As there is wide diversity in the characteristics and properties of different classes of material and their various sub-groups, there is also a wide range of conversion technologies to make optimum use of them, which include both thermal and chemical platform (sugar platform). Besides chemical composition, surface and structural properties are key to developing a sound understanding of recyclability and conversion mechanisms.

2. Conventional and future conversion processes

The **first generation** biofuels are known for their manifold problems: when made from grains such as corn or canola, they have negative impacts on food prices (this is not the case with sugarcane) and when relying on a crop like palm oil they threaten biodiversity; their carbon balance is bad in that they don't reduce the main greenhouse gas much or because conventional farming techniques (e.g. releasing nitrous oxide) offset the reduction (this, again isn't the case for sugarcane ethanol); their overall energy balance isn't that strong either (some have found that for corn ethanol it can even be negative; for sugarcane, the balance remains good). Finally,



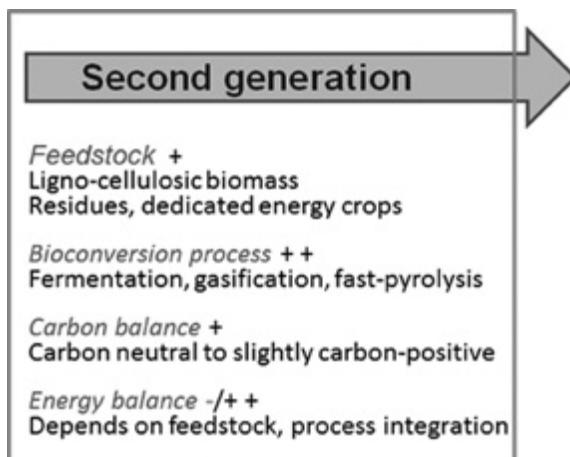
these first generation biofuels rely on relatively inefficient conversion technologies such as fermentation by conventional yeast strains or on transesterification by alkali catalysts.

The most important is the **second generation** fuels which involve a change at the bioconversion step and get rid of the apparent fuel versus food dilemma. Instead of only using easily extractible sugars, starches or oils as in the previous generation, these techniques allow for the use of all forms of lignocellulosic biomass. Grass species, trees, agricultural and industrial residues can all be converted via two main pathways: a biochemical and a thermochemical route. The first relies on dedicated enzymes and/or microorganisms that can break down cellulose and lignin to reach the sugars contained in the biomass. This pathway yields "cellulosic ethanol". On the other hand, similar (engineered) microorganisms can also transform biomass into gaseous fuels like biogas and biohydrogen, via a process known as anaerobic digestion. Breakthroughs in synthetic biology may yield artificial biological organisms that perform these tasks in a highly efficient manner [1].

If biomass conversion processes and equipment to produce fuels is integrated, so power, heat, and value-added chemicals from biomass are final products we can

call this “**bioraffinery**”. The biorefinery concept is analogous to today’s petroleum refinery, which produce multiple fuels and products from petroleum. By producing multiple products, a biorefinery takes advantage of the various components in biomass and their intermediates therefore maximizing the value derived from the biomass feedstock.

A very important **thermochemical route** converts biomass via processes such as gasification and fast-pyrolysis. Gasification allows for the production of very clean synthetic biofuels, by liquefying the syngas via Fischer-Tropsch synthesis - combined, this pathway is known as ‘biomass-to-liquids’ (BTL). It remains relatively energy intensive, but the integration of processes promises increased efficiency. In

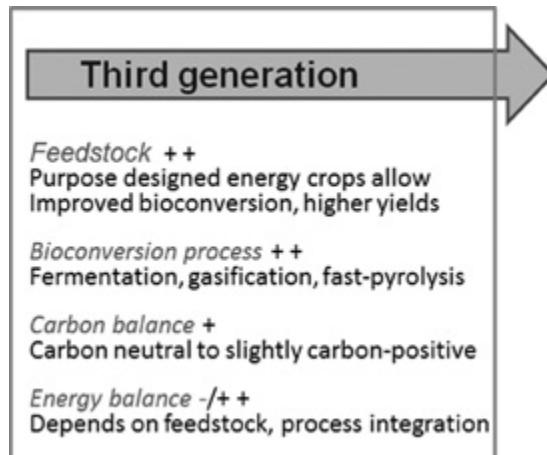


fast-pyrolysis, biomass is rapidly heated (450-600°C) in the absence of air to yield a heavy fuel oil type liquid - bio-oil or pyrolysis oil - that can be further refined into a range of designer fuels or used as such. Alternatively, bio-oil and its residue (char) can be treated as a feedstock for BTL fuel production [2].

Although novel synthetic routes need to be developed in the frame of **green chemistry** when starting from biomass rather than from fossil organic material to produce the ‘top eight’ bulk materials, it seems to be technologically feasible. On the other hand, when the raw material source shifts from fossil to green, new materials will be discovered and developed with the same or new properties.

Whereas the second generation intervenes at the bioconversion step, the **third generation of biofuels** is based on advancements made at the source - the production of biomass. This generation takes advantage of new, specially engineered energy crops. There is significant progress to be made in this respect. Recent advancements in plant biology, the emergence of extremely efficient and fast breeding techniques (molecular breeding), the rapid advancements in the field of genomics, and classic design of transgenic crops promises to result in plants with properties that make them more suitable for conversion into bioproducts [3].

Here we can describe several recent examples what we can expect in the near future. Just recently, scientists designed **eucalyptus trees** with a low lignin content, which allows for easier conversion into cellulosic ethanol; likewise, one of the fathers of modern bio-engineering designed poplars with a lower lignin content. Eucalyptus trees capable of ingesting up to three times more carbon dioxide than normal strains, indicating a new path to reducing greenhouse gases and global



warming. The new trees also have properties that make them more suitable for the production of cellulosic ethanol. In this sense, they can be seen as part of third-generation biofuels.

Crop scientists are also succeeding in increasing the biomass yield of energy crops. Crops with higher sugar content (sweet sorghum) that nonetheless thrive in more arid conditions have been developed and are being test-grown with ethanol production in mind. Finally, in what must be seen as a breakthrough of major importance, scientists succeeded in overcoming the problem of acidic soils by designing a crop (sorghum) that can grow in such an environment. In a special case, researchers created a corn crop which already contains the enzymes needed to convert its biomass into fuels. This is an example of radical 'third generation' crops.

Deriving transport fuels from **algae**, a third generation biofuel feedstock, is today considered the Holy Grail of alternative energy, and presents numerous business opportunities. While biodiesel is the most obvious fuel that can be considered from algae (owing to the large oil content of microalgae), it is but one of the products that are possible. Others include ethanol, methane, hydrogen, biogasoline and the algal biomass itself which can be used as a feedstock of combustion. The range

of products that is being currently produced from algae covers industries such as food, pharmaceuticals, animal feed and dyes [4].

Direct solar fuel technologies use photosynthetic microorganisms to produce liquid fuels directly from solar energy. Many **photosynthetic microorganisms** already produce fuels and fuel precursors, such as fatty acids and hydrocarbons. The challenge is finding cost-effective ways for the microorganisms to efficiently

Fourth generation

Feedstock + + +

Purpose designed energy crops with improved carbon storage, higher yields

Bioconversion process + +

Fermentation, gasification, fast-pyrolysis

Carbon balance + + +

Carbon negative, CO₂ out of atmosphere

Energy balance + +

Waste heat used for carbon capture & storage

produce these fuels in large quantities and in forms that can be easily incorporated into the existing transportation fuel infrastructure. Researchers have modified the start-ups biofuel bacteria to produce many new compounds and to also be able to digest cellulose, found in plant waste.

In **fourth generation production systems**, biomass crops are seen as efficient, **carbon capturing'** machines that take CO₂ out of the atmosphere and lock it up in their branches, trunks and leaves [5]. The carbon-rich biomass is then converted into fuel and gases by means of second generation techniques. Crucially, before, during or after the bioconversion process, the **carbon dioxide is captured by utilizing so-called pre-combustion, oxyfuel or post-combustion processes**. The greenhouse gas is then geosequestered – stored in depleted oil and gas fields, in unmineable coal seams or in saline aquifers, where it stays locked up for hundreds, possibly thousands of years.

The use of such dedicated energy crops makes an impact on both its carbon and energy balance. With higher yields and easier bioconversion, less energy is needed to grow, harvest and transform a given amount of biomass. A particular development in plant biology must be mentioned, because it takes us straight to the, fourth generation of biofuels.

3. Conclusion

Combined, the potential of fuels based on biochemical and thermochemical biomass conversion is large. The World Energy Council recently estimated these fuels could replace approximately 40 percent of all petroleum based transport fuels, by 2050. The IEA Bioenergy Task 40 sees a far larger potential (up to 260 Ej by 2050, which would come down a replacement of *all* petro-fuels for transport.

Development and implementation of a national Strategic Research and Agenda and Implementation Strategy is the key issue also for Slovakia. Our agenda is legislatively built till 2020. It is necessary to clarify what aspects of bioenergy, biochemistry and biodiversity remain uncertain and what hypotheses could be tested to reduce scientific uncertainty.

Key uncertainties included:

- (1) invasive potential of alternative feedstocks in different situations;
- (2) magnitude (area) of land conversion from bioenergy;
- (3) which land uses (i.e., urban vs. marginal vs. agricultural) will be replaced by each feedstock;
- (4) qualitative and quantitative effects of alternative bioenergy management practices on ecosystems; and
- (5) whether the cost of implementing ecologically sustainable management practices will be low enough.

Research to clarify these questions will help to reduce uncertainty with respect to the broad thesis. This could be a role of the National center for research and application of renewable energy resources STU in this strategy.

4. Literatúra

1. Sims, RE. Mabee, W. Saddler, JN. Taylor M. (2010) An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresour Technol.* 101(6):1570
2. Güell, BM. Sandquist, J. Sørum L 2012. Gasification of Biomass to Second Generation Biofuels: A Review, *J. Energy Resour. Technol.* 135(1), 014001
3. Kagan J. 2010. Third and Fourth Generation Biofuels: Technologies, Markets and Economics Through 2015, Greentech Market Res., June 03.
4. Chisti, Y. Biodiesel from Microalgae; *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–306
5. Mondal, MK. Balsora, HK. Varshney, P. 2012. Progress and trends in CO₂ capture / separation technologies: A review, *Energy*, Vol. 46, (1), 431–441

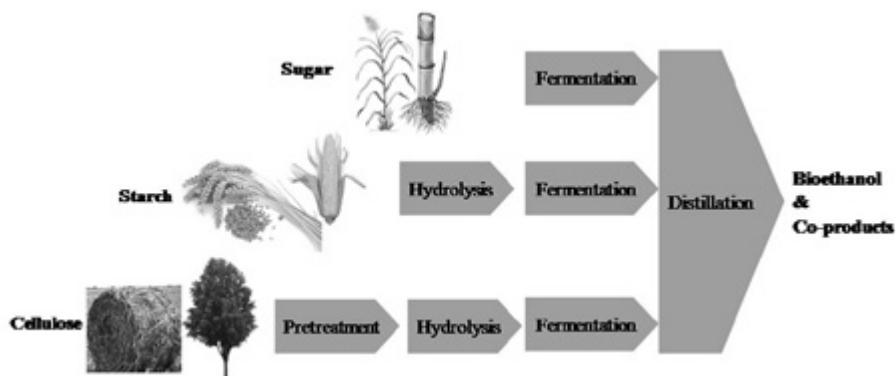
Predspracovanie lignocelulózových materiálov – klúčový proces pri výrobe bioetanolu druhej generácie

Michal Letko, Juraj Gigac, Mária Fišerová,
Štefan Boháček, Andrej Pažitný, Albert Russ

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Lamačská cesta 3, Bratislava, letko@vupc.sk

1. Úvod

Komplexná štruktúra a nepoddajnosť lignocelulózových surovín je kritickým miestom procesu výroby a komercializácie biopalív druhej generácie [1]. Tento problém je nevyhnutné vyriešiť uvoľnením celulózy zo zložitého komplexu a zvýšiť jej dostupnosť pre enzymy procesom predspracovania. Problémom je, že predspracovanie zvyšuje v porovnaní s výrobou 1. generácie náklady, čím ju predražuje. Predspracovanie zvyšuje výtažok fermentovateľných cukrov čím sa výroba stáva efektívnejšou.

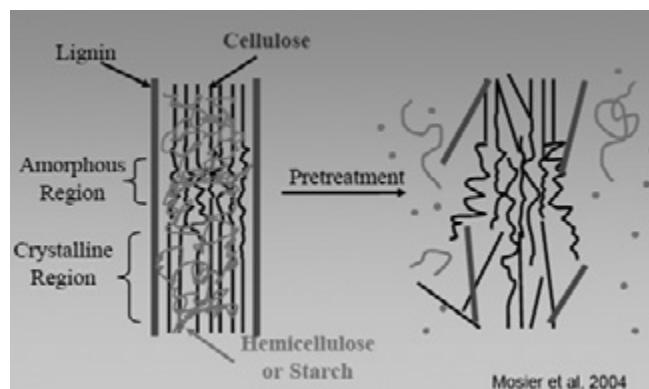


Obr. 1: Porovnanie krokov výroby bioetanolu I. a II. generácie [2].

Výroba bioetanolu druhej generácie je oproti bioetanolu prvej generácie zložitejší, viacstupňový proces (Obr. 1). Suroviny obsahujú ľahšie odbúrateľné látky, polymérne zlúčeniny s vysokým polymerizačným stupňom, s vyššou mierou usporiadanejnosťi a tým aj odolnosti voči štiepeniu.

Celulóza, ktorá je zložená z celobízových jednotiek tvorí úplne symetrickú lineárnu makromolekulu. Veľká časť makromolekúl celulózy je vzájomne viazanávodíkovými väzbami do kryštaličkých celkov, ktoré sú veľmi odolné biologickým

a chemickým pôsobeniam a preto sa oveľa ľahšie hydrolyzujú na monomérnu glukózu ako škrob. Okrem toho sú vlákna zložené z makromolekúl celulózy stmenené v makroštruktúre dreva a iných lignocelulózových materiáloch tzv. strednou lamelou, ktorá obsahuje najmä lignín. To znamená, že aj z hľadiska makroštruktúry je celulóza v lignocelulózových materiáloch bez predspracovania nedostupná pre enzymy a vyžaduje okrem mechanickej úpravy aj predspracovanie.



Obr. 2: Predspracovanie lignocelulózových materiálov [3].

Predpríprava lignocelulózových surovín je určená na rozrušenie vodíkových väzieb kryštalickej štruktúry, kvôli uvoľneniu polymérových reťazcov celulózy a hemicelulózy a na modifikáciu pórov v materiály aby enzymy mohli prenikať do štruktúry vláken. Predspracovanie znižuje kryštalický podiel celulózy, znižuje priemerný polymerizačný stupeň celulózy, rozrušuje lignín-hemicelulózový ochranný obal v makrofibrilách obklopujúci celulózu, a zväčšuje dostupnú povrchovú plochu pre pôsobenie enzymov [4].

2. Spôsoby predspracovania

2.1. Fyzikálne

mechanické rozmelnenie:

Zvyčajne predstavuje prvý stupeň predspracovania. Dochádza k redukcii rozmerov lignocelulózových materiálov. Využívajú sa rôzne typy guľových, kladivových, koloidných a diskových mlynov. Konečný rozmer závisí od typu predspracovania a suroviny a optimálne je v rozsahu 0,2–2 mm [5]. Najväčšou nevýhodou mletia je vysoká spotreba energie.

ožiarenie:

Mikrovlnné žiarenie sa využíva na zmenu ultraštruktúry celulózy, čiastočné odbúranie lignínu a hemicelulóz. Ide od priamu interakciu zahrievaného objektu a aplikovaného elektromagnetického poľa [6]. Mikrovlnné žiarenie vedie k štiepeniu celulózy pomocou molekulárnych zrážiek kvôli polarizácií dielektrika. Výhodami sú krátky čas, vysoká rovnomernosť a selektivita a menšia spotreba energie ako tradičným zahrievaním [7].

zmrazovanie:

Výrazne zvyšuje enzymatickú stráviteľnosť ryžovej slamy. Napriek tomu, že táto metóda vyžaduje vysoké náklady a je málo preskúmaná, má niekoľko jedinečných znakov: nízky environmentálny dopad, menej nebezpečných chemickálií a vysoká účinnosť [8].

2.2 Chemické

kyselinami:

Poväčinou hydrolyza kyselinou sírovou (hlavne hemicelulózy) na monosacharydy. Využíva sa buď zriedená kyselina pri vysokej teplote alebo koncentrovaná kyselina pri nízkej teplote. Hydrolyza zrideneou kyselinou od niekoľko hodín pri 100 °C až po 10 sekúnd pri 200 °C s koncentráciou kyseliny 0,5 – 4 %; vysoký výťažok xylyzy z xylánu; vysoká rýchlosť hydrolyzy; degradácia cukrov a tvorba nežiaducich vedľajších produktov, ktoré nie len znižujú výťažok cukrov ale mnohé z nich sú inhibitory, ktoré redukujú aktivitu mikroorganizmov a ich enzýmov (furfural, organické kyseliny, fenolové zlúčeniny, formaldehyd); z hľadiska degradácie monosacharidov pri vysokých teplotách a tvorbe inhibítorgov je výhodnejšie použiť viacstupňový proces; ak nasleduje enzymatická hydrolyza, musí nasledovať neutralizácia a detoxifikácia [4].

zásadami:

Najdôležitejšimi javmi je odstránenie lignínu, acetylových skupín a substitúcia rôznych urónových kyselín, ktoré inhibujú dostupnosť pre celulázy. Rozpúštanie hemicelulóz a celulózy je menšie ako pri kyselinách [9].

organickými rozpúšťadlami:

Využívajú sa methanol, etanol, acetón, etylénglykol s príďavkom alebo bez príďavku katalyzátora (kyseliny alebo zásady). Dochádza k štiepeniu väzieb lignínu a hemicelulóz. Preto je mimoriadne vhodné pre biomasu s vysokým obsahom lignínu [10]. Hlavnými nevýhodami sú nízky bod varu, vysoké riziko práce pri vysokých tlakoch, horľavosť a prchavosť použitých rozpúšťadiel.

ozónom:

Ozón ako plynné oxidačné činidlo rozpustné vo vode štiepi lignín a hemicelulózy a zvyšuje biodegradateľnosť celulózy. Najväčšou výhodou je malé množstvo

vedľajších produktov, čo zmenšuje komplikácie v následnom kroku hydrolyzy [11]. Okrem toho je proces vedený pri teplote okolia. Najväčšou nevýhodou je cena veľkého množstva potrebného ozónu [12].

2.3 Fyzikálno-chemické

explózie: (parná - autohydrolýza, amoniak - AFEX, CO₂, SO₂):

Biomasa sa spracúva pomocou vysokotlakovej nasýtenej pary (20-50 bar, 160-270 °C) niekoľko sekúnd až minút, po ktorých dochádza k náhlemu zníženiu tlaku až na atmosferický [4]. To spôsobí, že materiál je podrobnený takzvanej expozívnej dekomprezii. Udržovanie zvýšenej teploty v prostredí pary spôsobuje hydrolytic-kú degradáciu hemicelulóz a transformáciu lignínu. Vysokotlaková para vyplňuje lúmeny a póry buniek lignocelulózového materiálu a po následnej explózii dochádza k mechanickej fragmentácii materiálu a zvýšeniu špecifického povrchu.

horúca voda:

Ide o autohydrolýzu v horúcej vode pri vysokej teplote (160 – 240 °C) a tlaku bez chemikálií. Dochádza k rozpúšťaniu hemicelulóz hlavne na oligosacharidy. Spôsobuje ultraštrukturálne zmeny a tvorbu mikropórov, čo zlepšuje dostupnú povrchovú plochu pre hydrolytické enzýmy. Surovina je predspracovaná podobne ako v prípade zriedených kyselín [13].

mokrá oxidácia:

Spracovanie lignocelulózového materiálu vodou a vzduchom alebo kyslíkom pri teplotách nad 120 °C menej ako 30 minút. Vhodná pre materiál s nízkym obsahom lignínu [13].

3. Spôsoby posudzovania dostupnosti

Chemické a fyzikálne vlastnosti substrátu sú predovšetkým určené vlastnosťami biomasy a typu predspracovania. Charakteristiky lignocelulózových substrátov, ktoré ovplyvňujú účinnosť enzymatickej hydrolyzy sú kryštalinita, stupeň polymerizácie, špecifická povrchová plocha a lignín/hemicelulózy distribúcia [14]. Faktory, ktoré ovplyvňujú priebeh enzymatickej hydrolyzy – sacharifikáciu sú neproduktívna adsorpcia enzýmov na lignín, kryštalinita celulózy a stupeň polymerizácie.

Účinnosť predspracovania z hľadiska následnej dostupnosti pre enzýmy je možné merať rôznymi nepriamymi metódami. Distribúcia pórov sa stanovuje pomocou NMR kryopometrie alebo SEM mikroskopiou. Niektoré metódy merania plochy povrchu celulózových materiálov nie sú úplne vhodné ako napr. schopnosť zadrižiavať vodu (WRV), ortuťová porozimetria a iné, ktoré vyžadujú suchú vzorku. Dostupnosť povrchu pre naviazanie sa dá stanoviť aj adsorpciou proteínov (celuláz a β -glukozidáz). Posudzuje sa minimálna dávka proteínov potrebná pre účinnú hydrolyzu. Naviazané proteíny sa vypočítajú ako rozdiel celkových

a voľných [15]. Inou metódou je adsorpcia dusíka Brunauer-Emmett-Teller (BET) metódou, ktorá je vhodná na určenie špecifického povrchu dostupného molekulám dusíka. Nevyužíva sa často kvôli malým rozmerom molekúl dusíka a požiadavkám na suchú vzorku [16].

Za najpresnejšiu metódu sa považuje adsorpcia Simonovho kombinovaného farbiva [17]. Simonovo farbivo je zložené z dvoch farieb a je citlivé na zmeny v dostupnosti vnútorných štruktúr vlákien. Obidve farbivá sa viažu selektívne na celulózu a nie na hemicelulózy, alebo lignín. Pomer oranžovej a modrej a celkové množstvo adsorbovaného farbiva je indikátorom dostupnosti, resp. účinnosti enzymatickej hydrolózy celulózy. Závislosť medzi adsorpciou Simonovho farbiva a výťažkom hydrolózy celulózy je lineárna s koeficientom determinácie $R^2=0,94$ [18].

4. Závery

Na produkciu ekonomicky uskutočniteľného celulózového etanolu musí byť výťažok etanolu a účinnosť enzýmov zlepšená optimalizáciou všetkých krokov procesu. Predspracovanie je kľúčom ku konkurencieschopnej a trvalo udržateľnej technológií výroby bioethanolu druhej generácie. Z dôvodu plnenia Európskych smerníc pre zvyšovanie obsahu biopalív v pohonných hmotách je výskum tejto oblasti veľmi aktuálny. Cena etanolu je závislá na technológiách použitých na konverziu východiskovej suroviny.

Podakovanie

Ďakujeme Ministerstvu školstva, vedy, výskumu a športu SR za poskytnutie stímulov pre výskum a vývoj: „Výskum a vývoj možností integrácie výroby bioethanolu prvej generácie na báze kukurice a druhej generácie na báze celulózy zo slamy, kuričného kôrovia a krátkych vlákien zo spracovania zberového papiera- Bioethanol“.

5. Literatúra

1. Himmel, M.E., Ding, S.Y., Johnson, D.K., Adney, W.S., Nimlos, M.R., Brady, J.W., Foust, T.D., 2007. Biomass recalcitrance. Engineering plants and enzymes for biofuels production. Science 315, 804–807.
2. Slade, R.B., Prospects for cellulosic ethanol supply-chains in Europe: a techno-economic and environmental assessment, in Centre for Process Systems Engineering and Centre for Environmental Policy. 2009, Univiersity of London. p. 170.
3. Mosier, N., Wyman, Ch., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. 2005: Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 96 (2005), 673–686.
4. Taherzadeh, M.J., Karimi, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. Int. J. Mol. Sci. 2008, 9, 1621–1651; DOI: 10.3390/ijms9091621.
5. Harun, M.Y., Radiah, A.B.D., Abidin, Z.Z., Yunus, R. 2011: Effect of physical pretreatment on dilute acid hydrolysis of water hyacinth (*Eichhorniacrassipes*). Bioresource Technology 2011;102:5193–9.

6. Hu, Z., Wen, Z. 2008: Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted alkali pretreatment. *Biochemical Engineering Journal* 2008;38:369–78.
7. Gabhane, J., William, S.P.M.P., Vaidya, A.N., Mahapatra, K., Chakrabarti, T. 2011: Influence of heating source on the efficacy of lignocellulosic pretreatment—a cellulosic ethanol perspective. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:96–102.
8. Chang, K.L., Thitikorn-amorn, J., Hsieh, J.F., Ou, B.M., Chen, S.H., Ratanakhanokchai, K., Huang, P.J., Chen, S.T. 2011: Enhanced enzymatic conversion with freeze pretreatment of rice straw. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:90–5.
9. Carvalheiro, F., Duarte, L.C., Girio, F.M. 2008: Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific and Industrial Research* 2008;67:849–64.
10. Koo, B.W., Kim, H.Y., Park, N., Lee, S.M., Yeo, H., Choi, G. 2011: Organosolv pretreatment of *Liriodendron tulipifera* and simultaneous saccharification and fermentation for bioethanol production. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:1833–40.
11. Garcia-Cubero M.T., González-Benito, G., Indacochea, I., Coca, M., Bolado, S. 2009: Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresource Technology* 2009;100:1608–13.
12. Sun, Y., Cheng, J. 2002: Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 2002;83:1–11.
13. Mood, S.H., Golafshan, A.H., Tabatabaei, M., Jouzani, G.S., Najafi c, Mehdi Gholami, G.H., Ardjmand, M. 2013: Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27(2013) 77–93.
14. Chandra, R.P., Ewanick, S.M., Chung, P.A., Au-Yeung, K., Del Rio, L., Mabee, W., Saddler, J.N. 2009: Comparison of methods to assess the enzyme accessibility and hydrolysis of pre-treated lignocellulosic substrates. *Biotechnol Lett*, 31:1217–1222, DOI 10.1007/s10529-009-9993-5.
15. Arantes, V., Saddler, J.N. 2011: Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates. *Biotechnology for Biofuels*, 4:3.
16. Piccolo, C., Wiman, M., Bezzo, F., Lidén, G., 2010. Enzyme adsorption on SO₂ catalyzed steam-pretreated wheat and spruce material. *Enzyme Microb. Technol.* 46, 159–169.
17. Chandra, R. P., Saddler J.N. (2012): Use of the Simons' Staining Technique to Assess Cellulose Accessibility in Pretreated Substrates. *Industrial Biotechnology*, Vol. 8, No. 4, p. 230-237.
18. Meng, X., Foston, M., DeMartini, J., Wyman, Ch.E., Ragauskas A.J. 2005.: Assessing Cellulose Accessibility of Lignocellulose biomass before and after Pre-treatment. DOE (Department of Energy, USA), Internet US DOE, 2005, *Genomics: GTL Roadmap*, DOE/SC-0090.

Hypermolecular structure of lignocellulosic materials and their properties

Miloslav Milichovský, Michaela Filipi, Jan Gojný, Břetislav Češek

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, CZ 532 10 Pardubice, miloslav.milichovsky@upce.cz

1. Introduction

It is reasonable to divide of pore materials especially biomaterials as paper, leather etc. according to following point of view.

Molecular point of view

Chemical composition of pore materials is defined by chemicals forming of pore walls, e.g. cellulose, lignin and hemicellulose in paper, collagen in leather, pergamens etc.

Above-molecular chemical point of view

Supermolecular level

Hypermolecular level.

Above-molecular chemical point of view

Supermolecular level

Pore matter, i.e. the matter of pore walls, has micro- and submicro-reticular character consisting of structuralised discontinuities as nano-fibrils, elementary fibrils, microfibrils, fibrils etc. in controlled or stochastically controlled organization, i.e. heterogenic reticular pore walls as cell wall of plants, pulp etc.; consistently non-structuralised gel matter in xerogel or hydrogel form, i.e. homogenous reticular pore walls as cell wall of leather etc.

- Hypermolecular level

The pores are divided according to their structure and shape.

Division of pore structures:

- Oriented pore structures, i.e. structuralised pore materials e.g. leather etc.
- Non-oriented haphazard pore structures, i.e. non-structuralised pore materials e.g. paper etc.

Shape of pores:

- open hole pores of double-sided character, i.e. through flow pores e.g. the all filter materials;
- open hole pores of one-sided character, e.g. the micro sacks, micro gaps etc.;
- closed holes, i.e. hollow holes, e.g. micro hollow holes etc.

Evaluation of surface-molecular properties of pore interface is also important.

Evaluating Methods

• Supermolecular level

Usually X Ray diffraction – evaluating of e.g. crystalline and amorphous part of cellulose.

• Hypermolecular level

It exists not satisfactory method or solution.

We have developed a methodology based upon molecular groping of pores. The method is based upon controlled humidification and vapour absorption of selected organic substances (toluene and methyl ethyl keton) in porose non-structuralised flat material and enable us to evaluate also surface-molecular properties of pore interface [1].

The methodology consists of following steps [2]:

- Gravimetrically measuring a kinetic of humidification at 50%, 75% and 97% of relative air humidity (RH) of porose plane figured sample with defined geometry especially its outer area
- Gravimetrically measuring a kinetic of vapour absorption of methyl-ethyl keton and toluene by porose flat sample
- Fitting of received kinetic data by use of well defined theoretical mathematical relationship
- Calculation or detection the density of solid state matter and partial (apparent) density of sample
- Dependence an absorption rate of sample humidification in the beginning of sorption process, v_{ho} vs. the relative interval of pores
- ($r_{min} \leq r \leq r(\varphi_{rel})$), $\Delta\varepsilon_r$, filled in steady-state with condensed liquid
- At last by use of proper software in xls format the following parameters are evaluated.

Hypermolecular structure parameters

- ($\varepsilon_i(48\%)$, $\varepsilon_j(75\%)$, $\varepsilon_k(97\%)$) - Wet sample porosity (V/V), i.e. the porosity fulfilled with condensed water at RH 48%, 75% and 97%, respectively.
- (i , j , k) - Effective maximal pore diameter, mm, smaller pores inclusive, fulfilled with condensed water at RH 48%, 75% and 97%, respectively [1]

$$r(\varphi_{rel}) = i(\varphi_{rel}), j(\varphi_{rel}), k(\varphi_{rel}) = \frac{4M \sigma_T (1 + \sin\theta)}{\rho_l R T \ln(1/\varphi_{rel}, \varphi_{rel}, \varphi_{krel})}$$

where:

- M molar mass of water (kg/mol);
- T temperature (K);
- σ_T adhesion tension of liquid to pore surface (N/m);
- θ contact angle between the surface of the capillary tube and water internal meniscus (in the case of full wetting, this angle is usually equal to 0° , product $(\gamma_{l,g} \cos\theta)$ being equal to water's surface tension $\gamma_{l,g}$ ($72.2 \cdot 10^{-3}$ N/m at $T = 295$ K));
- R gas constant (8.314 J/(K mol)).

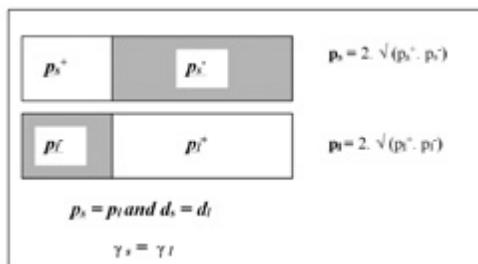
- $\varepsilon, (\varepsilon - \varepsilon_k)/\varepsilon, \varepsilon_s/\varepsilon, (\varepsilon_i - \varepsilon_s)/\varepsilon, (\varepsilon_k - \varepsilon_i)/\varepsilon$ - the total porosity of the porous sample (V/V), relative extent of the big pores in the porous material, relative extent of the small pores in the porous material, extent of pore volume dispersion in the porous material, respectively.
- Effective mean pore diameter and pore size dispersivness, μm , provided that pore size distribution function is controlled by theoretical Gauss distribution.
- v_{ho} (48%), v_{ho} (75%) and v_{ho} (97%) - absorption rate of sample humidification in the beginning of sorption of porose sample, (1/day) at 48%, 75% and 97% relative air humidity, respectively.
- $Y_e(48\%), Y_e(75\%)$ and $Y_e(97\%)$ - the steady-state moisture of porose sample (g water/g of o.d. sample) at 48%, 75% and 97% RH, respectively.

Surface-molecular properties of pore interface

- σ_T (mN/m) - adhesion tension of pore interface to water,
- γ_s (mN/m) - surface tension of pore interface with air,
- $\gamma_d, \gamma_p, \gamma^+, \gamma^-$ (mN/m) - dispersion (nonpolar) part of surface tension of pore interface with air, polar part of surface tension of pore interface with air, cationactive polar part of surface tension of pore interface with air, anionactive polar part of surface tension of pore interface with air, respectively,
- d, p, p^+, p^- - relative dispersion (nonpolar) part of surface tension, relative polar part of surface tension, relative cationactive and anionactive polar part of surface tension of pore interface with air, respectively.

It was established that vapour absorption process is controlled by diffusion and vapour condensation, i.e. the maximum adhesibility, i.e. affinity of liquid molecules to microsurface molecules of pores, is achieved if the following conditions are fulfilled:

- $\gamma_s = \gamma_l$
- $p_s = p_l$ and $d_s = d_l$



$$3. p_s^+ / p_i^- = p_l^- / p_s^- \text{ or } \gamma_s^+ \cdot \gamma_s^- = \gamma_l^+ \cdot \gamma_l^-$$

Better it is to see from following the schematic presentation.

2. Results and discussion

Results of paperboards prepared from mechanical and chemical pulps.

Tab. 1: Basic porosity properties of evaluated paperboards.

Paper parameters	DM (groundwood)	SaJ (bleached sulphate softwood pulp)	SaL (bleached sulphate hardwood pulp)	Si (MgBi-sulphite spruce bleached pulp)
Apparent density, kg*m-3	442,73	643,26	581,05	708,55
Porosity ε, %	71,6	59,29	63,2	55,2
ε _i (48%), %	2,76	3,34	3,07	3,67
ε _j (75%), %	4,80	5,21	5,27	5,88
ε _k (97%), %	12,78	13,73	15,19	16,57
i (μm)	0,2	0,6	0,5	0,5
j (μm)	0,5	1,5	1,2	1,2
k (μm)	5,1	14,3	11,7	11,0

Tab. 2: Basic porosity properties and surface-molecular properties of evaluated paperboards.

Paper parameters	DM (groundwood)	SaJ (bleached sulphate softwood pulp)	SaL (bleached sulphate hardwood pulp)	Si (MgBi-sulphite spruce bleached pulp)
Apparent density, kg*m-3	442,73	643,26	581,05	708,55
Porosity e, %	71,6	59,29	63,2	55,2
Effective mean pore, mm	8,3	18,8	16	12,7
Dispersiveness of pore distribution,mm	4,4	12	10	7
σT, (mN/m)	2,6	7,5	6,1	5,7
γs, mN/m	33,2	33,7	33,5	33,5
γd, mN/m	30,1	30,1	30,1	30,1
γ+, mN/m	0,28	0,28	0,28	0,28
γ-, mN/m	8,6	11,6	10,7	10,5
γp, mN/m	3,1	3,6	3,5	3,4
d	0,91	0,89	0,90	0,90
p	0,09	0,11	0,10	0,10
p+	0,01	0,01	0,01	0,01
p-	0,26	0,34	0,32	0,31
Ye(97%), (g/g)	0,29	0,22	0,26	0,24
Ye(75%), (g/g)	0,11	0,08	0,09	0,08
Ye(49%), (g/g)	0,06	0,05	0,05	0,05

As results from Eq. 1, an effective maximal pore diameter fulfilled with condensed water at RH 48%, 75% and 97% is strongly inflenced by value of adhesion tension

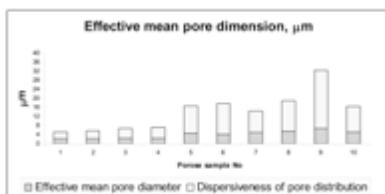


Fig. 1: Porosity parameters of evaluated paperboards.

of water, σ_T . The affinity of pore walls molecules to water molecules increases with the increase of adhesion tension. With an increase of adhesion tension increases the size of pores fulfilled with condenses water and vice versa.

Sample name:		3	4	5	6	7	8	9	10
1 DM 7,3,5	2 DM 8,4,6,	Ds 17,9,18	Ds 16,22,19	Si 30,28,29	Si 24,26,25	Sa L 21,25,23	Sa L 20,24,22	Sa J 18,23,21	Sa J 17,22,19
Virgin groundwood	Dried groundwood	Sulphite softwood pulp	Sulphate hardwood pulp	Sulphate softwood pulp					

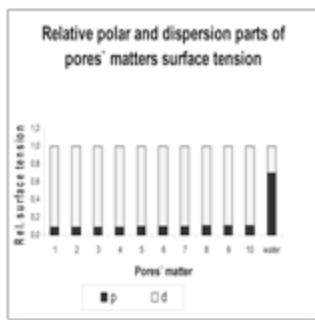


Fig. 2: Comparison of surface - molecular properties of evaluated paperboards with water.

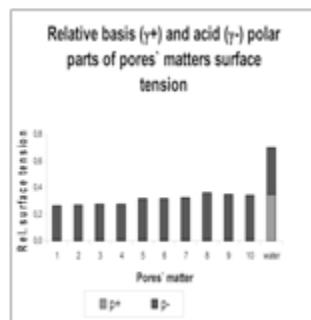


Fig. 3: Comparison of surface-molecular properties of evaluated paperboards with water.

Generally, all pulps groundwood inclusive are more hydrophobic than hydrophilic. However, the groundwood is hydrophobic of all and its structure is formed with high amount of small pores.

All pulps groundwood inclusive assert anionictive character of their polar intermolecular interactions.

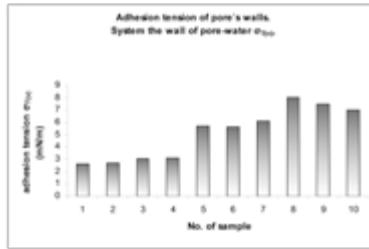


Fig. 4: Comparison of adhesiveness of evaluated paperboards to water.

As expected, adhesion tensions of water to bleached pulps achieve relatively highest values.

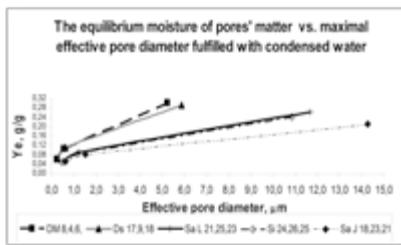


Fig. 5: Comparison of paperboards hygroscopicity of different composition vs. maxima effective pore diameter fulfilled with condensed water.

Though more hydrophobic, the groundwoods achieve maximal hygroscopicity because have highest porosity formed by smaller pores – compare with data in Tab. 2. Due to this fact, the maximal effective pore diameters fullfilled with water for groundwoods have achieved lowest values. This reality is in full conformity with data in Fig. 6.

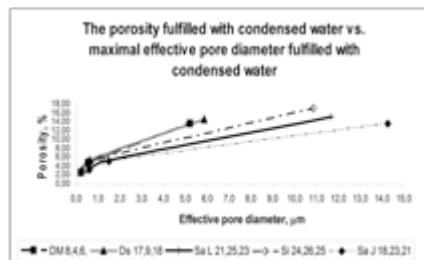


Fig. 6: Comparison of paperboards porosity of different composition vs. maxima effective pore diameter fulfilled with condensed water.

The porosity fulfilled with condensed water achieved higher values for small size of pores in case of groundwood paperboards compared with bleached more hydrophilic pulps. Differences among moistening rates of the paperboards of different composition are small (see Fig. 7) because this rate is controlled by vapour diffusion followed by its quickly condensation in appropriate pores. Again, the groundwoods have relatively or else more hydrophobic character but their pore structure is predominantly formed with a high amount of small pores.

3. Conclusion

Hypermolecular structure inclusive molecular-surface characterization enable us to receive more information about the processes and behaviour of pore materials.

It enables us to deeply understand of the mechanism of all processes being connected with humidification and absorption of vapours and liquids in porous materials native substances predominantly.

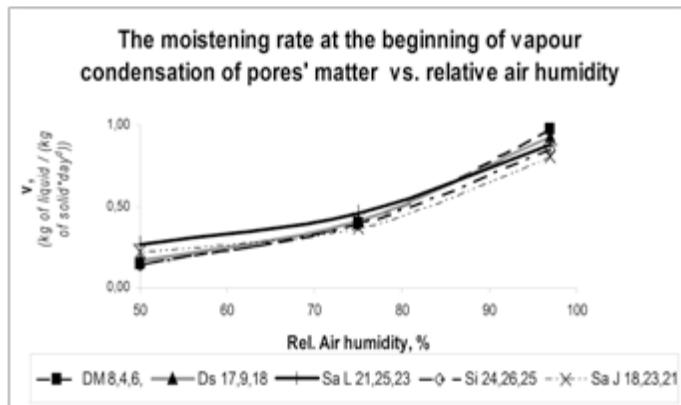


Fig. 7: Comparison of moistening rate of evaluated paperboards at beginning of a moisture process at different relative air humidities.

Acknowledgements.

This work was supported by the Ministry of Education of the Czech Republic under the Research Project VEPA CZ.1.07/2.3.00/20.0236.

4. Literature

1. Češek, B., Milichovský, M. and Adámková, G. Evaluation of Hygroscopicity Kinetic of Paper, Moulded Fibre Products and other Pore Materiále. *Cellulose Chem. Technol.*, 39, (3-4), 277-302 (2005).
2. Cesek Br., Milichovsky M., Potucek Fr. Evaluation of Microstructural and Hypermolecular Properties of Cellulosic Materials in Web Form. *Cellul. Chem. Technol.*, 40 (9-10), 705-717 (2006).

Modelling the water-mass equilibrium in the paper machine

Konrad Olejnik

Lodz University of Technology, Institute of Papermaking and Printing,
Wolczanska 223, 90-924 Lodz, Poland, e-mail: Konrad.olejnik@p.lodz.pl

Abstract: Every properly functioning, stable continuous technological process operates under certain dynamically balanced conditions. In general, this state can be described as a "Technological Equilibrium" of a process. In case of paper production process, technological equilibrium can be considered as a set of the following partial equilibriums: water, mass, physico-chemical, microbiological and thermal. Increased usage of circulating technological waters leads in long term to significant change of the technological equilibrium in paper mill. In extreme situation, it can result in unstable process parameters, lower both production efficiency and product quality. The main objective of presented work was to develop the model and computer application for investigation and analysis of the technological equilibrium in water-mass loops of a paper machine system. Steady-state verification of the developed model and the application showed that it works with satisfactory accuracy, thus it made possible to determine quantitatively the state of technological equilibrium with high precision.

Keywords: paper machine, wet-end, equilibrium, simulation, modeling

Nomenclature

SR - Schopper Riegler value ($^{\circ}$ SR)

x_f – Fines concentration,-

m_s – Total pulp weight (b.d.) at the end of forming section, kg/s

m_h – Total pulp weight (b.d.) in the headbox, kg/s

WRV_F – Water retention value of fines, -

WRV_{FB} – Water retention value of fibres, -

WRV_m – Water retention value of pulp, -

WRV_{W0} – Initial water retention value (for unrefined pulp), -

WRV_{F0} – Initial water retention value (for primary fines), -

x_d – Final dryness of paper web after press section, -

SEC – Specific Energy Consumption (refining), kWh/t b.d.

1. Introduction

A characteristic feature of paper production is its internal, high demand for water, which cannot be easily reduced in practice. There are unit operations in the

technological line that locally require pulp dilution levels corresponding to specific water consumption ranging from 200 to 400 m³/t of paper. In practice, such high water consumption is unacceptable but lower water consumption can be achieved only by replacing the fresh water with circulating post production (technological) waters. These recirculated streams carry a load of suspended and dissolved solids and secondarily affect the "technological equilibrium" of the process. In general, term "Technological Equilibrium" can be regarded as a set of dynamically balanced conditions (parameters) which play crucial role for the process runnability and product quality. Technological equilibrium in paper production process can be considered as a combination of the following partial equilibriums [1]:

- Water,
- Mass,
- Physicochemical,
- Thermal,
- Microbiological.

All partial equilibriums are linked together (Fig. 1).

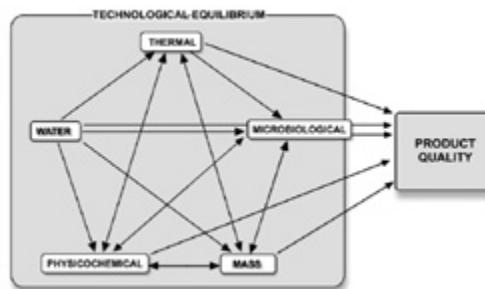


Fig. 1: Technological equilibrium in paper mill as a set of partial equilibriums

For example, reduction in fresh water consumption (water equilibrium change) increases the content of pulp particles in circulating water (mass equilibrium), increases the concentration of solutes (physicochemical equilibrium) [4, 6] and increases the temperature of circulating water (thermal equilibrium). Above factors have an effect on the amount and the type of microorganisms in the system (microbiological equilibrium). Additionally, the temperature increase makes the paper web easier to dewater. This subsequently influences retention in the wire section and the quality of the product. Finally, it results in further changes in the pulp and physicochemical equilibrium (change in concentration of pulp particles and substances dissolved in circulating water) [1-6]. Nowadays, decrease of the specific fresh water consumption is one of the most important tasks in papermaking but increased usage of circulating technological waters leads to significant

change of the technological equilibrium in paper mill. In extreme situation, it can result in unstable process parameters, lower production efficiency and quality.

Based on above statements it can be concluded, that investigations related to technological equilibrium changes in paper production are very important from practical point of view. Unfortunately, results obtained during industrial measurements are often not reliable. Complexity of the process, short dwell times and continuous parameter corrections by control systems are the main reasons. That is why further development and optimization in this industry depend on accuracy of mathematical models and computer software which provide the possibility of process simulations and analysis without a necessity to interfere with a real system. This state can be confirmed by the large number of works of different authors [7-20] related to this problem.

As a result of above factors, presented work was undertaken. The main objective of this work was to develop the model and computer application for investigation and analysis of the technological equilibrium in water-mass loops of a paper machine system, especially including: water equilibrium an mass equilibrium but with respect to paper machine runnability and final product quality.

2. Model development

Configuration of the industrial technological line has been used for the model development purposes (Fig. 2). Equations of material balance based on fundamental mass conservation law were used. Similar assumptions and equations can be found in several previous works [9, 15-19]. Mathematical model was supported by empirical formulas based on investigations which were done in laboratory and paper mill. During investigations it was found that paper machine control systems had strong influence on the water and mass equilibriums therefore main control loops similar to real control systems of a paper machine (including PID local controllers and cascade control system) were implemented in the simulation software. DCS-like interface was also developed for the purpose of final computer application.

It was assumed that three main materials are presented in technological streams:

- Water,
- Fibres,
- Fines.

Separate equations and calculations have been applied for each material. For the purpose of calculations related to fines separation during forming operation, forming section has been divided into two zones, similar to Orcicotoma's model presented in [15]. First zone ranged from headbox to vacuum boxes. Second zone contained vacuum boxes and the couch. For forming web water-mass calculations it has been assumed that dry line (of known dryness) has delimited both zones. Calculations of dryness after forming are based on empirical formula presented by Paulapuro [5].

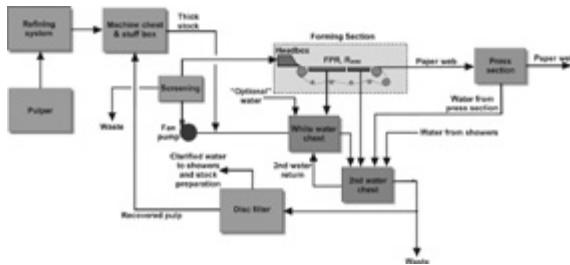


Fig. 2: Block diagram of the process line configuration which were used for modeling and simulation purposes

Mass loss on the wire has been described by first pass retention factor and total retention factor.

In order to calculate total wet-end mass and water balance, web dryness after press section was required. It has been assumed, that press section efficiency is limited by material composition only therefore dewatering efficiency can be obtained from pulp WRV (eq. 1).

$$x_D = \frac{1}{WRV_u + 1}, \quad (1)$$

where:

$$WRV_m = (1 - x_{E_1}) * WRV_{E_1} + x_{E_1} * WRV_{E_2} \quad (2)$$

For fines and WRV development, empirical formulas based on lab investigations, have been found (eq. 3-5). Investigations were related mainly to refining process because refining has major impact on the development of both parameters. Relationship between refining energy and Schopper-Riebler value (3):

$$S = \frac{89,5}{1 + e^{-0,01177 * (SEC - 171,4)}} \quad (3)$$

Relationship between Schopper-Riebler value and amount of fines (4):

$$R = 8,946 - \frac{7,121}{1 + e^{\frac{x_F - 0.225}{0.6}}} \cdot {}^{\circ}\text{SR} \quad (4)$$

It was found that pulp WRV development during refining can be described by the following formula (5):

$$WRV_w = WRV_{w0} * SEC^{0,2} \quad (5)$$

Fines WRV development formula (6):

$$WRV_{\text{f}} = \left(327.8 - WRV_{E_0} \cdot 0.9942^{\text{SEC}} \right) \quad (6)$$

One must remember that all above empirical equations are correct for the pulp which was used during production in the paper mill where all tests were done. Finally, computer program called "Wet-End Simulator" has been designed and built. This program is intended for Windows operating systems.

3. Results

Model and simulator reliability tests were made however only steady-state experimental data were available because there was no permission to perform the dynamic changes in the process. Obtained results, collected from the real process and compared with simulation data are presented on Fig. 3-4.

Results were collected for various initial production parameters (e.g. paper machine speed, thick stock consistency and flow, jet/wire ratio, first pass retention).

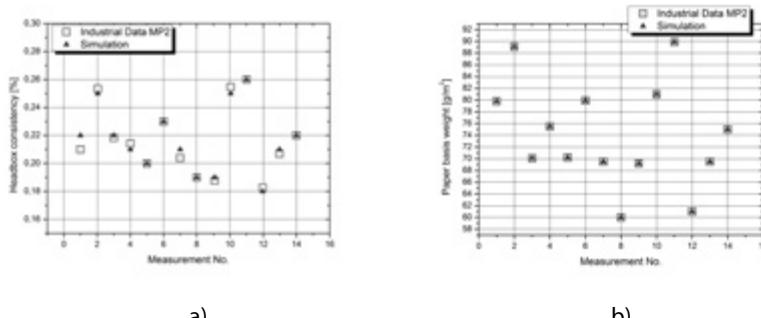


Fig. 3: Comparison of the headbox consistencies (a) and paper basis weight values (b) calculated by the program with the values taken from the real paper machine

It can be stated that the steady-state verification of the developed model and the application showed that it works with satisfactory accuracy, thus it made po-

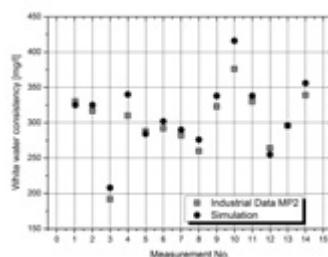


Fig. 4: Comparison of the white water consistencies calculated by the program with the values taken from the real paper machine

ssible to determine quantitatively the state of technological equilibrium with sufficient precision. Comparison of the importance of specific fresh water consumption, wire retention and pulp consistency in the headbox on white water cleanliness is presented as the example of the data which can be calculated using "Wet-End Simulator" software.

4. Conclusion

The Wet-End Simulator, the software for analysis of mass and water equilibriums in paper production process was designed, built and tested. The satisfactory results for tested production process and pulp used in the process were obtained. It must be mentioned that presented model is valid for specified configuration of the paper machine, used pulp grade and within the limits of technological parameters used during production process. Nevertheless it can be anticipated that the technique could be easily adapted for other pulp grades and other paper grades. Further research are in progress in order to make presented model more universal.

5. Literature

1. Przybysz, K. (1995). Technological equilibrium in paper mill. Polish Paper Review, 613(8), 385-389
2. Panchapakesan B.: Optimizing White Water System Design Improves Runnability, Lowers Operating Cost, PaperAge, 117, 1 (2001)
3. Paris, J.: A systems approach to system closure in integrated newsprint mills, Pulp Pap. Can. 101, 5, 34-42 (2000)
4. Miranda, R., Blanco, A., Negro, C. (2009). Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking—Application to simulation, Chem. Eng. J. 148, 385–393
5. Paulapuro, H., (2008). Papermaking Science and Technology, Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End, Second Edition, Finnish Paper Engineers' Association, 482-492.
6. Xu, Y., Deng, Y. (2004). The buildup of dissolved solids in closed white water systems. Tappi J. 3(8), 17–21
7. Barber, V. A., Scott, G. M. (2007a): Dynamic modeling of a paper machine, part I: programming and software development, Tappi J., 6(1), 11-17.
8. Barber, V.A., Scott, G. M. (2007b): Dynamic modeling of a paper machine, part II: Evaluation of wet-end model dynamics, Tappi J. 6(2), 18-22.
9. Beecher, A. E. (1963). Dynamic Modeling Techniques in the Paper Industry. Tappi J. 46(2), 117-120.
10. Bortolin, G., Borg, S., Gutman O. P. (2004). Modeling of the wet end part of a paper mill with Dymola. Mathematics and Computers in Simulation 65, 31–38
11. Graff, S. (1991). Analyse de la distribution de matiere dans la partie humide d'une machine a papier. M.Sc. thesis, Ecole Polytechnique, Montreal.
12. Mardon, J., Jackson, M. and Serenius, P. (1972). The Theory and Application of the Wet-end Materials Balance. Appita J., 25, 45.
13. Mansfield M., Böhmer V.: "The use of computer simulation to find effluent treatment and recirculation solutions for SAPPI pulp and paper mills" Adding Value in a The Global Industry, Int. Convention Center, 8.10 Durban 2002

14. Nöel, A., Paris, J., and Roche, A., (1993). Simulation of white water management strategies for an integrated news-print mill. *Pulp & Paper Canada*, 94(11), 383-393
15. Orccotoma, J. A., Paris, J., Perrier, M., and Roche, A. (1999). Dynamic analysis of fibrous material and dissolved solids distribution in the wet-end of a newsprint mill, *Appita J.*, 52(2), 105-113.
16. Ravnjak, D., Ilic, G., and Moze, A., (2004). Designing Water Reuse in a Paper Mill by Means of Computer Modelling. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 18(1), 13–19
17. Yap F. E., Kwok, K. E., & Dumont, A., G. (2001). Dynamic Simulation and Control of a Paper Machine Wet End. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79(4), 296-303
18. Yeong-Koo, Y., Sung Chul, Y., Jae Yong, R., and Hong, K., (2004). Modeling and Simulation of Wet-end White Water System in the Paper Mill. *Korean J. Chem. Eng.*, 21(2), 358-364
19. Yli-Fossi, T., Kosonen, M., Toivonen, M., Karaila, I., Lautala, P., Huhtelin, T. (2002). Modelling of Stock Fractions for a Dynamic Paper Machine Simulator. *Scandinavian Paper Symposium*, Helsinki, Finland 10-11 September, 174-179
20. Yli-Fossi, T., Kosonen, M., Lautala, P. (2004). Modelling of Retention for a Dynamic Paper Machine Simulator. *IASTED International Conference, Applied Simulation and Modelling*, Rhodes, Greece, 28-30 June, 392-397

Zmeny vybraných fyzikálnych a mechanických vlastností sulfátovej buničiny v podmienkach modelovanej recyklácie

Anton Geffert, Jarmila Geffertová Drevárska fakulta TU vo Zvolene Ul. T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuvzo.sk

1. Úvod

Viac ako 50% suroviny pre výrobu papiera vo svete tvoria v súčasnosti sekundárne vlákna získané recykláciou. Využívanie starého papiera ukázalo, že tieto vlákna majú veľmi odlišné vlastnosti od čerstvo pripravených (Laiivins and Scallan 1993, Hubbe et al. 2007, Howard 1990, 1994). Opakoványm používaním vzniká extrémne nehomogénna zmes rôzne starých vláken. Starý papier sa skladá z rôznych druhov papiera a lepeniek a ďalšiu nehomogénnosť spôsobuje prítomnosť vláken použitých vo výrobe už viac ráz, ale nerovnako (Attwood 1983).

Pri výrobe papiera je veľmi dôležitá optimalizácia podmienok mletia, nakoľko dochádza k fibrilácii povrchu vláken, uvoľňovaniu jemného podielu a delaminácií bunkovej steny. Pevnosť papiera, charakterizovaná tržnou dĺžkou a pevnosťou v dotrhnutí, sa mletím zvyšuje, ale opakoványm mletím a sušením recyklovaných vláken dochádza k zníženiu medzivláknového väzbového potenciálu (Blažej, Krkoška 1989, Stürmer, Götschling 1979, Peng et al. 1994).

Pre pevnosť v dotrhnutí má rozhodujúci význam počet vláken v mieste dotrhávania, dĺžka vláken, početnosť a pevnosť väzieb medzi nimi (Souček 1977). Götschling (1976) zistil meraním pevnosti pri nulovom upnutí svoriek, že pevnosť recyklovaných vláken sa prakticky nemení. Pokles pevnosti papiera vyrobeného z recyklovaných vláken je teda možné vysvetliť ako dôsledok zníženej pevnosti medzivláknových väzieb.

Zníženie väzbovej schopnosti a pevnostných vlastností recyklovaných vláken prináša zmenu niektorých úžitkových vlastností, ako sú zvýšená rýchlosť odvodnenia a sušenia, zvýšenie prieplustnosti vzduchu a pijavých schopností papiera a rozmerovej stálosti papiera (Götschling a Stürmer 1975), čo súvisí so zníženou schopnosťou takýchto vláken napučiavať pri kontakte s vodou (Ackermann et al. 2000).

Cieľom príspevku bolo posúdiť zmeny vybraných mechanických a fyzikálnych vlastností listnáčovej sulfátovej buničiny - tržnej dĺžky (TD), indexu dotrhnutia (I_D), prieplustnosti vzduchu a napúčania, v podmienkach modelovanej recyklácie kombinovanej s jej urýchleným starnutím.

2. Experimentálna časť

Na sledovanie modelovanej recyklácie bola použitá vzorka bielenej sulfátovej buničiny vyrobenej zo zmesi dreva listnatých drevín.

Pôvodná vzorka buničiny po prvom spracovaní rozvláknením, mletím a sušením predstavovala 0. recykláciu, každé ďalšie opakované spracovanie modelovalo jeden recykláčny cyklus. Buničina bola okrem 8-násobnej recyklácie podrobená aj urýchlenému starnutiu podľa STN ISO 5630-4.

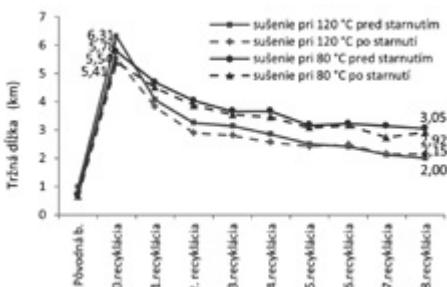
V priebehu recyklácie bola buničina opäťovne upravovaná rozvláknením, domielaním a sušením, pričom hodnota mletia bola zvolená 29 °SR z dôvodu dosiahnutia dostatočných pevností papierových hárkov bez zbytočného oslabovania vláken a zabezpečenia možnosti ďalšej recyklácie.

Pre sledovanie vplyvu teploty sušenia na vybrané charakteristiky buničiny boli zvolené extrémne okrajové teploty 80 °C a 120 °C.

Napúčanie buničinových vláken bolo sledované modifikovanou metódou na určenie kinetiky napúčania (Solár R. a kol., 2006), ktorej princíp spočíva v zaznamenaní rozmerových zmien vo vode napučiavaných skúšobných hárkov buničiny senzormi a ich premenou na elektrické signály.

3. Výsledky a diskusia

Obr. 1 - 2 dokumentujú zmeny vybraných mechanických a fyzikálnych vlastností buničinových hárkov - tržnej dĺžky (TD), indexu dotrhnutia (I_D) v procese 8-násobnej recyklácie pri teplotách 80 °C a 120 °C kombinovanej s účinkom urýchleného starnutia.



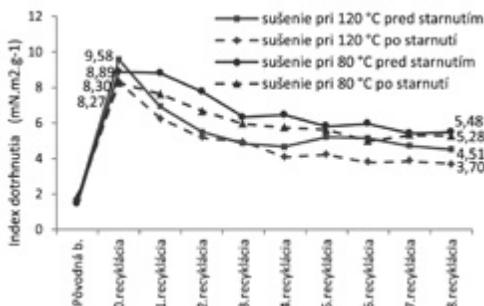
Obr. 1 Tržná dĺžka (TD) buničiny v procese recyklácie

Po prvom mletí a sušení vláken (0. recyklácia) došlo v dôsledku zvýšenia aktívneho povrchu vláken k prudkému nárastu tržnej dĺžky, pričom najvyššia hodnota bola stanovená pri buničine sušenej pri 120 °C pred starnutím. V ďalšom procese recyklácie sa pevnostné vlastnosti znižovali, čo možno vysvetliť krátením vláken a uvoľňovaním fibrilovaných častí vláken vplyvom mletia. Podľa priebehu hodnôt sledovaných mechanických vlastností (TD, I_D) v jednotlivých stupňoch recyklácie možno konštatovať, že v celom rozsahu ďalších recyklácií, mala buničina sušená pri teplote 120 °C po starnutí najnižšie hodnoty TD a I_D . Naproti tomu najvyššie hodnoty aj po 8. recyklácii si zachovala buničina sušená pri 80 °C pred starnutím, čo svedčí

o negatívnom vplyve zvýšenej teploty sušenia na pevnostné vlastnosti buničiny charakterizované tržnou dĺžkou a indexom dotrhnutia.

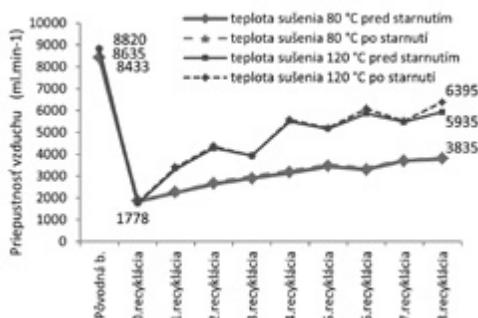
Priepustnosť vzduchu, charakterizujúca porozitú, je určená priechodzími pórmami v štruktúre papiera umožňujúcimi prúdenie vzduchu v smere tlakového spádu a klesá okrem iného aj s rastúcim stupňom mletia (Souček 1977).

Hodnoty priepustnosti vzduchu pri teplotách sušenia 80 a 120 °C zachytené na obr. 3 mali počas recyklácie opačný priebeh, ako mechanické charakteristiky - TD, I_D . Najvyššia hodnota bola zistená u hárkov z pôvodnej buničiny, kde buničinové vlákna neboli narušené mletím.



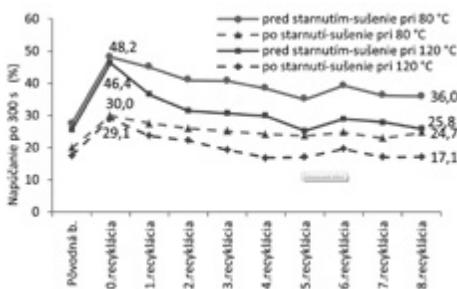
Obr. 2 Index dotrhnutia (I_D) buničiny v procese recyklácie

Priepustnosť vzduchu pomedzi vlákna bola vysoká, keďže išlo iba o odvodnenú a vysušenú sietnicu vláken bez prídavku papierenských prípravkov. Prvým intenzívnym opracovaním pôvodných vláken mletím (0. recyklácia) sa zväčšila väzbová plocha, zvýšili sa pevnostné vlastnosti (TD, I_D), hárok vytvoril súdržnejšiu sietnicu vláken, zmenšili sa priestory medzi vláknami a priepustnosť vzduchu prudko klesla.



Obr. 3 Priepustnosť vzduch v procese recyklácie

V ďalších recykláciach v dôsledku domieľania na 29 °SR dochádzalo ku kráte- niu, fibrilácií a následnému odlupovaniu vonkajšej primárnej časti buničinovej steny a odstraňovaniu jemného podielu, čo sa prejavilo poklesom mechanických vlastností (obr. 1 a obr. 2) a zvýšením porozity (obr. 3).



Obr. 4 Napučiavanie v procese recyklácie

Zmeny v priebehu napúčania buničinových vláken znázornené na obr. 4 ukázali, že schopnosť buničinových vláken napučiavať sa s počtom recyklácií znižuje, pričom maximálne napúčanie dosiahli buničinové vlákna vždy pri 0. recyklácii.

V dôsledku opakovanej recyklácie, ktorá zahŕňala rozvolňovanie vo vode, domieľanie a opäťovné sušenie pri sledovanej teplote, sa napučanie vláken znižovalo. Na príčine je hornifikácia buničinových vláken ako dôsledok nevratného uzavretia niektorých pórov v bunkových stenách, pričom na hodnoty napučania výrazne negatívne vplývala zvýšená teplota sušenia.

Pri napúčaní zohrávajú rozhodujúcu úlohu voľné -OH skupiny schopné vodíkovými väzbami viazať na seba vodu. Zatial' čo v dreve je ich obsah značne obmedzený, u bielených buničinových vláken je vďaka takmer úplnému odstráneniu lignínu obsah voľných -OH skupín oveľa vyšší a napúčanie intenzívnejšie, čo do rýchlosť aj maximálnych hodnôt.

Napúčanie vláken v smere ich hrúbky a zvýšenie pružnosti mokrých vláken svedčí o vnútornnej fibrilácii, ku ktorej dochádza počas mletia. V procese mletia sa v lamelárnej štruktúre bunkových stien vláken sulfátových buničín tvoria submikroskopické priestory, ktoré majú tendenciu uzavárať sa sušením polo-nevratným spôsobom (Jayme a Büttel 1968, Paavilainen 1993).

4. Záver

Dosiahnuté výsledky ukázali *výrazné zmeny sledovaných mechanických a fyzikálnych charakteristík listnáčovej sulfátovej buničiny – tržnej dĺžky, indexu dotrhnutia, pripustnosti vzduchu a napučania počas modelovanej recyklácie*, pričom navzájom veľmi dobre korelujú.

Najväčší vplyv na všetky sledované charakteristiky má teplota sušenia. Zatiaľ čo pri teplote sušenia 80 °C došlo k zníženiu hodnôt tržnej dĺžky o 47%, pri 120 °C zníženie predstavovalo až 68%; hodnoty indexu dotrhnutia pri 80 °C sa znížili o 38 %, pri 120 °C až o 53%; hodnoty napúčania sa pri 80 °C znížili o 12,2% (čo je relatívny pokles o 25 %), pri 120 °C sa znížili o 20,6% (relatívne až o 44 %); priepustnosť vzduchu sa naopak zvýšila - pri 80 °C o 115%, pri 120 °C až o 234%.

Vplyv urýchleného starnutia hárkov buničiny sa výrazne prejavil iba na hodnotách a priebehu napúčania, priebeh ostatných sledovaných charakteristík ovplyvnilo urýchленé stranutie iba veľmi málo.

Stúpajúce používanie sekundárnych vlákien na výrobu papiera významne ovplyvní technologické parametre výroby aj úžitkové vlastnosti vyrábaného papiera. Tieto vplyvy bude potrebné v budúcnosti systematicky zohľadňovať už pri navrhovaní papierenských strojov zameraných na výrobu papiera s využitím recyklovaných vlákien.

Poďakovanie

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA MŠ SR za finančnú podporu pri riešení grantovej úlohy č.1/0571/14, v rámci ktorej prezentovaný príspevok vznikol.

5. Literatúra

1. Ackermann,Ch., Gottshing,L., Pakarinen,H. (2000). Papermaking potential of recycled fiber. In *Recycled fiber and deinking*, Papermaking Sci. Technol. Ser., Fapet Oy, Helsinki, Ch. 10, 2000. ISBN 952-5216-07-1, p. 358-438.
2. Attwood, D. (1983). Fiber recycling. In *Recycling in the production of pulp and paper*. Eucepa symposium, Praha 1983, p.91.
3. Blažej, A., Krkoška, P. (1989). Technológia výroby papiera. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1989. 584 s. ISBN 80-05-00119-3.
4. Götsching, L. (1976). Einfluss des Altpapier-Recycling auf Suspensions und Papiereigenschaften. In *Sekundárne vlákna a ich využitie v papierenskom priemysle*. Eucepa symposium, Bratislava 1976.
5. Götsching,L., Stürmer,L. (1975). Wochn. für Papierfabrik 103, 1975,č.23/24, s.909
6. Howard, R.C. (1990). The effects of recycling on paper quality. In *J. Pulp paper Sci.* 16(5), p 143-149.
7. Howard, R.C. (1994). Fundamental problem in recycling. In *Prog. Paper Recycling* 3 (3), p. 66-70.
8. Hubbe, M. A. et al. (2007). What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A Review. In *BioResources*. ISSN 1930-2126, 2 (4), p.739-788.
9. Jayme, G., Büttel, H. (1968). The determination and the meaning of water retention value (WRV) of various bleached and unbleached cellulosic pulps, Wochenbl. Papierfabr. 96 (6) s. 180-187.
10. Laivins, G. V., Scallan, A. M. (1993). The mechanism of hornification of wood pulps. In *Products of Papermaking*, Oxford, 1993, C.F.Baker (ed.) Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, Vol. 2 p. 1235-1259.
11. Paavilainen, L. (1993). Conformability-flexibility-of sulfate pulp fibers. In *Paperi Puu*.ISSN 0031-1057, 1993, 75 (9-10), p. 896-702.

12. Peng,Y.X., Valade, J.L.,Law, K.N. (1994). Effekcts of recycling and blending of virgin fibers on paper properties, In *China Pulp and Paper* 13 (2), p. 3-9.
13. Solár R., Mamoň M., Kurjatko S., Lang R., Vacek V. (2006). A simple method for determination of kinetics of radial, tangential and surface swelling of wood. In *Drvna industrija*. ISSN 0012-6772, 2006, 57 (2), p. 75-82.
14. Souček, M. (1977). Zkoušení papíru. 1. vyd. Praha:SNTL, 1977. 339 s.
15. Stürmer, L., Götsching, L. (1979). Physical properties of secondaryfiber pulps under the influence of their previous history. Part 3: Influence of the paper manufacturing process, In *Wochenbl. Papierfabrik.* 107 (3), p. 69-76.
16. STN ISO 5630-4 (50 0375): 1999: Papier a lepenka. Urýchlené starnutie, časť 4: Pôsobenie tepla za sucha pri teplote 120 °C alebo 150 °C.

Vybrané aspekty záverov

22. Svetového energetického kongresu v Daegu

František Janíček, Anton Cerman, Juraj Kubica

Fakulta elektrotechniky a informatika STU, Ilkovičova 3, 81219, Bratislava
frantisek.janicek@stuba.sk, anton.cerman@stuba.sk, juraj.kubica@stuba.sk

Abstract: *This paper is dedicated to the current problems in the energy sector that were presented during the 22. World Energy Congress in Daegu, South Korea. The aim of this paper is to present the facts and give an explanation for some of the myths that are often presented incorrectly and thus affecting the opinions of the current situation in the energy sector.*

Kľúčové slová: energetika, energetické scenáre, Svetová energetická rada, Svetový energetický kongres

1. Úvod

Dňa 13. októbra 2013 Svetová energetická rada, ktorej členom je aj Slovenská republika, otvorila Svetový energetický kongres v Daegu s hlavným programom „Zabezpečenie zajtrajšej energetiky už dnes“. Cieľom kongresu bolo zamyslieť sa nad otázkou, či sú súčasné úvahy správne a akým spôsobom je možné hľadať nové východiská a definovať budúce globálne energetické prostredie v celosvetovom priestore.

Pierre Gadonneix, predseda Svetovej energetickej rady, sa vo svojom úvodnom príhovore vyjadril k smerovaniu energetiky: „Od posledného kongresu v Montreale 2010 bola hlavnou udalosťou ovplyvňujúcou globálnu energetickú situáciu finančná kríza vyvíjajúca tlak na konkurencieschopnosť, ktorá je hlavným kritériom pre odvetvie energetiky.“

Rozvoj nekonvenčných uhľovodíkov nabral na význame a incident vo Fukušime zapôsobil na mnohé krajinu tak, že prehodnotili svoje doterajšie energetické stratégie. Ak nenastane významná zmena v prijímaní politických rozhodnutí, potom nebudú splnené ciele na zníženie množstva produkovaných emisií CO₂ do roku 2050.“

2. Tézy 22. Svetového energetického kongresu

Jednou z vážnych otázok bola téza, či nás pri rozhodovaní neovplyvňujú rôzne mýty o energetike, ktoré bránia úsiliu vlád, priemyselnej praxi, investičným aktivitám, ale aj občianskym spoločnostiam pri vytváraní udržateľnej energetickej budúcnosti v jednotlivých regiónoch sveta.

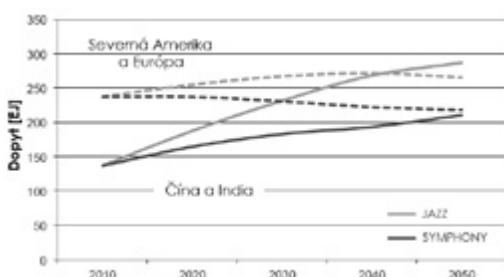
Kongres poskytol ideálnu platformu pre diskusiu svetových lídrov, na ktorej sa zúčastnilo viacero predsedov vlád, viac ako 50 ministrov a odborná verejnosť, ktorá prezentovala vybraných 272 vedeckých a odborných príspevkov zo 72 krajín sveta. Je potešiteľné, že aj Slovenská republika prispela svojimi prezentáciami a zamerala sa na oblasť energetickej efektívnosti v podmienkach európskeho priestoru a využitia inteligentných meracích systémov a možného nasadzovania Smart Grid technológií pre oblasť energetiky.

Bola postavená zásadná téza. Je možné vytvoriť v energetike dlhodobý zámer, v ktorom budú plánované a realizované budúce investície? Je na dosiahnutie zámeru dostupnej, cenovo prístupnej a ekologicky udržateľnej energie potrebné pracovať na nových riešeniacach, ktoré bude možné aplikovať v jednotlivých regiónoch sveta?

Christoph Frei, generálny tajomník Svetovej energetickej rady, vo svojom príspevku v úvode Kongresu uviedol:

„Keď posudzujeme výsledky štúdií Svetovej energetickej rady pre všetky regióny a zverejňujeme ich závery je zrejmé, že Svetový energetický kongres v Kórei sa koná práve v dobe, kedy dochádza k zlomu. Zistili sme, že existuje mnoho mýtov, ktoré majú vplyv na energetický sektor, a ktoré sa nám podarilo odhaliť prostredníctvom práce našich odborníkov pre jednotlivé regióny. Kongres sa stal ideálnym miestom na prezentáciu výsledkov a odporúčaní, ktoré by mohli pomôcť pri riešení podpory udržateľnej dodávky energie v prospech všetkých ľudí.“

Vo svete sa zrýchľujúcim tempom zvyšujú neistoty a komplexnosť problémov vo všetkých regiónoch. Predstaviteľia energetiky vo verejnom a súkromnom sektore sú povinní priať rozhodnutia, ktoré budú inšpiračné a umožnia rozvoj využitia udržateľnej energie pre všetky vrstvy obyvateľstva.



Obr. 1: Budúci vývoj dopytu po primárnej energii vo svete.

Konštatujeme, že bolo vytvorených veľa príležitostí pre zabezpečenie energetickej budúcnosti. Na druhej strane však výsledky poukazujú na to, že existujúce snahy nedopomohli dostatočným spôsobom k zlepšeniu prístupu k rôznym formám energie, energetickej bezpečnosti, ekonomickej dostupnosti a udržateľnosti životného prostredia v regiónoch sveta.

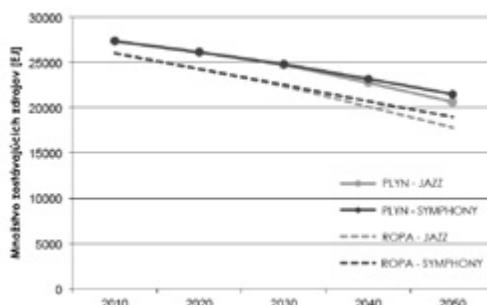
Ak dokážeme naplno ľažiť z hospodárskych a sociálnych výhod, ktoré poskytujú energetické zdroje, potom sa musia vykonať rôzne a naliehavé kroky, ktoré zmenia násprístup k riešeniam energetických téz. Ako sa už stalo bežným konštatovaním, obyčajné obchodné prístupy nie sú účinné a v mnohých regiónoch trh s energiami deformujú. Pozornosť by sa mala presunúť od veľkých univerzálnych riešení k hodnoteniu regionálnych a národných kontextov a ostro diferencovaných očakávaní spotrebiteľov.

Vzhľadom k neustále sa meniacej sfére problémov v jednotlivých regiónoch je potrebné priať novú realitu sveta a definovať rozšírené štandardy výkonnosti pre národné ekonomiky.

2.1. Mýty ovplyvňujúce pohľad na súčasnú energetiku

Medzi mýty, ktoré boli spochybnené patrí tvrdenie, že globálny dopyt po energii neporastie vďaka zefektívňovaniu technológií a procesov používaných v energetike. Realita je v súčasnosti taká, že dopyt po energiách sa bude nadálej zvyšovať a do roku 2050 sa zdvojnásobí. Poháňaný bude predovšetkým ekonomickým rastom v krajinách mimo OECD (obr. 1). Svetová energetická rada vo svojich štúdiách využíva tzv. scenáre JAZZ a SYMPHONY, ktoré slúžia na porovnanie rozličných prístupov k budúcomu vývoju v oblasti energetiky. Kým scenár JAZZ je zameraný na riešenia v rámci jednotlivých krajín a uprednostňovanie ekonomickej výhodnosti rozhodnutí, scenár SYMPHONY reprezentuje spoločné riešenia problémov v rámci väčších celkov, pričom kladie dôraz na získavanie energie z obnoviteľných zdrojov a environment.

Ďalším mýtom je otázka, či existuje bezprostredná hrozba nedostatku fosílnych zdrojov. Z pohľadu súčasných výskumov nehrozí žiadny nedostatok fosílnych palív. Objavy nových zdrojov a vznik nových technológií umožňujú využitie nekonvenčných zdrojov ropy a zemného plynu a zvýšenie výtažnosti už existujúcich polí. Tieto nové vedecké výsledky násobia v súčasnosti dostupné zásoby fosílnych palív faktorom 4 a trend bude pokračovať. Obr. 2 zachytáva tempo vyčerpávania dvoch dôležitých energetických surovín, ktorými sú ropa a zemný plyn. Je možné sledovať,

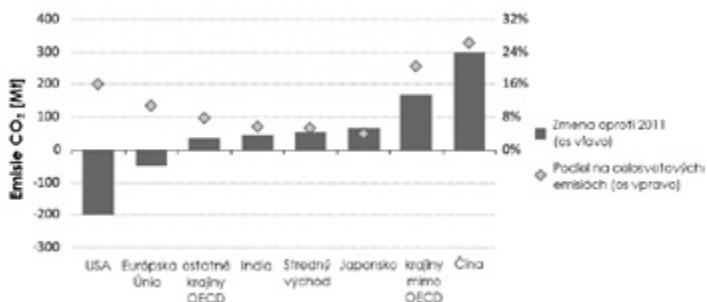


Obr. 2: Tempo vyčerpávania zásob plynu a ropy.

že aj pri súčasných svetových zásobách a spotrebe by nemalo nemalo dôjsť k ich vyčerpaniu v najbližších desaťročiach.

Mimoriadne vážnou je otázka, či rast dopytu po energii bude plne uspokojený novými čistými zdrojmi energie. Analýzy poukazujú na to, že aj napriek výraznému náрастu relatívneho podielu obnoviteľných zdrojov energie zo súčasných 15 % na 20 až 30 % v roku 2050, dôjde pri optimistickom scenári len k 5 percentnému poklesu využívania fosílnych palív a pri pesimistickom scenári dokonca k 55 percentnému nárástu.

Trvale pred nami stojí úloha a zároveň z hľadiska globálneho otepľovania prvoradá otázka: „Je možné znížiť emisie skleníkových plynov globálne o 50 % do roku 2050?“ Ako poukazujú súčasné výsledky analýz podľa World Energy Scenarios, aj v tom najlepšom možnom prípade budeme svedkami takmer dvojnásobného prekročenia stavu globálnych emisií skleníkových plynov v roku 2050 v porovnaní so stavom, ktorý by sme chceli dosiahnuť a ku ktorému sme sa zaviazali. V najhoršom prípade by mohlo dôjsť aj k štvrtnásobnému zvýšeniu emisií skleníkových plynov v rámci našej planéty. Na obr. 3 je možné sledovať rast emisií CO₂ vypúštaných do atmosféry aj napriek zvyšujúcim sa investíciám do obnoviteľných zdrojov energie. Za nárástom stojí najmä prudký ekonomický rast krajín juhovýchodnej Ázie.



Obr. 3: Trend vývoja množstva emisií CO₂ v roku 2012.

Nemožno nebrať do úvahy ani súčasné obchodné modely a zároveň si neodpovedať na otázku, či modely trhu pre jednotlivé regióny a národné ekonomiky sú pre nás postačujúce. Energetické trhy sa stávajú stále zložitejšimi vďaka rýchlym zmenám v energetických politikách, technologických inováciách, transparentnosti trhu a očakávaniach spotrebiteľov. V súčasnosti nie sú modely trhu a obchodné podmienky schopné vyrovnať sa s rastúcimi podielmi obnoviteľných technológií, decentralizovaných systémov, alebo rastúcou informačnou architektúrou.

Je otázkou, či súčasné programy dokážu poskytovať univerzálny prístup k energii počas najbližších 10 až 15 rokov. Ako je zrejmé aj z pohľadu hospodárstva Slovenskej republiky, fotovoltaika a ďalšie obnoviteľné zdroje sa stali nočnou morou hospodárstva. Môžeme konštatovať, že univerzálny prístup má ďaleko k tomu, aby sa stal skutočnosťou. Aj keď berieme do úvahy pokrok v oblasti prístupnos-

ti energie a zlepšenia aktuálne prebiehajúcich programov, ktoré vedú k zníženiu energetickej chudoby, získané závery poukazujú na to, že pri súčasnom smerovaní nebude mať v roku 2030 prístup k elektrickej energii približne miliarda ľudí a predpoklad na rok 2050 hovorí ešte stále o 530 miliónoch ľudí bez prístupu k energii vo všetkých regiónoch sveta.

Osobitnú pozornosť si zaslúži otázka, či v je globálnom meradle dostatok voľného kapitálu na uskutočnenie týchto zámerov. Kapitál poskytovaný pre energetický sektor je veľmi citlivý na politické a regulačné riziká. Navyše, vzhľadom na rastúce tlaky na verejné financie vo väčšine krajín sveta, nebudú verejné prostriedky schopné nahradiť súkromné financovanie iniciatív zameraných na energetiku.

3. Záver

Je nutné konštatovať, že energetické prostredie sa stáva omnoho komplexnejším a previazanejším medzi jednotlivými regiónmi. Globálne ambície v oblasti energetickej bezpečnosti, prístupu k energii, energetickej chudobe a udržateľnosti životného prostredia sú odsúdené na neúspech, ak nebudú urýchlene prijaté komplexné opatrenia na transformáciu energetického systému.

Je zrejmé, že pre lepšiu budúcnosť energetiky potrebujeme vyriešiť viacero problémov, aby sme dosiahli ambiciozne ciele, ktorími sú predovšetkým energetická bezpečnosť, energetická rovnosť, energetická chudoba a udržateľnosť životného prostredia.

Poďakovanie

This paper was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0280-10 'Integrated Analysis of the Solar Power Plants'.

4. Literatúra

1. Janíček, F., Daruľa, I., Gaduš, J., Regula, E., Smitková, M.: Obnoviteľné zdroje 1.-Technológie pre udržateľnú budúcnosť. Bratislava: FEI STU, 2007. ISBN 978-80-969777-0-3.
2. Janíček, F., Gaduš, J., Šály, V., Daruľa, I., Regula, E., Smitková, M., Kubica, J., Pípa, M., Bindzár, M.: Obnoviteľné zdroje energie 2 – Perspektívne premeny a technológie. Pezinok: Renesans, s.r.o., 2010. 186 s. ISBN 978-80-89402-13-7.
3. IEA (International Energy Agency), World Energy Outlook Special Report 2013: Redrawing the Energy Climate Map, OECD/IEA, Paris. 2013. Dostupné na internete: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication>>.
4. WEC (World Energy Council), World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050, London. 2013. ISBN: 978 0 946 121 xx x. Dostupné na internete: <<http://www.worldenergy.org/publications/2013>>.

Biological inactivation of lignocellulosic surfaces with atmospheric low temperature plasma

Tiňo Radovan, Repáňová Zuzana,

ODCP FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: radovan.tino@stuba.sk

Abstract: A certain aspect of wood degradation is due to the metabolic activity connected with the growth of living organisms. Many different species can be involved and can lead to both structural and aesthetic defects. Protective interventions are made in order to stop or slow-down the bio deterioration process. These interventions vary depending on the substrate conditions and species to be treated and, as such, it is not feasible to detail them all here. The main control methods can be classified as mechanical, physical, biological, or biochemical (either as wide-spectrum active principles, or more specific fungicides, algaecides, herbicides, insecticides and repellents). Physical methods used experimentally are ultraviolet rays (UV), gamma rays, low frequency electrical current systems, heat, deep freeze temperatures and ultrasound. Aim of the study is to summarize the effects of atmospheric plasma sterilization of microorganisms on the surface of the wood, as well as to evaluate the effects of atmospheric plasma depending on the length of exposure to reference microorganisms, to compare different effects of atmospheric plasma on the microorganism inoculated on the surface of the nutrient medium and the wood surface. It has been found that atmospheric plasma is an effective tool that can be used for sterilizing microorganisms present on the surfaces of natural materials. Prolonged exposure to plasma discharge had a positive impact on the effectiveness of the sterilization process.

Keywords: atmospheric plasma, inoculation, biological inactivation

1. Úvod

Niektoré aspekty degradácie dreva a lignocelulózových materiálov sú okrem iného aj dôsledkom metabolických aktivít spojených s rastom živých mikroorganizmov. Množstvo rôznych druhov mikroorganizmov môže byť zapojených do štrukturálnych a estetických zmien dreva. Organické zložky v dreve predstavujú dobrý zdroj živín pre širokú škálu mikroorganizmov, no ich rast tiež závisí od podmienok prostredia. Ochranné a preventívne zásahy sú vykonávané za účelom zastavenia alebo spomalenia procesu biologickému znehodnotenia. Tieto zásahy sa líšia v závislosti od stavu podkladu a druhov, ktoré majú byť ošetrené. Hlavné ochranné metódy môžu byť klasifikované ako mechanické, fyzikálne, biologicke alebo biochemicalické. Fyzikálne metódy sú založené na pôsobení ultrafialového žiarenie(UV), gama žiarenia, systémov využívajúcich nízkofrekvenčný elektrický

prúd, teplo, hlboké teploty zmrazenia a ultrazvuk. Medzi tieto metódy by zákonite malo patriť ošetrenie materiálu účinkom plazmového výboja, aj keď túto metódou by sme skôr mohli zaradiť medzi fyzikálno-chemické. Plazma však do dnešného dňa nie je uvádzaná medzi týmito základnými metódami. Ak je potrebné odstrániť biologické znečistenie, používajú sa počas sterilizačného procesu okrem iného chemické látky ako peroxid vodíka (H_2O_2), etylénoxid, fenolové deriváty ako pentachlórfenol (PCP), p-chlór-m-krezol (CMC), ortofenylfenoly (OPP), n-fenylsalicylanilid (thymol), formaldehyd, kvartérne amóniové zmesi, streptomycin alebo nystatín. Okrem toho, doteraz používané procesy a zariadenia na ochranu lignocelulózových objektov a materiálov sú monofunkčné a jedná sa prevažne o aplikáciu chemických, často toxickejších látok, agresívnych rozpúšťadiel. Naviac, nie vždy je možné použiť klasické sterilizačné postupy, ktoré pracujú pri zvýšenej pracovnej teplote nad 35 °C.

2. Sterilizácia plazmou

Použitie plazmy je jedným z možných spôsobov ochrany lignocelulózových materiálov. Plazma má oproti ostatným spôsobom mnoho nesporných výhod. Dôležité sú jej netoxicita, multifunkčnosť, energetická účinnosť, ekologická prijateľnosť a iné.

2.1. Sterilizačné účinky plazmy

Sterilizácia plazmou nesie množstvo výhod oproti iným sterilizačným postupom. Pri ostatných typoch sterilizácií sa spoliehamo na účinok tepla, UV žiarenia a toxickej látky. V prípade plazmovej sterilizácie dochádza k synergii efektov UV žiarenia, reaktívnych častíc, tepla a elektrického poľa. V posledných rokoch prebehlo veľa štúdií, ktoré sa zaoberali identifikovaním jednotlivých súčastí, ktoré ovplyvňujú proces inaktivácie mikroorganizmov. Majoritnú úlohu hrá účinok UV žiarenia a vysoko reaktívnych častíc, ako sú O, OH a NO_x, pričom teplo hrá druhoradú úlohu. (Moisan et al., 2001; Laroussi and Leipold, 2004; Boudam et al., 2006; Brandenburg et al., 2007; Gaunt et al., 2006).

Podľa práce Moisan et al., (2002) rozoznávame tri procesy, ktoré v plazme umožňujú inaktiváciu MO:

- pôsobenie UV žiarenia a deštrukcia DNA molekúl
- pôsobenie UV žiarenia spôsobí fotodesorpciu a dôjde k erózii mikroorganizmu
- pôsobenie reaktívnych častíc z plazmy spôsobí vďaka leptaniu eróziu mikroorganizmu

Okrem toho, napríklad v práci Dobrynin et al. (2009) prichádzajú k záveru, že pozitívne aj negatívne ióny hrajú v plazme klúčovú úlohu pri interakcii plazmy s biologickými organizmami. Dokonca aj pulzné elektrické pole má vplyv na bunky (Schoenbach et al, 2008; Schilling et al, 2008.). UV fotóny sú vo všeobecnosti pochltené okolitým vzduchom pri atmosférickom tlaku. Ich vplyv je významný len ak operujeme pri zniženom tlaku, vytvoríme tak vákuový sterilizátor. Ďalšou alternatív-

vou je nahradenie vzduchu okolo mikroorganizmov procesným plynom. (Lange et al., 2009 ; Ehlbeck et al., 2011).

2.2. Teplo

Vo väčšine známych druhov a typov plazmových výbojov dochádza ku generovaniu tepla. Už dlho je známe, že teplo má škodlivé účinky na živé bunky. Teplo vedie k smrti všetkých živých foriem tým, že zničí bunkový metabolický systém, ktorý zahrňa enzymatické komponenty. K usmrteniu mikroorganizmov dochádza pôsobením tepla, ktoré spôsobí denaturáciu bielkovín, rozpad nukleových kyselín a membrán, čo ovplyvní nielen stabilitu celej bunky, ale aj transportný systém. Proteíny, makromolekuly zložené z aminokyselín pospájané peptidovými väzbami, sa v bunkách nachádzajú v jadre, rôznych organelách, inkorporované v membránach. Musia byť v správnej konformácii, aby mohli aj správne fungovať. Pôsobením tepla, prípadne kyselín alebo zásad, dochádza k porušeniu sekundárnej, resp. terciárnej štruktúry. Sekundárne štruktúry- α -helix alebo β -skladaný list sú zabezpečené vďaka vodíkovým väzbám, ktoré sa destabilizujú vysokými teplotami. Dochádza k trvalej zmene a strate špecifických vlastností bielkovín.

2.3. UV žiarenie

Mechanizmy pôsobenia UV žiarenia sú už široko preskúmané. „Intenzita účinku UV svetla je závislá na množstve pohlteného žiarenia, ktoré je úmerné sile zdroja a dobe ožarovania a klesá so štvorcom vzdialenosťi.“ (Hudecová a Šimkovič, 2011, s. 101). Najúčinnejšie je UV žiarenie s vlnovou dĺžkou okolo 260nm, ktoré je absorbované nukleovými kyselinami a proteími. Negatívny efekt pôsobenia UV žiarenia sa prejaví pri vzniku pyrimídínových dimérov v molekule DNA, čím sa zabráni replikácii. (Laroussi and Leipold, 2004). Tento negatívny efekt sa však využíva len pri sterilizácii za zníženého tlaku.

Mechanizmus pôsobiaci na živý systém je komplexný, avšak to, ktorá časť bude prevládať, resp. ktoré sa zapoja do procesu, závisí predovšetkým od tlaku, t.z. či sterilizácia prebieha za atmosférického tlaku alebo s využitím vákuového zariadenia, ďalej od procesného plynu, atď. Odlišnosti môžeme vidieť pri pôsobení na baktérie, cicavčie bunky či tkanicu. DNA adukty sú dobrým príkladom, sú ľahko opravované cicavčími bunkami, ale nie bakteriálnymi. Primárny cieľom pri plazmovej sterilizácii je membrána buniek- fosfolipidová alebo polysacharidová vrstva. Po tomto procese majú hlavnú úlohu biochemicalné procesy, napr. tvorba malondialdehydu (MDA) , ktorý sa podieľa na tvorbe týchto DNA aduktov. (Dobrynin et al., 2009)

Pokroky sa zaznamenali najmä pri určovaní mechanizmov vo vákuových plazmových sterilizátoroch, zatial' čo procesy a mechanizmy inaktivácie pri atmosférickom tlaku doposiaľ nie sú úplne objasnené. Preto sa viacerí autori vo svojich dielach rozchádzajú v názoroch napr. pri účinku elektrického pola.

Pokiaľ sa zameriame na mechanizmus sterilizačného procesu s využitím plazmy za atmosférického tlaku, tak sú všetky účinky plazmy na baktérie zanedbateľné voči efektu častíc.

2.4. Nabité častice

Dôležitú úlohu zohrávajú nabité čästice v plazme, ktoré interagujú s membráou. Kladné a záporné ióny majú relatívne rovnaký účinok, o 10-15% sú účinnejšie kladné. Na membránu vplývajú chemicky, nie fyzikálne ako to je u tepla. Ióny taktiež katalyzujú peroxydačné procesy vnútri aj vonku organizmu. Peroxydačné procesy sú závislé na množstve vody a na zložení média, pridanie antioxidantov do média alebo intracelulárne môže inhibovať tieto procesy. Procesy okrem iného ovplyvňujú mnoho sekundárnych biochemických procesov ako je tvorba MDA alebo menia väzby proteínov a enzymov v membránach. (Dobrynin et al., 2009)

2.5. UV žiarenie, teplo, elektrické pole

Pokiaľ by sme ponechali UV žiarenie (odstránil by sme plazmu pomocou kremenného okienka), odstránil by sme aj schopnosť plazmy sterilizovať. Bolo zistené, že fotóny v tomto prípade neovplyvňujú devitalizáciu. (Dobrynin et al., 2009) UV fotóny budú silnejšie absorbované plynom pri atmosférickom tlaku ako pri redukovanom tlaku, takže nebudú dostatočne početné na to, aby mali taký významný účinok ako je to za zníženého tlaku. Pomocou spektroskopickej analýzy sa zistilo, že pri atmosférickom tlaku skutočne nie sú vo výbojoch vo významnej miere zastúpené vlnové dĺžky pod 285nm. (Laroussi and Leipold, 2004) To však neznamená, že UV žiarenie ako také nemá žiadnen efekt. V prítomnosti molekúl vody vo vzduchu v miestnosti dochádza k vzniku OH radikálov, ktoré nehrájú kľúčovú úlohu samy o sebe. Interakciou dvoch radikálov nám vznikne molekula peroxydu vodíka, ktorá výrazne ovplyvní funkciu membrán. (Dobrynin et al., 2009) Jej dôležitou zložkou sú nenasýtené mastné kyseliny, ktoré sú náchylné na útok hydroxylového radikálu, pretože sa tým zamedzí pôsobeniu transportného systému. (Xu et al., 2007) Taktiež teplota plynu a pôsobenie elektrického poľa sú nedostatočné na dosiahnutie sterilizácie. (Dobrynin et al., 2009) Avšak niektorí autori uvádzajú, že elektrické pole má ako taký efekt a ovplyvňuje nabité membránu. Neutrálly taktiež pri dostatku času sú schopné sterilizovať aj ako priamo pôsobiaca plazma. Dochádza k mnohým zaujímavým biologickým účinkom, napr. pôsobenie NO pri regenerácii tkaniva. (Dobrynin et al., 2009)

2.6. Reaktívne kyslíkové čästice

V membráne sa nachádzajú aj transportné proteíny, ktoré sú taktiež citlivé na oxidačné pôsobenie. Hlavným fyzikálnym mechanizmom pri sterilizácii v atmosférických podmienkach je oxidačný účinok radikálov kyslíka. (Xu et al., 2007) Práve ROS a reaktívne formy N, teda atomárny kyslík (O), superoxid (O²⁻), ozón (O₃), nitro-

xid (NO) a NO₂[·] radikál a po pridaní zdroja H aj hydroxylové radikály (·OH) a peroxid vodíka (H₂O₂) hrajú významnú úlohu, pričom nie sú generované v blízkosti molekuly DNA ako je to u rádiobiológie, ale sú prepravované prostredníctvom rôznych mechanizmov. Hydroxylové radikály potom môžu reagovať s nedalekými organickými látkami, čo viedie až k oxidácii a následnej deštrukcii DNA molekuly. (Dobrynin et al., 2009) Avšak dezinfekčné účinky ozónu sú spojené s jeho interakciou s bunkovým respiračným systémom. (Laroussi and Leipold, 2004)

3. Kontrola kvality sterilizačného procesu

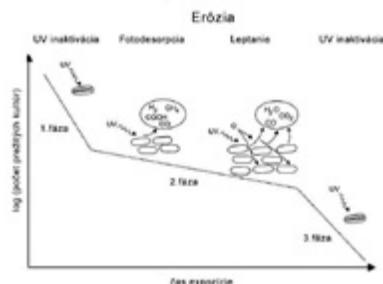
Súčasťou všetkých sterilizačných procesov je kontrola priebehu procesu počas sterilizácie, ktorá zahŕňa kontrolu funkčnosti daných zariadení a prístrojov, ich schopnosti dosahovať požadované parametre, umiestnenie prístroja a pod. Pred samotnou sterilizáciou sa vykonáva séria testov, napr. vákuový test a počas procesu sa monitorujú fyzikálne veličiny. Metódy overovania, resp. hodnotenia účinnosti sterilizácie sa vykonávajú na základe rôznych testov (Štefkovičová, 2005). Kolónie, ktoré prežité mikroorganizmy vytvárajú sa môžu počítať, pričom životaschopnosť mikroorganizmov sa zisťuje na základe doplnkových testov, kedy sa molekuly mikroorganizmov označkujú fluorescenčnými látkami. Baktérie s neporušenou membránou sú schopné vylúčiť značkovače, kým baktérie s poškodenými membránami zostávajú označkované. Toto nám umožňuje diferenciáciu podľa fluorescenčných signálov (LaFlamme et al., 2004). Kontrola kvality sterilizačného procesu spočíva v usmrtení nepatogénnych bakteriálnych spór v dôsledku vystavenia sterilizačného procesu, pričom sa využívajú kmene Geobacillus stearothermophilus pre parnú, formaldehydovú a plazmovú sterilizáciu, Bacillus atropphaeus pre horúco-vzduchovú a etyléoxidovú sterilizáciu a Bacillus pumilus pre sterilizáciu plazmou. (Štefkovičová, 2005; Höller et al., 1993) Na kvantitatívne vyhodnotenie účinnosti sterilizácie sa využívajú validačné sety s definovaným rozpätím hustoty suspenzie spór. Suspenzie sú nanesené na papierových nosičoch a zabalené v obale prieplustnom pre príslušné sterilizačné médium. Po sterilizačnom procese nastáva kultivácia za vhodných podmienok a následné počítanie a vyhodnotenie výsledkov pričom sa do úvahy berú fyzikálne a chemické indikátory, ktoré poukazujú na efektívnosť sterilizačného procesu. (Štefkovičová, 2005; Štefkovičová, 2007)

3.1. Kontrôle mikroorganizmy

Existuje veľa predpisov a noriem, ktoré slúžia na charakterizáciu sterilizačného činidla, jeho vývoja, resp. samotnej sterilizácie, napr. ISO 14937. Všeobecne, by sa malo využívať viac druhov kontrolných MO pre tú ktorú formu sterilizácie. Platí to však najmä pri sterilizácii plazmou, keďže táto sterilizácia sa vyznačuje mnohými mechanizmami pôsobenia, ktoré zapričinujú devitalizáciu buniek. Organizmy využívané pri plazmovej sterilizácii sú Bacillus atropphaeus a Bacillus pumilus alebo Aspergillus brasiliensis, Staphylococcus aureus a Escherichia coli (Ehlbeck et al., 2011).

To aká bude účinnosť sterilizačného procesu závisí aj od:

- prostredia- zistilo sa, že množstvo vody, ktoré bunku obklopuje je významným činiteľom, ktorý ovplyvňuje výsledný efekt. Najefektívnejšie je navlhčiť bunky malým množstvom vody (Dobrynin, et al., 2009).
- druhu baktérie- grampozitívne a gramnegatívne baktérie majú odlišnú štruktúru a dokážu tvoriť spóry (Machala, 2009).



Obr. 1: Krivka prežitia s jednotlivými fázami a mechanizmami účinkov pôsobiacich na kultúry počas sterilizačného procesu (Moisan, et al., 2002)

3.2. Krivky prežitia

Fyzikálno-chemické procesy prebiehajúce počas plazmovej sterilizácie môžu byť identifikované na základe grafu závislosti logaritmu počtu prežitych mikroorganizmov od času expozície plazmy. Krivky sa menia v závislosti od podmienok, napr. použitého plynu, zmesi plynov, kontrolného organizmu a pod. (Moisan et al., 2002)

4. Experimentálne overenie účinnosti plazmovej úpravy na inaktiváciu živých mikroorganizmov

4.1. Príprava vzoriek

Kultúrou príslušných baktérií bolo naočkovaných 5 ml Mueller-Hinton bujónu (MHB) v skúmavke. Kultúry baktérií sa kultivovali počas noci pri 37 °C v termosta- te. Získaná suspenzia buniek bola ďalej riedená. Každá suspenziu buniek sa riedila fyziologickým roztokom do sterilných 1,5 ml eppendorfiek na výsledný objem 1ml desiatkovým riedením. Rovnakým postupom bola pripravená aj séria naradených bakteriálnych kultúr, kedy namiesto fyziologického roztoru bol použitý MHB. Do sterilných plastových petriho misiek (\varnothing 3 cm) bolo napipetovaných 2 ml MHA. Po stuhnutí a vychladnutí bolo na povrch vždy 4 živných médií napipetovaných 50 μ l

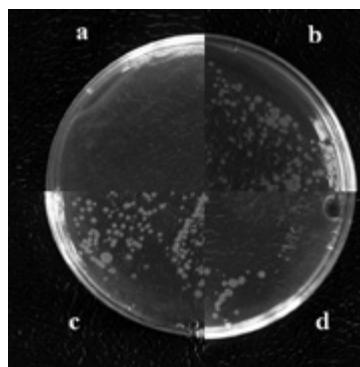
z príslušnej nariadennej kultúry baktérii, ktoré boli následne rozotreté po povrchu za pomoci sterilnej planžety.

4.2. Stanovenie počtu kolóniotvorných jednotiek (KTJ)

Počet KTJ sa stanovoval kultivačne, pričom sa každá zriedená suspenzia buniek nechala vyrásť na Mueller-Hintonovom agare (MHA). Kultivácia prebiehala pri 37°C po dobu 24 hodín v termostate. Potom sa jednotlivé KTJ spočítali a určil sa počet v pôvodnej nariadennej suspenzii a jednotlivých riedeniach.

4.3. Plazmové ošetrenie vzoriek s bakteriálnymi kultúrami

Každé plazmové ošetrenie vzoriek prebiehalo za rovnakých podmienok. Pred plazmovou úpravou každej sérii bola aparátura generujúca plazmový ADRE výboj zapnutá 3 minúty bez prítomnosti akýchkoľvek vzoriek. Každá séria sa začína plazmovým ošetrením vzoriek s rôznou koncentráciu bakteriálnych kultúr od najdlhšieho po najkratší. Na plazmovú úpravu vzoriek bol používaný systém Kamea Elektron T600 generujúcu nízkoteplotnú plazmu za atmosférického tlaku. Technické špecifikácie: použitý procesný plyn – vzduch; frekvencia – 2 000 Hz; energia – 0,6 J; napätie – 312–314V; prúd – 3 A; výkon – 0,936 kW; čas plazmového opracovania – 20 s, 5 min. a 10 min.



Obr. 2: KTJ *Bacillus subtilis* nenanariadennej suspenzie po opracovaní plazmovým výbojom: (a) kontrola, (b) 20 s, (c) 5 min, (d) 10min

4.4. Kvantitatívna metóda vyhodnotenia účinku pôsobenia plazmy na bakteriálne kultúry

Pri tejto metóde bol experimentálne použitý *Bacillus subtilis* ako kontrolný mikroorganizmus, pričom kvantitatívnu metódou počítaním KTJ (kolóniotvorných jednotiek) bolo sledované pôsobenie plazmy na bakteriálnu kultúru. Pri experi-

mente bola použitá pôvodná nenariedená suspenzia, ďalej zriedená o 102-krát, 104-krát a 106-krát. Po rôzne dlhej časovej expozícii plazmy sboli jednotlivé vzorky kultivované v termostate pri teplote 37 °C. Po 24 hodinovej kultivácii bol pozorovaný nárast KTJ v niektorých petriho miskách (Obr.2). Výsledky sú zhrnuté v Tab 1. Výsledky tohto pokusu poukazujú na skutočnosť, že s narastajúcim časom pôsobenia plazmy sa znižuje počet vitálnych baktérií a z výsledkov taktiež vyplýva, že čím je použitá nižšia koncentráciu buniek, tým je postačujúci kratší čas pôsobenia plazmy. Analogické výsledky sa získali aj s gramnegatívou baktériou *Escherichia coli* (výsledky nie sú prezentované).

Tab. 1: Vplyv plazmového výboja na mikroorganizmus *Bacillus subtilis* vyjadrený pomocou KTJ

Riedenie/ čas expozície	10^6 x/ 20 s	10^6 x/ 5 min	10^6 x/ 10 min
Počet KTJ	0	0	0
Riedenie / čas expozície	10^4 x/ 20 s	10^4 x/ 5 min	10^4 x/ 10 min
Počet KTJ	12	0	0
Riedenie / čas expozície	10^2 x/ 20 s	10^2 x/ 5 min	10^2 x/ 10 min
Počet KTJ	34	0	0
Riedenie / čas expozície	10^0 x/ 20 s	10^0 x/ 5 min	10^0 x/ 10 min
Počet KTJ	145	98	27

5. Záver

Cieľom práce vo všeobecnosti bolo zosumarizovanie sterilizačných účinkov atmosférickej plazmy na kontrolné mikroorganizmy a preverenie účinnosti plazmového ošetroenia na kontrôlenom mikroorganizme *Bacillus subtilis*. Bolo dokázané, že plazma má pozitívne účinky pri inaktivácii gramnegatívnych aj grampozitívnych mikroorganizmov. Z výsledkov práce je zrejmé, že s dĺžkou pôsobenia atmosférickej plazmy sa znižuje počet vitálnych baktérií a pri použití nižších koncentrácií kultúr je potrebný kratší čas expozície. Výsledky experimentov a práca ako taká dávajú základ na ďalší výskum účinkov atmosférickej plazmy, ktorá by sa mohla v budúcnosti bežne využívať na sterilizáciu objektov z lignocelulózových materiálov. Táto metóda sterilizácie má sľubný potenciál do budúcnosti nielen na základe pozitívnych výsledkov sterilizačných účinkov na kontrolné mikroorganizmy, ale preto, že nízkoteplotnou atmosférickou plazmou je možné opracovať aj predmety, ktoré sú termolabilné, prípadne vyžadujú suchý sterilizačný proces.

Podákovanie

Výsledky tejto práce boli získané v rámci projektu FP7-SME-2008-1-232296-DURAWOOD - Development of a cost-effective, durable coating system with low fungicide content for wood surfaces using Plasma Discharge.

6. Literatúra

1. Boudam, M, et al. 2006. Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006, 39, 16, 3494-3507.
2. Brandenburg, R, et al. 2007. Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure Rf-Driven Plasma Jet. *Contr. Plasma Phys.* 2007, 47, 1-2, 72-79.
3. Dobrynin, D, et al. 2009. Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue. *New Journal of Physics.* 2009, 11, 26.
4. Ehlbeck, J, et al. 2011. Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2011, 44, 1.
5. Gaunt, L F, Beggs, C B, Georgiou, G. 2006. Bactericidal action of the reactive species produced by gas-discharge nonthermal plasma at atmospheric pressure. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006, 34, 4, 1257-1269 .
6. Höller, C, et al. 1993. Zentralblatt f r Hygiene und Um eltmedizin. *International Journal of hygiene and Environmental Medicine.* 1993, 194, 4, 380-391.
7. Hudecová, D a Šimkovič, M. 2011. *Mikrobiológia.* Bratislava : STU, 2011. 270 s. ISBN 9788022736008.
8. ISO 14937 International Standard, 2009. *Sterilization of health care products – General requirements for characterization of a sterilizing agent and the development, validation and routine control of a sterilization process.*
9. Laflamme, C, et al. 2004. Assessment of bacterial endospore viability with fluorescent dyes. *Journal of Applied Microbiology.* 2004, 96, 4, 684-692.
10. Lange, H, et al. 2009. Vacuum UV Radiation of a Plasma Jet Operated With Rare Gases at Atmospheric Pressure. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009, 37, 6, 859-865.
11. Laroussi, M and Leipold, F. 2004. Evaluation of the roles of reactive species, heat and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure. *Int. J. Mass Spectr.* 2004, 233, 1-3, 81-86.
12. Machala, Zdenko. 2009. Plazma a živé organizmy. *Čs. čas. fyz.* 2009, 59, 6.
13. Moisan, M, et al. 2002. Plasma sterilization. Methods and mechanisms. *Pure Appl. Chem.* 2002, 74, 3, 349-358.
14. Moisan, M, et al. 2001. Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms. *Int. J. Pharm.* 2001, 226, 1-2, 1-21. 40
15. Schilling, S, et al. 2008. Comperative study of juice production by pulsed electric field treatment and enzymatic maceration off apple mashEur. *Food Res. Technol.* 2008, 226, 1389-1398.
16. Schoenbach, K, et al. 2008. The Effect of Intense Subnanosecond Electrical Pulses on Biological Cells. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2008, 36, 2, 414-422.
17. Štefkovičová, M. 2005. Kontrola účinnosti sterilizácie a dekontaminácie. *SNK.* 2005, 6, 3, 29-30.
18. Štefkovičová, M, et al. 2007. *Dezinfekcia a sterilizácia- teória a prax II.* Žilina : Vrana, 2007. 164 s. ISBN 8096824830.
19. Xu, L, et al. 2007. Characteristics of surface-wave plasma with air-simulated N₂ – O₂ gas mixture for low temperature sterilization. *Journal of Physics D: App. Physics.* 2007, 40, 3.

Degradácia a ochrana objektov kultúrneho dedičstva na báze lignocelulózových materiálov z hľadiska mikrobiálnej kontaminácie

Jozef Hanus, Katarína Vizárová, Michal Jablonský

FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
jozef.hanus@stuba.sk, katarina.vizarova@stuba.sk, michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: The objects of cultural heritage age and are subjected to degradation changes in the course of time. As microbiological contamination, besides others, belongs to dangerous degradation factors threatening natural organic materials, significant attention is devoted to the development and application of new disinfection and sterilisation methods. On the basis of an interdisciplinary cooperation among the Faculty of Chemical and Food Technology of the Slovak University of Technology in Bratislava, the Slovak National Museum and the Sanosil SK, Ltd. possibilities for application of ecologically friendly disinfectants Sanosil® for preventive and acute preservation of heritage objects have been examined. Sanosil® disinfectants are based on synergistic effect of their two main components – hydrogen peroxide as a strong oxidizing agent and oligodynamic effect of silver. Two wooden plastics contaminated and damaged by microbiological contamination were disinfected by Sanosil S010. The results confirmed the effective elimination of microbiological contamination without visible optical changes on treated plastics. The paper provides the first information on performed examination and possibilities of Sanosil disinfectants application in the field of cultural heritage objects preservation.

Key words: microbiological contamination, degradation, preservation, cultural heritage objects, disinfection, Sanosil®

Úvod

Úloha drevospracujúceho priemyslu, ako najväčšieho spracovateľa lignocelulózových rastlinných obnoviteľných surovinových zdrojov, má jedinečné a nezastupiteľné postavenie v procese ich využívania a produkcie najrôznejších materiálov a produktov pre celú oblasť existencie ľudskej civilizácie.

Niektoré z týchto materiálov a produktov sa istou civilizačno-administratívno-kultúrnou transformáciou po čase stávajú objektmi kultúrneho dedičstva. Aj keď sa môže na prvý pohľad zdať z hľadiska kvantifikácie, že takéto objekty sú abso-lútne bezvýznamné, stávajú sa nedeliteľnou súčasťou ľudskej civilizácie a kultúry.

Kultúra je často vnímaná ako „spôsob využitia voľného času“ a zároveň sektor, ktorý iba spotrebúva finančné prostriedky a sám ich negeneruje, teda nemá reálny

ekonomický prínos. Súčasná politická a ekonomická situácia v Európe stavia kultúru do novej pozície. Nie je len oblasťou, ktorá prispieva k politickému vývoju, ale má aj významný ekonomický potenciál a stáva sa strategickou dominantou vývoja spoločnosti.

Koncom roku 2006 bolo Rade ministrov kultúry EU prezentované resumé dlho očakávanej štúdie Ekonomika kultúry v Európe [1], ktorú pre Európsku komisiu (Generálne riaditeľstvo pre vzdelanie a kultúru) spracovalo Kern European Affairs, ktorá vyvracia všetky zaužívané stereotypy vo vnímaní kultúry. Uvedená štúdia odhalila nasledovné fakty:

- kultúrny sektor ekonomicky prekvítá a podiel jeho ekonomických aktivít na trhu dlhodobo stúpa
- celkový obrat kultúrneho a tvorivého sektora v roku 2003 bol vyšší ako 654 miliárd €, čo predstavovalo podiel na hrubom domácom produkte EÚ 2,6% (pre porovnanie: textilný priemysel - 0,5%, potravinársky a tabakový priemysel - 1,9%, realitný trh - 2,1%, chemický a gumárenskej priemysel - 2,3%)
- v tvorivom sektore v roku 2004 pracovalo 5,8 milióna ľudí (3,1% z celkovej zamestnanosti).

V tomto kontexte kultúry ako celku nadobúda potom úplne iný ako len „zane-dbateľný“ význam ochrana objektov kultúrneho dedičstva, a to aj z ekonomickejho pohľadu.

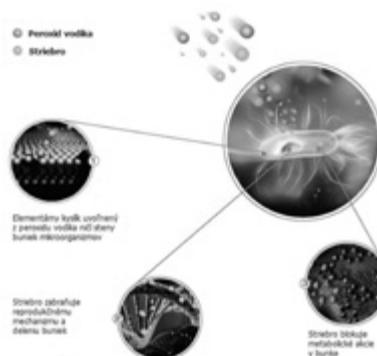
Objekty dedičstva starnú a podliehajú degradačným zmenám. Okrem iných je u prírodných organických materiálov nebezpečným faktorom degradácie mikrobiologická kontaminácia, preto sa vývoju a aplikácii nových metód sterilizácie a dezinfekcie venuje stále veľká pozornosť. Aj veľmi stabilné materiály - medzi ktoré drevo určite patrí – môžu podliehať za istých podmienok pomerne rýchlej degradácii.

Medzi takéto objekty patria aj drevené plastiky zumeleckých zbierok Historického múzea SNM, ktoré v dôsledku uloženia v nevhodných klimatických podmienkach boli značne mikrobiologicky kontaminované. Na základe interdisciplinárnej spolupráce medzi FCHPT STU, Slovenským národným múzeom a spoločnosťou Sanosil SK, s.r.o. [2] sa overujú možnosti aplikácie ekologicky priateľných dezinfekčných prostriedkov Sanosil® pre účely preventívnej, ale aj akútnej ochrany. Príspevok podáva prvú informáciu o vykonanom prieskume a možnostiach ich využitia na elimináciu mikrobiologickej kontaminácie pri ochrane objektov kultúrneho dedičstva. Poukazuje na možnosti zvýšenia produktivity práce pri ochrane jednotlivých objektov alebo materiálových skupín s použitím masovej technológie dezinfekcie, ktorá značne prispieva k zvýšeniu kvality a kvantity ochrany objektov kultúrneho dedičstva.

Dezinfekčné prostriedky Sanosil® spoločnosti Sanosil Ltd. [3] sú založené na synergickom pôsobení dvoch hlavných zložiek – peroxidu vodíka ako silného oxidačného činidla a oligodynamickom účinku striebra a ich vzájomného synergického efektu. Elementárny kyslík, vznikajúci z peroxidu vodíka, atakuje bunečné steny mikroorganizmov priamym kontaktom. Chemická reakcia kyslíka s molekulami bunečných stien spôsobuje ich denaturáciu a destrukciu. Tento efekt je posilne-

ný účinkom strieborných iónov, ktoré sa viažu na disulfidové väzby proteínov reprodukčného komplexu ako aj metabolického systému mikroorganizmov, pričom dochádza k ich inaktivácii a zároveň zabráneniu mikrobiologickej rekontaminácií.

Dezinfekčné prostriedky Sanosil® sú účinné proti patogénnym mikroorganizmom, vírusom, baktériám, kvasinkám, hubám, plesniám, biofilmom [4] a ich účinok je potvrdený vo viac ako 270 štúdiách a testoch účinnosti [5]. Zároveň sú ekologicke, pretože peroxid vodíka sa rozkladá na neškodné produkty – kyslík a vodu. To určuje aj ich široké použitie v najrôznejších oblastiach - od dezinfekcie pitnej vody, cez chladiace systémy, čistenie odpadových vôd, dezinfekciu a čistenie povrchov a priestorov v nemocniciach, zdravotníckych zariadeniach, kúpeľníctve, klimatičačných systémoch (jeden z najúčinnejších prostriedkov proti baktériám druhu *Legionella*), v potravinárskom priemysle, poľnohospodárstve (rastlinná a živočišna výroba), atď. [6].



Obr. 1: Schématické zobrazenie pôsobenia dezinfekčných prostriedkov Sanosil®

Experimentálna časť

Aplikácia dezinfekčného prostriedku SANOSIL S010 na vybrané objekty kultúrneho dedičstva – drevené plastiky a stanovenie jeho účinnosti

Z drevených plastík zo zbierkového fondu Slovenského národného múzea - Historického múzea v Bratislave, špecifikovaných v Tab. 1, sa odobrali vzorky na stanovenie mikrobiologickej kontaminácie. Plastiky boli následne dezinfikované.

Tab. 1: Identifikácia drevených plastík

P.č.	Prírast. Číslo	Ev. číslo	Názov	Fyzický stav
1.	1979/00052	E 19054	Plastika drevená – Jánošík; Autor: Viliam Meško, r. 1978, výška 45 cm	Poškodené plesňou
2.	1977/00948	E 17975	Plastika drevená – Pastier s psíkmi pri nohách Autor: František Horváth, r. 1977 výška 24,5 cm	Poškodené plesňou

Účinnosť dezinfekčného prostriedku Sanosil sa určila stanovením celkového počtu mikroorganizmov pred a po ošetrení drevenej plastiky nepriamo kultivačne.

Dezinfekcia: Po odbere vzoriek z objektu nasledovala jeho dezinfekcia v digestore pôsobením dezinfekčného prostriedku SANOSIL S010 (obsah 5% peroxydu vodíka, 0,01 % Ag), ktorý sa nanášal pomocou zariadenia Sanosil Halo [7]. Je to elektricky ovládané zariadenie na jednoduchú a efektívnu aerosólovú aplikáciu dezinfekčných prostriedkov Sanosil vo forme ionizovanej jemnej hmly. Nastriekané aerosólové čästice majú výborné charakteristiky vznášania a ľahko sa rozšíria do celého priestoru. Po niekoľkých minútach sa jemná hmľa usadí a zmáčka všetky povrhy vnútri ošetrovanej oblasti. Tenký film použitého dezinfekčného prostriedku Sanosil dezinfikuje povrch a odparuje sa (rýchlosť odparovania závisí od okolitej teploty); nezanecháva žiadne viditeľné stopy.

Dezinfekčný prostriedok SANOSIL sa aplikoval do digestora s umiestneným objektom tri razy v časových intervaloch počas 3 minút s prerušením na 5 minút.

Odobraté a testované vzorky:

vzorka č. 1 - neošetrená pravá noha

vzorka č. 2 - neošetrená pravá noha (iné miesto)

vzorka č. 3 - ošetrená ľavá noha prostriedkom Sanosil po prvej aplikácii -
odber ihned' po aplikácii

vzorka č. 1'' - ošetrená pravá noha prostriedkom Sanosil po prvej aplikácii
- odber po 5 minútach

vzorka č. 2'' - ošetrená pravá noha (iné miesto) prostriedkom Sanosil po
prvej aplikácii - odber po 5 minútach

vzorka č. 3'' - ošetrená ľavá noha prostriedkom Sanosil po druhej aplikácii
- odber ihned' po aplikácii



Obr. 2: Drevená plastika Jánošík, autor V. Meško

Z plochy 1 cm² drevenej plastiky sa dôkladne odobrali vzorky vizuálne pozorovateľných plesní sterilnou vatovou tyčinkou ponorenou do 9 ml sterilného fyziologického roztoku.

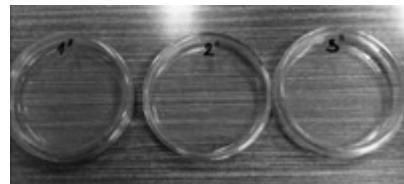
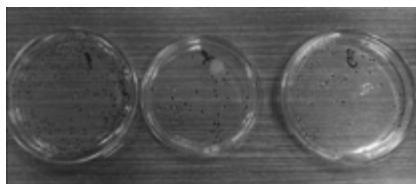
200 µl vzorky naočkovanej na Petriho misky sa následne zalialo GTK agarom (6,75 g/300 ml). Teplota a čas inkubácie: 30°C, 3 dni.

Výsledky a diskusia

Celkový počet mikroorganizmov (MO) vo vzorkách odobraných z drevenej plastiky po 3 dňoch kultivácie je vyjadrený ako KTJ/cm² (kolóniotvorné jednotky na plochu 1 cm²).

Tab. 2: Množstvo kolóniotvorných jednotiek v testovaných vzorkách

Vzorka	1	2	3	1''	2''	3''
KTJ/miska	372	65	50	0	0	0
KTJ/cm ²	16 740	2 920	2 225	0	0	0



Obr. 3: Mikrobilogická kontaminácia a jej eliminácia po dezinfekcii

Z tabuľky 2 vidieť, že vo vzorkách 1, 2, kde neboli použití dezinfekčný prostriedok Sanosil, bol zaznamenaný početný rast MO.

Na vzorke č. 3, ktorá bola ošetrená prostriedkom Sanosil, avšak odber bol uskutočnený ihneď po ukončení prvej aplikácie dezinfekčného prostriedku, sme rovnačo zaznamenali početnejší výskyt celkových MO, no v porovnaní so vzorkami pred ošetrením (1, 2) bol tento počet nižší – 2 250 KTJ/cm².

U vzoriek 1'', 2'', kde bol aplikovaný dezinfekčný prostriedok Sanosil 1x a stery sa odobrali po 5 minútach, nebola zaznamenaná žiadna prítomnosť MO.

Táto skutočnosť sa prejavila rovnako aj pri vzorke 3'', kde prostriedok Sanosil bol aplikovaný 2-krát - nebola zaznamenaná žiadna prítomnosť MO.

Záverom možno potvrdiť, že vo všetkých ošetrených vzorkách dezinfekčným prostriedkom SANOSIL, sa nedokázala prítomnosť mikroorganizmov, čím možno daný prostriedok označiť ako účinný.

3. Literatúra

1. http://ec.europa.eu/culture/key-documents/economy-of-culture-in-europe_en.htm
2. <http://www.sanosil-slovakia.sk/>
3. <http://sanosil.com/>
4. <http://www.sanosil-slovakia.sk/zoznam-testovanych-patogennych-mikroorganizmov>
5. <http://www.sanosil-slovakia.sk/preh-ad-studii-a-testov-ucinnosti-dezinfekcnych-pros-triedkov-sanosil>
6. <http://sanosilinternational.com/>
7. <http://www.sanosil-slovakia.sk/dezinfekcia-aerosolom>

Vybrané vlastnosti historických papierových dokumentov

Iveta Čabalová¹-František Kačík¹-Tereza Tribulová¹-Jan Gojny²

¹Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, Katedra chémie a chemických technológií, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Cabalova@tuzvo.sk

²Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárnych látiek, Oddelení dřeva, celulózy a papíru,
Studentská 95, 532 10 Pardubice

1. Úvod

Ochrana kultúrneho dedičstva je predmetom záujmu širokej verejnosti na celom svete. Veľká pozornosť je venovaná aj papieru ako nosiču informácií, tvoriacich značnú časť kultúrneho dedičstva.

Prirodzené starnutie papierových nosičov informácií je výsledkom kombinácie viacerých faktorov v závislosti od vonkajších podmienok, ako sú vlhkosť, teplota, svetelné žiarenie, biotické činitele, mechanické poškodenie pri sprístupňovaní a prítomnosť emisií, najmä kyselinotvorných oxidov [7], tiež vnútorných faktorov, ako sú druh vlákna, kyslosť papiera, aditíva použité pri výrobe papiera, stopové množstvá iónov prechodných kovov, prítomnosť degradačných produktov a pod. Pôsobením uvedených javov dochádza k starnutiu lignocelulózových materiálov, poškodeniu reťazca makromolekuly celulózy, k zvýšeniu podielu nízkomolekulových frakcií [3,4,9,14], čo vedie k strate mechanických vlastností papiera [10,24]. Degradácia makromolekulového reťazca celulózy prebieha v podmienkach prirodzeného (aj urýchleného) starnutia viacerými mechanizmami: kyslá a alkalická hydrolýza, termická oxidácia, fotooxidácia [2,24]. V kyslom papieri počas starnutia prebieha súbežná degradácia kyslou hydrolýzou a oxidáciou [1]. Ďalším významným chemickým parametrom je hodnota pH, ktorá spolu s PPS a percentuálnym podielom pretrhnutých väzieb, či počtom pretrhnutí indikujú kyslú alebo alkalickú hydrolýzu [19]. V priebehu starnutia hodnoty PPS a pH klesajú, zatiaľ čo hodnoty pretrhnutých väzieb a podiel pretrhnutých väzieb stúpa [23].

2. Experimentálna časť

- Vzorky papiera z kníž 18., 19., 20. a 21. storočia na analýzu karboxylových kysíni boli pripravené podľa Jablonského *et al.* [11] a analyzované metódou kvapalinovej chromatografie (HPLC) za podmienok: chromatograf – HPLC 1200 (Agilent), kolóna - Polymer IEX H form (Watrex), mobilná fáza – 9 mM H_2SO_4 , prietok mobilnej fázy – 0,5 ml/min, detektor – RI, injekovaný objem - 100 μ l,

- teplota: 35°C. Údaje z detektora boli využívané programom ChemStation (Agilent).
- b) Stanovenie povrchového pH prebiehalo podľa normy STN 500374 (1996).
 - c) Vzorky boli hydrolyzované metódou podľa Saemana *et al.* [15].

Sacharidy (hydrolyzované i vodorozpustné) boli stanovené podľa metódy NREL (National Renewable Energy Laboratory) [16] vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) za nasledovných podmienok: chromatograf – HPLC 1200 (Agilent), kolóna: Aminex HPX – 87P, mobilná fáza: deionizovaná voda, prietok mobilnej fázy: 0,6 ml/min, detektor: RI, injekovaný objem: 50 µl, teplota: 80 °C.

Množstvá jednotlivých sacharidov boli stanovené metódou vnútorného štandardu (celobióza).

3. Vyhodnotenie výsledkov

Hodnota pH papiera je považovaná za významný faktor určujúci stabilitu pri starnutí. Z uvedených výsledkov (Tab.1) vyplýva, že u papierov kníh z 18. a 19. storočia prevláda pH mierne kyslé až neutrálne, u kníh z 20. storočia kyslé a u kníh z 21. storočia mierne zásadité. Acidita podporuje kyslú hydrolýzu, čím urýchľuje rozklad celulózy v papieri [21]. Lignocelulózové materiály s nízkou hodnotou pH a vysokým obsahom lignínu, rýchlejšie podliehajú degradácii v porovnaní s alkalickými alebo neutrálnymi materiálmi. Lignocelulózové materiály s uvedenými znakmi sú prevažne knihy z obdobia približne 1850 až do 80. rokov 20. storočia [5,10]. Spolu s používaním týchto vysokolignifikovaných surovín, sa, na degradácii papiera, podieľa i kyslý sulfitový spôsob výroby buničín, či kyslé glejenie. Začiatkom 21. storočia boli kyslé glejivá nahradené alkalickými.

Pri hodnotení stálosti papierových dokumentov Maršala *et al.* [12] uvádzajú hodnoty pH papiera 20. storočia a prvých rokov 21. storočia. Z nameraných údajov zistili, že najviac kyslých dokumentov (pH do 3,9) je v 20. a 60. rokoch 20. storočia a zároveň zistili, že najviac neutrálnych dokumentov (pH nad 7) postupne narastá od 90. rokov až do súčasnosti. Strlič *et al.* [17] sledovali vzorky papiera z roku 1870, ktorá bola zložená zo 70 % bavlny, 30 % jednorocnej pšenice a slamy, kde namerali pH vodného výluhu 4,7. Vzorka z roku 1874 bola zložená z 50 % drevoviny a 50 % sulfitovej buničiny a taktiež mala kyslé. U vzorky papiera z roku 2002 zloženej zo 70 % bielenej sulfátovej buničiny a 30 % bielenej sulfitovej buničiny bolo zistené pH 8,8.

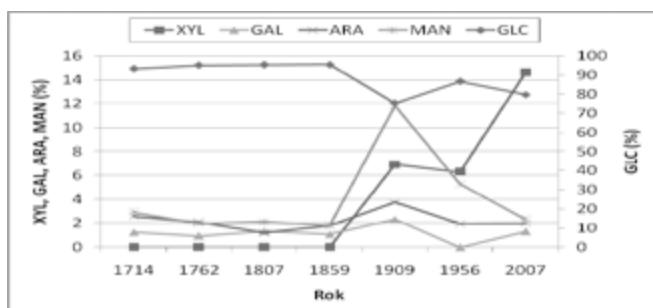
Z hľadiska stupňa degradácie a rýchlosťi starnutia sú trvalejšie alkalické alebo neutrálne papiere, kvôli potlačeniu kyslej hydrolýzy [22]. Nízke pH sa považuje za najvýznamnejší faktor degradácie väčšiny ohrozených dokumentov [20].

Na základe využívania karboxylových kyselín bolo zaznamenané zvýšenie množstva kyseliny octovej a mravčej u kníhy z roku 1762. Hodnotu kyseliny octovej 4,798 mg/g papiera zaznamenali Jablonský *et al.* [11] u papierov, ktoré prešli urýchleným starnutím (po 60 dňoch). Vyššie hodnoty spomínaných kyselín sú

zrejmé aj u knihy z roku 1807. Je možné predpokladať, ak aj napriek vyšším hodnotám kyselín je pH papierov neutrálne (mierne kyslé), že sa v papieri nachádzajú aj iné zložky zvyšujúce pH (napr. zásadité soli).

Tab. 1: pH a množstvo organických kyselín vo vzorkách papierov

rok výroby knihy	pH povrchové	vodorozpustné kyseliny	
		mrvacia (mg/g)	octová (mg/g)
1714	6,694	1,42	2,41
1762	6,58	3,75	5,80
1807	6,94	2,22	3,70
1859	6,27	0,69	1,97
1909	4,61	0,50	1,11
1956	4,79	1,65	1,66
2007	7,79	0,80	1,81



Obr. 1: Relatívne množstvá sacharidov vo vzorkách po hydrolýze

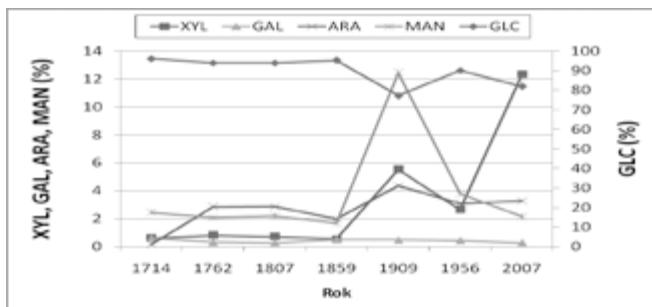
Sacharidy tvoria značný podiel v papieri. V jednotlivých vzorkách boli stanovené nasledovné sacharidy: D-glukóza (GLC), D-xylóza (XYL), D-galaktóza (GAL), L-arabinóza (ARA) a D-manóza (MAN). Glukóza je monomérom, ktorý tvorí reťazce celulózy, nachádza sa však aj v hemicelulózach, napr. v glukomanáne. Ostatné monosacharidy sa v rôznych pomeroch vyskytujú v hemicelulózach, spolu s urónovými kyselinami (glukurónová, galakturónová) a hydroxylové funkčné skupiny uvedených monomérov môžu byť acetylované alebo metylované.

Hemicelulózy sú najviac termicky modifikované a to aj pri relatívne nízkych teplotách. Ich degradácia začína deacetyláciou a vznikajúca kyselina octová katalyzuje hydrolýzu glykozidových väzieb v polysacharidoch a následné reakcie vzniknutých monosacharidov [6,13].

Z výsledkov stanovenia sacharidov vo vzorkách papierov z rokov 1714, 1762, 1807, 1859 možno konštatovať, že starnutím papiera došlo k relatívnomu zvýšeniu podielu D-glukózy a naopak k významnej degradácii ostatných zložiek

hemicelulóz: D-galaktózy, D-manózy, L-arabinózy a k takmer úplnému odbúraniu D-xylózy pri vodorozpustných sacharidoch. Do roku 1859 sa hodnota D-glukózy pohybovala od cca 93 – 95,5 %. V roku 1909 bol tento podiel takmer o 20 % nižší. U týchto vzoriek množstvo glukózy a manózy indikuje obsah glukomanánov, čo naznačuje jeho výrobu z ihličnatých drevín [3]. Významný je aj pokles relatívneho podielu celulózy k hemicelulózam vo vzorke z roku 1909 (Tab. 2). U vzoriek z roku 1956 sa tento podiel opäť zvyšuje spolu s podielom najstabilnejšej D-glukózy a množstvom organických kyselín v papieri.

Porovnaním jednotlivých metód stanovovania sacharidov možno konštatovať, že dosiahnuté výsledky sú podobné.



Obr. 2: Relatívne množstvá vodorozpustných sacharidov vo vzorkách

Tab. 2: Pomer celulózy k hemicelulózam v analyzovaných vzorkách

rok výroby knihy/sacharidy	1714	1762	1807	1859	1909	1956	2007
vodorozpustné	20,83	13,93	13,95	18,08	2,71	7,96	4,34
po hydrolíze	11,99	16,72	17,67	18,13	2,48	5,56	3,76

Podľa Kačíka *et al.* [8] rastie pomer celulózy k hemicelulózam (Tab. 2) v dôsledku úbytku množstva sacharidov, čo môže byť spôsobené degradáciou hemicelulóz a aj časti amorfnejšieho podielu celulózy. Rýchlejší úbytok hemicelulóz v porovnaní s celulózou uvádzajú aj Turner *et al.* [18].

4. Záver

Papier vyrábaný od polovice 19. storočia do osemdesiatych rokov 20. storočia podlieha autodestrukcii v dôsledku prítomnosti kyslých látok, ktoré katalyzujú hydrolízu celulózy. Skracovanie reťazcov celulózy spôsobuje jej degradáciu a následne degradáciu papiera. Tento proces závisí od kyslosti papiera, teploty, vlhkosti a prítomnosti kyslíka. Vplyvom starnutia dochádza najskôr k odbúraniu labilnejších zložiek – hemicelulóz (D-xylóza, D-galaktózy, L-arabinózy a D-manózy), čo

spôsobí relatívne zvýšenie podielu D-glukózy, hlavnej zložky stabilnejcej celulózy. Papiere z 18. a 19. storočia mali pH mierne kyslé až neutrálne, z 20. storočia kyslé a z 21. storočia zásadité. Množstvo karboxylových kyselín (mravčej a octovej bolo najvyššie v knihe z roku 1762.

Podakovanie

Ďakujeme grantovej agentúre VEGA č. 1/0571/14 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

4. Literatúra

- 1 Area, M. C., Cheradame, H. 2011. Paper Aging and Degradation: Recent Findings and Research Methods. In Bioresources, roč. 6, 2011, č. 4, p. 5307-5337. ISSN 1930-2126.
- 2 Banska, H. 2002. Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. In Restaurator. 2002. č. 23, p. 106-117. ISSN 0034-5806.
- 3 Čabalová, I., Briškárová, A., Kačík, F. 2013a. Degradácia lignocelulózových materiálov a ich ochrana. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2013, 82 s. ISBN 978-80-228-2444-6.
- 4 Čabalová, I., Kačík, F., Briškárová, A. 2013b. Tržná dĺžka a makromolekulové vlastnosti papierov v historických knihách. In Acta Facultatis Xylologiae, 2013, roč. 55, č. 1, s. 61-70. ISSN 1336-3824.
- 5 Ďurovič, M. 2002. Restaurovaní a konzervování archivália a knih. Praha: Paseka. 2002, 517 s. ISBN 80-7183-383-6.
- 6 Esteves, B., Pereira, H. 2009. Wood modification by heat treatment: a review. In Bio Resources, 2009, č. 4, p. 370-404. ISSN 1930-2126.
- 7 Milichovský, M., Češek, B., Filipi, M., Gojný, J. 2013. Cellulose Aging as Key Process of Paper Destruction. In Przeglad Papierniczy, 2013, č. 69, p. 291-298. ISSN 0033-2291.
- 8 Kačík, F., Kubovský, I., Jamnický, I., Sivák, J. 2010. Zmeny sacharidov pri ožarovaní javorového dreva CO₂ laserom. In Acta Facultatis Xylologiae, 2010, roč. 52, č. 1, s. 33-40. ISSN 1336-3824.
- 9 Kačík, F., Geffertová, J., Kačíková, D. 2008. Degradation of hardwood pulp during accelerated ageing. In Annals of Warsaw university of life sciences. Forestry and Wood Technology. Warszawa: Warszaw University of Life Sciences Press, 2008, č. 65, p. 177-181. ISSN 1898-5912.
- 10 Katuščák, S., Bakoš, D., Bukovský, V., Reháková, M., Vizárová, K., Rychlý, J. 2004. Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike. Štátny program výskumu a vývoja, Záverečná správa, Bratislava, 2004.
- 11 Jablonský, M., Bajzíková, M., Holúbková, S., Bukovský, V., Hanus, J., Katuščák, S. 2008. Porovnatacie hodnotenie účinnosti a kvality deacidifikácie lignocelulózových nosičov informácií. In Knižnica, roč. 9, 2008, č. 8-9, s. 47-51. ISSN 1335-7026.
- 12 Maršala, M., Kuka, I., Bukovský, V., Švehlová, D. 2009. Najdôležitejšie parametre hodnotenia stálosti papierových dokumentov. In Knižnica, roč. 10, 2009, č. 10, s. 35-38. ISSN 1335-7026.
- 13 Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jamsä, S., Viitaniemi, P. 2004. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. In Journal of Wood Chemistry and Technology, 2004, č. 24, p. 13-26, ISSN 0277-3813.

- 14 Reháková, M., Mikula, M., Čeppan, M., Malec, B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. In Chemické Listy, 2003, č. 97, s. 140-145. ISSN 0009-2770.
- 15 Saeman, J. F., Moore, W. E., Mitchell, R. L., Millett, M. A. 1954. Technique for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. In Tappi, roč. 37, p. 336–343.
- 16 Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. 2006. Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples: Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42623. [cit. 2011. 04. 04] dostupné na internete: <<http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf>>.
- 17 Srtlič, M., Cigić, I. K., Kolar, J., De Bruin, G., Pihlar, B. 2007. Non-Destructive Evaluation of Historical Paper Based on pH Estimation from VOC Emissions. In Sensors, 2007, č. 7, p. 3136-3145. ISSN 1424-8220.
- 18 Turner I., Rousset, P., Rémond, R., Perré, P. 2010. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 °C. In International Journal of Heat and Mass Transfer, č. 53, s. 715–725.
- 19 Vizárová, K., Kirschnerová, S., Kačík, F., Briškárová, A., Šutý, Š., Katuščák, S. 2012. Relation between the decrease of degree of polymerization of cellulose and the loss of groundwood pulp paper mechanical properties during accelerated ageing. In Chemical Papers, roč. 66, 2012, č.12, p. 1124-1129. ISSN 1336-9075.
- 20 Vrška, M., Cedzová, M., Jablonský, M. 2006. Porovnanie účinnosti modifikácie ponárania a striekania novinového papiera s disperziou MgO v perfluoralkáne. In Papír a celulóza, roč. 61, 2006, č. 9, p. 276-278. ISSN 0031-1421.
- 21 Wilson, W. K., Parks, E. J. 1983. Historical survey of research at the National Bureau. In Restaurator, 1983, č. 5, p. 191-241. ISSN 0034-5806.
- 22 Zappala, A. 1991. An International Survey on Standardizing Art Papers and Others Intended for Conservation. In Restaurator, 1991, č.12, p. 18-35. ISSN 0034-5806.
- 23 Zervos, S. 2010. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In A. Lejeune, T. Deprez: Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses. New York: Nova Science, 2010, p. 155-203. ISBN 978-1-60876-388-7.
- 24 Zervos, S., Moropoulou, A. 2006. Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. In Restaurator, 2006, č. 27, p. 219-274. ISSN 0034-5806.

Vliv atmosféry tvořené zředěnými parametry esenciálních olejů na pórovité materiály na celulózové a lignocelulózové bázi

Jan Gojny, Bretislav Češek, Ondřej Mikala, Miloslav Milichovský,
Iveta Čabalová*, Kamil Krumal**

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru,

Studentská 95, 532 10 Pardubice, jan.gojny@upce.cz;

*Katedra chémie a chemických technologií Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen,

**Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno

Abstrakt: Páry vybraných esenciálních olejů, které vykazují nejvyšší antibakteriální a fungicidní účinky, byly testovány na definovaných typech buničin a vzorcích založených na dřevovině. Tyto testy esenciálních olejů byly provedeny následně i při desetkrát nižších koncentracích par, než jsou páry nasycené. Sledoval se pokles účinnosti proti mikrobiálnímu napadení těchto vzorků. Těmto testům byly podrobeny výše zmíněné lignocelulózové materiály a následně se u nich měřila změna mechanických a optických vlastností. Dochází k minimálnímu poklesu mechanických vlastností. V případě optických vlastností je změna velmi obtížně zaznamenatelná. Dosažený antimikrobiální účinek ředěných par esenciálních olejů je stále vysoký a vliv na další vlastnosti testovaných vzorků je při tom minimální.

Klíčová slova: esenciální olej, fungicid, mechanické vlastnosti, optické vlastnosti, ochrana, lignocelulózový materiál

1. Úvod

Stárnutí a degradace celulózových a lignocelulózových materiálů je nežádoucí proces, v archívech po celém světě je uloženo velké množství dokumentů na lignocelulózových nosících. Tyto materiály nejsou bohužel vždy chráněny proti nepríznivým účinkům okolí, tak jak by bylo záhadno. V některých archivech je přítomna výrazně vyšší vlhkost, než je žádoucí. Takovéto prostředí je ideálním pro mikroorganizmy a jejich působení na archivní fond. Předložená práce má za cíl nastinit problematiku ochrany archivních materiálů pomocí zředěných par esenciálních olejů. Hlavní vliv esenciální oleje mají na výskyt mikroorganismů, ať se jedná např. bakterie, viry, plísňe či mikroskopické houby. Činnost mikroorganismů může být vnímána pozitivně i negativně. Pozitivně mohou být mikroorganismy využívány například při výrobě některých léčiv nebo pro výrobu potravinářských produktů.

Hojně jsou využívány procesy kvasné, při přípravě piva, vina či pečiva. Nežádoucím vlivem je hlavně škodlivé působení na lidské zdraví. Mikroorganizmy mají negativní dopad na různé druhy materiálů vyskytující se v archivech: dřevo, kůže, textil, papír a další. U materiálu napadeného mikroorganismy pak dochází k degradaci až dysfunkci. A takovýto materiál ztrácí svou schopnost nosit informaci a nelze ho již zachovat pro budoucí generace.

2. Experimentální část

2.1. Popis vzorků

Pro testování účinků vlivu atmosféry ředěných par jednotlivých esenciálních olejů bylo vybráno pět lignocelulózových materiálů, které se běžně využívají v papírenském průmyslu. V dalších publikacích je pojednáváno i působení zředěných par EO na jiné typy materiálů.

Používané esenciální oleje:

- 1) Sa-L je sulfátová listnáčová b. Ružomberok, stupeň mletí 25 SR.
- 2) Sa-J je sulfátová jehličnanová buničina ze Štětí, stupeň mletí 25 SR.
- 3) Si je sulfitová buničina z Biocelu Paskov, stupeň mletí 25 SR.
- 4) RP je buničina pro výrobu ručního papíru z Losin, složena z 60 % bavlněných lintrů a ze 40 % lnu, stupeň mletí 28 až 29 SR.
- 5) DS – dřevovina suchá ve směsi s 10% sulfitové buničiny.

Tab. 1: Esenciální oleje.

EO	Název EO	HLAVNÍ SLOŽKY
1	LAVENDER	linalool, linalyl acetát, camphor, eucalyptol, borneol
2	WHITE BIRCH	limonen, linalool, α -phelandren, α -pinen, β -pinen
3	BERGAMOT	linalyl acetát, linalool, limonen, β -pinen, α -pinen
4	CITRONELLA	citronelal, geraniol, citronelol, limonen, geranyl acetát
5	EUCALYPTUS	eucalyptol, α -pinen
6	LIME	limonen, γ -terpinen, α -terpineol, terpinolen
7	JUNIPER BERRY	α -pinen, β -pinen, limonene
8	TEA TREE	terpinen-4-ol, γ -terpinen, α -terpinen, α -terpineol, α -pinen, terpinolen, eucalyptol
9	MYRTLE	eucalyptol, α -pinen, limonen, α -terpineol, linalool, geranyl acetát, myrtenyl acetát
10	CLOVE	eugenol, caryophylen, α -pinen
11	THYME WHITE	thymol, linalool, α -pinen
12	CINNAMON	hlavní složky neidentifikovány
13	TEXAS CEDARWOOD	thujopsen, cedrol, α -cedren, β -cedren
14	PATCHOULI	hlavní složky neidentifikovány
15	CORN MINT	mentol, menthon, limonen, α -pinen, pulegon

Tab. 2: Mikrobiologické vlastnosti esenciálních olejů. Pozitivní mikrobiologický efekt: 1 den (1d), 2 dny (2d), 3 dny (3d), 1 týden (1w), 2 týdny (2w), více než 2 týdny (> 2w), více než 3 týdny (> 3w).

Mikroorg.\Esenc. olej	1	4	7	9	12
Kocuria rhizophila	2d	3d	2d	3d	2d
Micrococcus luteus	2d	3d	2d	3d	2d
Proteus vulgaris	1d	1d	1d	1d	1d
Pseudomonas aeruginosa	3d	3d	3d	3d	3d
Seratia marcescens	1d	1d	1d	1d	1d
Alternaria tenuissima	1d	1d	1d	1d	1d
Aspergillus brasiliensis	1w	1w	2w	2w	1w
Chaetomium globosum	1d	1d	1d	1d	1d
Cladosporium cladosporioides	3d	1w	2w	3d	1w
Fusarium oxysporum	1d	2d	3d	2w	3d
Mucor racemosus	3d	1w	2w	1w	1w
Penicillium aurantiogriseum	2d	3d	2w	1w	1w
Rhizopus oryzae	2d	1w	2w	3d	1w
Serpula lacrymans	1d	1d	1d	1d	1d
Trichoderma reesei	1d	1d	1d	1d	1d
Ulocladium cucurbitae	3d	3d	3d	1w	3d
Bacillus subtilis	> 2w	1w	> 3w	> 3w	> 3w

Tab. 3: Příklad procentuální složení esenciálního oleje: Bergamot v kapalné fázi

Bergamot 3	Hmot %
α + pinen	2.09
camphene	0.06
β + -pinen	7.09
myrcen	1.14
R, S limonene	19.14
(-) linalool	27.32
(+) a terpineol	1.12
linalyl acetate	41.45

2.2. Příprava atmosféry zředěných pak esenciálních olejů

K přípravě atmosféry složené z 9 dílu vzduchu a jednoho dílu nasycených pak esenciálních olejů. Páry esenciálních olejů jsou strhávány čistým dusíkem uvolňovaným z tlakové lahve. Čistý dusík se používá proto, aby se zabránilo případné oxiдаči esenciálních olejů kyslíkem. Průběh experimentů byl naplánován na dva měsíce. Pro experiment byla sestavena jednoduchá aparatura. Průtoky jednotlivých

plyny byly měřeny pomocí rotametrů. A jejich průtoky v experimentálních komořích dosahovaly 135 a 15 ml za minutu.

Mikrobiální aktivita byla určena testem s agarovou podložnou kontaminovanou mikroorganizmy. Zde se odděleně přidal esenciální olej (5 ml) nasycený roztok NaCl pro udržení 75 % relativní vlhkosti. Sledován byl výskyt daných mikroorganismů v čase.

2.3. Postup stanovení optických vlastností

U použitých vzorků byly proměřeny optické vlastnosti před a po jejich vystavení atmosféře EO. Měření probíhalo na přístroji Elrepho od firmy Lorentzen & Wettre. Pro každý vzorek byly změřeny hodnoty L^a*a^b*ISO bělost.

Tab 4: Příklad složení oleje *Lavandula species* – složení kapalné a plynné fáze

Složení v kapalné fázi (hm. %)		Koncentrace v plynné fázi (ppm (v/v))
Linalool	51.4 ± 2.57	99.0 ± 6.98
Linalyl acetate	26.6 ± 1.33	25.9 ± 3.62
Camphor	4.17 ± 0.21	16.7 ± 2.61
Eucalyptol	2.88 ± 0.14	44.9 ± 3.21
Borneol	2.11 ± 0.11	1.88 ± 0.30
Myrcene	1.60 ± 0.08	22.2 ± 3.06
Terpinene-4-ol	1.56 ± 0.08	1.21 ± 0.18
α-Terpineol	1.52 ± 0.08	1.02 ± 0.16
β-trans-Ocimene	1.34 ± 0.05	19.7 ± 1.23
Caryophyllene	0.76 ± 0.04	0.58 ± 0.09
Limonene	0.69 ± 0.03	14.9 ± 2.08
Geranyl acetate	0.48 ± 0.02	0.45 ± 0.06
β-cis-Ocimene	0.36 ± 0.02	6.33 ± 0.08
α-Pinene	0.25 ± 0.01	11.3 ± 1.65
β-Pinene	0.21 ± 0.01	9.47 ± 1.20
Terpinolene	0.17 ± 0.01	2.44 ± 0.32
Camphene	0.16 ± 0.01	7.82 ± 1.29
3-Carene	0.08 ± 0.01	2.89 ± 0.46
γ-Terpinene	0.05 ± 0.01	0.80 ± 0.12
p-Cymen	nd (< 0.02)	2.12 ± 0.35
Tricyclene	nd (< 0.02)	1.89 ± 0.28

2.4. Postup stanovení mechanických vlastností

Tuhost vzorků byla stanovena na přístroji TIRAtest 26005. Vzorky byly vystaveny tříbodové zkoušce ohybem, tzn., že byly ohýbány tlakem na střední část vzorku.

Vzdálenost mezi spodními podporami byla nastavena na 50 mm. Měření probíhalo v klimatizované místnosti při relativní vlhkosti $50 \pm 2\%$ a teplotě $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

3. Závěr

Předem vybrané vzorky lignocelulových materiálů byly podrobeny testů v prostředí zředěných par esenciálních olejů. Byla sledována mikrobiální aktivita zvoleňných esenciální olejů. Dále byl vyhodnocen vliv těchto olejů na mechanické a optické vlastnosti vzorků. Měření prokázalo, že esenciální oleje nemají významný negativní vliv na mechanické vlastnosti.

Poděkování:

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva kultury České republiky v projektu NAKI DF11P01OVV028 "Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů".

4. Literatura

1. Sulo, P., Laurenčík, M., Krištofíková, Ľ., Rosenberg, M.: Identifikácia mikroorganizmov poškodzujúcich materiál v archívoch a knižničiach
2. Ing. Zbyněk Večeřa CSc., Prof., Ing. Miloslav Milichovský, DrSc., Ing. Jiří Neuvirt, CSc., 2011, Periodická zpráva o plnění úkolů v projektu NAKI č.63, DF11P01OVV28, MK ČR, Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Brno, Univerzita Pardubice, FCHT, Pardubice, Národní knihovna ČR, Praha,

The reproduction quality of the lines on paper substrates with straw fibers

Irena Bates*, Ivana Plazonic, Tajana Koren

University of Zagreb, The Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, 10 000 Zagreb, Croatia;

*corresponding author: irena.bates@grf.hr;
phone: +385 (0)1 2371 080; fax: +385 (0)1 2371 077

Abstract: The main raw materials for papermaking are cellulose fibers. As there are fewer and fewer forests nowadays and therefore also fewer trees as raw materials for cellulose fibers, the production of paper and paper products has significantly focused on alternative non-wood raw materials. Since straw is available in large quantities as a by-product of the crop farming, it was selected as a potential paper fiber source. In this paper printing substrates were made with usage of primary wheat, barley and triticale cellulose fibers. In order to isolate cellulose fibers, the grain straw was exposed to alkaline treatment in two ways. Isolated fibers with different weight ratios were mixed with the secondary wood fibers during the process of making handsheets. These innovative paper substrates were used for analyzing printing quality on the basis of line reproduction. High quality and proper line reproduction are extremely important features when reading barcodes. The quality tests were performed on lines printed by digital printing technology. Three main properties of lines affecting the readability of barcodes, were analyzed: blurriness, raggedness and width. They were tested and compared on different prints for the purpose of establishing what type of paper substrate was the most suitable for printing.

Keywords: paper substrate, straw fibers, digital printing, reproduction quality

1. Introduction

Wood is still the major source of fiber supply for papermaking. Many countries in the world are nowadays struggling with a lack of resources such as forest, but this problem could become even greater for future generations. Non-woods fibers have imposed themselves as an important alternative fiber source in the papermaking industry. The properties considered important for fiber crop are high yielding ability, high pulping quality and low cost production. Straw as a by-product of the crop farming is available in large quantities and could be a potential alternative fiber source. The fiber properties of raw materials affect the quality and the use of the paper. Fibers isolated from grains straw are short and weak compared against the wood fiber. They can not provide, on their own, properties which are needed in the printing and packaging industries and demanded by pulp and paper manufactures. However, straw fibers could

be used as a supplement to wood fibers in some of the less demanding paper grades [1, 2, 3]. The research presented in this paper focuses on the possibility of producing innovative paper substrates with straw fibers suitable for printing. The printing quality was observed based on the reproduction of lines, which are extremely important features when reading barcodes and other codes. In the last few decades, barcodes technology has been successfully used for product identification with minimum human intervention [4]. In order to read information about a product, the codes have to be scanned. In the scanning process, the most frequent sources of errors are the substrate, printing process, type of scanner and the type of symbols used in the barcode [5].

2. Materials and methods

Straw of winter wheat, triticale and barley grown in the continental Croatia was cut manually into 1 to 3 cm long pieces of straw. Two alkaline methods were used to isolate fibers from the straw which were used as virgin fibers for laboratory newsprint paper production. UPM News C paper, recycled wood paper commercially used for coldset offset printing, was used as the second source of cellulose fibers for newspaper production.

2.1. Fibers isolation process

A week after the harvest season of grains, the collected straw was converted into chemical pulp using two types of alkaline treatments, with and without a pretreatment. The cooking conditions are presented in Table 1.

Tab. 1: Pulping conditions.

		Method 1.	Method 2.
	used straw	360 g	
Soaking pre-treatment	Chemical NaOH, %		16
	Bath ratio		1:10
	At 25°C		24 h
Decantation		-	+
Cooking treatment	Chemical NaOH, %	16	-
	Tapp water	-	10 l
	Bath ratio	1:10	1:5
	At 120°C, 170 kPa	60 min.	60 min.
Decantation and rinsing in tapp water		2 x 10 l	
Defibration in Holländer Valley mill (pH = 8.5 - 9.0)	Tapp water	23 l	
	At 24°C	40 min.	

2.2. Laboratory handsheet production

Isolated fibers from wheat, barley and triticale straw with different weight ratios were mixed with the secondary wood fibers during a disintegration stage of handsheets making process presented in Fig.1.

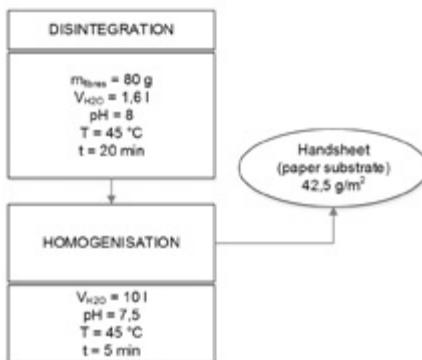


Fig.1.: Scheme of handsheet production used as a paper substrat

Handsheets made only of recycled wood fibers are control samples in the process of testing reproduction quality of lines printed on straw fibers paper substrates. Isolated straw fibers (six types of virgin fibers) were mixed with the recycled wood fibers during the process of making handsheets with weight ratio 10:90, 20:80 and 30:70. In that way, 19 different paper substrates (42.5 g/m^2 , 20 cm diameter) were made by Rapid Köthen Sheet Machine.

2.3. Reproduction quality assessment

Lines of different widths (0.025 mm and 0.706 mm) were printed by Anapurna M1600, UV-curable inkjet printer, on all straw fibers paper substrates as well as on control substrate. The line reproduction quality in the prints was assessed by digital microscope PIAS-II using software which has been developed according to the international print quality standards ISO-13660. ISO-13660 is the international standard that enables quantitative assessment of a wide range of print quality parameters.

The line reproduction quality was assessed based on three parameters: blurriness, raggedness and width. The measurements of these parameters were based on the reflection coefficient (R), where R_{min} is the minimum value of the reflection coefficient of the substrate, and R_{max} the maximum value of the reflection coefficient of ink.

Line width is the line between the inner edge threshold (60%) and the outer edge threshold (60%) and is calculated according to the equation:

$$R_{\theta} = R_{\max} - \theta \% (R_{\max} - R_{\min}) \quad (1)$$

The blurriness is the average distance between the 90% and 10% of the inner and outer edges, respectively, and represents the opposite characteristic of line edge sharpness.

The raggedness is the appearance of geometric distortion of an edge from its ideal position. It is determinated as the standard deviation of the residuals from a line fitted to the edge threshold of the line [6].

All measurements were repeated 15 times on each straw fibers paper substrates as well as on control substrate. Statistical analysis was performed in Origin Lab 8.0.

3. Results and discussion

Blurriness, raggedness and width were tested and compared on different prints for the purpose of establishing what type and weight ratio of straw fibers in a paper substrate is the most suitable for achieving good line reproduction quality.

Experimental results presented in Figure 1. represents the difference between the observed quality parameters measured on innovative straw fibers paper substrates and the control substrate.

Adding non-wood fibers in market newsprint suspension, regardless of their weight ratio, the isolation method and straw origin, caused most intensive changes in respect to blurriness, slightly less intensive in the line width and minimal changes in raggedness. Parameters raggedness and line width did not change significantly in both of the observed line thicknesses, while the blurriness was decreased with the decrease of the line thickness.

Minimal changes were visible in respect to blurriness in samples with a 20% and 10% weight proportion of non-wood fiber, regardless of the straw origin and method of straw treatment.

The increase of the weight of straw fibers linearly increased the line width, while they did not significantly affect the raggedness.

4. Conclusion

Adding of non-wood fiber into the paper substrate caused te increase of the observed quality parameters compared to the control substrate. Based on the achieved results, it is evident that this increase of quality parameters was small in case of a wider line (0.706 mm), while it was significantly high in case of a thinner one (0.025 mm). The achieved results are opposite to the current study of line reproduction quality performed on wood fibers paper supstrate printed by digital printing process [7] and on polymer substrate printed by flexographic printing process [8].

Fibers isolated from straw by method 1 and 2 had the same impact on all three parameters.

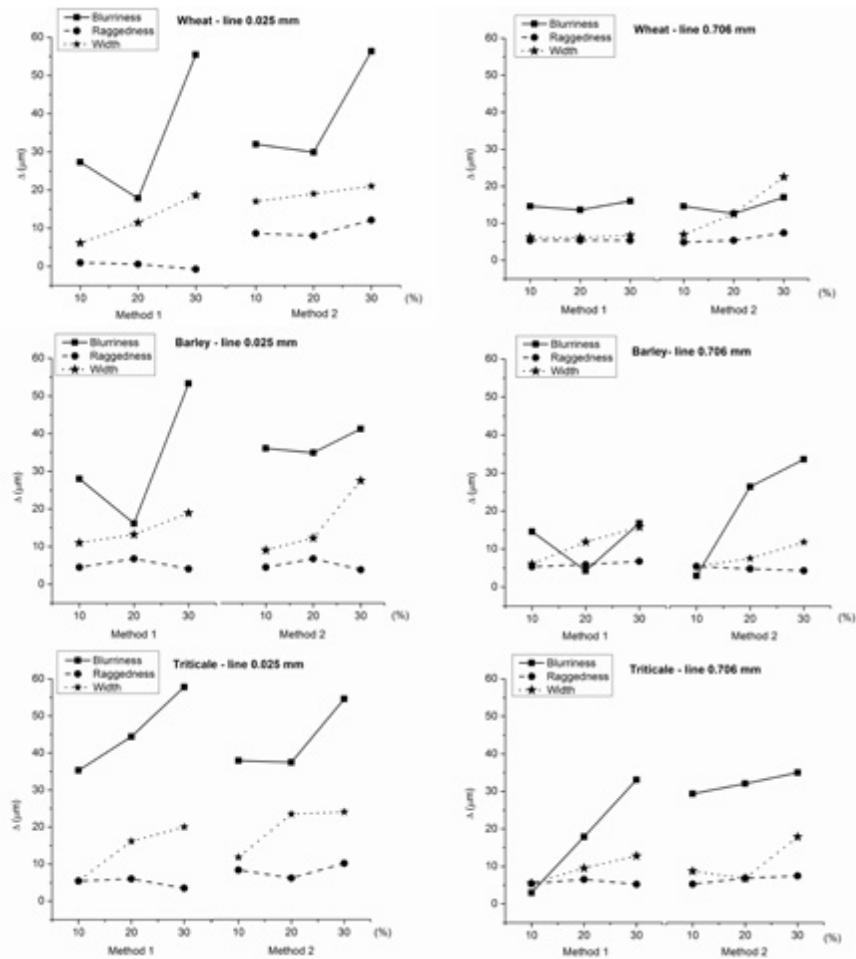


Fig.2.: Differences between the observed quality parameters measured on innovative straw fibers paper substrates and the control substrate

Depending on the type of grain from which the fibers were isolated, in the case of thin lines (from 0.025mm), the fiber origin had the same impact on the observed quality of the line. In the case of thicker lines (from 0.706 mm), the best quality in all observed parameters was achieved on paper substrates with fibers isolated from wheat straw.

Acknowledgement

This research was done within the project „Straw triticale as a source of fiber in the production of newsprint” supported by the University of Zagreb.

5. References

1. Rousu, P. at all. 2002. Sustainable pulp production from agricultural waste. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 35, No. 1-2, pp. 85-103.
2. Leponiemi, A. at all. 2010. Producing pulp and energy from wheat straw. Appita Journal, Vol. 63, No. 1, pp. 65-73.
3. McKean, W.T., Jacobs, R.S. 1997. Wheat straw as a paper fiber source. Clean Washington Center, pp. 1-55.
4. Billo R. E. 2003. Impact of Bar Code Print Quality on the Performance of High-Speed Sortation Systems. Journal of Manufacturing Systems, Vol. 22, No. 4, pp. 317-326.
5. Mrotzek, G. 1998. Reliability of bar codes in a manufacturing environment. "SCAN." The Data Capture Report (March 1998)
6. ISO 13660, 2001 – ISO/IEC 13660 Information Technology – Office Equipment – Measurement of image quality attributes – Binary Monochrome text and graphic images
7. Markotic, D. at all. Examination of the quality of barcode reproduction, In Proceedings of the 23rd International DAAAM 2012, Vol. 23, No. 1. Vienna: DAAAM International, pp. 653-656. ISBN 978-3-901509-91-9
8. Bates, I. 2013. The study of flexographic print reproduction specific parameters, PhD thesis, Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb, Croatia, pp. 106-111

Fyzikálně-mechanické vlastnosti chemicky modifikované celulózy

Tereza Tribulová, František Kačík, Iveta Čabalová

Technická univerzita vo Zvoleně, Katedra chémie a chemických technológií,
T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Tereza.Tribulova@gmail.com

Abstrakt: Práce se zabývá studiem vlivu vybraných anorganických solí na fyzikálně-mechanické vlastnosti celulózy. U modelových vzorků (papíru Whatman impregnovaného 5 hm. % vodnými roztoky solí, série nestárnutá a urychleně stárnutá) bylo stanoveno tržné zatížení a odolnost v přehybání v podélném i příčném směru výroby papíru. Komplexní zhodnocení zohledňuje i hodnoty pH modifikované celulózy a informace o struktuře vzorků (interakci sůl – celulózová vlákna), která byla sledována prostřednictvím skenovací elektronové mikroskopie. Nejnižší odolnost v přehybání před i po stárnutí vykazovaly vzorky impregnované roztokem síranu železitého. Významný pokles těchto hodnot byl zároveň u nestárnutých vzorků s obsahem solí na bázi bóru. U stárnutých vzorků je naopak nejvíce oslabena pevnost vazeb v celulózových řetězcích vzorků impregnovaných sírany a dále fosforečnaný. Nejnižší tržné zatížení opět vykazují vzorky ošetřené sírany. Po stárnutí jsou k přetržení vláken nejnáhylnější vzorky s obsahem fosforečnanů. Naopak vzorky s obsahem chloridů mají téměř shodné hodnoty tržného zatížení před i po stárnutí, které v rámci chyb měření odpovídají neimpregnovanému standardu.

Klíčová slova: Degradace celulózy, anorganické soli, hodnoty pH, tržné zatížení, odolnost v přehybání.

1. Úvod

Na ochranu dřeva se často používají chemické látky na bázi anorganických solí [1], které mohou mít z dlouhodobého hlediska negativní účinek na dřevo a jeho stavební složky. Hygroskopické soli způsobují výkyvy vlhkosti dřeva, rekrystalační tlaky solí narušují jeho strukturu. Soli jsou též zodpovědné za snížení hodnot pH ošetřeného dřeva, které pak snáze podléhá degradačním reakcím.

V rámci studia změn struktury a vlastností dřeva a jeho základních složek po ošetření aktivními složkami biocidů a retardérů hoření, byl sledován vliv vybraných anorganických solí na vlastnosti celulózy. Celulóza byla získaná přímo ze dřeva metodou podle Kürchnera a Hoffera, resp. podle Seiferta. Pro srovnání a lepší zhodnocení některých vlastností (např. i fyzikálně-mechanických vlastností) byla zároveň použita i vysoko čistá celulóza (98 hm. %) reprezentovaná filtračním papírem Whatman Grade 1 (1001-917).

2. Experimentální část

Příprava vzorků

Vzorky filtračního papíru Whatman o šířce $15 \pm 0,1$ mm a délce $100 \pm 0,1$ mm (v podélném i v příčném směru výroby papíru) byly impregnovány jednotlivými 5 hm. % roztoky vybraných anorganických solí ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Tím vzniklo 10 sérií vzorků. Jedenáctá série vzorků byla máčena pouze v destilované vodě a poslední série reprezentující srovnávací standard nebyla impregnována solemi ani máčena vodou. Máčení a impregnace vzorků mezi PE sítkami probíhaly za normálních laboratorních podmínek po dobu 20 min. Po 48 hodinovém vyschnutí volně na vzduchu byla polovina vzorků z každé série pro podélný i příčný směr vláken podrobena urychlenému stárnutí dle ISO 5630/3 [2] při teplotě 80°C a 65 % relativní vlhkosti v klimatizační komoře (Memmert HCP 108, Německo) po dobu 30 dní. Druhá polovina nestárnutých vzorků byla po tuto dobu uložena v exsikátoru. Před měřením fyzikálně-mechanických vlastností byly všechny vzorky kondicionovány podle ISO 187 [3] při teplotě $23 \pm 1^\circ\text{C}$ a $50 \pm 2\%$ relativní vlhkosti po dobu 24 hodin.

Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti stárnutých a nestárnutých chemicky modifikovaných vzorků byly měřeny v podélném i příčném směru. Výsledky byly statisticky zpracovány. Byl vypočten aritmetický průměr, směrodatná odchylka a interval spolehlivosti při hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Tržné zatížení [kN/m] bylo stanoveno na přístroji TZ 40 (VEB Thüringer Industriewerk, Německo) podle ISO 1924 – 2 [4]. Vzdálenost klem byla $100 \pm 0,1$ mm. Odolnost v přehybání [počet dvojohybů] byla stanovena dle ISO 5626 [5] na zkušebním přístroji podle Schoppera (VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, Německo) při minimálním a maximálním tahu pružin 3,04–3,97 N.

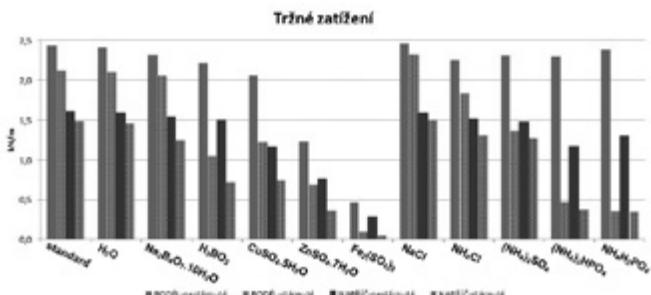
3. Výsledky a diskuse

Stanovení tržného zatížení (obr. 1)

Všechny hodnoty tržného zatížení v podélném i příčném směru pro stárnuté i nestárnuté vzorky neošetřené celulózy (standard) a celulózy máčené v destilované vodě jsou velmi blízké, z čehož lze usuzovat, že voda bez obsahu iontů solí nemá témař žádný vliv na tržné zatížení. U standardu dochází vlivem urychleného stárnutí ke snížení tržného zatížení v podélném směru o 12,7 % a v příčném směru o 7,8 %.

Nejvyšší hodnoty tržného zatížení však překvapivě nevykazují tyto dva srovnávací, solemi nekontaminované, vzorky, ale celulóza impregnovaná roztokem NaCl . I když jsou jejich hodnoty tržného zatížení před stárnutím téměř totožné, po stárnutí se tržné zatížení u takto ošetřených vzorků mírně zvyšuje (až o 10 % v podélném směru oproti standardu). To je možné vysvětlit vykryštalizovanou solí z impregnačního roztoku po stárnutí ošetřené celulózy, která tak zpevňuje její vláknitost.

tou strukturu. Hodnota pH vodného výluku tohoto vzorku je 5,5, což je jen o 0,2 méně, než u standardu. Roztok NaCl tedy není nebezpečným prostředím z pohledu průběhu možných degradačních reakcí celulózy.



Obr. 1: Vliv anorganických solí na hodnoty tržného zatížení chemicky modifikovaných vzorků celulózy před a po stárnutí v podélném a příčném směru.

Relativně vysoké hodnoty tržného zatížení před stárnutím v podélném i příčném směru mají vzorky $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , H_3BO_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, které se od příslušných hodnot standardu neliší více než o 10 %. Ovšem po stárnutí už vzorek impregnovaný roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vykazuje vyšší pokles tržného zatížení o 11,8 – 13,4 % oproti standardu a vzorek impregnovaný roztokem H_3BO_3 až o **neúnosných 50,6 – 51,5 %**. Roztoky NH_4Cl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ jsou mírně kyselé ($\text{pH} \approx 5,8$ –5,3), proto nezpůsobují napučení celulózy a hydrolyza doprovázená oxidací probíhá jen na povrchu vláken. Nejprve se zkracují kratší celulózové řetězce a celulóza si zachová poměrně dlouhou vláknitou strukturu. Při nízké teplotě v podmínkách slabě kyslého prostředí probíhá velmi pomalé hydrolytické štěpení glykosidických vazeb se statistickým výskytem [6]. Za takovýcho podmínek se hydrolyzuje jen amorfní část celulózového řetězce. Krystalické části jsou vůči hydrolytickému štěpení glykosidických vazeb odolné. Dobrá odolnost vláken proti přetržení u vzorků kontaminovaných $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je naopak oproti předchozím vzorkům způsobena alkalickým prostředím roztoku ($\text{pH} \approx 9,4$). V tomto případě se jako degradační reakce uplatňuje oxidace, resp. autooxidace, která probíhá na celulózových vláknech statisticky a je spojená s jejich rozštěpením. Reakce pravděpodobně začíná oxidací vazeb na C_2 a C_3 a probíhá radikálovým mechanismem za vzniku peroxidů a hydrperoxidů v několika stupních [7].

Bez ohledu na nejméně mechanicky odolný vzorek celulózy s obsahem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, je nevyšší pokles tržného zatížení po stárnutí (až o 76,4 – 78,1 % oproti standardu) zaznamenáno u vzorků ošetřených fosforečnany ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), i přesto, že před stárnutím vykazují relativně dobré mechanické vlastnosti v podélném směru.

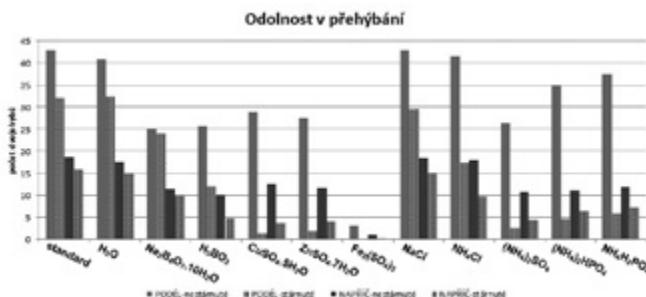
Obecně nejnižší hodnoty při komplexním zhodnocení byly naměřeny u celulózy kontaminované sírany s obsahem kovových iontů. Kationty přítomných kovů (Cu^{2+} ,

Zn^{2+} , Fe^{3+}) působí katalyticky na oxidaci a následné štěpení glykosidické vazby. Měď katalyzuje oxidaci na glukózové jednotce a reakce probíhá Lewisovským mechanismem. Působení železa je výrazně silnější a přímo katalyzuje štěpení glykosidické vazby [6]. K nejsnažšímu přetržení vláken celulózy dochází u vzorků impregnovaných roztokem $Fe_2(SO_4)_3$ (pokles tržného zatížení dosahuje až o 95,5 % oproti standardu). V tomto případě je hlavní degradační reakcí hydrolyza v kyselém prostředí o vysoké koncentraci H_3O^+ ($pH \approx 2,6-2,3$). Tím je urychlena degradační reakce v amorfní části a dochází i k hydrolyze v kryštallických částech celulózy. Reakce se ustaluje na tvorbě oligosacharidů, je stálé vratná, probíhá iontovým mechanismem [1] a je umocňována zvýšenou teplotou při režimu urychleného stárnutí vzorků.

Stanovení odolnosti v přehybání (obr. 2)

Odolnost v přehybání u vzorků chemicky modifikované celulózy má ve většině případů stejný trend jako při stanovení tržného zatížení.

Nejvyšší počet dvojohybů byl naměřen u nestárnutého vzorku neošetřené celulózy (standard). Stárnutím klesla hodnota v podélném směru o 24,9 % a v příčném směru o 15 %. V rámci chyb měření se tyto hodnoty odpovídající standardu shodují se vzorkem máčeným v destilované vodě. Srovnatelný s výše uvedenými je i vzorek celulózy impregnovaný roztokem NaCl, u kterého lze oproti standardu pozorovat jen mírný pokles počtu dvojohybů u stárnuté varianty v podélném směru (o 8 %). Velkou podobnost s nestárnutým vzorkem ošetřeným NaCl vykazuje také nestárnutý vzorek celulózy impregnovaná roztokem NH_4Cl . Po stárnutí ovšem u tohoto vzorku dochází **k výraznému** snížení odolnosti v přehybání (o 35,5–41,2 % oproti vzorku s obsahem NaCl).



Obr. 2: Vliv anorganických solí na počet dvojohybů chemicky modifikovaných vzorků celulózy před a po stárnutí v podélném a příčném směru

Skupina dvou nestárnutých vzorků impregnovaných solemi na bázi bóru vykazuje pokles počtu dvojohybů v podélném a příčném směru oproti standardu o 39–45,5 %. U vzorků s obsahem $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ lze pozorovat jen malý rozdíl hodnot způsobený stárnutím ošetřené celulózy (4–13,2 %). Tato relativní stabilita je zajištěna téměř neměnným zásaditým prostředím roztoku této soli před i po stárnutí.

U vzorků s obsahem H_3BO_3 je na úkor mírně kyselého prostředí po stárnutí tento pokles oproti nestárnutým vzorkům značně vyšší (52,7–52,9 %).

Skupina vzorků impregnovaná sírany a skupina impregnovaná fosforečnany vyzkouje podobný trend spočívající v relativně vysokých hodnotách odolnosti v přehybání u nestárnutých vzorků v podélném směru vůči hodnotám odpovídajícím stárnutým vzorkům v podélném směru. Velmi nízký počet dvojohybů pro tento typ vzorků (pokles o 81,7–100 % oproti stárnutému standardu v podélném směru) je navíc atypicky nižší než hodnoty pro nestárnuté a stárnuté vzorky v příčném směru. U těchto vzorků tedy pravděpodobně nedochází jen k poškození celulózových vláken, ale i k rozštěpení glykosidických vazeb makromolekul celulózy.

Nejnižší odolnost v přehybání před a především po stárnutí mají obecně vzorky impregnované sírany (bez ohledu na nejvíce degradovanou celulózu s obsahem $Fe_2(SO_4)_3$) u nestárnutých vzorků impregnovaných sírany pozorován pokles odolnosti v přehybání v podélném směru o 32,6–38,5 % a v příčném směru o 32,6–42,2 % a u stárnutých vzorků v podélném směru o 91,9–95,7 % a v příčném směru o 71,7–76,1 %). Pevnost vazeb v celulózových řetězcích vzorků impregnovaných $Fe_2(SO_4)_3$ je oproti ostatním vzorkům ošetřeným sírany oslabena ještě mnohem více.

4. Závěr

Modifikace celulózy anorganickými solemi a následné stárnutí výrazně ovlivňuje kvalitu celulózových vláken a vazeb mezi nimi. Vlivem degradačních reakcí, především hydrolyzy a oxidace, v kyselém (roztoky H_3BO_3 , $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NH_4H_2PO_4$), slabě kyselém (roztoky $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaCl$, NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$) nebo zásaditěm prostředí ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$) dochází k jejich oslabení, narušení nebo dokonce k přetržení vlákna či k rozštěpení glykosidické vazby. Nezanedbatelný vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti vláken mají i vykryštalizované soli z některých impregnačních roztoků. Např. kubické krystaly $NaCl$ ve struktuře celulózy pozitivně působí na vzájemné zpevnění vláken, naopak velké nepravidelné shluky triklinických krystalů $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ vyskytující se mezi vlákny způsobují svými rekrystaliizačními tlaky jejich porušení a ortorombické krystaly $Fe_2(SO_4)_3$ vykryštalizované přímo na vláknech celulózy mohou dokonce svým postupním vrůstáním do vláken způsobit jejich **trhlinu nebo lom**.

Uvedené experimentálně získané výsledky shrnují hodnoty tržného zatížení a odolnosti v přehybání chemicky modifikovaných modelových vzorků celulózy (papíru Whatman) a jsou prvním přístupem pro poznání fyzikálně-mechanických vlastností celulózy ve dřevě ošetřeném ochrannými přípravky na bázi anorganických solí.

Poděkování

Děkujeme Národnímu archivu v Praze (Oddělení péče o fyzický stav archiválií), za možnost využití jejich měřících zařízení ke stanovení mechanických vlastností papíru.

5. Literatura

1. Reinprecht, L. 2008. Ochrana dřeva. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2008. 453 s. ISBN: 978-80-228-1863-6.
2. ISO 5630/3: 1996, Paper and board – Accelerated ageing - Part 3: Moist heat treatment at 80 degrees C and 65 % relative humidity.
3. ISO 187: 1990, Paper, board and pulps -- Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples.
4. ISO 1924-2: 1994, Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method.
5. ISO 5626: 1993, Paper - Determination of folding endurance.
6. Červenka, E., Král, Z., Tomis, B. 1980. Chemie dřeva a celulózy I-III. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980. 228 s. ISBN: (brož.).
7. Bukovský, V. 2004. Degradačné reakcie celulózy a lignínu v procese prirodzeného a urýchleného starnutia papiera. 1. vyd. Martin: Slovenská národná knižnica, 2004. 65 s. ISBN: 808902341x.

Microstructural analysis of oxycelluloses using synchrotron X-ray microtomography

Michaela Filipi, Miloslav Milichovsky

Department of Wood, Pulp a Paper, University of Pardubice, 532 10 Pardubice, Czech Republic Email: michaela.filipi@upce.cz

Abstract: Knowledge of macrostructure of the cellulose chains, i.e. supermolecular and hypermolecular structure of cellulose, accompanied by changes during its chemical or mechanical treatment is important not only for technical or biomedical applications, but also predominantly, as a novel approach to better understanding and control of aging of cellulose materials, e.g. paper and paper products. It is well known that the influence of acid hydrolysis on the increase of crystalline parts of cellulose. Accessible amorphous and non-accessible crystalline parts of cellulose are indicated by peeling off model of kinetic of acid hydrolysis taking place during oxidative-hydrolysis process of ox cellulose preparation. Naturally materials as cellulose and oxycellulose are heterogeneous highly hydrated substances. In its purest form they have the same chemical composition, but different size of molecules and representation of COOH groups organized into complex supramolecular structure. Moreover oxycellulose prepared from natural cellulose keeps to an extent also its hypermolecular structure which has complex morphology of the cell-wall.

Methods

Topography – Microtomography beamline

X-Ray computed micro tomography (μ CT) consists from recording a number of projections from an object, with different angle of views, and reconstructing from these projections a 3D image with the help of an adopted algorithm. The applications are based, as far as absorption imaging is concerned, on the very broad choice available in the photon energy (typically between 6 and 120 keV), which makes it possible to improve the contrast, on the improved spatial resolution (on the order of the μ m), and on the quantitative data evaluation allowed by the monochromatic and parallel character of the beam. The very small source size provides, in an instrumentally simple way, phase images that reveal phenomena that are difficult to evidence by other means. [1, 2].

Beamline optimisation for paper samples

The beamline parameters are optimised for celluloid materials. The parameters that influence the image quality in term of signal to noise ratio are: the number of projections and the energy that are linked to the quality of reconstruction, on one hand and the exposure time that concerns the detector optimisation, on the

other hand. First of all, according to the detector sizes (2048 pixels x 2048 pixels) [2] and to the Shannon theorem needed to reconstruct the data, 1500 projections are required to get the best possible results in term of signal to noise ratio evaluated by the noise standard deviation σ_{fibre} in the pores. [2].

Results

Beating and refining or mechanical treatment of fibres in water is an important step in using pulps for papermaking. It is an energy intensive process. The purpose of the treatment is to modify fibre properties to obtain the most desirable paper machine runnability and product properties. During beating and refining, fibres randomly and repeatedly undergo tensile, compressive, shear and bending forces. During the beating process, fibres are subjected to a mechanical action, and in the presence of water they swell. Carbohydrates and lignins in the swollen fibres can be leached from the cell wall and transferred to the surrounding solution. In the case of oxycellulose samples with different ratio of oxidation, it was found that samples with higher contents of COOH groups in starting pulp are characterized by a significantly lower specific beating energy consumption needed to achieving the same sizes of particles. Thus, the tenacity of pulp is decreased with intensity of oxidation, which is characterized by content of COOH groups.

Microtomography analysis

In plain original slices of two paper grades (on cellulosic and only oxycellulose basis) and their corresponding histograms following of microtomography measurements are presented in Fig. 1. Logically, the histogram of printing paper composed of calcium carbonate filler and bleached wood pulp has typical bimodal character and the histogram of paper composed of pure oxidised cellulose is



Figure 1: Different features of fibres on cellulosic and oxycellulosic basis in paper, Synchrotron X-ray microtomography on ID19 multi-purpose beamline, ESRF, Grenoble 320x320 μm .

- a) Printing Paper, OP Olšany, Polar bright, 50 g/cm² oxycellulosic
- b) Paper from OKCEL HP 247/05, 6,1% COOH, 105 g/cm²

typically uni-modal but thorough evaluation of this histogram suggests more complicated super molecular state of oxy cellulose.

In contradiction to filler particle (chemical precipitated CaCO_3) fibre cross profile measurements (see Fig. 2) demonstrate a complicated profile of fibre wall because complicated well-known fibre wall morphology. It seems that due to erosive hydrolyse-oxidative process during oxy cellulose preparation [3] the width of cellulosic fibre has decreased and the fibre cross profile gained a more regular form.



Figure 2: Fibre cross profile measured as gray value vs. distance. Lateral intensity profile of cellulosic and OC fibres, Synchrotron X-ray microtomography on ID19 multi-purpose beamline, ESRF, Grenoble
a) Bleached pulp fibre. Printing paper Polarbright, 50 g/cm², OP Olšany, CZ, 1 pixel = 0,28 µm
b) Oxidized cellulose fibre. Oxy cellulose paper from OKCEL HP 247/05, Synthesia Pardubice Semtin, CZ, 6,1% COOH, 105 g/cm²

Mechanism of cellulose crystalline state increase during fibrillation pulp beating

The interesting cellulose behaviour during its beating can be explained by use the SCHL (Structural Changes in Hydration Layers) concept [4-6] of hydration attractive – repulsive forces acting among hydrated nano-sites of both of the oriented crystalline and the non-oriented amorphous parts of cellulose in wet pulp state. If we assume a rush mechanical action during pulp beating in water, the plasticised cellulosic fibres are kneaded, evoking a mutually friction of microfibrils particularly in amorphous structural submicro-regions of cellulose. With respect to this fact, interstitial mutual movement of hydrated cellulosic chains, microfibrils, fibrils etc. is evoked accompanied by the formation of new hydration bonding abilities among them. The whole process results in a decrease of inner energy connected with an increase of oriented part of cellulose.

Conclusion

The received results reveal that super molecular structure of cellulose is changed by chemical and mechanical treatment. The oxidative-hydrolysis process taking place during oxy cellulose preparation has a qualitative influence on crystalline

domains of cellulose. Only quantitative changes of this super molecular structure are typical to native cellulose due to intensive beating. Intensive fibrillation beating leads to an increase of the amount of the crystalline domains in cellulose.

All these changes are evoked because of a peculiar character of water molecules forming a weaker hydration bonding system of cellulose in wet state of cellulose. The super molecular complex structure of wet cellulose, i.e. formed by weaken hydration bonding system among cellulosic chains, establishes from the hydrogen bonding system of cellulose in dry state. It is primary influenced by chemical composition of hydrophilic cellulose and secondary by mechanical action, e.g. by beating. As shown, the chemical changes are accompanied predominantly by qualitatively supermolecular structural changes. The rush mechanical action is influenced particularly the quantity of crystalline portion of cellulose obviously by virtually mutual movement of cellulosic chains, microfibrils, fibrils etc.

ACKNOWLEDGEMENTS:

All the data presented in this work were acquired at the ESRF located in Grenoble, France. The authors thank Dr. Sabine Rolland, prof. Jean-Francis Bloch from Université Joseph Fourier. We also thank the Ministry of Education of the Czech Republic for financial support. This research was supported by grant INGO LG13058.

References

1. European Synchrotron Radiation Facility, <http://www.esrf.eu/> Accessed 25 April 2010
2. Rolland du Roscoat S (2007) Contribution à la quantification 3D de réseaux par microtomographie au rayonnement synchrotron : Applications aux papiers, Dissertation Université Joseph Fourier – Grenoble, Institut National Polytechnique de Grenoble, pp. 8-28
3. Milichovsky M, Sopuch T, Richter J (2007) Depolymerization during nitroxide-mediated oxidation of native cellulose 106, 3641 J App Polymer Sc
4. Milichovsky M, Milichovska Sv (2008) Characterization of oxidized cellulose with ultraviolet-visible spectroscopy 107, 2045 J App Polymer Sc
5. Milichovsky M (1990) The role of hydration in papermaking suspension 73, 221 Tappi J
6. Milichovsky M (2010) Water—A Key Substance to Comprehension of Stimuli-Responsive Hydrated Reticular Systems 1, 17 J Biomat Nanobiotech

Chemical composition of triticale straw as a paper fiber source

Ivana Plazonic*, Zeljka Barbaric-Mikocevic, Vesna Dzimbeg-Malcic

University of Zagreb, The Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, 10 000 Zagreb, Croatia;

*corresponding author: ivana.plazonic@grf.hr;

phone: +385 (0)1 2371 080; fax: +385 (0)1 2371 077

Abstract: *Wood as a raw material still holds a key position in papermaking industry. Deficiency of wood on world market can be felt already today but this problem will be even more pronounced for the further generations. Alternative sources of quality virgin fibres are necessary. Straw is particularly interesting because of its ready availability as a residue of a food corps. In this paper the experiments were conducted on hybrid agricultural crop between wheat and rye, known as triticale. Triticale straw was subjected to alkaline treatments in order to obtain fibres with larger share of cellulose. The first treatment type was straw cooking in caustic soda and the second type of treatment was consisted of straw soaking in caustic soda and then cooking in tap water. On triticale straw and dried isolated fibres determination of organic (cellulose, α -cellulose, lignin, solvent extractives, moisture) and inorganic compounds were made according TAPPI methods. ICP-MS analysis of straw and isolated fibres was done using digestion method (wet ashing method for organic matter destruction) and in those way 21 chemical elements was detected. Through chemical composition of isolated fibres, triticale straw as a potential raw material in papermaking was evaluated.*

Keywords: *alkaline treatment, triticale straw, chemical composition, ICP-MS analysis*

1. Introduction

Almost all pulp for paper manufacturing is worldwide based on the use of woods from different types and species of trees. Finding alternative sources of virgin cellulose fibers is of great importance considering that the different types of coniferous and deciduous become insufficient raw material for the paper production. In many countries all over the world are large potential resources, primary of wheat but also other grain straws (barley, oat, rye...) as agricultural residues. There is a great interest in developing uses for that kind of residues that are currently burned or ploughed back into the ground. Countries with high usage of agro residue based fibres today are India and China. In European countries with adequate climatic conditions for agricultural production such as Netherland, Italy, Germany, France, Spain, Greece, Hungary and Croatia, field crop species may be an alternative to using hardwoods in paper and paper products. A good pulp is the one able to provide good paper-machine runnability and appropriate quality in the end product.

Some of these properties are result of the raw material quality, other depends on the conversion of raw material to pulp (chipping, cooking, bleaching, blending, etc.), and many are a combination of these two factors influencing the pulp quality [1, 2, 3, 4].

The research presented in this paper focuses on the possibility of obtaining non-wood cellulose fibers from the triticale straw, one of the most abundant species in Croatia. As fibre morphology and chemical composition of plant material is useful in searching for candidate fibre crops as a paper fiber source, chemical composition analysis of straw and isolated fibers were made.

2. Materials and methods

Straw of winter triticale, variety Ranko, from continental Croatia was cut manually into 1 to 3 cm length. Two alkaline methods were used for fibres isolation from straw.

2.1. Fibres isolation process

A week after harvest season of triticale gain, collected straw was converted to chemical pulp using two types of alkaline treatment with and without pre-treatment. The cooking conditions are presented in table 1.

Tab. 1: Pulping conditions.

		Method 1.	Method 2.
Soaking pre-treatment	used straw	360 g	
	Chemical NaOH, %	16	
	Bath ratio	1:10	
	At 25°C	24 h	
Cooking treatment	Decantation	-	+
	Chemical NaOH, %	16	-
	Tapp water	-	10 l
	Bath ratio	1:10	1:5
	At 120°C, 170 kPa	60 min.	60 min.
Decantation and rinsing in tapp water		2 × 10 l	
Defibration in Holländer Valley mill	Tapp water	23 l	
	At 24°C	40 min.	
	pH	8,5 – 9,0	

2.2. ICP-MS analysis

Element analysis was made by ICP-MS method. All samples were converted into solution according to wet ashing method for organic matter destruction [5]. In that

way macroelements (potassium (K), calcium (Ca), magnesium (Mg), phosphorus (P)), microelements (boron (B), iron (Fe), copper (Cu), manganese (Mn), molybdenum (Mo), zinc (Zn)) and metals/metalloids (aluminium (Al), barium (Ba), bismuth (Bi), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), mercury (Hg), nickel (Ni), lead (Pb), silicon (Si), vanadium (V)) were detected.

2.3. Chemical characterization

Chemical composition of triticale straw and isolated fibres as well was determined by standard isolation methods for major plant chemical components (fig. 1). According to TAPPI standards organic (cellulose, α -cellulose, lignin, accessory material, moisture) and inorganic compounds were determinated.

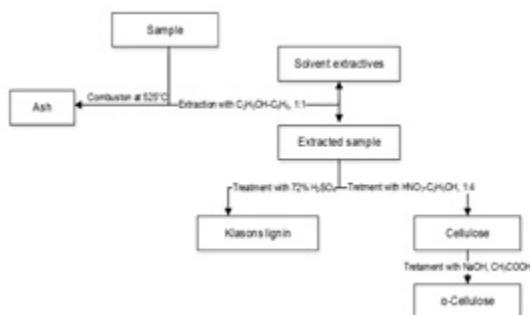


Fig. 1: Schematic view of major plant components isolation methods

3. Results and discussion

Plant nutrients (macroelements, microelements, metal and metalloids) and ash composition of triticale straw is strongly influenced by the effect of soil type and climate conditions during growth phase of plant. In table 2 are presented results of ICP-MS analysis of triticale straw.

Triticale straw contain potassium (K) in notable higher concentration than others macroelements. High concentration of potassium is characteristic of all grain straw, like wheat [1, 2, 3] and barley [1]. Macroelements are not problematic elements in straw as raw material. Content of some nutrients in straw have negative influence on facilities equipment during raw material conversion to pulp (silica (Si)) and some (copper (Cu), iron (Fe), cobalt (Co), manganese (Mn), and zinc (Zn)) on optic and quality of paper as a final product of paper production. These metals can be introduced into the paper from the fiber source (straw) which may contain trace elements from the ground in which it was grown, or by the equipment, water and chemicals used in paper manufacture. Their presence can cause problems in paper

as it ages and is exposed to mold, high relative humidity, light, and pollution, and some conservation treatments (e.g., oxidative and reduction bleaching). Results of silica concentration in triticale straw indicate that this grain contain less silica than the other cultivars [3, 4].

Tab. 2: Mean values of nutrient (macroelements, microelements, metals/metalloids) in triticale straw and isolated fibres

mg/kg	nutrients	straw	isolated fibres	
			Method 1.	Method 2.
macroelements	K	13975.50	157.0	287.0
	Ca	2769.00	7183.5	10488.0
	Mg	897.50	1818.0	2142.0
	P	479.50	226.0	155.0
microelements	Zn	22.78	17.65	184.54
	Fe	36.52	191.42	456.06
	Mn	72.97	55.53	68.39
	Cu	8.14	4.30	14.60
	B	0.00	1.14	7.92
	Mo	0.05	0.03	0.14
metals/metalloids	Al	31.80	2.20	5.04
	Bi	201.72	131.78	707.63
	Si	7.74	0.00	0.00
	Ba	53.03	27.90	25.95
	Cr	2.66	12.58	1.13
	Pb	2.91	9.12	28.42
	Ni	2.37	1.08	4.74
	Cd	0.11	0.06	0.15
	Co	0.03	0.05	0.17
	V	0.81	0.00	0.00
	Hg	0.00	0.00	0.00

High content of calcium, magnesium, zinc and iron in isolated fibres in comparison with straw from which they are isolated is consequence of chemical composition of tap water that was used in many steps during fibres isolation (soaking, cooking, rinsing and defibration). In fibres isolated by method 2., concentration of this elements is higher than in fibres isolated by method 1. because of longer influence period of sodium hydroxide solution (soaking pre-treatment) and cooking in tap water.

Chemical characteristics of the straw as a raw material and fibres which depend on used method for isolation are important for pulp quality. Content of cellulose, especially α -cellulose and lignin in the selected fibre plant is the most important indicator of its usage in paper production. It is well known that the content of organic and inorganic components depends not only on plant species but also on farming condition as climate, land and human influence on growing phase of plant [4, 6]. As

results has shown in table 2. triticale straw has high content of cellulose and at the same time low content of non-cellulose components (especially lignin).

Tab. 3: Chemical composition of triticale straw.

w, %					
cellulose	α -cellu- lose	lignin	ash 525°C	solvent ex- tractives	moisture
52,88 ± 0,49	44,22	12,59 ± 1,77	5,27 ± 0,16	3,02 ± 0,42	7,73 ± 0,82

Provided methods for fibres isolation from triticale straw resulted with fibres of different chemical composition (fig. 2). Method 1. is more efficient for lignin removal from straw lignocellulose structure, but Method 2. is better for achieving fibres with higher content of cellulose (especially α -cellulose).

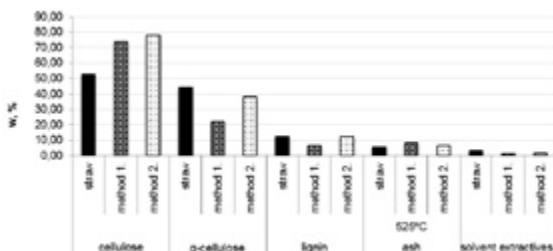


Fig. 2: Organic and inorganic compounds in isolated fibres

Namely, for lignin removal method 1 is better because delignification process in sodium hydroxide solution of high concentration is supported by high temperature. This method is not optimized well because the loss of cellulose (especially the α -cellulose). Second Method where straw was pre-treated by soaking in sodium hydroxide solution for 24 hours at room temperature and then cooked in tap water has not so good delignification results. During this process sodium hydroxide solution influence was on hemicellulose which was mostly removed from lignocellulose structure and resulted by isolated fibres with higher content of cellulose and α -cellulose as well.

4. Conclusion

According to chemical composition of straw, triticale is specie offering their fibers to add competitiveness and vitality to paper industry as an alternative non-wood raw material. It is very important to use proper method for fibres isolation in order not to avoid loss of cellulose content during separation of non cellulose components from lignocellulose structure of straw.

Acknowledgement

This research has been done within the project „Straw triticale as a source of fiber in the production of newsprint” supported by University of Zagreb.

5. References

1. Antongiovanni, M., Sargentini, C. 1991. Variability in chemical composition of straws. In Options Méditerranéennes–CHIEAM, p. 49-53.
2. Rousu, P., Rousu, P., Anttila, J.(2002), Sustainable pulp production from agricultural waste, Resources, Conservation and Recycling, 35, pp. 85-103
3. Leponiemi, A., Johansson, A., Edelmann, K., and Sipilä, K. (2010). "Producing pulp and energy from wheat straw," Appita J. 63(1),pp. 65-73.
4. McKean, W.T., Jacobs, R.S. 1997. Wheat straw as a paper fiber source. Clean Washington Center, pp. 1-55.
5. Donohue, S.J., Aho, D.W. 1992. Determination of P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, B, Cu, and Zn in Plant Tissue by Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectroscopy in Plant analysis reference procedures for the southern region of the united states, ISBN: 1-58161-368-7, The University of Georgia, editor C.O. Plank, p.34
6. Saijonkari-Pahkala, K. (2001), Non-wood plants as raw material for pulp and paper, Academic Dissertation, University of Helsinki, Helsinki, Finland, ISBN 951-729-637-1, p. 101

Vplyv skladovania dreva na jeho chemické zloženie

Blažej Seman, Anton Geffert, Jarmila Geffertová

Technická univerzita vo Zvolena, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen,
xsemanb@is.tuzvo.sk, geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuzvo.sk

Abstract: *Wood is the most preferred source of the fibrous raw material for pulp and paper production. The mills generate the stock of wood for 3-4 months to ensure continuous production of pulp. The harvested wood is affected during storage, because there are certain chemical changes caused mainly by wood decaying fungi. Consequently, understanding of the changes during the storage of wood can help to better understand the interactions between the components of wood in the cooking process or the bleaching of pulp.*

Keywords: storage, chemical composition of wood, lignin, holocellulose, extractives.

1. Úvod

Dostatočné zásoby drevnej suroviny sú dôležitým faktorom pre stabilnú a kvalitnú výrobu buničiny. Nákup drevnej suroviny úzko súvisí s vývojom cien na trhu s drevom a v období nižších cien býva nákup drevnej suroviny vyšší. Nie všetku dovezenú surovinu je možné priamo spracovať. Zvyšná časť je potom dlhodobo skladovaná na drevoskladoch vo forme výrezov. Celulózky sa snažia spracovať čo najviac čerstvého dreva, aby nemali veľké zásoby drevnej hmoty. Na druhej strane ale potrebujú mať určitú zásobu drevnej hmoty na drevoskladoch, aby bola zabezpečená kontinuálna výroba buničín a papiera aj v obdobiach kalamít, alebo pri ukončení dodávateľsko-odberateľských vzťahov (vypršanie zmlúv, nedodržanie podmienok zmlúv a pod.).

Výrezy sú voľne skladované v priestoroch celulózky na spevnených, ale aj na nespevnených plochách a sú vystavené pôsobeniu vonkajších činitelov (slnečné žiarenie, zrážky, mikroorganizmy, ...) (Čunderlík, I. Hudec, J. 2007). Kvalita dreva sa počas skladovania mení a dochádza k chemickým, fyzikálnym a biologickým zmenám, ktoré však neprebiehajú rovnako pri všetkých druhov dreva. Niektoré drevo je odolnejšie proti degradácii, iné naopak menej. Dopady zmien spôsobených dlhodobým skladovaním drevnej suroviny vo výrezoch sú negatívne (zvýšenie strát a prašnosti pri sekani dreva na štiepky, zníženie výťažku a kvality vyrábaných buničín), alebo pozitívne (pokles obsahu extraktívnych látok, ktoré spôsobujú vo výrobe tzv. živičné problémy). V celulózkach si počas roka všímajú všetky tieto zmeny, ktoré ovplyvňujú kvalitu buničín a papiera. Pochopenie zmien prebiehajúcich pri dlhodobom skladovaní dreva môže pomôcť riešiť problémy s tým spojené – optimálnym skladovaním.

malizáciu podmienok skladovania, minimalizáciu strát, zvýšenie produktivity a elimináciu kolísania v kvalite buničiny (Balakrishnan, J. 2008).

V našich slovenských celulózkach sa v súčasnosti spracovávajú len listnaté dreviny. Najviac spracované sú buk a dub, čo súvisí aj s najväčším zastúpením z listnatých drevín v slovenských lesoch (buk 32%, dub 10,7%) (Zelená správa, 2013). Topoľ a rôzne jeho kultivátorovia sa donedávna spracovávali vo väčšom množstve v závode Smurfit Kappa Štúrovo, a.s. na výrobu flutingu. Od r. 2010 je tento závod zatvorený, a z toho dôvodu sa zvýšila ponuka tejto drevnej suroviny na trhu.

Cieľom príspevku je sledovať zmeny v chemickom zložení dreva vybraných druhov drevín v priebehu 6 mesiacov od ich dodania na drevosklad celulózky.

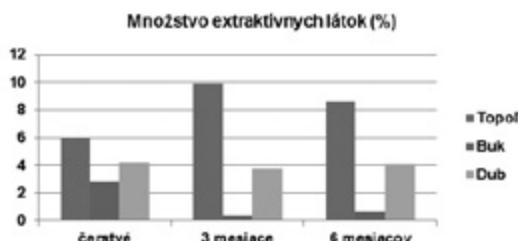
2. Materiál a metodika

Výrezy sledovaných drevín (buk, dub a topoľ) boli vybrané náhodným výberom bez chýb a známok hniloby z dreva dovezeného na drevosklad celulózky, priamo na drevosklade boli skladované po dobu 6 mesiacov (jún – december) a v 3-mesačných intervaloch boli z výrezov odobrané vzorky.

Z odobraných vzoriek boli pripravené piliny (sitované na triediči FRITSCH, frakcia: 0,5–1 mm) na chemický rozbor dreva sledovaných drevín: extraktívne látky (EL) toulén-ethanolovou extrakciou (T204 os-76), holocelulóza podľa Wisea (Kačík, F. Solár, R. 1999) a lignín podľa Klassona (Kačík, F. Solár, R. 1999).

3. Výsledky a diskusia

Množstvo EL v dreve sa podľa Hendricson K. (2004) pohybuje od 2 - 10% a zavisí od druhu dreviny, pôdnych podmienok a pod. Fengel, D. Wegener, G. (1989) uvádzajú množstvo EL pre topoľ 7 %, Kačík, F., Laurová, M. (2008) 4,53 %, Pettersen, R.C. (1984) 5 %, pre buk Geffertová, J. Geffert, A. (2007) 2,8 %, Holota, J. et al. (1984) 3 %, pre dub Geffertová, J. Geffert, A. (2007) 4,3 %, Brilla, V. (2007) 4,33 %.

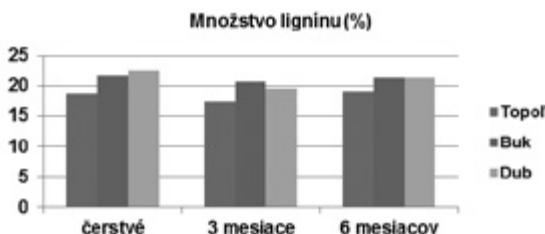


Obr. 1: Množstvo extraktívnych látok

Graf č.1 (obr. 1) ukazuje zmeny obsahu extraktívnych látok (EL), ku ktorým došlo počas 6 mesiacov skladovania. Z grafu je vidieť, že obsah EL sa u sledovaných dre-

vín nemenil rovnako. V dreve topoľa vzrástol obsah EL po 3 a 6 mesiacoch oproti čerstvému drevu - 5,91 %, 9,91 %, 8,91 %, v dreve buka bol pozorovaný výrazný pokles EL - 2,81 %, 0,37 %, 0,69 %, v dreve duba došlo k minimálnemu poklesu obsahu EL - 4,22 %, 3,79 %, 4,11 %.

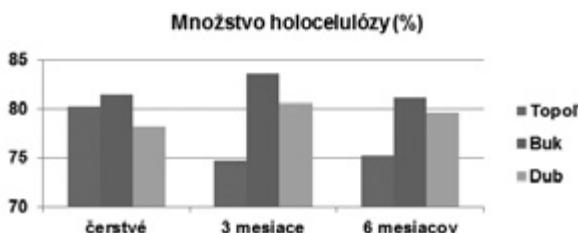
Množstvo lignínu uvádzané pre listnaté dreviny v literatúre je v rozsahu 18 - 25 % (Rowel, M.L. 2005). Fengel, D. Wegener, G. (1989) uvádzajú obsah lignínu pre topoľ 20%, Hon, D.N.S. Shiraishi, N. (2001) 21%, pre buk uvádzajú Promberger, A. et al. (2004) 21,1%, Geffertová, J. Geffert, A. (2007) 21,4%, pre dub uvádzajú Rowel, M.R. (2005) 24%, Geffertová, J. Geffert, A. (2007) 22,5%, Geffertová, J. Hanzel, P. (2007) 20%.



Obr. 2: Množstvo lignínu

Ako je možno vidieť na grafe č. 2 (obr. 2), množstvo lignínu v dreve sledovaných drevín sa v priebehu skladovania výrazne nemenilo, pričom ale bolo najnižšie u všetkých drevín po 3 mesiacoch skladovania: topoľ - 18,74%, 17,5% a 19,05%, buk - 21,63%, 20,73% a 21,28%, dub - 22,39%, 19,62% a 21,23 %.

Množstvo holocelulózy v listnatých dreviná sa uvádzajú v rozsahu 72 - 85 % (Melcer, I. et al. 1976). Spiridon, I. et al. (2003) uvádzajú množstvo holocelulózy pre topoľ 74,77%, Rowel, M.L. (2005) 78%, pre buk uvádzajú Kačíková, D. (1997) 82%, Geffertová, J. Geffert, A. (2007) 82%, pre dub uvádzajú Geffertová, J. Hanzel, P. (2007) 78,7%, Pettersen, R.C. (1984) 76%.



Obr. 3: Množstvo holocelulózy

Na grafe č. 3 (obr. 3) je uvedené množstvo holocelulózy stanovené podľa Wisea. V dreve topoľa bol pozorovaný pokles obsahu holocelulózy v skladovanom dreve – 80,31 %, 74,66 %, 75,24 %, čo sa ale v druhých dvoch drevinách nepotvrdilo: v dreve buka bol obsah holocelulózy 81,5 %, 83,59 % a 81,19 %, v dreve duba 78,25 %, 80,48 % a 79,69 %.

Množstvo holocelulózy v dreve topoľa sa znížilo už po 3 mesiacoch - 80,31 %, 74,66 % a 75,24 %. Topoľ podľa normy EN 350-2 zaraďujeme do 5. triedy trvanlivosti – medzi netrvanlivé dreviny, preto už po 3-mesačnom skladovaní došlo k výraznému poklesu holocelulózy. Tento pokles mohol byť zapríčinený pôsobením celulózovorných drevokazných húb, ktoré degradujú polysacharidický podiel dreva. Podiel holocelulózy v dreve buka po 3 mesiacoch relatívne mierne narásol - 81,5 %, 83,59 % a 81,19 %, čo možno vysvetliť výrazným poklesom obsahu EL v dreve a k miernemu nárastu obsahu holocelulózy došlo aj v dreve duba - 78,25 %, 80,48 % a 79,69 %.

4. Záver

Kvalita dreva sa počas skladovania mení a okrem iných dochádza v ňom k určitým chemickým zmenám. Tieto chemické zmeny, ktoré sú spôsobené hlavne mikroorganizmami, neprebiehajú rovnako pri všetkých drevinách. Potvrdil to aj chemický rozbor sledovaných drevín. Drevo topoľa, aj keď je to jadrová drevina ako dub, zaraďujeme medzi netrvanlivé dreviny. Pokles obsahu holocelulózy bol výrazný už po 3 mesiacoch skladovania. Spracovaním topoľového dreva po dlhšom skladovaní môžno v dôsledku degradácie a odbúrania polysacharidov očakávať nižší výtažok a nižšie mechanické vlastnosti buničín. Topoľ je preto vhodné spracovať čo najkôr po dovezení do celulózky. Buk zaraďujeme tak isto medzi netrvanlivé dreviny, ale počas skladovania u neho nedošlo k takému výraznému poklesu holocelulózy, ako v dreve topoľa. U topoľového a bukového dreva je podstatný rozdiel v ich štruktúre. Bukové drevo je náhylné na zaparenie, pri ktorom dochádza k zatylovaniu ciev. Topoľ v jadrovom dreve nevytvára tyl vôbec, prípadne sa tvoria zriedka. Vytvorenie tylu mohlo zapríčiniť, že bukové drevo bolo tažšie prístupné pre mikroorganizmy v porovnaní s topoľovým drevom a nedošlo k výraznému poklesu holocelulózy. Dub zaraďujeme medzi trvanlivé dreviny (beľ – medzi netrvanlivé) a preto sa vplyvom skladovania dreva mení chemické zloženie dreva veľmi pomaly.

Na základe dosiahnutých výsledkov, môžeme konštatovať, že topoľové drevo je vhodné spracovať prednostne po dovezení do závodu, buk je potrebné spracovať do 6 mesiacov a dub je možné skladovať aj po dlhšiu dobu ako 6 mesiacov, ale podľa možnosti do 12 mesiacov.

Poďakovanie

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA MŠ SR za finančnú podporu pri riešení grantovej úlohy č.1/0571/14, v rámci ktorých vznikol prezentovaný príspevok.

5. Literatúra

1. Balakrishnan, J. 2008. Effect of wood storage and seasonal variations of hardwoods on pulp and paper properties, [online] Brunswick: 2008 [cit. 2014-01-15]. Dostupné na internete : http://www.ruraltech.org/projects/conversions/briggs_conversions/ briggs_ch08/chapter08_combined.pdf.
2. Brilla, V. 2007. Vplyv spracovania zvýšeného podielu duba a agátu na proces výroby sulfátovej buničiny (Dizertačná práca), 2007. s. 106.
3. Čunderlík, I. Hudec, J. 2007. Vplyv skladovania guľatiny na vybrané fyzikálne a mechanické vlastnosti bukového a dubového dreva z pohľadu výroby buničín, Papír a celulóza, 2007, roč. 62, č. 7-8, s. 253 – 257.
4. Fengel, D. Wegener, G., 1989. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. W. de Gruyter, Berlin, Germany, 613 p.
5. Geffertová, J. Geffert, A. 2007. Porovnanie vybraných charakteristik sulfátových buničín pripravených z buka, duba a agáta. In: Selected processes at the wood processing [elektronický zdroj]: VII. International symposium Banská Štiavnica 2007. - Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2007. ISBN 978-80-228-1767-7. - 19 p.
6. Geffertová, J. Hanzel, P. 2007. Dub zimný a dub cérový v procese sulfátovej várky. In: Selected processes at the wood processing [elektronický zdroj] : VII. International symposium Banská Štiavnica 2007. - Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2007. - ISBN 978-80-228-1767-7. - 10 p.
7. Henricson, K. 2004. Wood structure and fibers. [online] Lappaeenranta: 2004 [cit. 2014-01-16]. Dostupné na internete : https://noppa.lut.fi/.../2_wood_structure_and_fibers.
8. Holota, J. Apalovič, R. Rajkovič, E. 1984. Chemické a biotechnologické spracovanie lignocelulázových materiálov. Bratislava: Alfa, 1984. 109 s.
9. Hon, D.N.S. Shiraishi, N. 2001. Wood and cellulosic chemistry, 2nd Edition, 2001 Marcel Dekker Inc New York., 928 p., ISBN 0-8247-0024-4.
10. Kačík, F. Solár, R. 1999. Analytická chémia dreva. Zvolen: TU, 1999, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
11. Kačík, F. Laurová, M. 2008. Analýza lipofilných extraktívnych látok v listnatých drevinách, In *Acta Facultatis Xylologiae*, Roč. 50, 2 vyd. TU Zvolen, s. 29-35 ISSN 1336-5912.
12. Kačíková, D. 1997. Charakteristika bukového reakčného dreva z hľadiska sulfátového spôsobu výroby buničín, 1997, TU Zvolen, 55 p. ISBN 80-228-0609-9.
13. Melcer, I. Blažej, A. Šutý, L. 1976. Chémia dreva. Bratislava : Alfa, 1976. 326 s.
14. Pettersen, R.C. 1984. The chemical composition of wood, 1984. [online] Washington: 1984 [cit. 2014-01-11]. Dostupné na internete: <http://www.fpl.fs.fed.us/documents/pdf1984/pette84a.pdf>.
15. Rowel, M.R. 2005. Handbook of wood chemistry and wood composites, USA, 2005, 487 p., ISBN 0-8493-1588-3.
16. Spiridon, I. Teaca, C.A. Bodarla, F.J. 2003: Impact of some stress factors on the wood chemical composition, Chemical technology of wood pulp paper, Slovak National Library, Martin, 2003, 490 p. ISBN: 80-227-1942-0.
17. Promberger, A. Weber, H.K. Gradinger, C. Messner, K. Sixta, H. 2004. Investigation of storage conditions on beechwood logs and chips and its influence on the production of dissolving sulfite pulp, [online] Lensinger Berichte: 2004, [cit. 2014-01-28] Dostupné na internete: http://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger_beichte/ausgabe_83_2004/LB_2004_Promberger_04_ev.pdf
18. STN EN 350-2: 1997. Trvanlivosť dreva a výrobkov na báze dreva.

19. T 204 os-76, 2007. Standard test method for ethanol-touene solubility of wood , Technical association of pulp and paper industry, [online] [cit. 2014-01-19]. Dostupné na internete: [http://211.167.243.154:1012/file/gwbz/ASTM%20D1107-96\(2007\).PDF](http://211.167.243.154:1012/file/gwbz/ASTM%20D1107-96(2007).PDF).
20. Zelená správa, 2013. [online] Bratislava: 2013 [cit. 2014-01-22]. Dostupné na internete: <http://www.mpsr.sk/index.php?navID=123&id=7199>.

Lightweight composites based on a woody part of the hemp plant

Ivana Schwarzova, Nadezda Stevulova, Julia Cigasova

Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Ústav environmentálneho inžinierstva,
Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, nadezda.stevulova@tuke.sk

Abstract: Plant fibers from hemp, jute, sisal and the others are used for the purposes of the construction in the civil engineering. The using of this material has environmental and economical advantages cause it's a renewable and non-waste material. The technical hemp is the source of two types of fibres; bast fibres (used mainly in the paper and textile industry) and woody fibres - hurds. Hemp hurds is obtained from the processing of hemp stems and has a specific properties. Hemp is a plant that has an application in environmentally friendly materials, mainly as a substitute of synthetic fibers into lightweight composites. This article discusses about the possibility of using industrial hemp as a source of natural fibres for purpose of construction and with the preparation of lightweight composites based on hemp hurds.

Kľúčové slová: Renewable source, utilization of plant fibers, hemp hurds, lightweight composites.

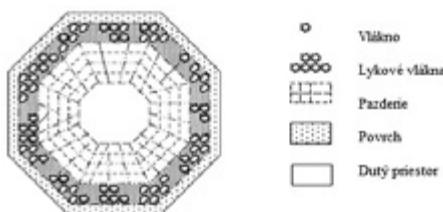
1. Úvod

Ľahké prírodné materiály ako slama, trstina, drevná vlna, kokosové vlákna, konopné vlákna a iné prírodné vlákna rastlinného pôvodu boli až do polovice 20. storočia používané ako jednoducho dostupné tepelno-izolačné materiály. Materiálová báza prírodných surovín medzičasom síce ustúpila do úzadia, ale tento sortiment bol rozšírený o priemyselne spracované prírodné materiály ako mäkké drevovláknité dosky, ľahké dosky z drevnej vlny, trstinové rohože, konopné dosky a rohože a iné. Od roku 2009 je na Slovensku povolené pestovanie technickej konopy, pretože jej hodnoty aktívnej látky tetrahydrokanabinolu (označovanej ako THC) sú nízke, takže je ako droga prakticky nevyužiteľná.

V súčasnej dobe je v stavebnom priemysle trendom využívanie prírodných vláken kvôli zvýšenej snahe o vývoj a využívanie alternatívnych stavebných materiálov a zvyšujúcemu sa dôrazu na používanie environmentálne vhodných produktov. Už niekoľko rokov sa vo výrobe environmentálne vhodných produktov pozornosť venuje využívaniu rastlinných celulózových vláken (konopa, sisal, ľan, juta a ī.) ako náhrady syntetických vláken vo funkcii vystužovacích prostriedkov ľahkých kompozitných materiálov. Zo spomenutých sa veľký význam pripisuje práve technickej konope, ako rýchlo obnoviteľnému zdroju vláken a bezodpadovému materiálu. Konopné pazderie predstavuje drevitú časť stonky, ktorá sa až donedávna považo-

vala za odpad zo spracovania konopy na vlákna. Vzhľadom na mnoho výhodných vlastností, je možné túto drevitú časť konopnej rastliny využiť ako výplňový materiál v kompozitech s anorganickou matricou.

V tomto článku je pozornosť venovaná využitiu technického konope (*Cannabis sativa L.*) ako vystužovacieho prostriedku do ľahkých kompozitov na účely jeho využitia v stavebnom priemysle. Rastlina konopy siatej je rýchlo rastúca, jednoročná bylina, ktorá má široké využitie. Z konopnej rastliny je možné využiť celú rastlinu: vlákna, pazderie a aj semená. Konopa siata môže dorásť až do výšky 4m, ak má rastlina priažnivé podmienky na rast. Technické konope je zdrojom dvoch druhov vláken: lykových vláken a drevitých vláken – pazderia (obr. 1). Lykové vlákna sú viazané strednou lamelou a usporiadane zhora nadol v stonke. Konopné vlákna sa nachádzajú na okraji stonky, potom nasleduje konopné pazderie a stred stonky vypĺňa dutý priestor. Konopné pazderie predstavuje asi 60 – 80 % z celej stonky konope a skladá sa hlavne z celulózy (34-48%), hemicelulózy (21-37 %) a lignínu (16-28 %) [1].



Obr. 1: Priečny rez konopnej stonky [1]

Technické konope je vhodné pre použitie v širokej škále výrobkov, ako je papier, cigaretový papier, textílie, izolačné materiály, výplňové konštrukcie, atď. Od počiatku 90tých rokov bol vyvinutý nový stavebný materiál získaný zmiešaním častic konope a spojiva. Tento pokračujúci trend umožňuje vytvárať udržateľné budovy (nové stavby ale aj rekonštrukcie starých budov). Momentálne je v EÚ stále viac používaný inovatívny stavebný materiál – konopný betón, ktorý kombinuje vápenné spojivo a drevitú časť konopnej rastliny [2]. Tento rastlinný materiál má nízky vplyv na životné prostredie a v porovnaní s inými bežnými stavebnými materiálmi používanými v stavebnictve, konopný betón má nízku tepelnú vodivosť, čo znížuje tepelný rozptyl a tým znížuje tepelné straty v zime a zároveň chráni pred letnými horúčavami [3]. Tento materiál má mnoho výhod, ako je nízka objemová hmotnosť, dobrá tepelná izolácia, priedušnosť, požiarne odolnosť a antiseptické vlastnosti. Avšak napoko tento konopný kompozitný materiál nie je nosným prvkom, musí byť použitý v kombinácii s nosným rámom. Jeho nevýhodou je jeho vysoká sorpčná schopnosť a heterogenita, čo spôsobuje slabé rozhranie medzi vláknami a matricou a horšiemu prenosu napäťia. Na zlepšenie adhézie vlákna – matrice bolo venovaných už veľa výskumných projektov, kde sa táto príľahosť dosahovala.

la prostredníctvom chemickej úpravy povrchu vláken. Vzhľadom k vysoko poréznej štruktúre konope a jeho silným kapilárnym účinkom vo vláknoch, konope má schopnosť regulovať vlhkosť vzduchu vo vnútri budov, absorbovať alebo uvoľňovať vodu v závislosti na klimatických podmienkach [4].

2. Materiál a metódy

2.1. Materiál

V experimentoch bolo ako plnivo do ľahkých kompozitov použité konopné pazderie pochádzajúce z Holandskej firmy Hempflax. Tento materiál pozostáva z väčšej časti z konopného pazderia (drevitá časť stonky) ako z konopných vláken (Obr.2). Použitý konopný materiál bol polydisperzný a stredný rozmer častíc vypočítaný z údajov granulometrickej analýzy bol 1,94 mm. Objemová hmotnosť tohto pazderia je 117,5 kg.m⁻³. Chemické zloženie konopného pazderia je uvedené v tabuľke 1.

Ďalším alternatívnym materiáлом, v experimentoch použitým ako spojivo, bol MgO-cement pozostávajúci z kaustického magnezitu získaného nízkotepelným rozkladom prírodného magnezitu (CCm 85, SMZ a.s. Jelšava, Slovensko), kremičité-



Obr. 2: Konopné pazderie

ho piesku (Šaštín, Slovensko) s dominantnou zložkou SiO₂ (95-98%) a hydrogenuhličitanu sodného (p.a.). Použité MgO bolo pre dosiahnutie menších časíc pomleté suchým mletím na vibračnom mlyne VM 4 po dobu 5 minút [5].

Tab. 1: Vybrané chemické charakteristiky konopného pazderia

1.	Toluén- etanolový extrakt	%	3,5
2.	Holocelulóza	%	74,5
3.	Lignín	%	24,4
4.	Celulóza	%	44,2
5.	Hemicelulóza	%	30,3
6.	Popol	%	1,4

2.2. Príprava ľahkých kompozitov

Skúšobné vzorky boli pripravené podľa receptúry uvedenej v práci [6], ktorú tvorí z 40% konopné pazderie, z 29% MgO-cement (mletý magnezit, kremičitý piešok, hydrogenuhličitan sodný v pomere 1:1:1) a z 31% voda. Na prípravu vzoriek boli použité oceľové formy štandardných rozmerov 100mm x 100mm x 100mm. Vzorky boli po 2 dňoch vybraté z foriem a nechali sa vytvrdiť v laboratóriu po dobu 7, 28, 60 dní.

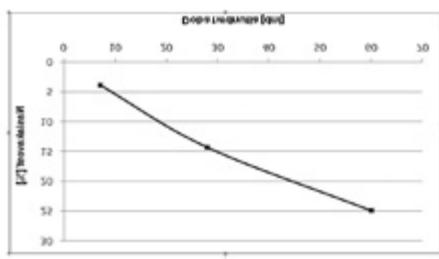
2.3. Metódy použité pri meraní parametrov

Objemová hmotnosť, tepelná vodivosť a pevnosť v tlaku boli merané na sučchých vzorkách. Objemová hmotnosť bola stanovená v súlade s normou STN EN 12390-7 [7]. Súčiniteľ tepelnej vodivosti bol meraný kommerčným zariadením Isomet 104 (Applied Precision, s.r.o., Nemecko), kde samotné meranie je založené na analýze tepelnej odozvy analyzovaného materiálu na impulzy prúdenia tepla. Pevnosť všetkých kompozitných materiálov bola stanovená prístrojom ADR 2000 (ELE International, Anglicko). Obsah vody bol stanovený v súlade s normou STN EN 12087/A1 (727056). Stanovenie obsahu vody (po uplynutí 1 hodiny) je založené na stanovení zvýšenia hmotnosti skúšobných vzoriek.

3. Výsledky a diskusia

Hodnoty objemových hmotností ľahkých konopných kompozitov sa pohybovali v rozmedzí 1100 až 1400 kg/m³.

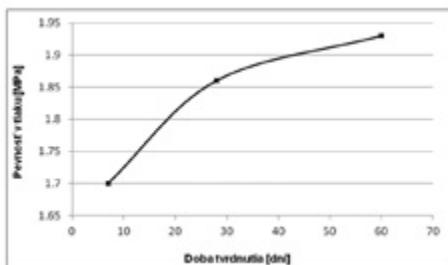
Výsledky testovania ukázali, že hodnoty obsahu vody v kompozitoch sú v rozmedzí 3,87 až 24,9%. Ako je možné vidieť na obr. 3, obsah vody vo vzorkách na báze konopného pazderia sa zvyšuje s rastúcou dobou tvrdnutia kompozitov. Konopné kompozity absorbijú vodu rýchlejšie ako napr. cementová malta alebo betón vzhľadom k vysokému obsahu celulózy v konopnom pazderí [8].



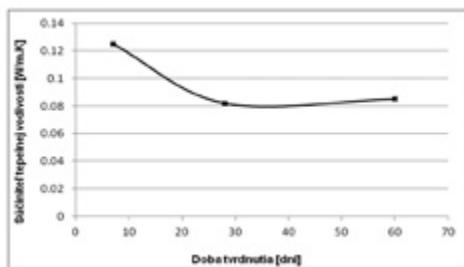
Obr. 3: Závislosť hmotnostnej nasiakavosti od doby tvrdnutia

Hodnoty pevností v tlaku sú v rozsahu 1,7 až 1,93 MPa (obr. 4) a stúpajú spolu so stúpajúcim časom doby ich tvrdnutia.

Namerané hodnoty tepelnej vodivosti ľahkých konopných kompozitov sú v rozmedzí 0,082 až 0,125 W/m.K, zistené hodnoty sú porovnatelné s inými stavebnými materiálmi. Závislosť tepelnej vodivosti na dobe tvrdnutia kompozitov je znázornená na obr. 5.



Obr. 4: Závislosť pevnosti v tlaku od doby tvrdnutia



Obr. 5: Závislosť súčiniteľa tepelnej vodivosti od doby tvrdnutia kompozitov

V tomto článku boli študované vlastnosti vytvrdnutých kompozitov na báze konopného pazderia použitého ako plniva a alternatívneho spojiva MgO-cementu. Na vytvrdnutých kompozitoch boli testované niektoré dôležité vlastnosti ako hmotnostná nasiakavosť vody, pevnosť v tlaku, súčineteľ tepelnej vodivosti.

Zistené hodnoty tepelnej vodivosti sú porovnatelné s konvenčnými stavebnými materiálmi a hodnoty pevností v tlaku sú výrazne nižšie ako konvenčných stavebnych materiálov, preto je možné tieto konopné kompozity používať iba ako výplňový materiál. Kompozitné materiály na báze prírodného celulózového materiálu budú predmetom ďalšieho výskumu.

Podčakovanie

Ďakujeme slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektu VEGA 1/0231/12.

3. Literatúra

1. Thomsen, B. A., Rasmussen, S., Bohn, V., Nielsen, V. K., Thygesen, A. 2005. Hemp raw materials: The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment of the chemical compositions of the fibres. Risø R Report, Risø National Laboratory, Germany.
2. de Bruijn, P.B., Jeppson, K.H., Sandin, K., Nilson, C. 2009. Mechanical properties of lime-hemp concrete containing shives and fibres. Biosystems Engineering, Vol. 103, pp. 474-479.
3. Stevulova, N., Cigasova, J., Sicakova, A., Junak, J. 2013. Lightweight composites based on rapidly renewable natural resource. Chemical Engineering Transactions, 35, 589-594.
4. Elfordy, S., Lucas, F., Tancret, F., Scudeller, Y., Goudet, L. 2008. Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete ("hempcrete") manufactured by a projection process. Construction and Building Materials, Vol. 22, pp. 2116–2123.
5. Kidalova, L. 2011. Determination of selected characteristics in hemp concrete. Young Scientist: 3rd PhD. Student Conference of Civil Engineering and Architecture, Slovakia, pp. 1-6.
6. Bydzovsky, J. 2009. Utilization of rapidly renewable raw materials in building materials. Proceedings of the 12th International Scientific Conference, Brno Technical University, Brno, Czech Republic, pp. 43-46.
7. STN EN 12390-7: 2011. Skúšanie zatvrdnutého betónu, Časť 7: Objemová hmotnosť zatvrdnutého betónu.

TECHNICKO-EKOLOGICKÁ ANALÝZA DOPRAVY ZÁKLADNÝCH SUROVÍN DO CELULÓZO- PAPIERENSKÉHO PODNIKU

Zoltán Nagy, Marian Babiak, Josef Drábek

Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, Ul. T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen,
e-mail: info@tuzvo.sk

Abstrakt: Celulózo-papierenský priemysel sa v uplynulých troch desaťročiach výrazne zmenil. Prevládajúcim trendom, ako aj v prípade mnohých iných výrobných odvetví, je rušenie menších, ekonomicky neefektívnych prevádzok, a preferovanie výrob s miromiadne veľkými výrobnými kapacitami, často s takými, ktoré sú schopné uspokojiť potreby aj niekoľkých štátov, alebo dokonca značnej časti celého kontinentu. Je však tento trend dlhodobo vhodný pre rozvoj spoločnosti, alebo je potrebné zdvihnuť varovný prst pred nevhodným zaobchádzaním s prírodnými zdrojmi. Predložený príspevok analyzuje dopravu hlavných vstupných surovín – zberového papiera a vlákninového dreva do vybraného celulózo-papierenského podniku, a poukazuje na určité technicko-ekologické a ekonomicke aspekty dopravy týchto surovín.

Kľúčové slová: celulózo-papierenský priemysel, doprava vlákninovo dreva a zberového papiera, železničná doprava, cestná doprava, emisie CO₂, deponovanie CO₂, kľúčové ukazovatele výkonnosti – Key Performance Indicators;

1. Úvod

V súvislosti s rušením menších papierní dochádza k javu, kedy sa hlavné vstupné suroviny do celulózo-papierenského podniku – zberový papier a vlákninové drevo dováža na veľké vzdialenosťi. Výroba papiera a celulózy je centralizovaná v preádzke, ktorá spracúva suroviny v často aj v okolí niekoľkých tisíc kilometrov, a následne uspokojuje trh s celulózou a papierom v porovnatelnom rozmedzí.

V predloženom príspevku boli analyzované údaje o doprave hlavných vstupných surovín – zberovom papieri a vlákninovom dreve do vybraného celulózo-papierenského podniku za vybrané časové obdobie – 3 roky. Analýza údajov bola zameraná na dopad dopravy vstupných surovín na životné prostredie, a to uvoľnením CO₂.

2. Metodika práce

Príslušných vstupov do celulózo-papierenského podniku si vyžaduje využiťe dopravných služieb. Doprava vstupov do významnej miery ovplyvňuje životné

prostredie emisiami CO₂. Z tohto dôvodu je vhodné preferovať taký dopravný systém, ktorí pri porovnateľných nákladoch vyprodukuje menej negatívnych vplyvov na životné prostredie emisiami CO₂.

Pre zisťovanie vplyvov dopravy vstupných surovín na životné prostredie je potrebné analyzovať a porovnať kľúčové ukazovatele výkonnosti dopravy za sledované obdobie (tzv. ukazovatele KPI – Key Performance Indicators), ktorími sú:

- počet ubehnutých km počas dopravy surovín
- priemerná vzdialenosť dodávok
- priemerná váha jednej dodávky
- počet dodávok

Z prezentovaných ukazovateľov je možné analyzovať a hodnotiť výkonnosť dopravy vstupných surovín do podniku, a na základe zistení je možné stanoviť globálne ciele v stratégii smerovania dopravy. Medzi globálne ciele dopravy surovín by v súčasnosti mal patriť aj jej vplyv na životné prostredie a to prostredníctvom zisťovania:

- CO₂ emitovaného dopravou
- ekologickej efektivity dopravy porovnávaním emitovaného CO₂ dopravou a deponovaného CO₂ v samotnej prepravenej surovine.

Vyhodnotením ukazovateľa CO₂ emitované dopravou môžeme zistiť, že celková doprava vstupných surovín do podniku v sledovanom období mala aký dopad na znečisťovanie životného prostredia. Vyhodnotením ukazovateľa ekologickej efektivity dopravy – emitované CO₂ dopravou a deponované CO₂ v prepravenej surovine môžeme zistiť, že aký je podiel emitovaného CO₂ dopravou na objeme CO₂ v ktorý je uložený v samotnej prepravenej surovine. Tento ukazovateľ nám udáva, do akej miery je doprava surovín ekologická – teda do akej miery, vzdialenosť skúmaným druhom dopravy môžeme prepravovať surovinu tak aby sme emisiou CO₂ z dopravy neprekročili objem deponovaného CO₂ v surovine. Doprava surovín keď dôjde ku prekročeniu emisií CO₂ z dopravy oproti CO₂ deponovanému v samotnej prepravenej surovine je veľmi nevhodná. Znamená to, že prepravenú surovinu by bolo pravdepodobne vhodnejšie zužitkovať okamžitým uvoľňovaním toho objemu CO₂, ktoré je v nej deponované – napríklad spaľovaním v mieste ťažby, zberu apod. V takomto prípade je potrebné sa zamyslieť nad zužitkováním surovín v blížej vzdialnosti od miesta ťažby, zberu.

Prezentované ukazovatele vplyvu dopravy na životné prostredie v prípade využitia viacerých druhov dopravy je možné následne porovnať aj vzájomne medzi sebou, napríklad cestnú a železničnú dopravu.

Vo vybranom celulózo-papierenskom podniku boli analyzované a hodnotené nasledovné údaje o cestnej a železničnej doprave hlavných vstupných surovín – zberovom papieri a vlákninovom dreve:

- počet ubehnutých km dopravou surovín
- vlhká hmotnosť dopravených surovín
- suchá hmotnosť dopravených surovín
- počet dopravených dodávok
- priemerná vzdialenosť dodávok

- smerodajná odchýlka vzdialenosťi dodávok
 - priemerná váha 1 dodávky
 - CO₂ emitované dopravou
 - emisia CO₂ na dopravu 1 suchej tony surovín
 - deponované CO₂ v prepravenej surovine
 - CO₂ emitované dopravou ku CO₂ v deponované v prepravenej surovine
- Z údajov bol vytvorený ročný súčet za tri časové obdobia – tri roky. Súčet bol vytvorený pre dva druhy dopravy, pre cestnú a železničnú dopravu. Následne boli získané hodnoty ukazovateľov porovnávané medzi druhmi dopravy.

3. Databáza údajov a analýza

V tabuľke 1 sú uvedené súhrnné ročné údaje za tri sledované obdobia o cestnej a železničnej doprave zberového papiera a vlákninového dreva do analyzovaného podniku.

Výrazný rozdiel emisií CO₂ je možné zistiť pri porovnávaní cestnej a železničnej dopravy. Podľa dostupných informácií [7, 8] sú emisie na úrovni 75,33 g CO₂ / t / km v cestnej, a 13,9 g CO₂ / t / km v železničnej doprave. Podľa týchto údajov je výrazne vyšší negatívny vplyv cestnej dopravy. Z tabuľky 1 je zrejmé, že v porovnaní so železničnou dopravou sa do skúmaného podniku ubehlo cestnou dopravou menej km, avšak negatívny vplyv cestnej dopravy bol oveľa väčší než dopravy železnicou, a to aj pri väčšom množstve prepravenej suroviny cestnou dopravou. Tento výsledok je potvrdený aj prepočtom emisií CO₂ na 1 t prepravenej suchej suroviny – približne 19 kg CO₂ / t suroviny v cestnej a 10 kg CO₂ / t suroviny v železničnej doprave.

Celkovo v skúmanom podniku cestná preprava surovín vyprodukovala približne 1 % CO₂ z objemu CO₂ deponovanom v samotnej prepravenej surovine, v prípade železničnej dopravy to bolo zhruba 0,55 %. Podľa týchto zistení bola doprava surovín z väčších vzdialenosťí šetrnejšia ku životnému prostrediu, dôvodom bolo využívanie železničnej dopravy. Môžeme teda predpokladať, že zmena dopravy z kratších vzdialenosťí na železničnú dopravu by prinieslo ďalšie zníženie negatívnych vplyvov na životné prostredie.

Z ekonomických skúseností v skúmanom podniku vieme, že cenovo porovnatelné prepravovať suroviny železničnou dopravou oproti cestnej začína byť pri vzdialostiach 180 až 200 km. Keď s touto informáciou porovnáme priemerné vzdialnosti (približne 167 km) a smerodajné odchýlky (približne 77 km) cestnej dopravy surovín v sledovanom období, tak vidíme, že v danom podniku existuje cestná doprava surovín aj z takých vzdialenosťí, v ktorých je to cenovo pravdepodobne nefektívne, nehovoriac o negatívnych vplyvoch na životné prostredie. Takéto dopravy je však veľmi ťažké hodnotiť, či sú cenovo efektívne alebo nie. Prechod na šetrnejšiu dopravu hľadiska životného prostredia je veľmi náročný, závisí to od mnohých faktorov, najmä možnosti vykonať nakladku na železničnej vlečke u dodávateľa surovín, dohodáč o cenách, apod. Malo by byť úlohou podnikov pokúsiť v takýchto prípadoch preferovať ekologicky šetrnejšie dopravné spôsoby, a to najmä tam, kde sa to javí cenovo porovnatelné s alternatívnym spôsobom dopravy. Je predpoklad,

že takáto zmena bude vyžadovať aj určité zmeny v logistických procesoch prijímania a vykládky surovín na vstupe do podniku, avšak v takom prípade keď je takáto zmena bez negatívnych dopadov na ekonomicke aspekty, rovnako ako v prípade aj zmeny spôsobu dopravy, malo by to byť výzvou a úlohou pre znižovanie dopadov podniku na životné prostredie.

Tab. 1: Vybrané ukazovatele dopravy vlákninového dreva a zberového papiera do skúmaného podniku, a ukazovateľ deponovaného množstva CO₂ v dreve a papieri

Zberový papier a vlákninové drevo	rok		
	1	2	3
Cestná doprava			
počet km	1 246 979,00	1 168 181,00	1 292 643,00
hmotnosť surovín – vlhké (t)	203 766,00	209 464,00	225 714,00
hmotnosť surovín – abs. suché (t)	137 113,70	141 701,75	149 826,35
počet dodávok	7 295,00	6 995,00	7 811,00
priemer. vzdialenosť dodávok (km)	170,94	167,00	165,49
smerodajná odchýlka vzdialenosťi	77,12	76,66	76,61
priemerná váha 1 dodávky (t)	27,93	29,94	28,90
CO ₂ emitované dopravou (t)	2 623,82	2 635,12	2 813,83
emisia CO ₂ na dopravu 1 suchej tony (kg)	19,14	18,60	18,78
deponované CO ₂ v preprievanej surovine (t)	251 329,41	259 739,31	274 631,70
% CO ₂ z dopravy ku CO ₂ v surovine	1,04	1,01	1,02
Železničná doprava			
počet km	2 486 668,00	2 266 541,00	1 421 607,00
hmotnosť surovín – vlhké (t)	164 017,00	158 561,00	110 983,00
hmotnosť surovín – abs. suché (t)	105 420,74	100 051,87	68 370,30
počet dodávok	5 041,00	4 970,00	3 410,00
priemer. vzdialenosť dodávok (km)	493,29	456,04	416,89
smerodajná odchýlka vzdialenosťi	115,14	118,33	115,85
priemerná váha 1 dodávky (t)	32,54	31,90	32,55
CO ₂ emitované dopravou (t)	1 124,62	1 005,12	643,13
emisia CO ₂ na dopravu 1 suchej tony (kg)	10,67	10,05	9,41
deponované CO ₂ v preprievanej surovine (t)	193 236,21	183 395,08	125 322,76
% CO ₂ z dopravy ku CO ₂ v surovine	0,58	0,55	0,51
Deponované množstvo CO ₂ v t v 1 t dreva alebo papiera (w=0%)		1,83	

4. Záver

Z vykonanej analýzy vyplýva, že doprava výrazne prispieva ku negatívnym dopadom určitej produkcie na životné prostredie. Je vhodné tie produkcie ktoré vyžadujú prepravu značného objemu surovín umiestniť tak, aby boli čo najblížšie ku zdrojom surovín, resp. aby kapacitne boli navrhnuté na disponibilné zdroje v blízkosti. Vo fáze projektovania a návrhu realizácie takejto produkcie je potrebné analyzovať, do akej miery bude predmetná výroba zaťažovať životné prostredie z pohľadu dopravy surovín, v porovnaní s prínosmi pre životné prostredie v podobe deponovania emisií CO₂. Pre takéto hodnotenie je potrebné zodpovedať nasledujúcu otázku – do akej miery, vzdialenosť budem dopravovať vstupné suroviny, aby som neprekročil požadovanú hranicu deponovaného objemu CO₂. Zodpovedanie tejto otázky z pohľadu technicko-ekonomických a organizačných hľadísk plánovania výroby je veľmi náročné, je však potrebné sa s ňou zaoberať, a stanoviť cieľ do akej miery bude mať doprava surovín negatívny dopad na životné prostredie.

V skúmanom podniku bolo zistené, že cestná preprava surovín vyžaduje približne 1 % emisií CO₂ z objemu CO₂ deponovaného v samotnej surovine, a v prípade železničnej dopravy je to približne 0,55 %. Celý proces výroby však má mnoho okamihov, kde dochádza k emitovaniu a deponovaniu CO₂, a teda tým k vplyvu na životné prostredie. Predmetná analýza údajov mala za úlohu skúmať iba samotnú prepravu surovín, bude ju však určite vhodné v budúcnosti doplniť o skúmanie celkového efektu výroby na životné prostredie z pohľadu emisií a deponovania CO₂.

V súčasnom období ekologické aspekty produkcie výrobkov a poskytovania služieb zohrávajú veľmi dôležitú úlohu pri stanovovaní podnikateľských stratégii. Je potrebné sa zaoberať s otázkami dopadu na životné prostredie, pretože rôzne ukazovatele efektivity z pohľadu životného prostredia sú veľmi silným marketingovo-odbytovým nástrojom, a výrazne prispievajú k uplatneniu podniku na trhu, a ku zaistovaniu jeho trvalej existencie do budúcnosti.

Ukazovatele efektivity z pohľadu životného prostredia majú v trend zvyšovania významu, a do budúcnosti sa predpokladá ďalší rast významu. Preto je veľmi dôležité aby ich podnik dôkladne zvažoval a implementoval pri stanovovaní podnikateľských stratégii.

5. Literatúra

1. BOTKOVÁ, M., ŠUTÝ, Š.: Life cycle assessment (LCA) of pulp fibers. In: Selected processes at the wood processing 2009. Štúrovo. 2009. [CD-ROM]. ISBN 978-80-228-2005-9
2. DRÁBEK, J., NAGY, Z. (2010): Economic aspects of raw material inputs of SAQ pulp at the time of crisis. In: Drvna Industrija. ISSN 00012-6772, 1/2010, p. 33-37. Dostupný na internete: <<http://hrcak.srce.hr/file/75786>>
3. NAGY, Z.: Postup hodnotenia ekologických aspektov výroby SAQ polobuničiny a flutingu metódou LCA. In: Selected processes at the wood processing 2011. Štúrovo, Slovakia. 2011. [CD-ROM]. ISBN 978-80-228-2207-7

4. GEFFERT, A., MOJŽIŠKOVÁ, M.: Alternative possibility of the pulp and paper sludge utilization. In: Selected processes at the wood processing 2009. Štúrovo, Slovakia. 2009. [CD-ROM]. ISBN 978-80-228-2005-9
5. Life Cycle Assessments [online]. 05-04-2011. <<http://www.greenoptions.com/wiki/life-cycle-assessments>>
6. <http://www.greenrationbook.org.uk/resources/co2-freight-transport/>
7. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/specific-co2-emissions-per-tonne-2>
8. http://www.greenlogistics.org/SiteResources/d82cc048-4b92-4c2a-a014-af1ee-a7d76d0_CO2%20Emissions%20from%20Freight%20Transport%20-%20An%20Analysis%20of%20UK%20Data.pdf
9. <http://www.forecourtfuelcards.co.uk/images/uploaded/document/shell-co2-flyer.pdf>
10. http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/table_appliances_sk.pdf
11. <http://www.greenoptions.com>
12. <http://www.sazp.sk>
13. Interné materiály analyzovanej celulózo-papierenskej spoločnosti

Characterization of Lignosulfonates from Different Wood Sources

Petra Wollboldt¹, Andrea Borgards², Herbert Sixta³, Hedda K. Weber¹

¹Kompetenzzentrum Holz GmbH, Altenberger Str. 69, 4040 Linz, Austria

²Lenzing AG, Werkstr. 1, 4860 Lenzing, Austria

³Aalto University, Department of Forest Products Technology, School of Science and Technology, P.O. Box 16300, 0076 Espoo, Finland

Abstract: Sulfite spent liquors (SSL) are composed of lignosulfonates (LS), lignin degradation products (e.g. vanillic acid), carbohydrates (mono- and oligosaccharides) and their degradation products (e.g. furfural, acetic acid), and inorganic salts (sulfites, sulfates, etc.). The use of LS as a value-added product requires adequate isolation or purification. The molecular weight of the LS ranges from 1-1,3 kDa for eucalypt Mg sulfite LS [1] and may be higher depending on wood species or cooking conditions. SSL (hardwood and softwood) were filtrated with an ultrafiltration membrane (Nadir UP010) on a laboratory scale with subsequent purification using a strong cation exchange resin. The obtained high purity LS was characterized with UV photospectrometry, elemental analysis, methoxyl group content, phenolic hydroxyl groups and liquid NMR to gain information about structural moieties.

Introduction

The purification of SSL to obtain LS is part of the biorefinery concept. In existing pulp mills SSL is burned for the base (e.g. MgO) and for energy recovery. As an alternative, the ultrafiltration of SSL (eucalyptus) has been tested successfully with commercial flat sheet membranes and sugars and acetic acid were separated in the process [2]. The Nadir UP010 membrane displayed very good performance in separating high molecular weight LS from sugars and low molecular weight lignin fragments [3].

The quantification of sulfonate groups in LS is possible by calculation (sulfur content from elemental analysis) only if the LS is pure and without residual inorganic salts. Sulfur that is bound to the LS other than as sulfonate functionality (e.g. thioether) cannot be distinguished by this method. Another way to determine the degree of substitution (DS) of LS is the exchange of magnesium cations to prepare the free lignosulfonic acid followed by a neutralization with tetraethylammonium hydroxide exactly to the stoichiometrical ratio⁴. The resulting tetraethylammonium LS can be analyzed directly by ¹³C NMR enabling the integration of clearly resolved and separated ethyl signals in relation to the aromatic carbons of the C9 unit of LS.

Experimental Part

Materials: SSL from a hardwood dissolving pulp (DP), a softwood DP and a softwood paper pulp (PP) process were used for filtration experiments.

Filtration: Ultrafiltration was carried out in laboratory scale with a flatsheet crossflow membrane test equipment. The polyethersulfone membranes were supplied by Microdyne-Nadir (UP010, ultrafiltration, molecular weight cut-off (MWCO) 10 kDa). The operating temperature was 40 °C and the liquors were recycled to the reservoir or collected as permeate. The volume of collected permeate was replaced by demineralised water (diafiltration). The spent liquors were diluted with dem. water to approx. 10% dry substance and filtrated over a G2 glass filter to remove particles prior to ultrafiltration.

Ion exchange: 250 g strong ion exchange resin (Amberlite IR 120 H-form) was swollen in demineralized water and filled into a 500 mL-glass column. The ultrafiltrated retentate (~ 10-15%) was poured over the exchange resin and a slow flow rate (about 5 mL/min) was set. After ion exchange the collected purified LS was freeze-dried.

Sulfonate group analysis: Sulfonate group analysis was done according to Li et al. [4]. The purified LS was neutralized with tetraethyl ammonium hydroxide and the excess was removed by dialysis (Dialysis Membrane tubing, MWCO 3500). The LS ammonium salt was freeze-dried and the amount of Et₄N substituents per aromatic ring was determined by quantitative ¹³C NMR (Bruker Avance DPX 300) in DMSO-d₆ as a solvent.

Characterization: The LS fractions were analysed for carbohydrates after total hydrolysis (HPAEC-PAD), lignin content using UV spectrophotometry at 280 nm (solvent: water) and ash content. Elemental analysis of the purified LS (H-form) was done by Fraunhofer IAP, Potsdam, methoxyl group content was determined by the method of Vieböck-Schwappach [5], phenolic hydroxyl group content was determined with Folin-Ciocalteus reagents according to Sousa et al. [6]. Molecular weight determinations by size exclusion were done in 0,1 m NaOH on a PSS MCX 1000 column with RI, visco and UV detection. A universal calibration with polysaccharide standards was used.

NMR: 1D and 2D NMR characterization was done according to Lebo et al ⁷ with a Bruker Avance DPX 300 with methanol-d₄ as a solvent. For proton and HSQC spectra the lignosulfonates were measured with a 5 mm-probe and a concentration of 100 mg/mL. The quantitative carbon spectra were measured with a 10 mm-probe and the sample concentration was 750 mg/mL and 10 mmol/L Cr(acac)₃ as a relaxation agent was added.

Results and Discussion

The ultrafiltration and ion removal yielded LS with low ash and low carbohydrate content (Tab. 1). Lignin content of filtrated fractions was calculated using Lambert-Beers Law by measuring the absorbance A at 280 nm. The required extinction

coefficient ϵ was determined by measuring a concentration series of the purified LS. The extinction coefficient is lower than for Kraft lignin (~20-25 g/l*cm) due to the elimination of conjugated ethylene and carbonyl bonds and the sulfonation of the lignin [8].

Tab. 1: Analytical data of purified LS.

	Carbohydrates [% odw]	Ash content [% odw]	$\epsilon \left[\frac{g}{l \cdot m} \right]$
Hardwood DP	0,8	0,11	15,0
Softwood PP	0,6	0,15	15,9
Softwood DP	0,3	0,08	16,2

A pronounced difference between lignosulfonate from hardwood or softwood, dissolving pulp or paper pulp process was not observed.

From elemental analysis data, methoxyl group content and phenolic OH group content the C9-formula was calculated (Tab. 2) according to Zakis [9] and compared to literature data.

Tab. 2: Elemental analysis data, methoxyl group and phen. OH group content.

reference	description	[C]	[H]	[O]	[OCH ₃]	[SO ₃ H]	[OH]	M [g/mol]
	Hardwood DP	9	8,42	2,72	1,01	0,43	0,48	226,5
	Softwood PP	9	8,76	2,40	0,78	0,44	0,23	215,4
	Softwood DP	9	8,43	1,83	0,85	0,55	0,32	216,9
Marques et al ¹⁰	eucalypt, PP	9	9,77	3,92	1,51	0,36		
Ringena et al ¹¹	beech, bisulfite	9	8,89	2,77	1,23	0,32	0,39	225,9

*C9-formula calculated from elemental analysis data given in the paper.

The lower syringyl unit content of softwood LS is mirrored by the lower methoxyl group index. The cooking conditions (DP / PP) have little influence on methoxyl group content in softwood LS. The methoxyl group content in all LS samples was low compared to literature data. The lower oxygen index of softwood LS indicates less hydroxyl- or carbonyl groups in the aliphatic side chain, the softwood DP LS stands out with a very low oxygen index. The softwood DP LS has a slightly higher

degree of sulfonation (0,55) compared to the PP LS (0,44). The published data for eucalypt PP LS and the beech bisulfite LS show an even lower degree of sulfonation. Phenolic OH-group content (partly caused by cleavage of ether bonds in lignin) is slightly higher in DP LS. The purification and ultrafiltration of SSL leads to a narrow molecular weight distribution. The hardwood LS seems to have a slightly lower molecular weight than the softwood LS (Fig. 1). The PP LS has a high molecular weight fraction that decreases in DP LS. The peak maximum confirms the trends seen in the distribution- hardwood LS has a lower molecular weight than softwood LS. The softwood DP LS has a higher molecular weight than the paper LS. This could be a sign for condensation reactions of the LS caused by the DP cooking.

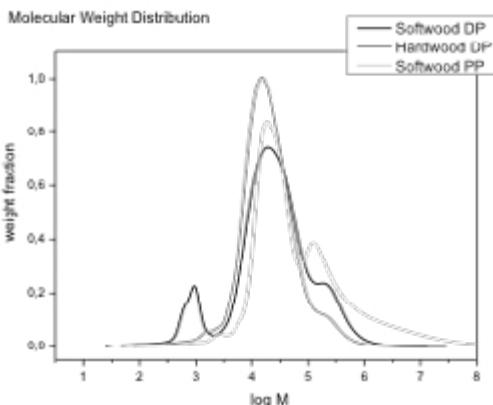


Fig. 1: Molecular weight distribution of LS determined by SEC.

Quantitative ^{13}C NMR spectra were done with LS (H-form) in MeOD to gain information about structural moieties (Tab. 3). Assignments of the signals were done by HSQC spectra and according to (Marques,A.P.et al. (2009b)). The data were compared to the structural information from wet chemical analysis. The methoxyl group content and the DS of sulfonate groups determined by different methods are consistent. Hardwood lignin consists of syringyl and guaiacyl phenylpropane units and softwood lignin consists mainly of guaiacyl units which is clearly reflected by the S/G ratios. The condensation degree seems to be quite high with about 0,4 per aromatic unit but differences between hardwood / softwood or DP/PP LS are not deducible.

Tab. 3: Structure elements of analysed lignosulfonates per aromatic ring.

	Hardwood DP		Softwood PP		Softwood DP	
	NMR	EA	NMR	EA	NMR	EA
S/G ratio	0,94	-	0,17	-	0,10	-
Cond.	0,41	-	0,47	-	0,4	-
MeO	1,1	1,01	0,90	0,78	0,97	0,85
bO4	0,15	-	0,17	-	0,12	-
SO ₃ ⁻	0,50	0,43	0,43	0,44	0,60	0,55
phen OH*	1,13	0,48	1,11	0,23	1,07	0,32

*[arom CO] – [MeO] – [b-O-4]

Conclusions

The isolation, purification and analysis of technical LS can be achieved by ultrafiltration with subsequent ion exchange. The DS of sulfonate groups is ~0,5 per aromatic unit for the analyzed LS. PP cooking conditions lead to slightly higher DS. The content of phenolic OH groups is higher in hardwood DP LS. Methoxyl group content is comparably low and the cooking conditions (DP/PP) do not have a pronounced influence. The molecular weight of hardwood LS is lower than of softwood LS and the DP cooking conditions lead to a slight increase indicating condensation reactions. The PP LS has a high molecular weight fraction decreasing at DP cooking conditions.

References

1. Marques, A. P.; Evtuguin, D. V.; Magina, S.; Amado, F. M. L.; Prates, A. (2009) Chemical composition of spent liquors from acidic magnesium-based sulphite pulping of *Eucalyptus globulus*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*: 322-336.
2. Neytzell-De Wilde, F. G. (1987) Recovery of lignosulphonate from a calcium bisulphite pulp mill effluent by ultrafiltration. 495-505.
3. Restolho, J. A.; Prates, A.; de Pinho, M. N.; Afonso, M. D. (2009) Sugars and lignosulphonates recovery from eucalyptus spent sulphite liquor by membrane process. *Biomass and Bioenergy*: 1558-1566.
4. Li, J.; Gellerstedt, G.; Lutnaes, B. F. (2008) Tetraethylammonium salt preparation and sulphonate group NMR quantification of industrial lignosulphonates. 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp
5. Vieböck, F.; Schwappach, A. (1930) New method for the volumetric determination of the methoxyl and ethoxyl groups. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft B*: 2818-2823.
6. deSousa, F.; Reimann, A.; Jansson, M. B.; Nilvebrant, N. O. (2001) Estimating the Amount

- of Phenolic Hydroxyl Groups in Lignins. 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry: 649-653.
- 7. Lebo, S. E.; Braten, S. M.; Fredheim, G. E.; Lutnaes, B. F.; Lauten, R. A.; Myrvold, B. O.; McNally, T. J. (2008) Recent advances in the characterization of lignosulfonates. in: Characterization of lignocellulosic materials(Blackwell): 189-205.
 - 8. Norrström, H. (1970) Spectra of Lignins from Pulp and Spent Liquor. Svensk Paperstidning: 619-630.
 - 9. Zakis, G. F. (1994) Appendix B: Design of expanded formulae for lignin phenylpropane structural unit. in: Functional analysis of lignins and their derivatives(Tappi Press): 89-90.
 - 10. Marques, A. P.; Evtuguin, D. V.; Magina, S.; Amado, F. M. L.; Prates, A. (2009) Structures of lignosulphonates from acidic magnesium-based sulphite pulping of *Eucalyptus globulus*. Journal of Wood Chemistry and Technology: 337-357.
 - 11. Ringena, O.; Saake, B.; Lehnen, R. (2005) Characterization of electrolyzed magnesium spent-sulfite liquor. Holzforschung: 604-611.

Hypermolekulární vlastnosti celulózových materiálů

Matěj Hájek, Miloslav Milichovský, Michaela Filipi

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, st20744@student.upce.cz

Abstrakt: Cílem této práce bylo studovat hypermolekulární vlastnosti celulózových materiálů. Pro experiment byly použity tři různé typy oxycelulózy. Oxycelulóza je velmi důležitá látka s poměrně širokým uplatněním. Významné jsou především její absorpcní vlastnosti a nachází uplatnění především v lékařství jako vstřebatelné hemostatické materiály k zastavení krvácení. Ke studiu hypermolekulárních struktur studovaných póravitých materiálů byla použita metoda kinetiky parní kondenzace, kdy byla pozorována kinetika navlhání a kinetika absorpce par organických kapalin. Zaznamenával se přírůstek hmotnosti vzorků v závislosti na době navlhání. Vyhodnocením naměřených hodnot pomocí matematického modelu MMF se získají charakteristické konstanty a pomocí nichž se vypočítají strukturní a povrchové vlastnosti vzorků jako je například adhezní a povrchové napětí, póravitost, střední velikost pór a kompaktnost, atd. Měření se provádělo při třech různých teplotách, aby byla ověřena teplotní závislosti sledovaných strukturně-povrchových parametrů.

Klíčová slova: oxycelulóza, strukturní a povrchové vlastnosti, proces navlhání

1. Úvod

Oxycelulóza patří mezi jedny z nejvýznamějších derivátů celulózy. Svými výjimečnými chemickými a fyziologickými vlastnostmi nachází stále větší uplatnění v praxi. Významné jsou především její absorpční vlastnosti a tak nachází uplatnění zejména v lékařství jako absorbovatelný hemostatický materiál, dále má uplatnění v potravinářském, kosmetickém průmyslu atd.

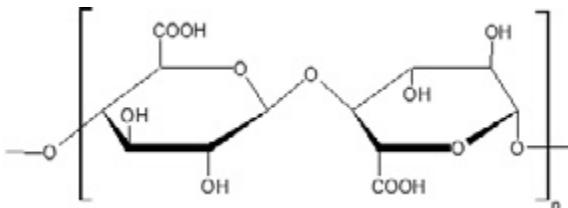
Oxycelulóza vzniká oxidací celulózy, kdy dochází především o oxidaci na šestém uhlíku glukopyranózového kruhu za vzniku polyanhdroglukoronové kyseliny (PAGA) (viz. Obr. 1).

Stanovení hypermolekulárních vlastností celulózových materiálů je důležité pro jejich využití v praxi. Rychlosť procesu navlhání a schopnost póravitých materiálů přijímat vodu je ovlivněna mnoha faktory. Hlavními faktory ovlivňující tento proces jsou teplota, tlak a relativní vlhkost okolního prostředí. V teorii navlhání nám časovou závislost přírůstku vlhkosti vzorku až do rovnovážného stavu popisuje matematický model MMF:

$$y = \frac{a \cdot b + c \cdot x^d}{b + x^d}$$

y udává obsah zvýšení vlhkosti ($y = y_s - y_0$, kde y_s je skutečný obsah vlhkosti, počáteční obsah vlhkosti vzorku y_0), x udává čas, který vzorek byl ponechán v přesně stanovených podmínech.

Parametr d označuje rychlosť ustanování rovnovážné vlhkosti, parametr c značí hygroskopickosť materiálu.



Obr. 1: strukturální vzorek oxycelulózy

2. Experimentální část

2.1. Příprava vzorku

Vzorky oxy celulózy byly nařezány na předem daný rozměr (5 x 2 cm). U těchto vzorků byla změřena tloušťka v mm, po té vypočtena jejich plošná hmotnost v g m⁻². Z hodnot tloušťky a plošné hmotnosti byla vypočtena objemová hmotnosť, která je dána jejich podíl v kg m⁻³.

Vzorky byly vloženy do exsikátoru se silikagelem na 28 dní, aby došlo k vyrovnaní počáteční vlhkosti. Po té byly vzorky vloženy do skleněných vázenek o známé hmotnosti. Vzorky byly zváženy s váženkou, a tím byla zjištěla hmotnost samotného vzorku.

2.2. Kinetika navlhání

Exsikátory byly naplněny nasycenými roztoky solí k zajištění požadované relativní vlhkosti (viz Tab. 1). Do exsikátorů byly vloženy váženky se vzorky bez víček, aby mohly vzorky přijímat vlhkost. Váženky byly váženy v daných časových intervalech (1., 2., 3., 7., 14., 20. a 23. (24.) den), tím se získala závislost přírůstku hmotnosti vzorků na době navlhání až do ustanovení rovnováhy.

Studována byla i teplotní závislost sledovaných parametrů tak, že měření bylo prováděno při třech různých teplotách, lednici ($5 \pm 1^\circ\text{C}$), klimatizované místnosti ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) a v sušárně ($60 \pm 1^\circ\text{C}$).

Naměřený přírůstek hmotnosti byl přepočítán na hodnotu gram přírůstku vlhkosti na gram porézního materiálu [g/g]. Tyto údaje byly použity pro vytvoření grafické závislosti přírůstku hmotnosti na době navlhání. Vyhodnocení této závislosti pomocí matematického modelu MMF v programu Origin Pro 7.0 (viz. Obr. 2)

byly získány charakteristické konstanty a, b, c, d. Pomocí těchto konstant a dalších parametrů (např. objemové hmotnosti, ploše pórů, vlastnosti, jako je rovnovážná vlhkost (y_r), póravost za mokra (ϵ_r), celková póravost (ϵ), rychlosť navlháni na začiatku navlháni porézního vzorku (v_h^0), póravost v rôznych relativných vlhkostiach (ϵ_i , ϵ_j , ϵ_k).

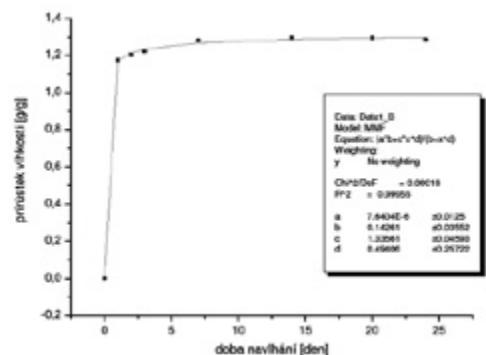
Tab. 1: relativná vlhkosť prostredí

Roztok soli	Relativná vlhkosť prostredia [%]
KNO ₃	48
NaCl	75
K ₂ SO ₄	97

Dalším grafickou závislosťou tzv. verifikácií naměřených dat (závislosť v_h^0 na $\Delta\epsilon$, v programu Origin Pro 7.0 (viz. Obr. 3) byly získány další konstanty a_h , b_h , c_h , d_h , pomocí nichž byly vypočítány další strukturné-povrchové parametry kompaktnosti (ω), strední velikosť pór (μ), konstanta úmernosti (K) a maximální polomer pór na začiatku naplnenie vodou (r_{min}).

2.3. Absorpce par organických kapalin

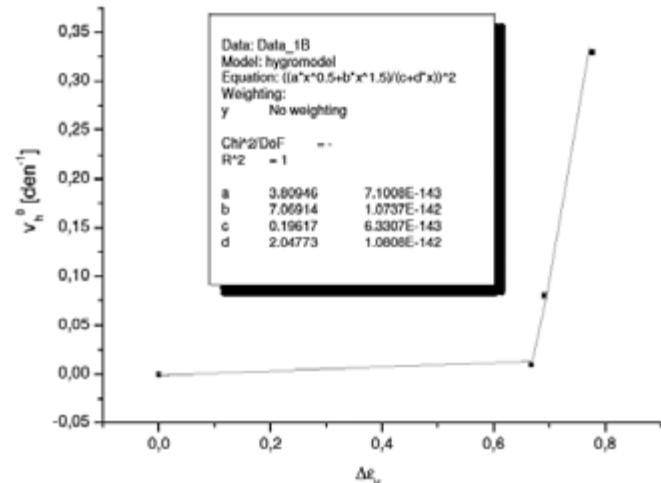
U stejných vzorkov oxycelulózy byla využito i stanovení kinetiky absorpcie par organických kapalin. Byl použit stejný postup ako pri měření kinetiky navlháni, ale prostredí navlháni bylo tvořeno organickými kapalinami methylethylketonem (MEK) a toluenem.



Obr. 2: vyhodnocení kinetiky navlháni programom Origin Pro 7.0 modelem MMF

Ke grafickému vyhodnocení přírůstku hmotnosti na době navlháni bylo opět použit matematický model MMF, zjistili se konstanty a, b, c, d. Použitím těchto

konstant a další parametry (objemové hmotnosti, ploše pórovitého materiálu, atd.) byly vypočteny rychlosť adsorpce par na počiatku navlhánia, celkové povrchové napäť (γ_s) a polárna a disperzná složky (γ_p , γ_d), adhezní napäť systému vzorek-tulen $\sigma_{T(t)}$, vzorek-MEK $\sigma_{T(m)}$), relativná zastoupenie disperznej ($d = \gamma_d / \gamma_s$) a polárnej složky ($p = \gamma_p / \gamma_s$), bazické (γ') a kyselé složky (γ'') polárnej časti povrchového napäť.



Obr. 3: vyhodnocení verifikace naměřených dat programem Origin Pro 7.0

3. Závěr

V této práci byly stanoveny hypermolekulární vlastnosti vzorků oxycelulózy. Sledovaním kinetiky navlhání a kinetiky adsorpce par organických kapalin byly získány grafické závislosti přírůstku hmotnosti vzorku na dobu navlhání. Vyhodnocením těchto grafických závislostí pomocí matematického modelu MMF se získaly charakteristické konstanty pro výpočty povrchových a strukturních parametrů (viz. Tab. 2, Tab. 3, Tab. 4).

Významnou veličinou je pórovitost ϵ , která byla u všech vzorků poměrně velké, a to ukazuje na otevřenou strukturu vzorků oxycelulózy.

Dalším vyhodnocením grafické závislosti pomocí tzv. verifikace naměřených dat byly získány další charakteristické konstanty a dopočítány další strukturní parametry – kompaktnosť ω , velikosť stredného póru μ , polomer maximálneho póru r_{\min} , ktorý je na počiatku navlhánia zaplnen vodou.

Největší polomer středního póru vykazovaly vzorky DEMI-oxycelulózy, nejménší vzorky 4/08 2012. Kompaktnosť s klesající hodnotou poloměru středního póru svědčí o uzavřenější struktuře. Toto bylo sledováno u vzorků DEMI a 4/08 2012.

Tab. 2: strukturní a povrchové vlastnosti vzorků z klimatizované místnosti

vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]	K	ω	r_{min} [μm]	μ [μm]
4/08 2012	64,93	63,12	77,07	70,72	38,82	1,258	0,4269	0,6911
DEMI	66,53	57,01	47,59	80,12	26,374	2,11	1,8928	0,2832
TEMPO	65,91	77,62	69,1	66,77	30,287	2,285	0,2834	0,737

Tab. 3: strukturní a povrchové vlastnosti vzorků z lednice

vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]	K	ω	r_{min} [μm]	μ [μm]
4/08 2012	65,92	208,6	173,4	183,76	25,95	1,897	0,8003	0,1348
DEMI	68,12	57,35	55,08	75,44	10,02	3,006	2,3719	2,2914
TEMPO	69,58	84,67	73,86	48,8	24,69	1,116	1,2058	2,8143

Tab. 4: strukturní a povrchové vlastnosti vzorků ze sušárny

vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]	K	ω	r_{min} [μm]	μ [μm]
4/08 2012	62,6	62,45	56,53	16,61	56,761	2,156	0,6958	0,0593
DEMI	69,17	56,04	48,45	48,37	12,782	2,527	0,1681	0,0929
TEMPO	71,74	71,48	78,2	75,12	7,1614	5,884	0,3275	0,0603

Mimo strukturních parametrů byly sledovány i povrchové vlastnosti. Povrchové napětí je důležitým parametrem pro zjišťování smáčivosti povrchů, kdy k úplnému smáčení dochází při hodnotách povrchového napětí $72,2 \text{ mN m}^{-1}$. Z naměřených hodnot lze usuzovat, že vzorky oxycelulózy jsou spíše nesmáčivé.

Vlivem odlišných teplot byla pozorovány některé změny strukturně-povrchových vlastností oxycelulózy, jejich projevy byly až při vysokých teplotách, kdy docházelo k destrukci sledovaného materiálu.

Tab. 5: povrchové napětí

vzorek	γ_s [mN m^{-1}]
4/08 2012	33,417
DEMI	33,306
TEMPO	10,646

4. Literatura

1. McNaught A. D.; *Carbohydr. Res.* 1997, 297, 1-92
2. P. Havelka et al., *Chemistry, technology and applications of oxidized celluloses*, Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses, 2010, ISBN-13: 978-1608763887
3. Milichovský, M; Češek, B; Potůček, F.: *Evaluation of microstructural and hypermolecular properties of cellulosic materials in web form*, Cellulose Chemistry and Technology, 9-10 2006, no. 40, s. 705-717, ISSN 0576-9787
4. Chalupa, J.; *Vliv způsobu opracování suroviny na vlastnosti tvarovaných papírenských výrobků*, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, KDCP FChT, Pardubice 2004

Influence of anthraquinone on soda pulping of rapeseed straw

František Potůček, Bijay Gurung, Kateřina Hájková

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, 532 10 Pardubice, Czech Republic
Tel.: 420-466 038 016, fax: 420-466 038 039, e-mail: frantisek.potucek@upce.cz,
gurungbijay123@gmail.com, Katerina.Hajkova3@student.upce.cz

Abstract: The objective of this work was to determine the potential application of rapeseed straw in the soda pulping process and to investigate the effect of some cooking variables, such as active alkali (AA) charge, liquor-to-straw ratio and anthraquinone (AQ) charge, on the total pulp yield, amount of rejects and kappa number of the pulp.

Keywords: Soda pulping, rapeseed straw, anthraquinone

1. Introduction

Factors like population growth, better literacy, development of communication and industrialization in developing countries, have led the world to the huge consumption of paper and board products continuously. In order to fulfill the needs of alternative fiber source, paper production facilities have been forced to utilize uncommon raw materials, especially non-wood fibers. Due to its abundance and cost effectiveness, it has become reasonable source of fibrous raw material to pulp and paper industries (Hosseinpour and Latibari, 2012). The production of non-woody plants pulps has increased more rapidly and nowadays, several non-wood fiber resources are commercially utilized to manufacture chemical pulp and paper products in China, India, Latin America, Africa, Middle East and Turkey (Tutus *et al.*, 2010). Non-woody pulp has been utilized for the production of common, writing and printing, as well as specialty papers such as filter, cigarette, bible, currency, etc. (Potůček and Milichovský, 2011).

Among non-woody plants, rapeseed is one of the possible sources. Basically, it is planted for edible oil production but its uses expand to biodiesel applications as well. Moreover, its range of applicability can be extended as one of the source of annual non-wood fiber materials that can address the needs of pulp and paper industry.

Hence, the objective of this work was to prepare pulp from rapeseed straw by soda cooking and to investigate the effects of cooking variables, such as liquor-to-straw ratio, AA charge, and AQ charge, upon the total pulp yield and degree of

delignification expressed by a kappa number of the pulp and also by an amount of rejects.

2. Materials and Methods

Rapeseed straw (*Brassica napus* L. convar. *napus*, in our case genotype Labrador) collected from the field in Polabian lowlands near the city of Pardubice was used for soda cooking. Fine mass of stalks with varying diameter was obtained separating the valves of siliques, debris and leaves from rapeseed straw.

Soda pulping runs were conducted in 6 batch reactors, each with capacity of 750 cm³, immersed in a silicon oil bath in a digester. Cooking of raw material was performed in such a manner: 45 min heating to 105 °C, 30 min dwelling at a temperature of 105 °C for impregnation, 30 min heating to a cooking temperature of 160 °C and dwelling at it. As soon as the H-factor reached a desired value, the cooking was stopped. After separating the black liquor by pressing, the cooked pulp was subjected to defibrillation in a laboratory slusher. Then, the pulp was thoroughly washed with tap water in four dilution/dewatering stages and screened using 10-mesh plastic sieve. The rejects held on the sieve were separated manually. Kappa number of the pulp obtained after screening was determined in accordance with the TAPPI Test method T 236 om-99.

3. Results and Discussion

The influence of the AA charge ranging within the limits of 0.17 to 0.21 g of Na₂O per g of oven-dry straw on the kappa number and amount of rejects expressed as a mass fraction of cooked pulp is illustrated in Fig. 1. In all runs, the liquor-to-straw ratio was kept at 7.

The kappa number shows similar trend like the total amount of rejects with increasing AA charge. With increasing AA charge, both kappa number and amount of total rejects decrease (Fig. 1). The reduction in kappa number indicates the higher rate of delignification. The results from soda cooking showed that the highest amount of total rejects of 7.7% is obtained at cooking conditions of 17% AA charge and a liquor-to-straw ratio of 7. It must be stressed that, for a more synoptical comparison of dependencies showed in Fig. 1 (also in Figs 2–3), thin lines were inserted between points. In any case, these lines do not express courses of given variables between discrete values obtained experimentally.

The effect of the liquor-to-straw ratio ranging from 5 to 9 upon the kappa number and amount of reject was investigated at an AA charge of 0.19 g of Na₂O per g of oven-dry straw. Figure 2 shows how the kappa number increased with increasing the liquor-to-straw ratio. Similarly, the amount of total rejects increases with increasing liquor-to-straw ratio. With respect to decreasing driving force, which decreases how the cooking liquor is more dilute and the concentration of active alkali drops, the degree of delignification decreases with increasing the liquor-to-straw ratio. It is worth mentioning that, in comparison with wood chips, the liquor-to-raw

material ratio is greater in the case of light bulky materials like straw. For example, the liquor-to-straw ratio of 8 and 10 was reported for canola straw pulping (Enayati *et al.*, 2009) and organosolvent pulping of amaranth, lavatera, sverbiga, and schavnat (Barbash *et al.*, 2011), respectively.

The results also showed that the rapeseed stalks cooked at a liquor-to-straw ratio of 7 and 17% AA charge give the highest total yield of 40.9%, whereas the lowest yield of 26.4% is found for the rapeseed stalks cooked at 21% AA charge

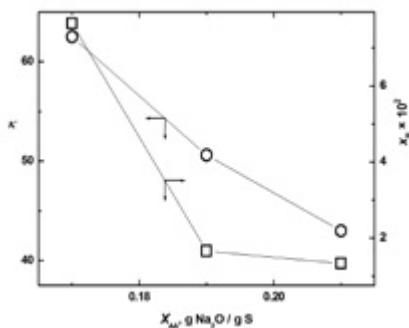


Fig. 1: Total rejects, x_R , and kappa number, κ , as a function of AA charge.

and a liquor-to-straw ratio of 7. The total pulp yield of 37.1%, kappa number of 38.3 and amount of total rejects of 1.1% were reported for rapeseed straw cooked at an AA charge of 17%, a liquor-to-straw ratio of 5 and an H-factor value of 1,600 h by Potůček and Milichovský (2011).

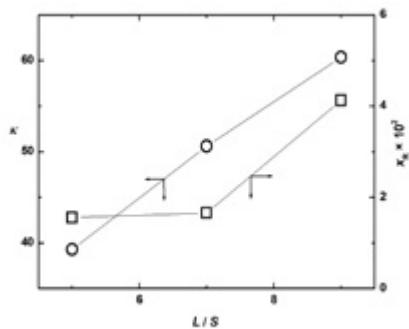


Fig. 2: Total rejects, x_R , and kappa number, κ , as a function of liquor to straw ratio.

On the basis of the preliminary results, further pulping runs were carried out at an AA charge of 0.19 g of Na₂O per g of oven-dry straw and a liquor-to-straw ratio of 5. Under these conditions, the influence of the AQ charge ranging from 0 to 0.1%, based on oven-dry straw, upon the total yield and degree of delignification was investigated.

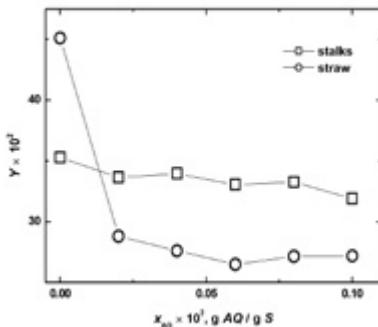


Fig. 3: Dependence of total yield, Y , on AQ charge.

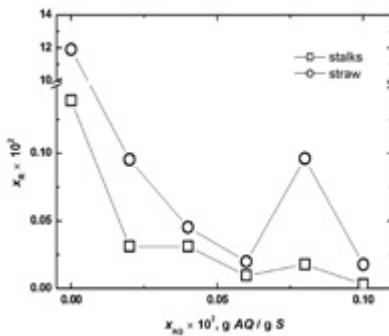


Fig. 4: Dependence of amount total rejects, x_R , on AQ charge.

From the comparison of the dependencies of the total yield and amount of total rejects on the AQ charge for both raw materials, rapeseed straw and stalks only, it follows that an increase in the AQ charge causes a decrease in the total yield, as well as in total amount of rejects, as illustrated in Figs 3 and 4, respectively. The total yield is higher for 0% AQ charge and lower for higher dosages of anthraqui-

none. However, for pulp cooked from stalks only, the difference in total yield with AQ charge ranging from 0.02% to 1 % is not so substantial. The total yield at 0% AQ charge is of 35.26% and at 0.1% AQ charge is of 31.88%. For comparison, soda-AQ pulp yield of 27.7% for Jerusalem artichoke, 34.4% for amaranth and 37.7% for orache were reported by Fišerová *et al.* (2006), while Mohta *et al.* (1998) reported the soda pulp yield of 53.6% and soda-AQ pulp yield of 50.3% for depithed bagasse using 12% sodium hydroxide and 0.1% AQ charge.

As illustrated in Fig.4, the amount of total rejects has a decreasing trend with increasing dosage of anthraquinone. Similarly, the kappa number decreases as the AQ charge increases (Fig. 5). It could be attributed mainly to higher rate of delignification in the presence of anthraquinone. For stalks, the kappa number was found to be 33.36 at 0% AQ charge, whereas at 0.1% AQ charge, it is of 16.41 only. The kappa number decreased as the AQ charge increased for both raw materials tested. Nevertheless, it was observed that the drop in kappa number is less steep within the interval of 0.02 to 0.1% AQ charge. In comparison with soda pulping, the presence of anthraquinone decreases the kappa number and also the amount of rejects with all AA charges, however, the yield is slightly lower as well.

4. Conclusion

The presence of anthraquinone in the cooking liquor had unambiguously a positive impact upon the rate of delignification. Anthraquinone addition led to a decrease in the amount of rejects and kappa number of pulp cooked at a desired H-factor. On the other hand, the total yield of pulp cooked at a presence of anthraquinone was lower in comparison with soda pulping without anthraquinone. The amount of total rejects and kappa number were found to be higher for a blend of stalks and valves of siliques in comparison with cooking of stalks only. The results obtained for anthraquinone application in soda pulping showed that 0.02% of anthraquinone based on o. d. straw appears to be sufficient to achieve favorable decrease in amount of rejects and kappa number of pulp.

5. References

1. Barbash V., Poyda V. and Deykun I. 2011. Peracetic acid pulp from annual plants. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 45, 2011, no. 9 – 10, pp. 613 – 618. ISSN 0576-9787.
2. Enayati A. A., Hamzeh Y., Mirshokraie S. A. and Molaii M. 2009. Papermaking potential of canola stalks. In BioResources, vol. 4, 2009, pp. 245 – 256. ISSN 1930-2126.
3. Fišerová M., Gigac J., Majtnerová A. and Szeiffová G. 2006. Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus L.*, *Atriplex hortensis L.*, *Helianthus tuberosus L.*) for pulp production. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 40, 2006, no. 6, pp. 405 – 412. ISSN 0576-9787.
4. Hosseinpour R. and Latibari J. 2012. The papermaking potential of canola residues; viable raw material. In Proceedings of the 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology, August 27 – 31, 2012, Beijing, China.

5. Mohta D., Upadhyaya J., Kapoor S., Ray A. and Roy D. 1998. Oxygen delignification of soda and soda-AQ bagasse pulps. In Tappi Journal, vol. 81, 1998, no. 6, pp. 184 – 187. ISSN 0734-1415.
6. Potůček F. and Milichovský M. 2011. Rapeseed straw as possible source of non-wood fiber materials. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 45, 2011, pp. 23 – 28. ISSN 0576-9787.
7. Tutus A., Ezici A. C. and Ates S., 2010. Chemical, morphological and anatomical properties and evaluation of cotton stalks (*Gossypiumhirsutum* L.) in pulp industry. In Scientific Research and Essays, vol. 5, 2010, pp. 1553 – 1560. ISSN 1992-2248.

Vliv atmosféry tvořené oxidy dusíku na proces stárnutí póravitých materiálů na celulózové a lignocelulózové bázi

Ondřej Mikala, Miloslav Milichovský, Jan Gojný, Michaela Filipi

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, 532 10 Pardubice, ondrej.mikala@gmail.com

Abstrakt: Cílem této práce bylo studium vlivu atmosféry tvořené oxidy dusíku na proces stárnutí vzorků póravitých materiálů na celulózové a lignocelulózové bázi. Čtyři typy buničin byly exponovány v atmosféře se zvýšenou koncentrací oxidů dusíku při relativní vlhkosti 49 %. Vývoj oxidů dusíku byl zabezpečen reakční směsí koncentrované kyseliny dusičné a dusitanu sodného. Po uplynutí doby expozice, která probíhala v řádech hodin až několika dní byly měřeny mechanické a optické vlastnosti a porovnávány se stavы před expozicí. Měření prokázalo, že mechanické vlastnosti vzorků buničiny se zhoršovaly, optické vlastnosti byly však po expozici ve znečišťující atmosféře zlepšeny.

Klíčová slova: stárnutí papíru, oxidy dusíku, degradace celulózy

1. Úvod

Stárnutí a degradace celulózových a lignocelulózových materiálů je nežádoucí proces, který je důležité důkladně popsat, abychom mohli tomuto procesu předcházet. Z důvodu stále se zvyšujícího obsahu oxidů dusíku v atmosféře je nutné zabývat se otázkami, jaký vliv má tato atmosféra na celulózové materiály nové i historické, uložené v archívech a knihovních depozitářích.

2. Experimentální část

2.1. Popis vzorků

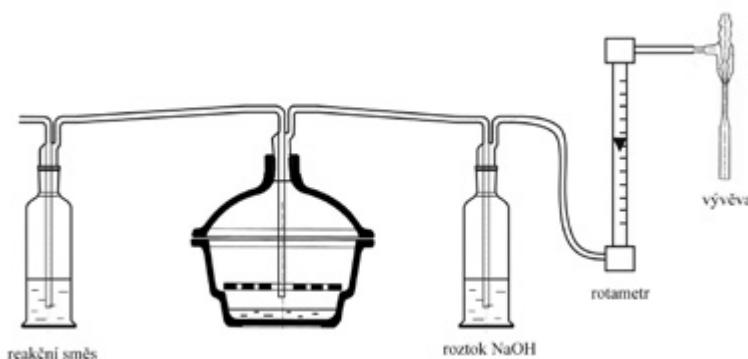
Pro testování účinků vlivu atmosféry tvořené oxidy dusíku byly zvoleny čtyři lignocelulózové materiály, které se běžně využívají v papírenském průmyslu.

- 1) Sa-L – sulfátová listnáčová buničina z Ružomberku, stupeň mletí 25 SR
- 2) Sa-J – sulfátová jehličnanová buničina ze Štětí, stupeň mletí 25 SR
- 3) Si – sulfitová buničina z Biocelu Paskov, stupeň mletí 25 SR
- 4) R.P. – buničina pro výrobu ručního papíru z Losin, složena z 60 % bavlněných líntrů a ze 40 % ln, stupeň mletí 28 až 29 SR

2.2. Příprava atmosféry tvořené oxidem dusíku

K přípravě atmosféry složené z oxidů dusíku bylo použito následující chemické reakce.[1]

Vývoj plynného oxidu dusičitého byl podpořen přídavkem koncentrované kyseliny sírové do reakční směsi. Reakční směs vznikla smícháním 125 ml koncentrované kyseliny dusičné (63%), 10 ml koncentrované kyseliny sírové (96%) a 7 g dusitanu sodného (NaNO_2) v promývací lávci. Aby se zamezilo předčasnemu vývoji plynu, byla láhev ponořena v ledové lázni. Promývací láhev s reakční směsí byla následně ponořena do vodní lázně temperované na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Směs se nechala temperovat po dobu 30 minut, po tomto čase byl vyvýšený plyn pomocí vodní vývěry čerpán do aparatury (viz obrázek 1).



Obr. 1: Zjednodušené schéma aparatury k výrobě atmosféry oxidu dusíku

2.3. Postup stanovení optických vlastností

U vzorků použitých papírů byly proměřeny optické vlastnosti před a po jejich vystavení atmosféře oxidu dusíku. Měření probíhalo na přístroji Elrepho od firmy Lorentzen & Wettre. Pro každý vzorek byly změřeny hodnoty L^* , a^* , b^* , ISO bělost a žlutost.

2.4. Postup stanovení mechanických vlastností

Pevnost v tlaku byla stanovena pomocí přístroje TIRAtest 270025 s čelistmi 5044 sloužícími k upnutí vzorku na krátkou vzdálenost. Měření bylo provedeno dle normy ISO 9895:2008.

Tuhost vzorků byla stanovena na přístroji TIRAtest 26005. Vzorky byly vystaveny tříbodové zkoušce, tzn., že byly ohýbány tlakem na střední část vzorku. Vzdálenost mezi spodními podporami byla nastavena na 50 mm.

Měření probíhalo v klimatizované místnosti při relativní vlhkosti $50 \pm 2\%$ a teplotě $23 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.5. Postup stanovení pH a polymeračního stupně vzorků

Stanovení pH vzorků bylo provedeno pomocí dotykového pH metru. Polymerační stupeň byl určen rozpuštěním vzorků v cadoxenu a následným změřením viskozity Ubbelohdeho viskozimetrem.

2.6. Postup stanovení obsahu karboxylových skupin a absorbancí cadoxenových roztoků vzorků

Vzorek byl rozpuštěn v odměrném roztoku NaOH 0,5 mol l⁻¹ a po přidání demineralizované vody byl nespotřebovaný NaOH stanoven titrací odměrným roztokem HCl 0,1 mol l⁻¹ na fenolftalein. Výpočet obsahu volných COOH (% hm.) byl proveden podle rovnice 1.

$$COOH = (A_0 - A_1) \cdot f \cdot (0,4502 / n) \quad (1)$$

Kde A_0 je spotřeba odměrného roztoku HCl na slepý pokus, A_1 je spotřeba odměrného roztoku HCl na vzorek, f je faktor odměrného roztoku HCl a n je navážka vzorku.[2]

Absorbance byla měřena v rozsahu 200 až 500 nm. Na základě proměřených hodnot absorbancí a dalších vypočítaných hodnot (průměrný polymerační stupeň, obsah COOH skupin) byly stanoveny tyto parametry. Obsah volné kyseliny glukuronové, destabilizující látky, hodnotu charakterizující stupeň polydisperzity a míru zastoubení COOH v destabilizujících látkách (PAGA).[3]

3. Závěr

V této práci byly proměřeny čtyři typy buničin před a po vystavení atmosféře oxidů dusíku. U vzorků byly měřeny přírůstky hmotnosti, optické vlastnosti (ISO bělost, žlutost, L*a*b*), mechanické vlastnosti (pevnost v tlaku, tuhost), polymerační stupeň, pH, obsah karboxylových skupin a absorbance cadoxenových roztoků vzorků. Změna hmotnosti vzorků po vystavení atmosféře dusíku se projevila především u krátkodobé expozice. U vzorů exponovaných jednu hodinu byl zaznamenán největší nárůst hmotnosti cca 5 %. Postupným zvyšováním expozičních časů docházelo k ustavení rovnováhy v atmosféře a nárůst hmotnosti byl pouze kolem 1 %. Vzorky vystavené dennímu světlu během expozice vykazovaly vyšší přírůstek hmotnosti než vzorky uložené ve tmě. Tento rozdíl se projevil především u vzorků ručního papíru.

Zajímavý výsledek poskytlo měření optických vlastností vzorků buničin vystavených atmosféře oxidů dusíku. Degradace materiálu se neprojevila jeho žloutnutím či snížením bělosti. Naopak bělost stoupla u Sa-L vzorků již po hodinové expozici o více než 4 % a žlutost klesla z 9,19 % na necelých 6 %. Podobného nárůstu bělosti a poklesu žlutosti dosahují i vzorky Sa-J a Si. U vzorků ručního papíru docházelo ke zvýšení bělosti jen do 1 %

a pokles žlutosti byl taktéž minimální. Nárůst bělosti a pokles žlutosti u vzorků vystavených dennímu světlu byl vyšší než u vzorků umístěných ve tmě. Nejvyšší nárůst bělosti se projevil již po hodinových vystavení oxidů dusíku a prodlužováním expoziční doby se bělost zvyšovala jen minimálně. Nejstabilněji se projevily optické vlastnosti u buničiny z ručního papíru. Zlepšení optických vlastností bylo pravděpodobně způsobeno obsahem kyseliny dusičné v kapilárním systému materiálu, která v počáteční fázi vzorky vybělila.

Mechanické vlastnosti degradovaných vzorků byly posouzeny pomocí měření pevnosti v tlaku a tuhosti. Z dostupné literatury vyplývá, že po vystavení vzorků atmosféře oxidů dusíku by se měly tyto vlastnosti zhoršovat. Z vypočítaných hodnot pevnosti v tlaku a indexu pevnosti v tlaku byl patrný pokles již po hodinové expoziči v atmosféře oxidů dusíku. Pokles hodnot tuhosti se projevil u všech použitých buničin. Zhoršení pevnostních vlastností dokázalo i snížení polymeračního stupně exponovaných vzorků.

Naměřená hodnota pH vzorků před expozičí se pohybovala v rozmezí 5 až 7. Po vystavení vzorků atmosféře oxidů dusíku kleslo pH vzorků na hranici 2, což dokazovalo vznik kyseliny dusičné v kapilárním systému testovaného materiálu. Tato vznikající kyselina byla zodpovědná za zhoršování mechanických vlastností papíru a celkovou destrukci.

Nejvyšší obsah karboxylových skupin (cca 5 %) byl naměřen u buničin připravěných sulfátovým způsobem (Sa-L, Sa-J), a to již u vzorků po jednodenní expoziči. U zbylých typů buničin nestoupl obsah karboxylových skupin ani po šestidenní expoziči nad 3,4 %, totéž se projevilo i u dlouhodobě exponovaných vzorků.

Obsah glukuronové kyseliny ve vzorcích byl stanovován po rozpuštění vzorku v cadoxenu a následným proměřením při 272 nm. Z velmi nízké absorbance při 272 nm lze usuzovat na malý obsah glukuronové kyseliny. Nulová absorbance při vlnové délce 396 nm dokázala nepřítomnost destabilizujících složek v testovaném materiálu.

Poděkování:

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Věda pro papírové artefakty, reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0236 operačního programu Vzdělávání pro konkurenční schopnost. Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

4. Literatura

1. BLAŽÍČEK, I., a LANGR, S. 1988. Oxidace celulózy pomocí oxidu dusičitého. Papír a celulóza. 1988, 43 (3).
2. ŠTREIT, V., VÚOS A.S. Okcel – Obsah karboxylových skupin: AKP 409. Pardubice, 2003.
3. MILICOVSKÁ, S., VÚOS A.S. Okcel – Spektrální proměření absorbančí cadoxenových roztoků Okcelu: AKP 455. Pardubice.

Soda pulping of rapeseed straw

Kateřina Hájková, Bijay Gurung, František Potůček

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials Studentská 95, 532 10 Pardubice,
Czech Republic, Katerina.Hajkova3@student.upce.cz

Abstract: The suitability of rapeseed straw for cellulosic fibre production under conventional soda pulping process was examined. The pulping results were obtained for stalks of rapeseed straw and for rapeseed straw comprising stalks and valves of siliques. Both the total yield and kappa number of pulp drop with increasing H-factor which is directly proportional to cooking time. The addition of anthraquinone to cooking liquor led to a significant decreasing in total yield and kappa number characterizing a degree of delignification of pulp. It is worth mentioning that the presence of anthraquinone had a positive effect on decreasing in amount of rejects, mainly at lower values of H-factor up to 1,500 h.

Keywords: rapeseed straw, delignification, soda pulp, anthraquinone

1. Introduction

In many countries where wood is not available in sufficient quantities, one alternative to replacing short wood fibres for printing papers is to use of non-wood fibres from annual plants or agricultural residues.

The most commonly used commercial method in pulping of non-woody species is still soda process using sodium hydroxide as the cooking chemical. Addition of anthraquinone (AQ) to cooking liquor not only can affect pulp yield, it also can increase the rate of delignification leading to lower lignin levels for equivalent cooking conditions. In the past decade, the soda-AQ process has been utilized to produce pulps from kenaf bark [1], okra stalks [2], weed (*Ipomea carnea*), and hemp [2], amaranth, orache, and Jerusalem artichoke [3], industrial grass [4], bamboo [5], dhaincha (*Sesbania aculeata*) [2, 6], and rice straw [7]. Using conventional soda process without anthraquinone addition, pulps have been produced from canola stalks [8], and rapeseed straw [9] as well.

The objective of this paper was to conduct batch soda pulping of rapeseed straw and to investigate the effect of anthraquinone addition on the degree of delignification. For rapeseed straw formed from stalks and valves of siliques and for stalks only as a pulping material, the dependencies of the total yield and kappa number upon H-factor were evaluated. Thus, this study continues in investigation of chemical pulping of rapeseed straw and extends the results on soda pulping reported in the previous work [9] over the area of soda pulping with anthraquinone as a catalyst of delignification.

2. Experimental

Rapeseed straw (*Brassica napus* L. convar. *napus*, in our case line genotype Labrador) collected from the field in Polabian lowlands near the city of Pardubice was used for the pulping process. Raw materials consisted mainly of stalks, but approximately one third of total amount were valves of siliques.

Prior to cooking experiments, the rapeseed straw was cut into 2–3 cm length chips. The moisture content of straw was within 6 and 10%, depending on the relative humidity of air. Soda and soda-AQ pulping of rapeseed straw was carried out in a laboratory rotary digester comprising six autoclaves of 750 cm³ capacity, immersed in an oil bath. The batch cooks giving pulps to produce handsheets were performed at the liquor-to-raw material ratio kept at 5:1, alkali charge of 19% expressed as Na₂O per o. d. raw material, and cooking temperature of 160 °C. When anthraquinone was added to cooking liquor, its charge was 0.1% per o. d. raw material. The temperature regime was as follows: 45 min heating to 105 °C, 30 min dwelling at 105 °C, 30 min heating to 160 °C, and then dwelling at cooking temperature. The batch cooks were ended as soon as the H-factor reached a value from 500 to 2 600 h. The corresponding pulping time at cooking temperature varied from 40 to 220 min.

After the cooking process, the cooked pulp was refined, thoroughly washed with tap water, and screened using 10 mesh sieve. The kappa number of the pulp obtained after screening was determined in accordance with the TAPPI Test method T 236 om-99.

3. Results and Discussion

H-factor selected for describing batch cooking process is a cooking variable that combines cooking temperature and time into a single variable that indicates the extent of delignification reaction. This variable is often used for comparison of the cooks of varying reaction time and temperature.

In Figure 1, the results obtained for rapeseed straw and stalks only are compared. As would be expected, the total yield, as well as the kappa number decrease with increasing H-factor within the limits of 860 h to 2 580 h. Nevertheless, H-factor influenced the total yield for stalks much markedly than for rapeseed straw. It has to be reminded that random samples of straw containing different amounts of stalks having various diameters were inserted into digester vessels. This fact could influence the dependencies of the total yield determined experimentally. The lower total yield obtained for straw in comparison with stalks can be ascribed to the presence of valves of siliques having lower content of cellulose. Valves of siliques formed approximately one third of the straw mass.

It must be stressed that, for a more synoptical comparison of dependencies showed in Figure 1 (also in Figures 2–3), thin lines were inserted between points. In any case, these lines do not express courses of given variables between discrete values obtained experimentally.

The effect of the presence of anthraquinone in the cooking liquor upon soda cooks for stalks is demonstrated in Figure 2. The addition of AQ in the amount of 0.1% on o. d. raw material led to considerable changes in the total yield and kappa number. It confirmed that anthraquinone in the cooking liquor accelerates delignification reaction.

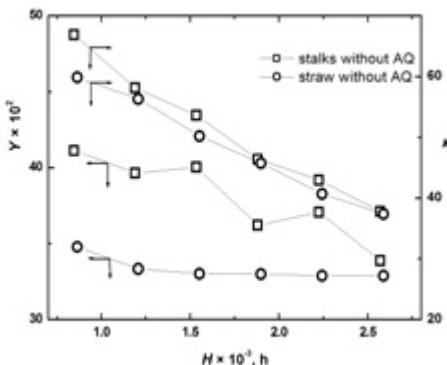


Fig. 1: Total pulp yield, Y , and kappa number, κ , as a function of H-factor for soda pulps from stalks and rapeseed straw.

While with increasing H-factor the kappa number dropped from 66 to 38 for cooking liquor without anthraquinone, the anthraquinone addition led to substantial decrease in kappa number ranging within the limits of 22.7 to 16. At the same time, the difference in the kappa number decreased with increasing H-factor. While for H-factor of 860 h the kappa number decreased by 43 points, the decrease in kappa number by 22 points was attained for H-factor of 2 590 h. The presence of anthraquinone influenced the total yield

as well. For soda cook without anthraquinone, the total yield dropped in the range of 41% to 34% with increasing cooking time. However, in the case of anthraquinone presence in cooking liquor, the total yield decreased from 36% to 32.5%. Thus, with increasing H-factor, the difference in the total yield decreased from 5% at H-factor of 860 h to 1.5% at H-factor of 2 590 h.

The influence of the presence of valves of siliques in the raw material used to soda-AQ cooking is shown in Figure 3. The stalks without valves of siliques gave greater total yield in comparison with a blend of stalks and valves of siliques. The increase in the total yield in the region of H-factor above 1 400 h for stalks can be probably attributed to random sampling. The kappa number decreased with increasing H-factor for both raw materials tested. Nevertheless, it was observed that the drop in kappa number is less steep with increasing cooking time. In contrast to cooking without anthraquinone, the kappa number for pulp from rapeseed straw is greater in comparison with pulp produced from stalks.

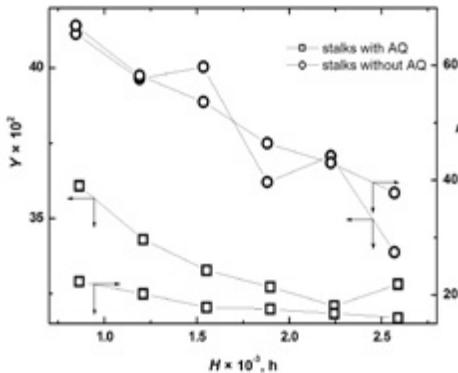


Fig. 2: Total pulp yield, Y , and kappa number, κ , as a function of H-factor for soda and soda-AQ pulps from stalks.

4. Conclusion

Rapeseed straw can be thought as one of possible sources of short fibre pulp, mainly in the regions suffering a lack of hardwoods. Pulp fibres manufactured from rapeseed straw are short with average length less than 1 mm (the weighted average length of 0.84 mm). The lignin content of rapeseed straw is comparable with that of hardwoods. Owing to relatively great solubility of rapeseed straw in alkaline solutions, the lower yields after soda pulping can be achieved.

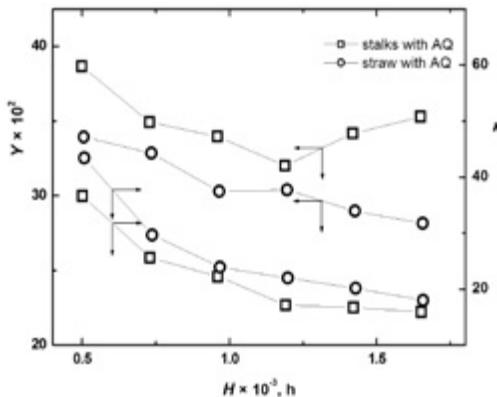


Fig. 3: Total pulp yield, Y , and kappa number, κ , as a function of H-factor for soda-AQ pulps from stalks and rapeseed straw.

Adding anthraquinone to cooking liquor brings the greater rate of delignification. At given H-factor, the soda-AQ pulping provides pulp cooked to lower kappa number, containing lower amount of rejects, but also a decrease in total yield must be taken into account.

The presence of valves of siliques in straw leads to lower pulp yield and has also a negative impact on strength characteristics of pulp. The breaking length of beaten rapeseed straw pulp (≈ 5 km) seems to be greater than that of waste paper (≈ 4 km), but lower in comparison with unbleached softwood kraft pulp (≈ 8 km).

5. References

1. Atik, C. 2002. Soda-AQ pulping of okra stalk. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 36, 2002, no. 3 – 4, 353 – 356. ISSN 0576-9787.
2. Dutt, D., Upadhyaya, J. S., Malik, R. S. and Tyagi, C. H. 2005. Studies on the pulp and papermaking characteristics of some Indian non-woody fibrous raw materials I. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 39, 2005, no. 1 – 2, 115 – 128. ISSN 0576-9787.
3. Fišerová, M., Gigac, J., Majtnerová, A. and Szeiffová, G. 2006. Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus* L., *Atriplex hortensis* L., *Helianthus tuberosus* L.) for pulp production. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 40, 2006, no. 6, 405 – 412. ISSN 0576-9787.
4. Hernadi, A., Lele, I., Rab, A., Vig, A., Lepenye, G., Janowszky, J. and Brochier B. 2006. New annual plant (industrial grass) as raw material for pulp and paper industry. In Proceedings of Int. Symp. "Challenges of Pulp and Papermaking Technology", Bratislava. Nov. 8 – 10, 2006.
5. Khristova, P., Kordaschia, O., Patt, R. and Karar, I. 2006. Comparative alkaline pulping of two bamboo species from Sudan. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 40, 2006, no. 5, 325 – 334. ISSN 0576-9787.
6. Sharwar Janah, M., Nasima Chowdhury, D. A. and Khalidul Islam, M. 2007. Pulping of dhaincha (*sesbania aculeata*). In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 41, 2007, no. 7 – 8, 413 – 421. ISSN 0576-9787.
7. Rodríguez, A., Moral, A., Serrano, L., Labidi, J. and Jiménez, L. 2008. Rice straw pulp obtained by using various methods. In Bioresource Technology, vol. 99, 2008, no. 8, 2881 – 2886. ISSN 0960-8524.
8. Enayati, A. A., Hamzem, Y., Mirshokraie, S. A. and Molaii, M. 2009. Papermaking potential of canola stalks. In BioResources, vol. 4, 2009, no. 1, 245 – 256. ISSN 1930-2126.
9. Potůček, F. and Milichovský, M. 2011. Rapeseed straw as a possible source of non-wood fibre materials. In Cellulose Chemistry and Technology, vol. 45, 2011, no. 1 – 2, 23 – 28. ISSN 0576-9787.

Analýza vplyvu technológie na finálne vlastnosti papiera

Jana Provazníková, Ján Gallik, Soňa Kirschnerová, Štefan Šutý, Katarína Vizárová

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
jana.provaznikova@stuba.sk

Abstract: As a material, paper has certain specific characteristics resulting from the features of substances used for its production, from the manner of processing and used technology. As a universal carrier of information, it has increasingly become a common target of counterfeiters. Whether modifications or whole counterfeits are made, all these are subject to investigation and forensic examination. To successfully identify differences between the original and the questioned document, it is also necessary to have knowledge of the structure, composition and specific properties of paper. The existence of different types of technology in papermaking as well as types of technology of production of the main component - pulp and the consequent diversity in the resulting properties, allow us to identify subtle differences that give each package or a sheet of paper originality and unique character. Therefore, it is necessary that the investigators, who come into contact with evidence have knowledge about the nature of technological processes and substances present in the production process, because the type of used technology and the identification of substances provide important information leading to finding differences in their documents.

Kľúčové slová: grafický kancelársky papier, formácia, FT-IR analýza, kriminalistické skúmanie dokumentov

1. Úvod

Pre potreby kriminalistického skúmania dokumentov je dôležitá podrobná charakterizácia najrôznejších vlastností papiera. Získané hodnoty špecifických vlastností papiera môžu umožniť identifikáciu aj nepatrnych rozdielov pri skúmaní sporného dokumentu, napr. aj medzi jednotlivými hárkami papiera pri dokazovaní nepravosti jedného listu, ktorý sa nezhoduje so zvyškom skúmaného dokumentu.

Pri vyhodnocovaní rozdielov medzi viacerými hárkami dokumentu môže poslužiť aj identifikácia prítomnosti niektorých papierenských aditív pridaných do papiera v procese jeho výroby. Predovšetkým ide o typ použitého plniva a jeho množstvo v hárkoch skúmaného dokumentu. Pridanie plniva mení všetky vlastnosti papiera, teda predovšetkým pevnostné, štruktúrne a optické. Umožňuje dosiahnutie vysokej belosti a opacity, zlepšenie potlačiteľnosti, rozmerovej stálosťi, hladkosti, adsorpcie kvapalín aj zvýšenie mäkkosti papiera. Všetky tieto skutočnosti sa do-

kážu prejaviť na niektorých merateľných vlastnostiach papiera, ktorých správnu interpretáciou je možné identifikovať aj zdanivo nepatrné rozdiely či už medzi rôznymi druhami papiera alebo medzi jednotlivými hárkami rovnakého druhu papiera.

2. Metódy

Zatial' čo metódy skúšania kvality papiera prostredníctvom merania fyzikálno-chemických charakteristík, napr. stanovením mechanických a optických vlastností, sú dané príslušnými normami, metódy určené na kriminalistickej skúmanie a identifikáciu dokumentov až tak často uvádzané nie sú. Avšak mnohé postupy, ktoré sa využívajú v papierenskom priemysle napríklad ako súčasť kontroly kvality finálneho produktu, sú aplikovateľné taktiež pre kriminalistickej vedy.

V prvom rade je možné skúmať fyzikálne vlastnosti papiera ako jeho farba, hrúbka, hmotnosť, opacita a fluorescencia [1]. Táto úroveň skúšok je pomerne rýchla a nedeštruktívna, pričom často krát je dostačujúca pre dôkaz, že dve alebo viac vzoriek papiera sú rôzne. Tento typ testov však poskytuje menej reprodukovateľné výsledky obzvlášť pri skúmaní novodobých dokumentov, kde substrátom je grafický kancelársky papier, ktorý v súčasnej dobe v oblasti technológie výroby papiera podlieha vysokej štandardizácii, teda v konečnom dôsledku sa väčšina týchto papierov vyznačuje vysokou uniformitou.

Pri výrobe papiera sa však používajú technologické zariadenia, ktoré zanechávajú na papieri určité stopy typické pre danú výrobu, podľa ktorých je možné pri skúmaní dokumentov identifikovať niektoré nepatrné rozdiely na vlastnostiach papiera. Keďže stopy sú pre každú technológiu iné, nie je možné, aby falšovateľ vyhotobil dokonalú imitáciu originálu papiera. Medzi tieto stopy patrí napríklad aj formácia, ktorá vzniká pri nerovnomernom natekaní papieroviny na papierenské sito. Tým na niektorých miestach papiera vznikajú zhluhy vlákien, ktoré spôsobujú nerovnomernú hrúbku papiera, nerovnomernú transparentnosť, plošnú hmotnosť a podobne. Okrem subjektívnej kontroly formácie papiera (pozorovanie obláčkoviosti proti prechádzajúcemu svetlu) existujú aj objektívne spôsoby vyhodnocovania formácie ako obrazová analýza alebo meranie formácie na optických formačných testeroch.

3. Experiment

Vo všetkých fázach experimentu bol predmetom skúmania súbor deviatich druhov grafického kancelárskeho papiera.

Prvým krokom v experimente bolo charakterizovať formáciu ako optickú nehomogenitu, ktorá sa môže použiť pri kriminalistickej skúmaní dokumentov a na vrhnúť postup pri vyhodnocovaní tak, aby viedol k odhaleniu rozdielov medzi hárkami dokumentu.

Výsledky práce poukazujú na to, že papiere s rozdielnym priečinkom je možno rozlísiť objektívnym meraním. Táto veličina sa však nevzťahuje na určenie pôvodu papiera, nakoľko závisí od parametrov a podmienok výroby papiera [2].

Ďalšia časť experimentu bola postavená na teoretických predpokladoch ultrazvukového merania papierov pre kriminalistické skúmanie dokumentov. Overila sa možnosť využitia merania charakterísk papiera nedeštruktívou ultrazvukovou metódou, vhodnou na rozlišovanie papierov TSO zariadením. Výsledky ukazujú, že meranie papierenských charakterísk ultrazvukom predstavuje dobrý predpoklad pre využitie tejto metódy na porovnávanie papierov z hľadiska ich manipulácie v dokumente. Využitie metódy pre kriminalistické účely je však potrebné ešte podrobnejšie rozpracovať [3].

Hlavná časť experimentu bola zameraná na identifikáciu rozdielov medzi jednotlivými hárkami v súbore papierov, založenom na štatistickom vyhodnotení FT-IR spektier zvolených vzoriek papiera metódou analýzy rozptylu. Tento prístup je zvolený pre riešenie špecifického problému rozlišovania grafických kancelárskych papierov, ktoré vo väčšine prípadov obsahujú rovnaký druh plniva - uhličitan vápenatý, s malými rozdielmi v jeho koncentrácii. Práve tento druh papiera je problematický z hľadiska kriminalistického skúmania dokumentov, ktoré sú v súčasnosti produkované vo veľkom množstve, vyznačujú sa výraznou uniformitou a čoraz častejšie sa stávajú predmetom falšovania.

Testovanie navrhnutého postupu sa realizovalo na súbore 9 modelových vzoriek papierov. Následnou aplikáciou štatistických metód na vyhodnotenie nameenaných spektrálnych dát sa dokazovala variabilita v obsahu plniva pre rôzne druhy papiera.

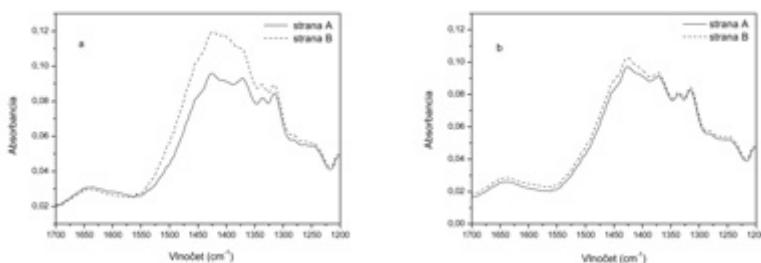
4. Výsledky a zhodnotenie

V prvom rade sa posudzovala variabilita hodnôt absorbancie medzi jednotlivými stranami hárku, pričom týmto spôsobom sa podarilo poukázať na dvojstrannosť ako vlastnosť papiera súvisiaca s príslušnou technológiou výroby, pretože táto je spôsobená pri formovaní papiera jednosmernou filtráciou na site papierenského stroja. V prípade niektorých vzoriek, kedy bol vyhodnotený tento faktor ako štatisticky významný, možno konštatovať, že samotná dvojstrannosť papiera môže byť jedným z významných rozlišovacích faktorov, ktorý sa do veľkej miery môže podieľať na úspešnej identifikácii rozdielov medzi rôznymi hárkami papiera v dokumente. Ide o prípady, kedy niektorý z hárkov v dokumente vykazuje dvojstrannosť na rozdiel od zvyšných hárkov v skúmanom dokumente. So súčasným trendom zavádzania nových technológií dvojsitových strojov do výroby tak môžeme identifikovať rozdiel medzi hárkami aj na základe porovnávania výsledného tvaru spektier skúmaných papierov, pričom sledujeme, či je u nich daná vlastnosť (dvojstrannosť) potlačená alebo dokázaná.

Dalej sa posudzovala variabilita hodnôt absorbancií medzi ôsmymi konkrétnymi miestami merania na jednom hárku papiera, pričom tento faktor súvisí s ďalšou vlastnosťou papiera - heterogenitou. V tomto prípade však boli získané výsledky štatisticky nevýznamné, čo v konečnom dôsledku znamená, že uvedená vlastnosť nie je vhodná na sledovanie a rozlišovanie pravých a sporných hárkov papiera v skúmanom dokumente. Na druhej strane však dáva informácie o kvalite papiera

z hľadiska vplyvu technológie na homogenitu a distribúciu zložiek v páse papiera.

Tretím skúmaným aspektom bolo sledovanie rozdielov hodnôt absorbancií jednotlivých hárkov v rámci konkrétneho balíka papiera a dodržaného poradia hárkov v balíku. Aj v tomto prípade boli zaznamenané štatisticky nevýznamné výsledky. Z toho vyplýva, že sledovanie zmien na za sebou idúcich hárkoch v rámci jedného balíka papiera nedokáže poskytnúť informácie vhodné na kriminalistickej skúmanie a porovnávanie. Táto skutočnosť však poukazuje na určité zaujímavé aspekty hodnotenia kvality finálneho produktu, teda v tomto prípade uniformnosť jednotlivých hárkov papiera v rámci jedného druhu papiera.



Obr. 1: Porovnanie FT-IR spektier hárkov papiera

a) s potvrdenou dvojstrannosťou a b) s potlačenou dvojstrannosťou

V prípade samostatných balíkov papiera reprezentujúcich 9 konkrétnych druhov grafického kancelárskeho papiera sa sledovali rozdiely v hodnotách absorbancií pre jednotlivé balíky, ktoré sa takto porovnávali medzi sebou. Variabilita absorbancií v sledovanej oblasti v rámci porovnávania medzi všetkými druhmi papiera bola bez pochýb potvrdená, pretože v danom prípade bolo možné hovoriť o štatisticky významných rozdieloch v analyzovanom súbore dát. Rovnako na základe analýzy rozptylu bolo možné konštatovať, že rozdiely medzi meranými kommerčne dostupnými grafickými kancelárskymi papiermi sú štatisticky významné a teda je možné ich navzájom odlišiť, a že tento postup je vhodný pre účely kriminalistickejho skúmania a rozlišovania rôznych druhov papierov [4].

5. Záver

Výsledky experimentu potvrdili, že spektrálnou analýzou grafických kancelárskych papierov so zameraním sa na hodnotenie obsahu plniva a jej následným štatistickým spracovaním je možné rozlišiť jednotlivé druhy papiera a môžu sa spracovať do návrhu metódy pri identifikácii rozdielov medzi jednotlivými hárkami spornom dokumente. Rovnako na základe analýzy rozptylu možno konštatovať, že rozdiely medzi meranými kommerčne dostupnými kancelárskymi papiermi sú štatisticky významné a teda je možné ich navzájom odlišiť [5].

Poďakovanie:

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0324-10.

6. Literatúra

1. Parobok, Š.: Využitie fyzikálno – chemických charakteristík papiera pre kriminalistické skúmanie dokumentov, Diplomová práca, FCHPT STU v Bratislave, 2012
2. Fülpová, D.: Využitie optických nehomogenít papiera pre kriminalistické skúmanie dokumentov, Diplomová práca, FCHPT STU v Bratislave, 2013
3. Deszatová, T.: Kriminalistické skúmanie papiera, Bakalárská práca, FCHPT STU v Bratislave, 2013
4. Oravcová, L.: Využitie spektrálnych metód pre kriminalistické skúmanie dokumentov, Diplomová práca, FCHPT STU, Bratislava, 2012
5. Provazníková, J., Gallik, J., Majová, V., Kirschnerová, S., Vizárová, K.: Využitie FT-IR spektrálnej analýzy grafických kancelárskych papierov pre účely kriminalistického skúmania dokumentov, XVII. Mezinárodní konference Papír a celulóza 2013, Tribun EU, 2013, ISBN 978-80-263-0397-8

Metódy analýzy a identifikácie prírodných polymérnych látok

Lenka Dubinyová, Katarína Čížová, Aleš Ház, Alexandra Sládková

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, e-mail: lenka.dubinyova@stuba.sk

Abstract: *Natural polymer materials from renewable resources are becoming a part of objects with different functions, over time take historical value and are part of the cultural heritage. That is why it is important to stabilize them. One of the most important questions in protection and preservation is identification of the material composition and level of degradation of objects in cultural heritage. Method selection of analysis is linked to the information you want to identify. An important factor is non-destructivity. The article presents the identification of different types of fibers with FTIR and XRF analysis, as well as determining by fiber analysis by specific staining methods and analysis of natural waxes with FTIR and GS/MS analysis.*

Kľúčové slová: prírodné polymérne látky, analytické metódy, mikroskopické metódy, vlákninové zloženie

1. Úvod

Technický rozvoj ľudskej spoločnosti, zvyšujúci jej životnú úroveň, má aj svoje negatívne dôsledky, ktoré sprevádza stále sa zhoršujúce životné prostredie. Poškodzuje rastliny, živočíchy i človeka samotného, ale ničí aj neživé materiály. Koroduje látky, z ktorých sú vytvárané kultúrne a umelecké predmety – drevo, kovy, usne, textil, papier a iné. Následky negatívnych vplyvov môžeme do určitej miery zmierniť starostlivosťou o pamiatkové predmety a objekty. Ak má byť táto ochrana účinná, musíme poznáť ich materiálové zloženie, chemickú podstatu ako aj príčiny degradácie. Vyžaduje si to interdisciplinárny tím odborníkov z radu konzervátorov a reštaurátorov, v úzkej spolupráci s chemikmi [1].

2. Prírodné polymérne materiály

Kultúrno-umelecké predmety aj objekty sú tvorené organickými polymérnymi materiálmi a sú súčasťou veľkej časti zbierok z kolekcii múzeí, galérií, archívov a knižníc [2]. Široko zastúpené sú predmety na báze vysokomolekulových a nízkomolekulových látok, ktoré sú tvorené materiálmi ako drevo, papier, textil, koža, vosky a iné [3].

Medzi najrozšírenejší materiál patrí papier, ktorý je nosičom najrozmanitejších techník textu alebo obrazu. Papier je vláknitá hmota, ktorá sa tvorí z vod-

nej suspenzie tak, že sa jemné vlákna splstia a na papierenskom site sa spoja a vysušia. Vyrába sa prevažne z rastlinných vlákien, ktorých základom je celulóza [3, 4].

V objektoch kultúrneho dedičstva sa vyskytujú textilné vlákna prírodné (organické a anorganické) a chemické. Medzi vlákna organického pôvodu zaraďujeme rastlinné a živočíšne. Hlavnú zložku rastlinných vlákien (bavlna, ľan, juta, konope) tvorí celulóza, hemicelulózy a lignín. Živočíšne vlákna (ovčia vlna, prírodný hodváb) sú na bielkovinovej báze (Obr. 1). K prírodným anorganickým vláknam patria kovové nite (zlaté, strieborné, mosadzné, medené, cínové) a iné, ktoré sú známe vo forme ľahkého drôtika s prírodným jadrom a sú súčasťou výšiviek a brokátov (Obr. 4) [4].

Vosky (Obr. 2, 3), živice a oleje sú zmesou organických zlúčení, ktoré tvoria súčasť rôznych typov objektov a sú charakteristické dlhými uhlíovodíkovými reťazcami, s veľkými molekulovými hmotnosťami, s nasýtenými a nenasýtenými kyselinami a voľnými kyselinami a estermi [5]. Patria medzi zložité zmesi s komplikovanou chemickou podstatou. Z toho dôvodu nie je výskum štruktúry týchto materiálov a ich chemických reakcií uzavretý [1].

V práci sú uvedené príklady identifikácie materiálov v kultúrnom dedičstve pomocou analytických (napr. FTIR, XRF, GC/MS) a mikroskopických metód (stanovenie vlákninového zloženia), ktoré spresnili chýbajúce informácie o artefakte – typ použitého materiálu, stav, stupeň degradácie. Tieto informácie minimalizujú zásahy a maximálne predĺžia dobu jeho existencie.

3. Metódy analýzy

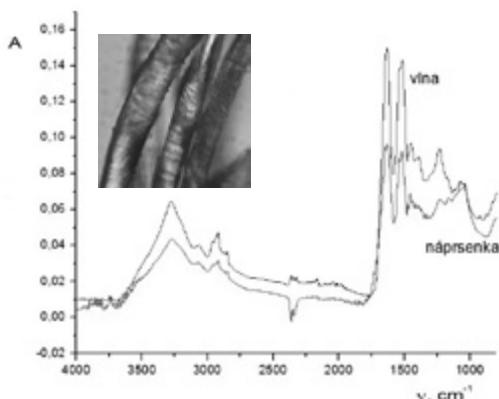
Materiálový prieskum by mal poskytovať objektívne informácie o merateľných vlastnostiach materiálov daného artefaktu, ktorý nie je jednoduchou štruktúrou, ale štruktúrou zložitou, meniacou sa a podliehajúcou starnutiu i degradácii. Výsledky získané prostredníctvom aplikácie analytických metód nám poskytujú odpovede na rôzne typy otázok. Informujú nás o druhu materiálu, chemickom zložení a štruktúre, čo nám môže potvrdiť autenticitu, stupeň degradácie artefaktu a na druhej strane zabezpečuje neinvazívny prístup k objektom. Niekoľko slúžia na rozšírenie poznatkov o historickej technológií. Samozrejme interpretáciou výsledkov treba byť opatrný vzhľadom na určité špecifiká. Objem vzorky je veľmi malý, čím sa vylučuje použitie niektorých analytických metód, chemická podstata materiálu môže byť pozmenená samotným starnutím alebo pôsobením prímesí, ktoré môžu degradáciu procesov urýchliť [6].

Medzi neinvazívne a nedeštruktívne analytické metódy patrí infračervená spektrometria s Fourierovou analýzou (FTIR), röntgenová fluorescenčná analýza (XRF), plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou (GC/MS) a optická mikroskopia.

Výhodami prezentovaných metód pre využitie v analýze materiálov objektov dedičstva sú: rýchlosť záznamu, získanie mnohých informácií aj o veľmi komplikovaných organických molekulách vrátane polymérov, nedeštruktivnosť alebo se-

mi-deštruktívnosť, vysoká selektívnosť a citlivosť, možnosť analyzovať rôzne formy materiálov dedičstva [7].

Spojenie FTIR analýzy a optickej mikroskopie prinieslo pozitívne výsledky pri identifikácii vzorky vlákna z odevu z konca 18. storočia. Na základe porovnania nameraných FTIR spektier a spektier z databázy sa vlákno identifikovalo ako živočíšne. Dodatkovým mikrosnímkom sa potvrdila prítomnosť keratínového vlákna z vlny (Obr. 1).



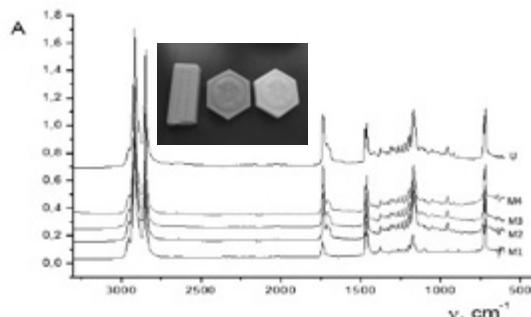
Obr. 1: Porovnanie FTIR spektier vzorky odobratej z odevu z konca 18. storočia a spektra vlny z databázy. Mikroskopická snímka vzorky pri 40 násobnom zväčšení zobrazuje šupinky, ktoré sú typické pre keratínové vlákna vo vlni.

Kombinácia FTIR a GC/MS analýzy sa použila pri identifikácii neznámeho materiálu a jeho degradačných produktov. Vzorka bola odobratá z figuríny z II. polovice 19. storočia. Materiálovou analýzou na základe FTIR spektroskopie sa zistilo, že figurína je vyrobená zo včelieho vosku bez prímesí. Následne GC/MS analýza potvrdila vysoký stupeň degradácie voskových častí sochy vzhľadom na prítomnosť degradačných produktov. Nastali zmeny v zastúpení n-alkénov, čo svedčí o prejave vysokého stupňa degradácie, keďže sprivedným znakom degradácie je ubúdanie nenasýtených väzieb. Taktiež sa zvýšil počet metyl esterov kyselín, kedy sa vplyvom starnutia zvyšuje počet karboxylových skupín vo forme esterov vyšších mastných kyselín (Obr. 2, 3).

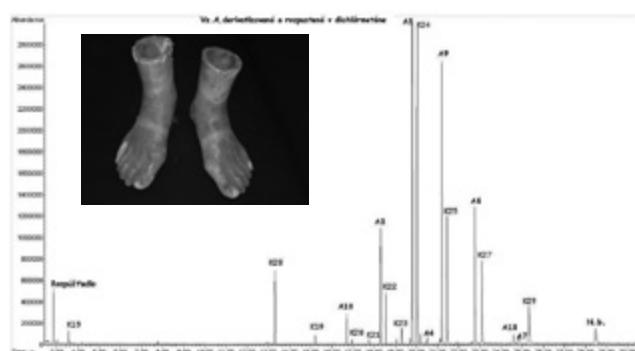
Pomocou fyzikálno-chemických analýz sa charakterizovalo materiálové zloženie liturgického rúcha pochádzajúceho z polovice 18. storočia, ktorého súčasťou boli kovové nite z bortní (*Bortňa – ozdobná stužka*).

Optickou mikroskopiou pri 10 násobnom zväčšení bola zaznamenaná štruktúra kovových níti. Kovové nite sú tvorené jadrom a obalom. Jadro nití je tvorené súborom vláken, ktoré sú ovinuté pevným kovovým pásom. Prítomnosť kovov bola potvrdená XRF analýzou, ktorou sa zistilo, že kovové nite obsahujú vo veľkom množstve Ag a v malom množstve Fe, Cu a Au (Obr. 4a). Prvky ako Au, Ag, Cu, Zn

a ich zlatiny sa bežne používali na výrobu kovových vláken takmer výlučne do 19. storočia. Jadro kovovej nite tvoria vlákna z prírodného hodvábu, ktoré boli identifikované prostredníctvom FTIR analýzy (Obr. 4b) [8].



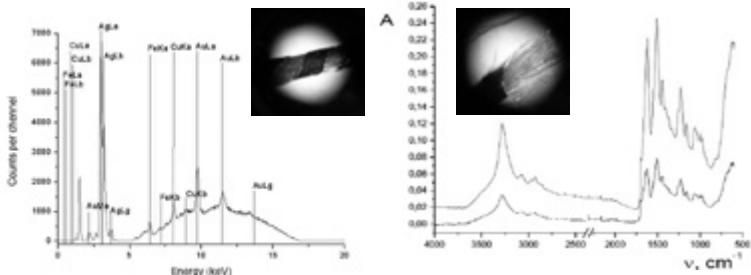
Obr. 2: Identifikácia neznámeho materiálu z figuríny z II. polovice 19. storočia pomocou FTIR spektroskopie (U – vzorka odobratá z figuríny, $M1 – M4$ modelové vzorky včielieho vosku).



Obr. 3: Na základe výsledkov GC/MS analýzy sa stanovi stupeň degradácie a degradačné produkty včielieho vosku z figuríny z II. polovice 19. storočia (A označuje n-alkán, K je označenie pre mastnú kyselinu).

4. Záver

Pre identifikáciu a analýzu materiálov v objektoch kultúrneho dedičstva je dôležitá nedeštruktívnosť, kvalitné databázy k jednotlivým metodikám bez ktorých by identifikácia neznámych vzoriek bola komplikovaná, vedomostný potenciál, ktorý zahŕňa poznatky z oblasti chémie, analýzy, identifikácie, historickej a súčasnej technológie výroby týchto materiálov, ale aj prehľad v umeleckých a reštaurátorovských technikách, čo si vyžaduje spoluprácu v interdisciplinárnom tíme.



Obr. 4: Mikroskopické snímky kovového vlákna z kazule zo súboru liturgických textílií z pol. 18. storočia, 10 násobné zväčšenie. a) XRF spektrum kovových nití. b) FTIR spektrum jadra kovovej nite porovnané s databázou spektier.

(Kazula – kedysi bohatě zdobené, dnes jednoduché liturgické bohoslužobné rúcho katolíckych kniažov s otvorom pre hlavu a pre ruky, nosené pri omši cez albu, ornát)

Podakowanie

Ďakujeme doc. Ing. Kataríne Vizárovej PhD. a Ing. Michalovi Jablonskému PhD., za odbornú pomoc a cenné rady.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0324-10 a Nadačným fondom Telekom pri Nadácií Pontis – ST2013_76.

5. Literatúra

1. Zelinger, J., Šimůnková, E., Kotlík, P. 1982, Chemie v praci konzervatora a restauratora. 1. vyd. Praha: Academia. 57, 85 s.
2. Florian, M. – L. E., Kronkright, D. P., Norton, R. E. 1990. The conservation of artifacts made form plant materails. The Getty Conservation Institute. ISBN 0-89236 160-3.
3. Kučerová, I., Ohlídalová, M., Vávrová, P., Skrdlantov, M., Doubravová, K. Korode a degradace materiálů (učební texty pro restaurátorz a konyervátory). [online]. Praha: VŠCHT. [cit. 2014-02-12]. Dostupné na internete: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/html/index2.htm>.
4. Baláž, M. a i. 1982. A – Z. Konzervátora. 1. vyd. Bratislava: Ústredná správa múzeí a galérií. 115, 207 s.
5. Čižová, K. 2013. Analýza a konzervovanie zbierkových predmetov obsahujúcich prírodné vosky. Diplomová práca. Bratislava: FCHPT STU. 43 – 44 s.
6. Kopecká, I., Nejedlý, V. 2005. Průzkum historických materiálů: Analytické metody pre restaurování a památkovou péči. Praha: Grada. 8, 26 s. ISBN 80-247-1060-9, s. 8, 26
7. Reháková, M., Čeppan M., Gál, L. 2012. Využite nedeštruktívnych spektroskopických metód pri identifikácii materiálov v objektoch kultúrneho dedičstva. Konzervačná veda a technológie pre ochranu kultúrneho dedičstva. Bratislava: X-Print s.r.o. 69 – 72 s. ISBN 978-80-8060-288-8.
8. Klöcklerová, P. a i. 2012. Kazula. In Zborník Slovenského Národného Muzea CIII. História 49. 111 – 134 s. (v tlači).

Effect of supercritical fluid extraction on the composition of main wood components

Aleš Ház, Alexandra Sládková, Katarína Čížová,
Lenka Dubinyová, Igor Šurina

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia E-mail: ales.haz@stuba.sk

Abstract: A supercritical fluid extraction with CO₂ (SFE) method was investigated for the treatment of hardwood and softwood samples. In this work were studied changes in the content of major wood constituents (cellulose, hemicellulose and lignin) after SFE treatment. The effect of efficiency of SFE was evaluated by determination of cellulose, soluble and insoluble lignin, and hemicellulose content.

Keywords: wood compounds; supercritical fluid extraction; structure changes; wood extractives

1. Introduction

Wood is an important raw material used in the industry for fabrication of many economically important products, e.g. paper and paper products, cellulose and cellulose derivates. The quantity of extractives remaining in the wood pulp after the pulping and bleaching processes has influence on additional processing or properties of the pulp. Extractives are commonly defined as the matter that can be removed from the wood by a solvent system during Soxhlet extraction.

One purpose of the extractives presence in wood is to protect this natural and renewable matter against external unfavourable influences [1]. On the other hand these compounds can be used for the production of stabilizers, natural pharmaceuticals, essential oil, drugs, waxes etc. However, content of extractives is highly variable not only from tree to tree but also within an individual tree [2]. Function of SFE method is thus in obtaining an extract of the wood and the subsequent use remaining material for further treatment, e.g. for the production of pulp and paper, or acquiring carbohydrate and aromatic substances [3-6].

Cellulose and lignin are the most abundant organic compounds, representing a vast amount of biomass (in the range of hundreds of billions of tons). It is interesting to note that only 3% of this large resource is actually used. Despite the fact that a significant amount of recent research is carried in the purpose to augment the industrial using of readily available carbohydrates as organic raw materials [3-9], the systematic exploitation of this vast resource is still in progress.

Fractionation of lignocellulosic material is a therefore critical step in the valorization of lignins, cellulose, hemicellulose and extractives [7, 10-13].

2. Material and Methods

Four species of wood were analysed before and after treatment by SFE with CO₂.

Characterisation and pre-treatment of material can be divided to 4 steps. In the first step all samples were milled to size 60-80 mesh. Milled samples were then in the second step extracted with ethanol by Soxhlet apparatus, according to TAPPI method T264 om-88. Amount of extractives in the raw material was determined by gravimetric analysis. In the third step, after removing extractives, obtained matter was separated into two fractions. The first one was used for the determination of lignin (T222 om-88) and second one was used in the determination of holocellulose by Wise method (NREL/TP-510-42618). In the last step was determined amount of cellulose (Wise) and of soluble lignin (STN 50 0538). Amount of insoluble lignin was calculated from data of total soluble lignin and from lignin determined in step III. Degree of degradation (DoD) was determined by Limiting Viscosity Number (LVN) method (ISO STN 5351/1):

$$\log LVC = \log[\eta] = \log \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \cdot c - k[\eta] \cdot c \quad (1)$$

($\eta - \eta_0$) / $\eta_0 \cdot c$ - is Viscosity Number (cm³.g⁻¹)

k - is empiric constant

c - is concentration of absolutely dry cellulose in diluted solvent (g.ml⁻¹)

3. Results and Conclusion

Determination of the basic building components of wood (plant raw material) before and after treatment, can serve us to evaluate the effect of SFE method.

The obtained results from SFE for softwood samples are shown in the Table 1. In the Table 2 are shown the results for hardwood samples. All results are recalculated to absolute dry content.

Degree of degradation (DoD) can be used to compare and evaluate the extraction effect on treated materials.

It is also possible to present the changes in the percentage of individual components. The main effect of extraction was observed in the case of lignin component. This extraction procedure shows other possibility for refining of pulp, and good results in the cellulose purification in isolation process.

Effect of SFE treatment on softwood and hardwood samples is mainly observed in the different content of lignin. Hardwood species are in general more resistant in SFE process.

Tab. 1: Changes in structural parameters of softwood samples

Sample	Pine - untreated	Pine - treated	Spruce- untreated	Spruce - treated
dry matter [%]	92.96	95.52	91.78	93.89
ash [%]	0.46	0.40	0.36	0.42
extractives [%]	2.58	14.73	0.63	22.86
lignin soluble [%]	25.1	8.75	25.33	13.91
lignin insoluble [%]	0.12	0.10	0.12	0.08
Holocellulose (HC) [%]	75.88	77.07	79.77	66.64
α - cellulose [%] in HC	54.64	69.13	58.92	61.26
hemicellulose [%] in HC	21.24	7.94	20.84	5.38
LVN [cm ³ /g]	1079.82	531.48	1169.03	549.89
DoD [%]	-	49.22	-	47.04

Tab. 2: Changes in structural parameters of hardwood samples

Sample	Birch - untreated	Birch - treated	Eucalyptus - untreated	Eucalyptus - treated
dry matter [%]	95.46	95.50	93.26	94.91
ash [%]	0.42	0.43	0.28	0.56
extractives [%]	8.19	22.37	2.86	17.99
lignin soluble [%]	25.9	3.88	16.48	4.13
lignin insoluble [%]	0.35	0.05	0.58	0.11
Holocellulose (HC) [%]	65.28	72.37	84.57	73.65
α - cellulose [%] in HC	43.96	63.50	51.55	64.27
hemicellulose [%] in HC	21.33	8.87	33.02	9.37
LVN [cm ³ /g]	1258.06	742.98	1061.13	753.83
DoD [%]	-	59.06	-	71.04

After SFE treatment was observed a significant decrease in the content of soluble lignin. On the other hand the content of extractives was after SFE treatment higher, which was the result of degradation of the lignin that has passed into extractives. LVC values further confirmed the degradation effect on cellulose structures.

Acknowledgement

This publication was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0850-11.

This article was also supported by the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic within the Research and Development Operational Programme for the project "University Science Park of STU Bratislava", ITMS 26240220084, and National Center for Research and Application of Renewable

4. References

1. Scheffer T.C., Cowling, E.B., Natural resistance of wood to microbial deterioration. Annual Review of Phytopathology, 1966. - Zv. 4. – p. 147-168.
2. G.T. Kirker A.B. Blodgett, R.A. Arango, P.K. Lebow, C.A. Clausen, The role of extractives in naturally durable wood species, International Biodeterioration & Biodegradation, 2013. - Zv. 82. – p. 53-58. - 0964-8305.
3. Carbohydrates as Organic Raw Materials, F.W. Lichtenthaler (Ed.), VCH, Weinheim/New York, 1991.
4. Carbohydrates as Organic Raw Materials II, G. Descotes (Ed.), VCH, Weinheim/New York, 1993.
5. Carbohydrates as Organic Raw Materials III, H. van Bekkum et al. (Eds.), VCH, Weinheim/New York, 1996.
6. Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, H. Eierdanz (Ed.), VCH, Weinheim/New York, 1996.
7. F.W. Lichtenthaler, S. Mondel, Pure Appl. Chem., 1997, 69, 1853.
8. A. Hugill, Introductory Dedicational Metaphor, in Sugar and all that. A History of Tate and Lyle, Gentry Books, London, 1978.
9. Rajesh N. Patel, Santanu Bandyopadhyay, Anuraddha Ganesh, A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass, Energy Conversion and Management, Volume 52, Issue 1, January 2011, Pages 652-657, ISSN 0196-8904, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.043>.
10. Jablonský, M., Botková, M., Kočíš, J., Šima, J., 2014. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. In Cell Chem Technol, accepted.
11. Jablonský, M., Botková, M., Adamovská, J., 2014. Prediction of content of methoxyl groups in lignin from ultimate analysis. In Cell Chem Technol, accepted
12. Kubačková, J., Feranc, J., Hudec, I., Šutý, Š., Jablonský, M., Annus, J., Preto, J., 2013. Antioxidant properties of lignin in rubber blends. In Elastomery. Tom 17, Nr. 3, p. 21-27.
13. Ház Aleš, Jablonský Michal, Vrška, Milan, Straková, Mária, Sládková Alexandra, Šurina Igor: Extraktívne látky z biomasy - zdroj chemických zlúčenín s pridanou hodnotou, 2013 X. International Symposium "Selected Processes at the Wood Processing", Zvolen : Technical University in Zvolen, p. 20-26

Characterization of isolated lignins

Andrea Škulcová, Michal Jablonský, Aleš Ház

Institute of Natural and Synthetic Polymers, Faculty of Chemical and Food Technology,
Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava,
andrea.skulcova@gmail.com

Abstract: Lignin is a natural polymer. It is impossible to be isolated in a native form. Its character depends on the form of isolation. It is necessary to characterize a lignin before working with it. This work contains the basic methods of lignin's characterization. Also some methods (dry, ash, elementar analysis, solubility, heat of combustion, UV/VIS, FTIR, TGA) were tested on the real sample of lignin.

Keywords: lignin, characterization

1. Úvod

Lignín je jedným z biopolymérov, ktorý má najslúbenejší potenciál nahradíť použitie neobnoviteľných surovín, nakoľko je lacný a biodegradovateľný. Na súši je druhým najrozšírenejším polymérom po holocelulóze [1]. Ročný príastok lignínu je 30 miliárd ton [2]. Nech už je cieľom lignín spaľovať alebo získavať z neho cenné chemikálie je vždy potrebné ho charakterizovať.

Štruktúra lignínu sa mení v závislosti od zdroja, ale významný vplyv na zmenu štruktúry má spôsob izolácie. Vo všeobecnosti je nemožné izolovať natívny lignín, preto je potrebné v práci uviesť spôsob akým bol lignín získaný. Vzhľadom na veľkú variabilitu lignínových zlúčenín sa používa niekoľko metód na ich charakterizáciu.

Cieľom tejto práce bolo vypracovať metodický postup na charakterizáciu lignínových zlúčenín a vybrané metódy experimentálne overiť.

2. Experimentálna časť

Chemická charakterizácia lignínov a ich derivátov nie je jednoduchá, kvôli ich priestorovej štruktúre, variabilite väzieb, funkčných skupín, náročnej izolácii a nízkej rozpustnosti v organických rozpúšťadlach. Práve kvôli spomínaným dôvodom bolo navrhnutých niekoľko rozdielnych metód na charakterizáciu lignínov [1].

Vzorka lignínu, ktorá sa charakterizovala bola dodaná vo forme prášku z firmy Innventia AB.

Popol bol stanovený po spálení vzorky pri 525°C za použitia metódy TAPPIT211 OM-93. Sušina sa stanovila podľa normy STN EN ISO 638.

Elementárna analýza

Uhlík, dusík, vodík a obsah síry bol stanovený pomocou elementárnej analýzy použitím analyzátora Vario Macro Cube, Elementar.

Stanovenie karboxylových skupín - číslo kyslosti

100 ml 95 % – ného roztoku etanolu vo vode sa upravilo na pH = 9 použitím 0,1 mol/l hydroxidu sodného. Po pridaní 1 g absolútne suchého lignínu sa zmes nechala 10 minút miešať. Potom sa titrovala späť na pH = 9 pomocou 0,1 mol/l hydroxidu sodného [3].

Stanovenie karboxylových skupín – titrácia vodným roztokom

Presne navážené množstvo 0,5 g absolútne suchého lignínu sa rozpustilo v 5 ml alkalického vodného rozpúšťadla (my sme použili 0,1 mol/l roztok hydroxidu sodného). Po 1 hodine miešania sa pH upravilo na 12 pomocou hydroxidu sodného. Po ďalších 2 hodinách miešania sa roztok titroval s 0,1 mol/l kyselinou chlorovodíkovou na pH = 7 [3].

Rozpustnosť lignínu

Lignín sa vyznačuje nízkou rozpustnosťou v organických rozpúšťadlach. Existuje však niekoľko vhodných rozpúšťadiel, v ktorých sa lignín dobre rozpúšťa a na základe toho vieme rôzne ligníny medzi sebou porovnať. Používa sa napríklad chlorid lítny/dioxán, tetrahydrofuran, 1,4-butádiol/voda, hydroxid sodný/voda alebo etanol/voda.

Presne 1 g absolútne suchého lignínu sa rozpustilo v 50 ml DMF (dimetylformamid) s 0,2 mol/l chloridom lítnym. Rovnako sa postupovalo pri použití 50 ml rozpúšťadla THF (tetrahydrofuran). Roztoky sa nechali cez noc pri izbovej teplote a po filtriácii sa nechala zrazenina vysušiť pri 70 °C [3].

UV/VIS spektroskopia (diferenčná metóda)

Spektroskopickou metódou UV/VIS sa stanovili diferenčné excitačné spektrá, pričom z nich sa následne určili maximá pri dvoch vlnových dĺžkach, 300 nm a 350 nm.

Následne sa stanovili koncentrácie fenolických hydroxylových skupín – konjugovaných, nekonjugovaných a ich celkový obsah [4].

Nekonjugované fenolické štruktúry:

$$\text{OH(I+III)} = (0,250 \times A_{300\text{ nm}}(\text{NaOH}) + 0,0595 \times A_{350\text{ nm}}(\text{NaOH})) \times (I/(cxl)) [\text{mmol/g}]$$

Konjugované fenolické štruktúry:

$$\text{OH(I+IV)} = (0,0476 \times A_{350\text{ nm}}(\text{NaOH})) \times (I/(cxl)) [\text{mmol/g}]$$

A – absorbancia

c – koncentrácia lignínu (g/l)

I – šírka kyvety (cm)

Navážilo sa 5 mg lignínu, ktorý sa rozpustil v 5 ml dioxánu a 5 ml 0,2 mol/l hydroxidu sodného. Z roztoku sa odoberalo pipetou 2 x 2 ml a preneslo do pripravenej 25 ml baniek. Banky sa doplnili do objemu 25 ml. Jedna sa doplnila roztokom bufferu (pH = 6, citran sodný, Merck) a druhá 0,2 mol/l hydroxidom sodným. Banka s bufferom slúžila ako pozadie pri analýze UV/VIS spektroskopie.

FTIR spektroskopia

Pomocou Fourierovej transformácie infračervenej spektroskopie (FTIR) sa charakterizovali funkčné skupiny lignínu. FTIR bola uskutočnená pomocou Nicolet spektrometra. Bola zaznamenaná oblasť medzi 4000 a 400 cm^{-1} , rozlíšenie 4 cm^{-1} a 20 skenov. Vzorka bola pripravená s využitím bromidu draselného, pomer 1:100 (200 mg KBr približne). Spektrum sledovaného lignínu má rovnaký charakter ako uvádza literatúra [2].

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) lignínu bola uskutočnená s použitím Metler Toledo TGA/DSC zariadenia. Analýza bola robená v inertnej atmosfére dusíka. Meranie bolo robené v teplotnom intervale od 25 do 800 °C, pričom vzorka bola kondicionovaná pri teplote 25 °C počas 3 minút, rýchlosť ohrevu bola 50°C/min.

Spalné teplo

Spalné teplo (HHV) bolo stanovené pomocou FTT Calorimetrickej Bomby použitím štandardnej metódy [5].

Obsah metoxylových skupín

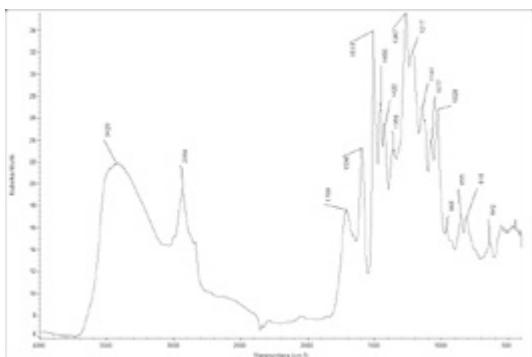
Obsah metoxylových skupín (% hmotnosti) lignínu bol vypočítaný za použitia nasledujúcej rovnice [6]:

$$\text{OCH}_3 = -18,5769 + 4,0658 (\text{H}) + 0,34543 (\text{O})$$

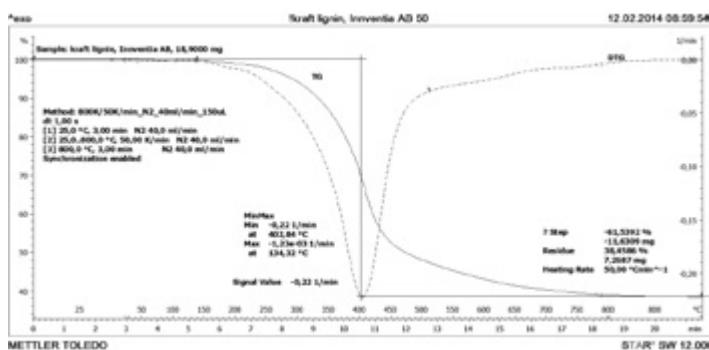
3. Výsledky a diskusia

Vzorka lignínu sa charakterizovala uvedenými metódami a postupmi. Na vzorek lignínu bola stanovená sušina $71,6 \pm 0,3\%$, obsah popola $0,42 \pm 0,02\%$ a elementárne zloženie 65,0 % C, 0,12 % N, 5,44 % H, 1,14 % S. Výhrevnosť skúmanej vzorky bola $26,8 \pm 0,5$ kJ/kg lignínu. Pomocou rovnice na predikciu metoxylových skupín sa stanovil obsah metoxylov na 13,2 %. Množstvo karboxylových skupín stanovených metódou čísla kyslosti bolo $0,54 \pm 0,02$ mmol/g lignínu. Množstvo karboxylových skupín stanovených metódou titrácie vodným roztokom bolo $0,64 \pm 0,10$ mmol/g lignínu. Rozpustnosť lignínu bola stanovená dvomi metodami a výsledky sú nasledovné: v LiCl/dioxán bola rozpustnosť $96,6 \pm 0,1$ % a v tetrahydrofurané bola $96,1 \pm 0,3$ %. Pomocou UV/VIS spektroskopie sa stanovili diferenčné excitačné spektrá. Podľa práce [7] sa stanovili koncentrácie fenolických hydroxylových skupín. Obsah nekonjugovaných fenolických štruktúr

bol 6,43 mmol/g, konjugovaných fenolických štruktúr bol 0,55 mmol/g a celkový obsah bol 6,98 mmol/g. Na obr. 1. môžeme vidieť FTIR spektrum skúmaného lignínu. Nachádzal sa tu silný široký pás medzi 3700–3000 cm⁻¹, ktorý je priradovaný vibráciám alifatických a fenolických OH skupín. Pás pri 2934 cm⁻¹ prislúcha vibráciám CH₂- a CH₃- skupín. Zaujímavou charakteristikou je, že lignínové spektrá nevykazujú absorpcné pásy pri 2800–1800 cm⁻¹. Identifikoval sa pás 1708 cm⁻¹, ktorý prislúcha vibráciám C=O väzbám v β lokácii a COOH skupine. Absorpčné pásy v okolí 1600 až 1420 cm⁻¹ indikujú prítomnosť aromatických kruhov typic-



Obr. 1: FTIR spektrum skúmaného lignínu



Obr. 2: TG a DTG krivka lignínu

kých pre lignín. Vibrácia pri 1267 a 1217 cm⁻¹ prislúcha guajacylovým kruhom a vibráciám C–O väzieb. Pás 1141 cm⁻¹ je spôsobený deformačnými vibráciami

C–H väzieb v guajacylových kruhoch. Pásy 1028 až 642 cm⁻¹ sú spôsobené deformačnými vibráciami C–O a C–H väzieb v aromatických kruhoch.

Na obr. 2 je TG a DTG záznam správania sa vzorky v inertnej atmosfére. Údaje z termickej analýzy poskytujú zásadné informácie o termickej stabilité vzorky a možnostiach využitia týchto preparátov ako plnív do kompozitných materiálov. Meranie môže byť uskutočňované v inertnej alebo oxidačnej atmosfére. V našom prípade je uvedený záznam správania sa vzorky v inertnej atmosfére. Zbytok pri teplote sa pohyboval na úrovni 61,5 %. Najväčší úbytok vzorky sa dosahuje pri teplote 402,8 °C.

4. Záver

Stanovenie vlastností izolovaných frakcií lignínu je jednou z najdôležitejších operácií. Charakterizácia lignínov vedie k určeniu vlastností lignínov a následne umožňuje lepšie využívať získané frakcie pri ďalšom spracovaní lignínu na produkty s pridanou hodnotou.

Podákovanie

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekty: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, „Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS kód projektu: 26240120016), Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028), spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka podpore v rámci riešenia projektov APVV 0850-11 a VEGA 1/0775/13.

5. Literatúra

1. Chung, H.; Washburn, N. R. 2012. Chemistry of lignin-based materials. *Green Materials*, 1, 137 – 160.
2. Bykov, I. 2008. Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy. Diplomová téma. Luleå Univerzita, 2008:020 – ISSN: 1402 – 1552.
3. Gosselink, R. J. A.; Abächerli, A.; Semke, H.; Malherbe, R.; Käaper, P.; Nadif, A.; van Dam, J. E. G. 2004. Analytical protocols for characterization of sulphur-free lignin. *Industrial Crops and Products*, 19, 271 – 281.
4. Kočiš, J. 2013. Charakterizácia vlastností vyzrážaných lignínov. Diplomová téma. STU Bratislava, FCHPT – 13576 – 40586.
5. Sivaramakrishnan, K.; Ravikumar P. 2011. Determination of higher heating value of biodiesels. *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 3, (11), 7981-7987.
6. Jablonský M., Kočiš J., Ház A. and Šima J. 2014. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. *Cellulose Chemistry and Technology*, accepted.
7. G. F. Zakis. 1994. Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives. Tappi Press, 1-102.

Vplyv spôsobu prípravy lignínov na ich termické vlastnosti

Alexandra Sládková, Aleš Ház, Lenka Dubinyová,
Katarína Čížová, Igor Šurina

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
e-mail: igor.surina@stuba.sk, alexandra.sladkova@stuba.sk

Abstract: Thermal degradation of lignin materials is one of the possibilities to convert these materials to the products with added value, or to prepare an appropriate source for biofuels. Study of the thermolytic reactions of lignin can lead to the development of new methods for the synthesis of various chemicals. All studied lignins were isolated by the precipitation from black liquor by different acids. Products of the precipitation were purified by ultrafiltration. Purified products were analyzed by thermal analysis (TG). The analysis was performed in reduction and inert atmosphere keeping identical temperature regime for all the samples. The aim of this study was to find the important temperature intervals of lignin degradation.

Keywords: Lignin, black liquor, thermal and elemental analysis, ultrafiltration

1. Úvod

Zložitá štruktúra lignínu je tvorená fenylopropánovými jednotkami [1]. Táto benzoindná 3D štruktúra zabezpečuje jeho termickú stálosť na rozdiel od iných prírodných polymérov [2].

Ročný prírastok lignínu sa odhaduje na 20 miliárd ton a zásoby asi na 300 miliárd ton [3]. Tieto skutočnosti predurčujú lignín ako vhodnú surovinu na získavanie energie a produktov s pridanou hodnotou [4-7]. Lignín je v súčasnej dobe považovaný za hlavný zdroj aromatických zlúčenín z obnoviteľných zdrojov [8]. Štruktúra lignínu je príčinou jeho najlepšej odolnosti, spomedzi všetkých prírodných polymérov zastúpených v biomase, voči teplotnému namáhaniu. Najdôležitejšie produkty, ktoré vznikajú termolytickými reakciami, sú fenoly [9].

Termická degradácia lignínu zahŕňa okrem množstva degradačných aj kondenzačných reakcií. Tento komplikovaný proces sa dá rozdeliť do viacerých oblastí [10]. Degradácia lignínov pri atmosférickom tlaku sa dá zjednodušene vysvetliť dvojstupňovým priebehom: degradáciou éterových, alkylovo-arylových väzieb a fragmentujú sa niektoré C-C väzby. V druhom stupni nastáva štiepenie éterových väzieb cyklov [11].

2. Materiály a metódy

2.1. Príprava vzoriek

V práci sa použil čierny výluh získaný z jednoročných rastlín bez obsahu sírnych zlúčenín (OP Papiereň, Olšany, Česká republika). Parametre výluhu: pH = 12,9 ± 0,3, hustota 1,24 (kg.l-1), obsah popola 14,8 % [12] a sušina 35,36 % [13]. Lignín sa získal z čierneho výluhu zrážaním pomocou kyseliny sírovej, dusičnej, chlorovodíkovej a octovej. Pri prvých troch kyselinách sa zrážalo do pH 4. Pri kyseline octovej sa zráženie uskutočnilo do pH 4,3. Následne sa táto vzorka premyla vodou a prečistila ultrafiltráciou cez PES membránu s cut-off 1 kDa.

2.2. Elementárna analýza

Obsah uhlíka, vodíka, dusíka a síry sa stanovil pomocou elementárnej analýzy, prístrojom Vario Macro Cube (Elementar).

2.3. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) lignínov sa realizovala na prístroji Mettler Toledo TGA/DSC 1. Merania sa uskutočnili v oxidačnej atmosfére vzduchu a v inertnej atmosfére dusíka. Rýchlosť ohrevu bola 10 °C/min a rozsah merania do 800 °C.

3. Výsledky a diskusia

3.1. Elementárna analýza

Zastúpenie prvkov C, H, N a S vo vzorkách pripravených lignínov je uvedené v Tabuľke 1. Najviac zastúpený prvek v našich vzorkách bol uhlík v rozsahu od 49,37 do 62,68 %. Najvyššie zastúpenie C sa zistilo u vzorky zrážanej pomocou kyseliny dusičnej. Výsledky elementárnej analýzy poskytujú dôležitú informáciu o vhodnosti procesu zrážania rôznymi kyselinami. V prípade lignínu získaného zrážaním pomocou kyseliny sírovej sa stanovilo 1,31 % síry, čo indikuje nevhodnosť použitia tejto kyseliny. Podobne dusík sa najviac stanovil vo vzorke zrážanej kyselinou dusičnou, celkovo sa jeho obsah pohyboval od 1,13 do 1,67 %.

V Tabuľke 1 sú uvedené aj výťažky lignínu z jednotlivých procesov prípravy. Najvyšší výťažok sa zistil pri zrážaní čierneho výluhu pomocou kyseliny dusičnej. Najnižší výťažok bol zaznamenaný pri vzorke čistenej pomocou ultrafiltrácie. Týmto spôsobom sme síc dokázali pripraviť len lignín s vyššou molekulovou hmotnosťou ako 1 kDa, ale na druhej strane bol aj najčistejší.

Tab. 1: Elementárna analýza

Lignín pripravený s	Výťažok (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Popol (%)	O (%)
H ₂ SO ₄	21,35	57,61	5,50	1,13	1,31	10,84	23,61
HNO ₃	37,52	62,68	5,89	1,67	0,00	6,13	23,63
HCl	29,66	53,19	5,36	1,16	0,01	13,96	26,32
CH ₃ COOH	19,88	62,48	5,93	1,21	0,09	3,79	26,50
CH ₃ COOH*	16,39	49,37	6,08	1,16	0,12	1,70	26,27

(*) Ultrafiltrovaná vzorka

3.2. Termogravimetrická analýza

Na základe výsledkov termickej analýzy (TG) v oxidačnej atmosfére sa stanovili pomocou prvej derivácie TG krivky štyri hlavné intervaly degradácie (Tabuľka 2).

V prvom intervale teplôt 0–210°C dochádza u vzoriek k uvoľňovaniu hlavne volhej, viazanej vody a prchavých nízkomolekulových zlúčenín. V ďalšom intervale 210–360°C boli zaznamenané najvyššie úbytky hmotnosti pri teplotách 216–281°C.

V oblasti teplôt 210–650°C bol najodolnejší ultrafiltrovaný lignín pripravený s kyselinou octovou.

V treťom teplotnom intervale 360–650°C nastávala degradácia s najvyššou rýchlosťou pri teplotách od 409°C do 542°C. Najvyššia teplota prislúchala vzorke zrážanej pomocou kyseliny chlorovodíkovej.

V poslednej oblasti teplôt 650–800°C sa v prípade lignínu zrážaného s kyselinou sírovou zaznamenala najnižšia teplota degradácie 562°C.

Najvyššia teplota degradácie 754°C bola stanovená pri ligníne zrážanom kyselinou octovou, čo znamená, že pripravený lignín neboli dostatočne prečistený a zbytky kyseliny octovej spôsobili jeho zosietenie vplyvom kondenzačných reakcií, a tak vytvorenie rezistentnej štruktúry.

Pri vzorke premytej pomocou ultrafiltrácie sa zistila najnižšia teplota 128,64°C, pri ktorej nastával najrýchlejší rozpad vzorky. Vplyv na túto teplotu zrejme spôsobili stopy kyseliny octovej v pripravenom ligníne.

Po dosiahnutí teploty 800°C sa stanovili rôzne množstvá rezistentného zbytku, ktorý sa skladá z anorganického podielu, ale aj zo zosietovaného lignínu, ktorého vznik bol spôsobený nedostatočným prečistením.

V inertnej atmosfére sa hodnotili rovnaké štyri hlavné intervaly degradácie vyžrážaných lignínov ako v oxidačnej atmosfére (Tabuľka 3).

V prvej oblasti boli teploty degradácie podobné, najvyššia teplota 141,70°C bola zaznamenaná pri ligníne zrážanom s kyselinou chlorovodíkou. V druhom intervale sa teploty pohybovali v rozmedzí 244,77–280,51°C, najvyššia teplota prislúchala ultrafiltrovanému lignínu.

V intervale 360 – 650°C sa zistila najnižšia teplota 381,16°C pri ligníne zrážanom

s kyselinou sírovou a najvyššia teplota 414,28 pri ligníne zrážanom s kyselinou octovou. Posledný interval 650–800°C bol v rozpätí teplôt 488,89–753,49°C.

Tab. 2: Hlavné teploty degradácie v oxidačnej atmosfére

Lignín pripravený s	Teploty rozkladu s najvyššou rýchlosťou degradácie vo vybraných intervaloch (°C)				Degradácia 210–650°C (%)	Zvyšok pri 800°C (%)
	0-210	210-360	360-650	650-800		
H ₂ SO ₄	143,08	270,17	428,62	562,52	85,01	10,84
HNO ₃	145,06	281,08	460,28	659,65	90,01	6,13
HCl	145,29	257,20	541,65	721,91	77,65	13,96
CH ₃ COOH	150,46	216,55	537,24	753,85	89,59	3,79
CH ₃ COOH*	128,64	281,30	408,94	736,37	37,81	17,00

(*) Ultrafiltrovaná vzorka

Tab. 3: Hlavné teploty degradácie v inertnej atmosfére

Lignín pripravený s	Teploty rozkladu s najvyššou rýchlosťou degradácie vo vybraných intervaloch (°C)				Degradácia 210–650°C (%)	Zvyšok pri 800°C (%)
	0-210	210-360	360-650	650-800		
H ₂ SO ₄	119,28	305,31	381,16	488,89	41,66	43,09
HNO ₃	141,57	276,28	408,63	597,59	39,62	44,02
HCl	141,70	264,67	401,08	562,17	37,84	48,93
CH ₃ COOH	127,97	244,77	414,28	563,45	39,11	46,98
CH ₃ COOH ^(*)	126,61	280,51	454,11	753,49	41,25	41,59

(*) Ultrafiltrovaná vzorka

4. Záver

Dôkladné zistenie presných parametrov termickej dekompozície lignínov vedie k jeho vhodnej aplikácii. Súčasný trend vo využívaní surovín z obnoviteľných zdrojov sa snaží nahrádať doposiaľ používané fosílné zdroje prírodnými a ľahko obnoviteľnými zdrojmi. Priestor pre aplikáciu týchto zložiek na aromatickom základe, získaných z lignínov, vidíme v priemysle spracúvajúcim plasty, farmaceutickom a gumárenskom.

V tejto práci sa ako najodolnejší laboratórne pripravený lignín v oblasti 210–650°C ukázal lignín zrážaný kyselinou octovou a následne ultrafiltrovaný.

Špecifickým spôsobom získania lignínov je možné izolovať frakcie, ktoré majú významne rozdielne vlastnosti, čo môže viesť k možnosti jeho špeciálnej aplikácie.

Podakovanie

Riešenie tejto práce bolo realizované vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV 0850-11, financovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovensko.

V práci sa použila analytická prístrojová technika nadobudnutá Národným centrom pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie, podporeným z Európskeho fondu regionálneho rozvoja v rámci Operačného programu Výskum a vývoj. Táto práca bola preto realizovaná aj vďaka podpore pre projekt „Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“, (ITMS kód projektu: 26240120016).

5. Literatúra

1. Heitner, C., Dimmel, D.R., Schmidt, J.A., 2010. Lignins and lignans. Advanced in chemistry. New York: CRC Press. ISBN 978-1-4200-1580-5
2. Yu, H., Zhang, Z., Li, Z., Chen, D. 2014. Characteristics of tar formation during cellulose hemicellulose and lignin gasification. Fuel 118, 250-256.
3. Kaplan, D. 1998. Lignin in biopolymers from renewable resources, Berlín: Springer Berlin Heidelberg, Chapter 2, s. 292, 322. ISBN 978-3-662-03680-8.
4. Jingjing, L. 2011. Isolation of lignin from wood. Imatra: Saimaa University of applied science.
5. Lora, J.H., Glasser, W.G. 2002. Recent application of lignin:a sustainable alternative to nonrenewable materials. J PolymEnviron;10:39-48.
6. Stewart, D. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. Industrial Crops and Prdoducts 27, 202-207.
7. Mansouri, N.-E.E., Salvadó, J. 2006. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-antraquinone, organosolv and ethanol process lignins. Industrial Crops and Products 24, 8-16.
8. Wongsairiamnuay, T., Tippayawong, N., 2010. Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air athosphere. Bioresour. Technol. 101, 9314-9320.
9. Azadi, P., Inderwildi, O.R., Farnood, R., King, D.A. 2013. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin : A critical Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 21, 506-523.
10. Ház, A., Jablonský, M., Orságová, A., Šurina, I. 2013. Determination of temperatures regions in thermal degradation of lignin. Tatranské Matliare : 4th International Conference Renewable Energy Sources.
11. Košík M., Blažej A.: Phytomass: a raw material for chemistry and biotechnology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia, ELLIS HORWOOD, VEDA, 1993, ISBN 80-224-0364-4, ISBN 0-13-666801-1
12. TAPPI T211 OM-93: 2002, Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.
13. STN EN ISO 638: 2008, Stanovenie obsahu sušiny. Metóda sušenia v sušiarni.

Ultrasonic treatment of recycled pulp fibres

Michal Jablonský, Lenka Dubinyová, Martina Botková, Milan Vrška

Institute of Natural and Synthetic Polymers, Faculty of Chemical and Food Technology,
Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
e-mail: michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: The effect of ultrasound on the quality of recycled fibers was investigated. To study the changes of fibre properties in the process of recycling was ultrasonic treatment used. Some of their properties were determined and analyzed. Ultrasonic energy has positive effect on properties of recycled fibers and it was found to increase the tensile index and tensile energy absorption of recycled fiber and WRV. The results indicate that the ultrasonic treatment of the pulp can be used to improve the properties of recycled fibers.

Keywords: ultrasonic, recycled fibres, WRV, mechanical properties

1. Úvod

Účinkom ultrazvuku na buničinové vlákna dochádza k morfologickým zmenám, zvyšovaniu úžitkových vlastností, pričom nemá vplyv na chemické zmeny a vznik efluentov. Zvyšuje sa prístupnosť a reaktivita vláklej [1]. Faktory, ktoré ovplyvňujú účinky ultrazvuku na buničinové vlákna sú doba pôsobenia a výkon ultrazvuku. Sledovaniu vplyvu ultrazvuku na bielenú dlhovláknitú [2, 3] a krátkovláknitú [4, 5] sulfátovú buničinu pri rôznych frekvenciach bola venovaná značná pozornosť. Najčastejšie sa používa frekvencia 20 kHz. Všeobecne možno vyvodiť záver, že sonifikácia zvyšuje pevnostné vlastnosti v porovnaní s nemodifikovanou buničinou, avšak hodnoty nedosahujú kvalitu mletých buničín. Hlavným výsledkom meraní je, že sonifikácia nevedie k fibrilácii vláklej bez mechanickej úpravy mletím. Laine a Goring [6] sledovali vplyv ultrazvuku na sušené sulfátové buničinové vlákna pri 23 kHz. Sledovali významný vplyv na povrch vláklej a poukázali na fakt, že sa zmenila porózna štruktúra vláklej. Zistili, že sonifikácia vyúsťuje v transformáciu menších pórov na väčšie. Tiež zistili, že nedochádza k zmene obsahu polysacharidov a zmene môlevej hmotnosti celulózy. Nemení sa kryštalická štruktúra ani množstvo karboxylových skupín, ale zvyšuje sa obsah karbonylových skupín. Gadhe a kol. [8] sonifikovali termicko-mechanickej buničinu pri frekvencii 610 kHz. Sledovali nárast nekonjugovaných karbonylových skupín, pravdepodobne v dôsledku oxidácie fenolových hydroxylových skupín na ligníne. Rovnako sledovali nárast povrchovej energie vláklej, čo vysvetlili aktiváciou povrchu v dôsledku sonifikácie. Tieto výsledky poukazujú na fakt, že pri sledovaní vplyvu sonifikácie je dôležité chemické zloženie buničiny.

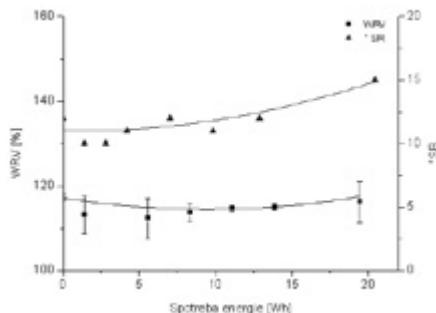
2. Experimentálna časť

Použila sa nikdy nesušená listnáčová sulfátová buničina, bielená postupom ECF, v nemletom stave ($12,5^{\circ}\text{SR}$). Buničina bola vyrobená zo zmesi drevín (buk 80 %, javor, jaseň, hrab, breza, dub a agát). Buničinové vlákna napučiavali počas 24 hod, následne sa rozvláknili pri 1 % konzistencii. Suspenzia vlákien sa použila na povrchovú úpravu vlákien pôsobením ultrazvuku. Počas prvej série experimentov sa sledovala závislosť stupňa mletia a schopnosť buničiny zadržiavať vodu od množstva dodanej energie (1,4; 5,6; 8,3; 11,1; 13,9; 15,4 a 19,4 Wh). Amplitúda ultrazvukových vln bola 50 % a frekvencia 20,10 kHz. Suspenzia vlákien vo vode sa stále miešala ($1200\text{ ot}.\text{min}^{-1}$). Sledoval sa vplyv ultrazvuku na odvodňovaciu schopnosť buničiny podľa Schopper-Rieglera (norma STN ISO 5267-1) a mechanické vlastnosti podľa normy STN ISO 1924-2 (500340).

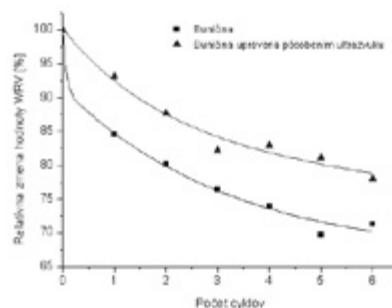
3. Výsledky a diskusia

Pôsobením ultrazvuku na buničinové vlákna môže dochádzať k fibrilácii vlákien a k zvýšeniu prístupnosti v závislosti od množstva dodanej energie. Modifikáciou vlákien pomocou ultrazvuku sa zistilo, že dodaním energie v sledovanom rozmedzí, nedochádza k výraznej zmene WRV. Rovnakým spôsobom nedochádza pri nižšom množstve dodanej energie k výraznej zmene hodnoty stupňa mletia (obr. 1). Až zvýšením celkovej dodanej energie nad 15 Wh narastá stupeň odvodnenia. Tieto výsledky dobre korešpondujú zo zisteniami Batalhu [1]. Zistil, že až energia 30 Wh spôsobuje výraznejší nárast stupňa odvodnenia (35 %). To znamená, že v sledovanom rozmedzí nedochádza k výrazným morfologickým zmenám vlákien. V priebehu modelovania recyklácie sme sa snažili eliminovať mechanické pôsobenie na vlákna, čiže zvyšovať WRV bez dodatočného krátenia vlákien. Nasledovný experiment bol nastavený tak, aby sa sledoval vplyv ultrazvuku iba na vlákna, bez morfologickej zmeny. Z tohto dôvodu bolo zvolené celkové množstvo dodanej energie 10 Wh. Tatsumi a kol. [4] sa vo svojej práci venovali vplyvu ultrazvuku na recyklované vlákna. V dôsledku pôsobenia ultrazvuku sa zvyšuje pevnosť recyklovaného papiera, ako aj hodnota WRV. Nakoľko ultrazvuk má iba minimálny vplyv na tvorbu jemného podielu, zvýšenie WRV nemôže byť vyvolané v dôsledku vytvárania jemného podielu bez morfologickej zmeny. Josefsson [8] vo svojej práci sledovala vplyv ultrazvuku na nikdy nesušenú a sušenú buničinu. V prípade sušenej buničiny dospela k záveru, že bez mechanickej predúpravy sonifikácia nemá výrazný vplyv na vlastnosti buničiny. Môže to byť spôsobené hornifikáciou, ktorá sa v priebehu sušenia objavuje a vlákna sú odolnejšie voči napučiavaniu a fibrilácii. Na druhej strane nikdy nesušená buničina bola mletá v dôsledku pôsobenia ultrazvuku. Zvýšila sa vnútorná aj vonkajšia fibrilácia, čo sa prejavilo zvýšením hodnoty WRV, stupňa mletia ako aj tržnej dĺžky. Dôležitým výsledkom bolo, že nedochádza ku kráteniu vlákien a k vytváraniu jemného podielu. Sledovaním relatívnej zmeny WRV vlákien po pôsobení ultrazvuku v jednotlivých recykláčnych cykloch sa sledoval pokles vlast-

ností. Pokles bol však miernejší ako v prípade nemodifikovanej buničiny (obr. 2). Možnosti využitia ultrazvuku na zvýšenie pevnostných vlastností sa diskutovali v mnohých prácach. V tejto práci sa sledoval vplyv pôsobenia ultrazvuku na recyklované vlákna, pričom ultrazvuk sa aplikoval pred každým sušiacim procesom v jednotlivých recykláčnych cykloch.

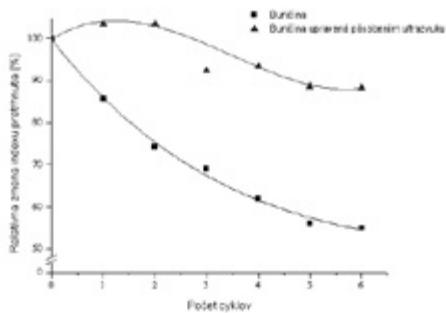


Obr. 1: Zmena schopnosti buničiny zadržiavať vodu (WRV) a stupňa mletia buničiny (%SR) v závislosti od celkovej dodanej energie.
Podmienky: 1 % konzistencii suspenzie, frekvencia ultrazvuku 20 kHz, amplitúda 50%.



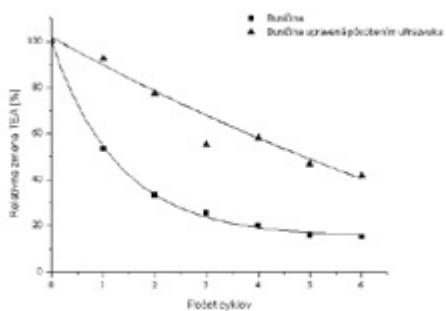
Obr. 2: Relatívna zmena schopnosti buničiny zadržiavať vodu (WRV) meraná na hárkoch vyrobených z vlákien neupravených a upravených pôsobením ultrazvuku v závislosti od počtu recykláčnych cyklov.
Podmienky sonifikácie: celková dodaná energia 10 Wh, 1 % konzistencia suspenzie, frekvencia ultrazvuku 20 kHz.

Z nameraných výsledkov je zrejmé, že v priebehu 6 recykláčnych cyklov dochádza k poklesu všetkých pevnostných vlastností v porovnaní s nultým cyklom.



Obr. 3: Relatívna zmena indexu pretrhnutia meraná na hárkoch vyrobených z vlákien neupravených a upravených pôsobením ultrazvuku v závislosti od počtu recykláčnych cyklov.

Podmienky sonifikácie: celková dodaná energia 10 Wh,
1 % konzistencia suspenzie, frekvencia ultrazvuku 20 kHz



Obr. 4: Relatívna zmena absorpcie ďáhovej energie (TEA) meraná na hárkoch vyrobených z vlákien neupravených a upravených pôsobením ultrazvuku v závislosti od počtu recykláčnych cyklov.

Podmienky sonifikácie: celková dodaná energia 10 Wh,
1 % konzistencia suspenzie, frekvencia ultrazvuku 20 kHz

Mierny alebo žiadny pokles, je však pozorovaný v priebehu prvých troch cyklov. Až ďalší recykláčny cyklus vedie k čiastočnému poklesu pevnostných vlastností. Z údajov je možné skonštatovať, že dochádza k zvýšeniu početnosti medzivláknochových väzieb (nárast indexu pretrhnutia) a to v priebehu prvého a druhého cyklu.

Následne klesne hodnota indexu pretrhnutia na hodnotu pôvodnej nerecyklovanej buničiny a už sa výrazne nemení. Z týchto výsledkov vidieť pozitívny vplyv ultrazvuku na medzivláknovú pevnosť hárkov (obr. 3). Pokles medzivláknovej pevnosti v priebehu šiestich cyklov bol iba 10 % v porovnaní s nemodifikovanou buničinou, kde pokles dosahoval takmer 50 %. Pri opakovanom použití absorpcia ľahovej energie (TEA) klesá v prípade modifikovanej aj nemodifikovanej buničiny. Avšak pôsobením ultrazvuku je tento pokles miernejší. V priebehu šiestich cyklov klesne životnosť papiera o 60 %.

Na druhej strane v prípade nemodifikovaných hárkov sa vlákna úplne zničia a TEA vlákien klesne až o 85 % (obr. 4).

4. Záver

Sonifikácia je účinná metóda pri ochrane buničinových vlákien pred negatívnym vplyvom recyklácie. Sonifikáciou sa zvyšuje medzivláknová pevnosť hárkov. Absorpcia ľahovej energie sonifikovaných vlákien v priebehu recyklácie klesá, ale je vyššia v porovnaní s nemodifikovanou buničinou. Všeobecne možno skonštatovať, že sonifikácia má pozitívny vplyv na zmenu pevnostných vlastností v procese recyklácie. Počas recyklácie klesne hodnota WRV v priebehu šiestich cyklov o 25 %. Sonifikáciou sa v priebehu šiestich recyklačných cyklov zníži negatívny vplyv recyklácie na WRV, hodnota klesne o 17,5 %, ale dosahuje sa aj pozitívny účinok na mechanické vlastnosti.

Poďakovanie:

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekty: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028), spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka podpore v rámci riešenia projektov APVV 0850-11 a VEGA 1/0775/13.

5. References

1. Batalha L. R. et al. 2011. Effect of ultrasound and xylanase treatment on the physical-mechanical properties of bleached eucalyptus kraft pulp. In Nat. Resour. Vol. 2, No. 2, pp. 125-129.
2. Iwasaki T., Lindberg B. and Meier H. 1962. The effect of ultrasonic treatment on individual wood fibers. In Svensk Papperstidning. Vol. 65, No. 20, pp. 795-816.
3. Poniatowski S. E. and Walkinshaw J. W. 2005. Ultrasonic development of recycled wood fibers for papermaking applications. In Annual Meeting Preprints – Pulp and Paper Technical Association of Canada. Montreal: Pulp and Paper Technical Association of Canada, pp. A197-A202.
4. Tatsumi D. et al. 2000. Ultrasonic treatment to improve the quality of recycled pulp fiber. In J. Wood Sci. Vol. 46, No. 5, pp. 405-409.

5. Poniatowski S. E. and Walkinshaw J. W. 2005. Ultrasonic processing of hardwood fiber. In TAPPI Practical Papermaking Conference. Milwaukee, USA : s.n., 2005.
6. Laine J. E. and Goring D. A. I. 1977. Influence of ultrasonic irradiation on the properties of cellulosic fibers. In Cell. Chem. Technol. Vol. 11, No. 5, pp. 561-567.
7. Gadhe J. B., Gupta R. B. and Elder T. 2006. Surface modification of lignocellulosic fibers using high-frequency ultrasound. Cellulose. Vol. 13, No. 9, pp. 9-22.
8. Josefsson A. 2010. Ultrasonic refining of chemical pulp fibres: diplomová práca. Göteborg: Chalmers University of Technology.

Stálosť a trvanlivosť zirkóniových derivátov celulózy buničinových vlákien a papiera

Pavel Krkoška, *Jozef Hanus, Martina Kováčová

*FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
jozef.hanus@stuba.sk

Abstract: It is described permanence and durability of laboratory sheets of bleached sulphate pulps (A), those sheets acidified with aluminium sulphate (B) as well as modified with kalium zirconate carbonate (KZrCa) (C, D). The Zr compound reacts with polysacharidic components of pulp fibres and acidic impurities of paper sheets resulting in high permanence and durability, the same as for sole pulp fibres, those treated with KZrCa and the sheets acidified with aluminium sulphate and then treated with KZrCa.

Keywords: paper, permanence, durability, deacidification, Zr-compunds

1. Úvod

Problémy kyslej degradácie papierových dokumentov a kníh sú konzervátorskej a reštaurátorskej verejnosti dostatočne známe. Mnohé odborné publikácie poukazujú na to, že zhoršovanie mechanických vlastností papiera v priebehu starnutia je spôsobené práve ich kysloštvou, ktorá je primárne zapríčinená už samotnou technológiou výroby papiera od polovice minulého storočia. [1, 2, 3].

V tabuľke č. 1 uvádzame známe chemické prostriedky na záchranu papiera od kyslovaním.

Znepokojujúca je skutočnosť, že kyslé papiere, ktoré prešli procesom odkyslovania do alkalickej oblasti, pri ďalšom starnutí degradujú rýchlejšie. [4, 5, 6, 7, 8].

Po degradácii kyslou hydrolyzou teda nasleduje degradácia účinkom vysokého pH, iónmi prechodných kovov a látok iniciujúcich radikálové oxidačné reakcie. Alarmujúci stav knižničných a archívnych dokumentov vedie k nevyhnutnosti hľadania postupov a technológií, ktoré by tento nevratný proces degradácie materiálov zastavili alebo spomalili. Treba hľadať nové riešenia v spojitosti s materiáloznalectvom, novými chemickými činidlami, chemického pôsobenia na nano-technologickej úrovni, a pod.

V súčasnosti sa uznáva, že kultúrne bohatstvo súčasnosti bude možné pre budúcnosť zachrániť jedine prevenciou - používaním stálych a trvanlivých papierov a písacích či tlačových látok už pri samotnej tvorbe kníh a dokumentov [9].

Definovanie stálosti a trvanlivosti a metódy ich opisu sú viackrát definované a uvedené, napr. v publikácii [10].

Vo vzťahu k stálosti a trvanlivosti papiera, sledujeme v tejto práci účinok aktuálnych zirkóniových zlúčení na stálosť a trvanlivosť papiera, ako aj možnosť použiť

zirkóniové zlúčeniny na odkyslenie a zvýšenie stálosti a trvanlivosti kyslých papierov.

Tab. 1: Chemické prostriedky na odkyslovanie papiera

Činidlo	Prostriedie	Listy	Knihy	Proces, krajina
Kysličník horčičný	perfluorheptán		+	Bookkeeper, USA
Kysličník horčičný	vlnký vzduch		+	Var., Nürnberg, Nemecko
Hydroxid amónny	voda			
Hydroxid amónny + etylénoxid	pary			Booksaver, USA
Hydroxid bámaty				
Hydroxid horčičnatý	metanol, voda			
Hydroxid väpenatý	freón, vzduch			
Hydroxid väpenatý + metyleceluloza (MC)	voda		+	Viedeň, Rakúsko
Kyslý uhlíčitan väpenatý				
Kyslý uhlíčitan horčičnatý + MC	voda (Rewin, Mesitol)	+		Bückeburg, Nemecko
Kyslý uhlíčitan bámaty				
Kyslý uhlíčitan sodný + MC + PVAc	voda	+		
UHlíčitan horčičnatý + MC + PVAc	voda	+		Viedeň, Rakúsko
Uhlíčitan väpenatý + CMC + akryláty	mokrý papier (štěpenec)	+		Deutsche Bücherei, Nemecko
Uhlíčitan väpenatý (napínený papier)	vlnký vzduch		+	
Metanolát horčičnatý	metanol, freón		+	
Metoxymagnesiummetyl carbonát (MMMK)	etanol, freón 12		+	Wei T'o Kanada
Etoxymagneziummetyl carbonát (EMEK)				
MMMK + EMEK	metanol / etanol		+	Wei T'o, Francúzsko
MMMK	metanol / etanol, kvap. CO ₂		+	Separex Francúzsko
Butoxytriglycolmagnesium-butoxytriglycolcarbonát (MG-3)	freón 113	+	+	Litho-FMC USA
Magnesiummethylnetyl carbonát (MMC)	freón		+	Battelle Nemecko
Etanolát horčičný				
Etanolát titančitý	hexametylidisiloxán		+	Battelle Nemecko
Morfolín	pary		+	
Cyklohexylamin	pary		+	
Cyklohexylamin karbonát (CHC)	pary		+	
Dretylazok (DEZ)	pary		+	Akzo
Ethyén + methylmethakrylat + alkaličky monomér	gama - Banerie Co 60		+	British Library (GB)
MMMK	abs. metanol		+	GLUA, VŠCHT CZ
MMMK	abs. metanol, abs. etanol		+	
MMMK	abs. metanol + abs. izopropanol		+	
MMMK + 2,4-pentandiol	abs. metanol + abs. etanol		+	
MMMK + kyselina ethyénidiamín tetraoctová	abs. metanol + abs. etanol		+	
MMMK + chelatón I.	metanol			
MMMK + chelatón II.	metanol		+	
MMMK + chelatón IV.	metanol		+	
Tetraethylortotitanát	etanol		+	
Tetracozopropylortotitanát	izopropanol		+	
Tetrapropylortotitanát	n-propanol		+	
Etanolát horčičnosilančitý	hexametylidisiloxán		+	Papersave, Nemecko
Zirkóniové zlúčeniny				
Zlúčeniny alkalickej horníku alebo cínu + titánu alebo zirkónia	silicín	+	+	4 138 760 DE
Zmesné alkoidy Zr alebo Hf a Mg alebo Ca alebo Sr alebo B a Rh-zvyšok s 1-18 uhlíkmi	uránovodíky, fluorurovodíky, alkoholy, organosilicíamy, alebo ich zmesi			19 545 EU
UHlíčitan zirkoničito draselný (Zirmel 1000)				
Octan zirkoničito draselný KZrAc				

Z tabuľky č. 1 vidno, že doteraz sa rešpektovalo, že papierové archívne dokumenty treba najskôr chrániť odkyslovaním. Uvažuje sa aj s posilňovaním ich me-

chanickej pevnosti v procese odkyslovania. S tým treba súhlasiť. To platí pre všetky doterajšie prístupy.

V postupe uvedenom ako posledný uvádzame možný nový princíp odkyslovania, možno aj posilňovania a možno aj princíp všeobecnej technológie výroby stáleho a trvanlivého papiera. Na základe určitých poznatkov chemických vlastností Zr zlúčení je možná chemická modifikácia buničinových vlákien zirkóniovými zlúčeninami, čím tieto nadobudnú vyššiu stálosť a trvanlivosť definovanú súčasnými parametrami. Naviac, kyslé archívne dokumenty sa premenou na zirkóniové deriváty odkysľujú a odkyslené vyzkazujú určité posilnenie pevnostných parametrov.

Tiež treba pripomenúť, že papier je v kontakte s ľuďmi a nemá obsahovať jedovaté a škodlivé látky ani po odkyslovaní, konzervovaní a reštaurovaní archívnych dokumentov.

Následne uvádzame niektoré charakteristické reakcie zirkóniových zlúčení s funkčnými skupinami polysacharidových zložiek buničinových vlákien (papiera).

Zirkónium reaguje silnejšie s karboxylovými skupinami, s ktorými tvorí pevné chemické väzby (obr. 1).



Obr. 1: Interakcia uhličitanu zirkoničito amónneho s karboxylovými funkčnými skupinami organických polymérov

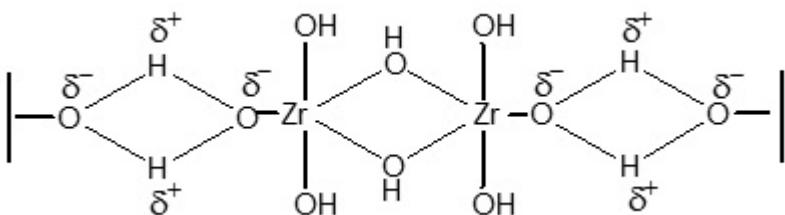
Vodíkovými väzbami sa viaže na hydroxylové skupiny s energiou v rozsahu slabých až silných interakcií.[11]

Kyslý papier obsahuje kyselinu sírovú pôvodne z pridaného síranu hlinitého ako papierenskej chemikálie, ktorá je tiež súčasťou znečisteného prostredia spolu s oxidmi dusíka a kyselinou dusičnou. Neutralizácia týchto kyslých zložiek sa môže uskutočniť podľa nasledujúcej reakcie:



Doteraz je známe použitie zirkóniových zlúčení v papierenskom priemysle na rôzne účely (literárne údaje sú podrobnejšie uvedené v [12]):

- a) natieranie
- b) povrchové glejenie
- c) formovanie papiera a do papieroviny
- d) fixácia a retencia plní a pomocných látok



Obr. 2: Interakcia uhličitanu zirkoničito amónneho s hydroxylovými funkčnými skupinami

e) zlepšená práca papierenského stroja retenciou a čistením.

2. Experimentálna časť

Na prípravu laboratórnych skúšobných hárkov sa použila bielená sulfátová buňčina z ihličnanov firmy Neusiedler SCP, a. s. Ružomberok. Mletie na 30° SR sa vykonalo na laboratórnom holandri Valley (STN ISO 5267-1). Hárky sa vyhotovili na laboratórnom hárkovači Unger (STN ISO 5269-1).

Na úpravu skúšobných hárkov sa použili roztoky síranu hlinitého a uhličitanu zirkoničito draselného (KZrCa). Pripravený roztok $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ o koncentrácií 0,00375 mol/dm³ mal hodnotu pH 3,0; roztok KZrCa o koncentrácií 0,01875 mol/dm³ mal hodnotu pH 10,48.

Zirkóniovú soľ, uhličitan zirkoničito draselný, komerčne vyrábaný pod názvom Zirmel 1000 pre účely práce poskytla chemická spoločnosť Mel Chemicals so sídlom v Manchesteri (Anglicko).

Jednotlivé hárky boli ponorené do roztoku na dobu 2 minút, potom sa nadbytočné množstvo roztoku nechalo odtečť a hárky boli sušené voľne na vzduchu. Na sériu desiatich hárkov sa použil vždy 1 l čerstvého roztoku. Množstvo napenetovaného roztoku sa určilo z prírastku hmotností pred a po namáčaní a koncentrácie roztoku.

Na sledovanie sa použili:

- A - neutrálne skúšobné hárky (pôvodné, neupravované)
- B - neutrálne skúšobné hárky okyslené síranom hlinitým
- C - okyslené skúšobné hárky upravené zirkóniovou soľou
- D - neutrálne skúšobné hárky (A) upravené zirkóniovou soľou.

Vzorky pripravených skúšobných hárkov boli podrobene urýchlenému starnutiu podľa normy STN ISO 5630 v laboratórnej sušiarni WSU 100 pri teplote 105°C počas 1, 4, 8 a 12 dní.

Po urýchlenom starnutí sa vzorky klimatizovali v klimatizovanej skúšobni pri relativnej vlhkosti $50 \pm 5\%$ a teplote $23 \pm 1^\circ\text{C}$ podľa normy ISO 187. Po klimatizácii sa stanovili jednotlivé sledované vlastnosti.

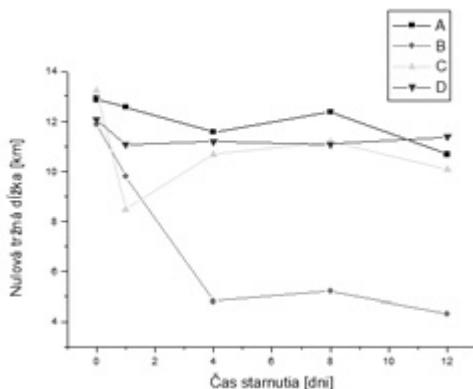
Priebeh urýchleného starnutia sa definoval optickými (belosť, opacita) a pevnostnými vlastnosťami (pevnosť vlákien a pevnosť papiera) a kyslosťou papiera (pH).

3. Výsledky a diskusia

Limitujúcou vlastnosťou pre funkciu papiera ako nosiča informácie (písaného, tlačeného a kresleného znaku) je pevnosť. Táto je limitovaná pevnosťou vlákien.

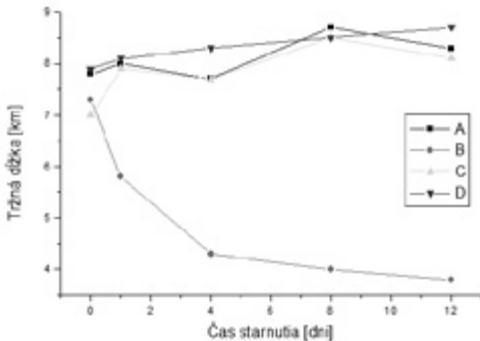
Údaje o pevnosti vlákien a pevnosti hárkov papiera sú uvedené na obr. 3, 4 v priebehu 12 dní urýchleného starnutia.

Aj podľa nich platí poznatok, že pevnosť papiera je limitovaná pevnosťou vlákien, ale výsostne zaujímavá stálosť hárkov zo samotných buničinových vlákien a hárkov upravených KZrCa, ale aj hárkov okyselených síranom hlinitým (pH 3,4) a následne upravených (odkyselených KZrCa) sme definovali dlhodobým urýchleným starnutím v priebehu 48 dní.

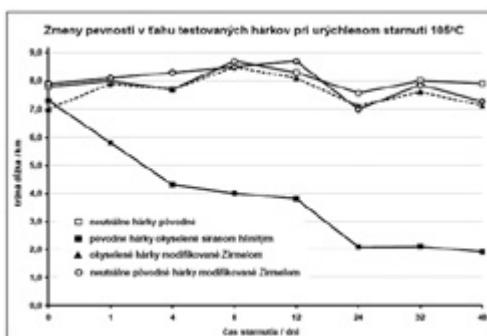


Obr. 3: Závislosť nulovej tržnej dĺžky od času urýchleného starnutia pri 105 °C

Poznatky uvedené na obr. 5 sú veľmi povzbudzujúce. Počas sledovanej doby starnutia sa ako stále a trvanlivé preukazujú hárky z čistej buničiny, hárky z čistej buničiny s prídavkom KZrCa, ale hlavne aj hárky okyselené síranom hlinitým a následne upravené KZrCa približne rovnakou mierou.



Obr. 4: Závislosť tržnej dĺžky od času urýchľeného starnutia pri 105 °C



Obr. 5: Zmeny pevnosti v ťahu sledovaných laboratórnych hárkov
pri urýchlenom starnutí 105°C

Výsledky potvrdzujú, že zirkóniové soli vstupujú do reakcie s kyslými zložkami prítomnými v papieri a stabilizujú ho. Zirkóniové soli sa teda ukazujú ako perspektívne pre odkyslovanie a stabilizáciu kyslých papierov a je pravdepodobné, že túto funkciu plnia i vtedy, ak sa pridávajú ako pomocné chemikálie pri výrobe a úpravách papiera, kde je ich priaznivý účinok známy už dlhšiu dobu. Ak pozeráme na skutočnosť, že papier je tvorený z polysacharidov, je vhodné reakciu so zirkóniovými soľami definovať napr. stupňom substitúcie a hľadať optimálne vzťahy medzi množstvom prítomných zlúčenín a chemickými vlastnosťami vrátane stálosti a trvanlivosti.

Použitie zirkóniových zlúčenín je priaznivé aj z toho pohľadu, že zatiaľ sa uznáva, že nepôsobia nepriaznivo na ľudský organizmus.

4. Literatúra

1. Hoffman, W. F. 1929. Paper Trade J. 88(12):59.
2. Barrow, W. J., Sproull, R. C. 1959. Science 129(3356):1075.
3. Virginia State Library Publ. 10, Deterioration of Book Stock – Cause and Remedies 1959. Richmond.
4. Strlič, M., Kolar, J., editors: Ageing and stabilization of paper. National and University Library Ljubljana 2005. ISBN 961-6551-03-5, 211 p.
5. Krkoška, P., Kečkeš, M.: Stálosť a trvanlivosť súčasných buničín a papierov 1997. In: X. Seminář restaurátorů a historiků. Litomyšl, Sborník semináře, s. 193.
6. Kolar, J., Strlič, M., Novak, G., Pihlar, B. 1998. Aging and Stabilisation of Alkaline Paper. J. Pulp Paper Sci., 24, č. 3, s. 89-94.
7. Middleton, S. R., Scallan, A. M., Zou, X., Page, D. H. 1996. Tappi J., 79, č. 11, s. 187.
8. Kolar, J., Novak, G. 1996. Effect of various deacidification techniques on the stability of cellulose pulps. Restaurator 17, s. 25-31.
9. Hanus, J., Hanusová, E. 1993. Vývoj v oblasti noriem pre stály a trvanlivý papier. In: Ed. Hanus, J.: Medzinárodný seminár „Degradácia archívnych a knižničných materiálov vs stály a trvanlivý papier“, SNA Bratislava, 1993, s. 3-10.
10. Krkoška, P., Panák, J., Hanus, J., Vizárová, K., Šutý, Š. 2014. Technológia výroby papiera. Druhé doplnené vydanie, STU v Bratislave, ISBN 978-80-227-4127-9.
11. <http://www.zrchem.com>
12. Kováčová, M. 2004. Interakcie aktuálnych zirkóniových zlúčení so zložkami buničinových vlákien a pomocnými látkami papiera. Diplomová práca, Katedra chemickej technológie dreva, celulózy a papiera, FCHPT STU v Bratislave.

Calculation of the energy consumption for the heating of non-frozen wood chips in the cellulose production

Nencho Deliiski¹, Anton Geffert², Jarmila Geffertova²

¹University of Forestry, 1756, Sofia, Bulgaria, bul.Kliment Ohridski 10,

e-mail: Deliiski@netbg.com

²Technical University in Zvolen, T.G.Masaryka 24, 96053 Zvolen, Slovakia,

e-mail: geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuzvo.sk

Abstract. An engineering approach for the calculation of the specific mass energy consumption, q_m , (in $\text{kWh}\cdot\text{t}^{-1}$) for the heating of non-frozen wood chips in the cellulose production has been suggested. The approach takes into account the dependence of q_m on the specific heat capacity of the wood, whose mathematical description has been made earlier by one of the co-authors. For the calculation of the specific heat capacity of the non-frozen wood chips, c_{nfr} , and of the specific mass energy consumption for the heating of non-frozen chips, q_{m-nfr} , according to the suggested approach, a software program has been prepared in the calculation environment of MS Excel 2010. Using the program, computations have been carried out for the determination of c_{nfr} and q_{m-nfr} for wood chips with initial temperatures of 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, and 40 °C and with moisture content above the hygroscopic range from 0.3 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 1.0 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ during chips' heating until reaching of mass temperatures of 80 °C, 100 °C, and 120 °C. The obtained results are graphically presented and analysed. They are valid for chips from all wood species that are used in the cellulose production.

Keywords: wood chips, cellulose production, heating, specific heat capacity, mass energy consumption

1. Introduction

It is known that the cellulose fibers, which are uniquely suited to produce a quality, uniform pulp product, come from various wood species. Raw materials enter the mill as logs. The logs are then chipped into uniform pieces with dimensions, such as 40 x 40 x 10 mm, to facilitate the following cooking process. The chips are screened to remove any large or small pieces that do not fit the needed dimensions and are then sent to the pulping area.

It is known also that the pulping is the process of cooking wood chips at a certain temperature and pressure with specialized chemicals (Stamm, 1964). The objective of this process is to remove the natural glue (lignin) from the chips to reveal the individual fibers.

Before the starting of the chemical reaction between the wood chips and the processing medium during the pulping, a pure heating process with the chips has

been undergoing. The creation of a methodology for the calculation of the energy consumption for the heating of wood chips until the starting of the chemical reaction during its pulping is of certain scientific and practical interest.

The aim of the present work is to suggest an engineering approach for the calculation of the energy consumption for the heating of non-frozen wood chips at the beginning of the pulping process.

2. Material and methods

2.1. Classical approach for the calculation of the energy consumption for the heating of different materials

The specific energy consumption for the heating of 1 m³ of a given solid body with an initial mass temperature T_0 to a final mass temperature T_1 is determined using the equation (Deliiski 2013)

$$q_v = \frac{c \cdot p \cdot (T_1 - T_0)}{3.6 \cdot 10^6} \quad (1)$$

The multiplier $3.6 \cdot 10^6$ in the denominator of eq. (1) ensures that the values of q are obtained in kWh·m⁻³, instead of in J·m⁻³.

After dividing of the right part of eq. (1) by p the following equation for the determination of the specific mass energy consumption for the heating of 1 kg of different materials is obtained:

$$q_m = \frac{c \cdot (T_1 - T_0)}{3.6 \cdot 10^6} \quad (2)$$

For the practical needs it is more convenient to determine the energy consumption q_m in kWh·t⁻¹ (i.e. for the heating of 1 ton of wood chips) according to equation

$$q_m = \frac{c \cdot (T_1 - T_0)}{3.6 \cdot 10^3} \quad (2a)$$

2.2. Mathematical description of the specific heat capacity of the non-frozen wood

For practical usage of eq. (2a) it is needed to have a mathematical description of the specific heat capacity of the wood.

The wood moisture content of the raw materials used for the production of cellulose, as a rule, is higher than the fiber saturation point, i.e. it is situated above the

hygroscopic diapason. Using the experimentally determined data by Kanter (1955) in his PhD thesis and by Chudinov (1966) in his DSc. dissertation for the change of the specific heat capacity of non-frozen wood as a function of the temperature T and of the wood moisture content u the following equation for the calculation of the specific heat capacity of the non-frozen wood from all wood species above the hygroscopic diapason have been obtained (Deliiski 2003, 2013):

$$c_{nfr}^w = \frac{2862u + 555}{1+u} + \frac{5.49u + 2.95}{1+u} T + \frac{0.0036}{1+u} T^2 @ u > u_{fsp} \quad (3)$$

2.3. An engineering approach for the calculation of the energy consumption q_m

For engineering calculations it is necessary to be able to determine according to eq. (2a) the specific energy q_m needed for the heating of 1 t wood chips with an initial mass temperature T_0 to a final mass temperature T_1 . In this case for the value of T in eq. (3) one must use the average arithmetic value between T_0 and T_1 , i.e.

$$T = \frac{T_0 + T_1}{2}.$$

After substituting T into eq. (3) with the average arithmetic value $T = \frac{T_0 + T_1}{2}$, it obtains the following form:

$$c_{m-nfr}^w = \frac{2862u + 555}{1+u} + \frac{5.49u + 2.95}{1+u} \left(\frac{T_0 + T_1}{2} \right) + \frac{0.0036}{1+u} \left(\frac{T_0 + T_1}{2} \right)^2, \quad (4)$$

After substituting eq. (4) into eq. (2a) the following final equation for the calculation of q_m above the hygroscopic diapason, i.e. at $u > u_{fsp}$, is obtained:

$$q_{m-nfr}^w = \frac{\frac{2862u + 555}{1+u} + \frac{5.49u + 2.95}{1+u} \cdot \frac{T_0 + T_1}{2} + \frac{0.0036}{1+u} \left(\frac{T_0 + T_1}{2} \right)^2}{3.6 \cdot 10^3} \cdot |T_1 - T_0|. \quad (5)$$

3. Results

For the solution of eqs. (4) and (5) a program in the calculation environment of MS Excel 2010 has been created (refer to <http://www.gcflearnfree.org/excel2010>). With the help of the program the change in c_{nfr}^w and in q_{m-nfr}^w depending on T_0 , T_1 , and u have been calculated.

The influence of the initial wood temperature on c_{nfr}^w and on q_{m-nfr}^w has been studied for non-frozen wood chips with $t_0 = 0^\circ\text{C}$, $t_0 = 10^\circ\text{C}$, $t_0 = 20^\circ\text{C}$, $t_0 = 30^\circ\text{C}$, and $t_0 = 40^\circ\text{C}$. The influence of the heating medium temperature,

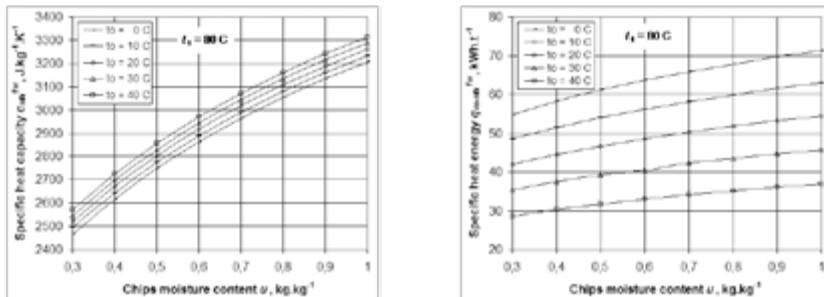


Fig. 1. Change in c_{nfr}^{fw} and in q_{m-nfr}^{fw} at $t_1 = 80$ °C, depending on u and t_0

which is equal to the final mass temperature of the chips, on c_{nfr}^{fw} and on q_{m-nfr}^{fw} has been studied for $t_1 = 80$ °C, $t_1 = 100$ °C, and $t_1 = 120$ °C. The influence of u on c_{nfr}^{fw} and on q_{m-nfr}^{fw} has been studied with an interval of $0.1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ in the range $0.3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \leq u \leq 1.0 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, in which usually the moisture content of subjected to heating wood chips for the cellulose production falls.

The calculated according to eqs. (4) and (5) change in $c_{nfr}^{fw} = f(u, t_0)$ and in $q_{m-nfr}^{fw} = f(u, t_0)$ of subjected to heating wood chips until reaching of $t_1 = 80$ °C, $t_1 = 100$ °C, and $t_1 = 120$ °C is shown on Fig.1, Fig. 2, and Fig. 3 respectively.

4. Discussion

The analysis of the shown on Fig. 1, Fig. 2, and Fig. 3 results leads to the following conclusions:

1. The specific heat capacity of the non-frozen wood chips above the hygroscopic diapason, c_{nfr}^{fw} , increases according to a slight curvilinear dependence when the wood moisture content u increases. If the dependences $c_{nfr}^{fw} = f(u)$ on Figs. 1,

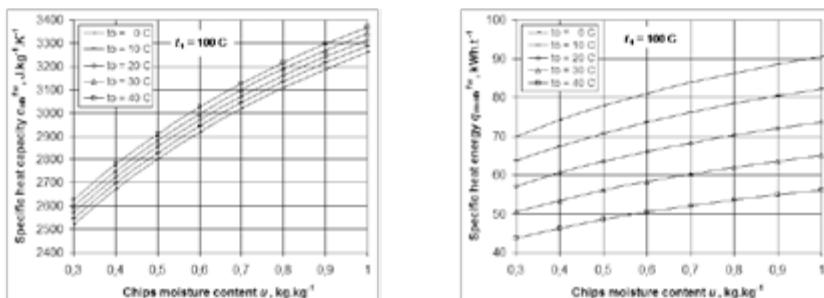


Fig. 2. Change in c_{nfr}^{fw} and in q_{m-nfr}^{fw} at $t_1 = 100$ °C, depending on u and t_0

2, and 3 are approximated with straight lines, which connect their initial and final points, it turns out that each increase in u with $0.1 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ causes an increase in $c_{\text{nfr}}^{\text{fw}}$ with approximately $106.0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at all studied combinations between values of t_0 and t_1 .

2. The specific mass energy consumption for heating of non-frozen wood chips above the hygroscopic diapason, $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$, increases according to a slight curvilinear dependences when the wood moisture content u increases. If the dependences $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}} = f(u)$ on Figs. 1, 2, and 3 are approximated with straight lines, which con-

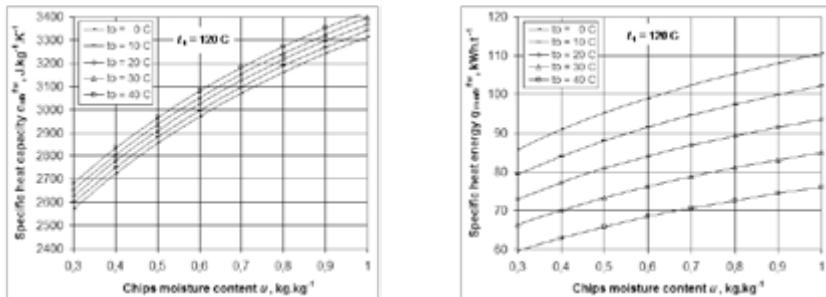


Fig. 3. Change in $c_{\text{nfr}}^{\text{fw}}$ and in $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$ at $t_1 = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, depending on u and t_0

nect their initial and final points, it turns out that each increase in u with $0.1 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ causes an increase in $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$ as follows:

- with approximately $1.17 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ when the difference $t_1 - t_0 = 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- with approximately $1.76 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ when the difference $t_1 - t_0 = 6 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- with approximately $2.35 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ when the difference $t_1 - t_0 = 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- with approximately $2.94 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ when the difference $t_1 - t_0 = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- with approximately $3.53 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ when the difference $t_1 - t_0 = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

This means that each increase in the difference $t_1 - t_0$ with $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ increases the impact of the increase in u with $0.1 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ on $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$ with approximately $0.59 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$.

3. The increase in the initial chips temperature t_0 at given values of u and t_1 causes a linear decrease in $c_{\text{nfr}}^{\text{fw}}$ and in $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$.

4. The increase in the mass chips temperature at the end of the heating, t_1 , at given values of u and t_0 causes a linear increase in $c_{\text{nfr}}^{\text{fw}}$ and in $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$.

5. Conclusions

The present paper describes the suggested by the authors an engineering approach for the calculation of the specific mass energy consumption for the heating of non-frozen wood chips above the hygroscopic diapason, $q_{\text{m-nfr}}^{\text{fw}}$, (in $\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$) in the

cellulose production. The approach takes into account the dependence of q_{m-nfr}^w on the specific heat capacity of the wood, whose mathematical description has been made earlier by one of the co-authors. An equation for the easy determination of q_{m-nfr}^w for chips from all wood species has been derived.

For the calculation of the specific heat capacity of the non-frozen wood chips above the hygroscopic diapason, c_{nfr}^w , and of the specific mass energy consumption for the heating of non-frozen chips, q_{m-nfr}^w , according to the suggested approach, a software program has been prepared in the calculation environment of MS Excel 2010.

Using the program, computations have been carried out for the determination of c_{nfr}^w and q_{m-nfr}^w for wood chips with moisture content in the range from $u = 0.3 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $u = 1.0 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and initial temperature in the range from $t_0 = 0^\circ\text{C}$ to $t_0 = 40^\circ\text{C}$ during chips' heating until the reaching of mass temperature t_1 , equal to 80°C , 100°C , and 120°C .

The obtained results show that the change in c_{nfr}^w and q_{m-nfr}^w depending on u is non-linear. For the heating of chips with $u = 1.0 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $t_0 = 0^\circ\text{C}$ the following values of q_{m-nfr}^w are needed:

- $71.26 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ at $t_1 = 80^\circ\text{C}$;
- $90.56 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ at $t_1 = 100^\circ\text{C}$;
- $110.47 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ at $t_1 = 120^\circ\text{C}$.

With an increase in t_0 the specific mass energy q_{m-nfr}^w decreases according to a linear dependence and for the heating of chips with $u = 1.0 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $t_0 = 40^\circ\text{C}$ the following values of q_{m-nfr}^w are needed:

- $36.82 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ at $t_1 = 80^\circ\text{C}$;
- $56.14 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ at $t_1 = 100^\circ\text{C}$;
- $76.07 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ at $t_1 = 120^\circ\text{C}$.

The obtained results can be used for a science-based determination of the energy, which is needed for the heating of the wood chips in the cellulose production. They are also of specific importance for the optimization of the technology and of the model-based automatic control of the chips' heating process.

6. References

1. Chudinov, B. S. 1966. Theoretical research of thermo physical properties and thermal treatment of wood. Dissertation for DSc., SibLTI, Krasnoyarsk, USSR (In Russian).
2. Deliiski, N. 2003. Modelling and technologies for steaming of wood materials in autoclaves. Dissertation for DSc., University of Forestry, Sofia, 358 pp. (In Bulgarian).
3. Deliiski, N. 2013. Modelling of the energy needed for heating of capillary porous bodies in frozen and non-frozen states. Scholars' Press, Saarbrücken, Germany, 116 p., ISBN 978-3-639-70036-7. Available in: <http://www.scholars-press.com//system/covergenerator/build/1060>
4. Kanter, K. R. 1955. Investigation of the thermal properties of wood. Dissertation, MLTI, Moscow, USSR (In Russian).
5. Stamm, A. J. 1964. Wood and cellulose science. The Ronald Press, New York, 549 pp.

WPP PA

**Wood, Pulp and Paper
2014**
**Polygrafia Academica
2014**

Prílohy/Appendices

Lignin removal from kraft pulp mills

Per Tomani

INNVENTIA AB, Box 5604, SE-11486, Stockholm, Sweden,
e-mail: per.tomani@innventia.com

Abstract: Pulp mill biorefining is still a relatively young area in modern pulping R&D driven by trends such as increased costs for fossil oil and wood, but also increased competition on the pulp market. The need for new revenues is obvious if the pulp and paper industry is to maintain its strong position. Biorefining can simplified be defined as the efforts to reach as complete utilization of wood raw material as possible in a pulp mill to reach as high revenues as possible. The focus in this paper is on separation of lignin from kraft black liquors by the LignoBoost process. This process concept, where lignin is removed from alkaline kraft/soda black liquors by precipitation and filtration, has been developed in cooperation between Innventia and Chalmers University of Technology. The technology was sold to Metso Power 2008 and was 2013 installed in a kraft pulp mill in North America. The second installation is announced to be in the Sunila kraft pulp mill in Finland, owned by Stora Enso. Innventia has since 2003 actively been evaluation lignin applications. The energy applications are obvious as lignin has high energy content. Energy applications like fuel oil replacement in lime kilns, co-incineration with coal, mixtures with fuel oil and pyrolysis oil have successfully been varied out. Even higher values can be reached in applications such as binder in various fiber board products and feed-stock for activated carbon, carbon fibers, phenol/benzene. The amount of lignin that can be extracted without upsetting the recovery boiler varies from 0-50% of available. The ideal case is a pulp mill with a huge energy excess in the black liquor and modern evaporation and recovery boiler. The worst case is a recovery boiler with a low level of dry solids and a thermally overloaded recovery boiler. However, the potential for lignin removal has to be evaluated individually for every single pulp mill. Innventia is today very active in the lignin area. Many LignoBoost pre-studies are carried out every year in terms of laboratory experiments as well as using mobile LignoBoost pilot equipment in pulp mills. These pre-studies often include a system analysis covering the energy and S/Na balance as well as other consequences for the mill. A significant part of these efforts also include production of lignin in kg scale and tonne scale in Innventias LignoBoost demo plant in Sweden for testing in different applications. In the development the opportunities to modify the properties of lignin in the pulp mill including the LignoBoost process are studied extensively. Lignin for fuel applications was the first target in the LignoBoost development. The demands on ash content are moderate and 0.5-1% ash is in most cases acceptable. Other applications require a combination of properties that varies between different applications. Properties that can be controlled are ash content down to 0,1%, molar mass distribu-

tions, melting point, glass transition point as well as chemical characteristics such as degree of cross linking, reactivity, amount of hemicellulose, phenol content etc.

GENERAL PROCESS DESCRIPTION

Several black liquors (from different wood species, annual plants) have, over the years, been studied in the LignoBoost process where a stream of black liquor is taken from the evaporation plant, Figure 1. The lignin in the stream is precipitated by acidification (preferred acid is CO_2) and filtered ("Chamber press filter 1" in Figure 1). Instead of washing the lignin directly after filtration the filter cake is re-dispersed and acidified ("Cake re-slurry" in Figure 1). The resulting slurry is filtered and washed using displacement washing ("Chamber press filter 2" in the Figure 1).

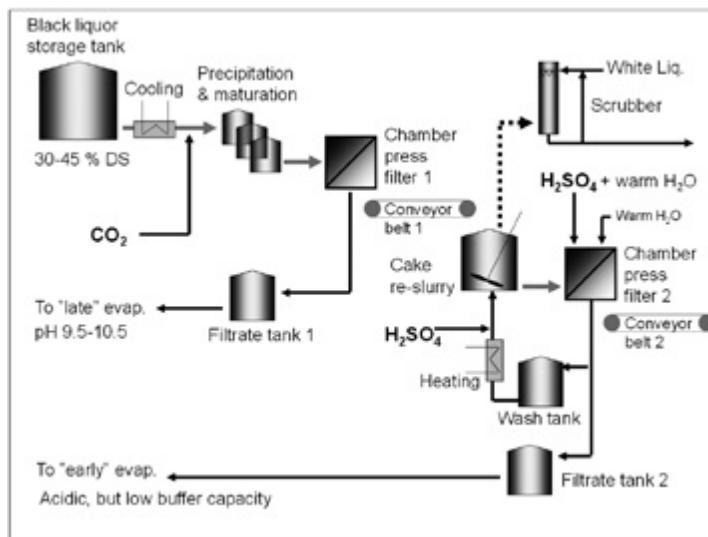


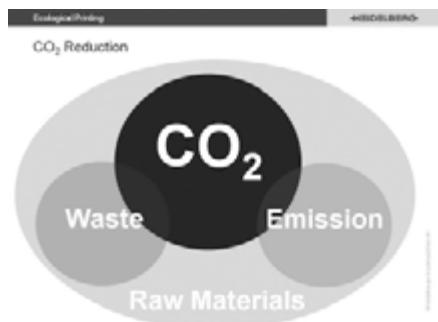
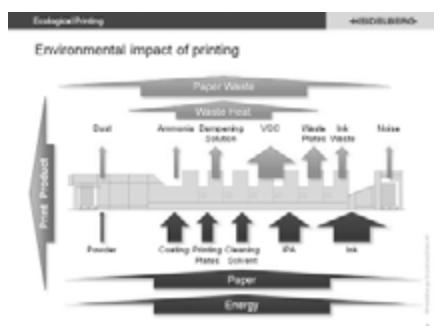
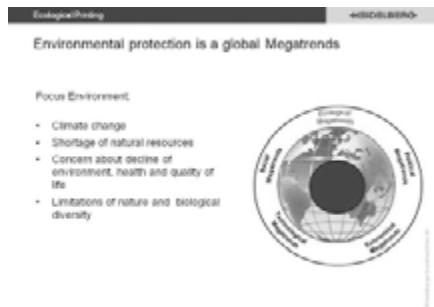
Figure 1: A general layout of "the lignin separation process"
(post-treatment, i.e. drying & pulverizing, is excluded).

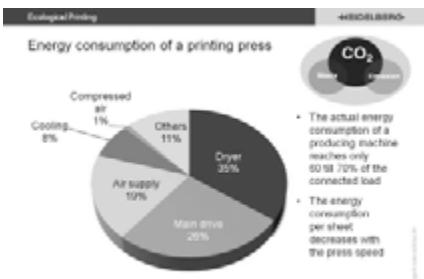
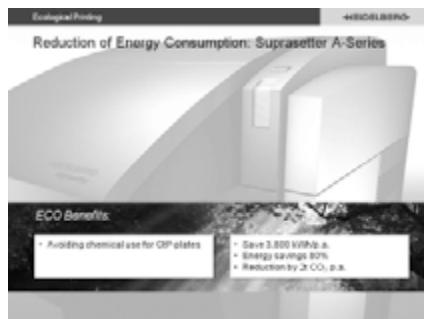
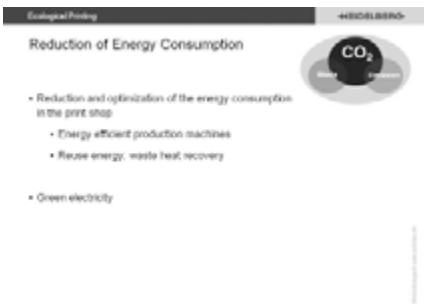
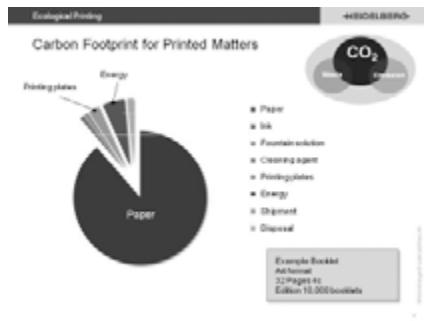
It should be noted that the filtrate from chamber press filter 1 (a filtration and dewatering stage), Figure 1, should be recycled to the mill evaporation plant after the point at which the feed stream to the LignoBoost process is located. This to avoid a decrease in the lignin concentration in the stream fed to the process, which would be the result if the filtrate were recycled to the beginning of the evaporation plant. The filtrate from chamber press filter 2 (a filtration, washing and dewatering stage) should be recycled to the weak black liquor.

Aspects of Ecological Printing

Ivan Topošký, Ľuboš Beko

Heidelberg Slovensko, s. r. o.
Novobanská 10, 854 01 Bratislava





EcologicalPrinting

Paper consumption and paper waste

- Sustainable sources like FSC (Forest Stewardship Council) or PEFC (Program for Endorsement of Forest Certification Schemes) managed forests
- Environmentally friendly production: EFC (Elementary Chlorine Free) or TCF (Totally Chlorine Free)
- Paper with low carbon footprint
- Paper should contain as large a share of recycled fibers as possible
- Recycling ability of the printed paper due to the printing technology
- Technology that enables the print shop to reduce paper waste in the printing process

ECO Benefits:

- Anicolor: Makemady time: 7 min
- Conventional: Makemady time: 15 min
- 200 sheets less paper waste per job
- Reduction by 2M CO₂ p.a.

EcologicalPrinting

Reduction of paper consumption and paper waste: Printjet Inpress Control

ECO Benefits:

- Setup time reduced by 8 minutes
- Less variations in colors during production
- 150 sheets setup waste saved
- Reduction by 75 t CO₂ p.a.

EcologicalPrinting

Reduction of paper consumption and paper waste: Anicolor

ECO Benefits:

- Anicolor: Makemady time: 7 min
- Conventional: Makemady time: 15 min
- 200 sheets less paper waste per job
- Reduction by 2M CO₂ p.a.

EcologicalPrinting

IPA free and IPA reduced Package

- Machine components
 - Water pan roller
 - Dampening form roller
- Star Peripherals
 - CombiStar Pro with FilterStar
- Saphira Consumables
 - Saphira Fount C 200 Standard
- Consulting services
 - Support during conversion phase

EcologicalPrinting

Emissions in the Production Process

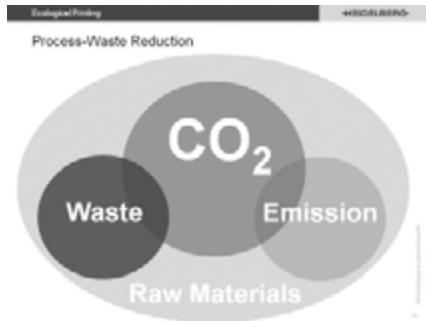
- Ammonia emission**
 - Ammonia solution can be found in water-based coating as a binding agent. The concentration usually is 1 - 5%.
 - Coating with a low content of Ammonia should be chosen
- Dust emission**
 - Powder deposit causes high cleaning efforts in the delivery
 - High concentrations of spray powder particles in the air can cause health problems
- Noise emission**
 - Noise emission can lead to severe damage of the ear and therefore noise protection should be applied where possible

Ecological Printing

Efficient Exhaustion of Process Air: CleanStar

ECO Benefits:

- 35-42% reduction of cleaning by using ergonomic process: PowderStar AP 500 and Cleanstar
- Concentration of particles in the air is reduced by up to 80%
- Reduction of odor emissions around the press



Ecological Printing

Process Waste Reduction

Reduction of:

- Paper waste
- Ink waste
- Dampening solution

Waste management is mandatory:

- Recyclable fractions like printing plates, paper waste and empty bins or containers have to be separated
- Ink and coating residues, used dampening solution, used washing agents and clearing nags are hazardous waste that has to be separated as well

Ecological Printing

Reduction of Ink Waste: InkStar

ECO Benefits:

- Faster filling and refilling of ink
- Up to 5% less ink required
- Up to 5% savings p.a.

Ecological Printing

Saving of Water and Dampening Solution: FilterStar

Water / Ink Savings:

ECO Benefits:

- Standardized production by constant filter cleaning
- Increased capacity: 10 hours p.a.
- 1,500 litres p.a. waste / water saved

Ecological Printing

Saphira Eco Line

Saphira Eco: Eco-friendly consumables for prepress, press and postpress

- based on renewable raw materials and/or recyclable
- free of SVHC (CMR, PBT, vPvB) as per REACH
- exhibit lower emission values than comparable products
- originate from ISO 9001/14001 certified manufacturers
- meet or exceed applicable statutory requirements

Economic and ecological benefits:

- Lower energy consumption
- Fewer emissions of volatile organic compounds (VOCs)
- Fewer ammonia, dust and noise emissions
- Less residual ink and less waste water
- Important role in acquisition of eco-certifications

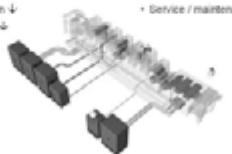
Eco-certified brands to Saphira Eco

Topf Ecocolor is fully in line with the requirements of regional environmental and certification

Heidelberg Solutions for „Ecological Printing“

Targets

- Paper waste ↓
- Energy consumption ↓
- VOC emissions ↓
- Mineral oil in inks ↓
- Ammonia emission ↓
- Powder emission ↓
- Noise ↓



Requirements

- Modern technology machine
- Printjet workflow
- Star peripherals
- Sapira ECO consumables
- Service / maintenance

Illustration: Heidelberg

Heidelberg activities for environmental protection

1996 First environmental management certification

1999 Be awarded the Eco Manager of the year (GER)

2001 „Emission tested“ certification

2006 New energy concept for foundry in Amstetten

2008 Heidelberg announces ECO Printing Award

2008 FSC Certification for Print Media Center

2009 FSC certified paper for all Heidelberg print products

2010 Carbon neutralized ipex

2011 Heidelberg ECO Printing Award

2011 PMC in Heidelberg and Wiesloch carbon footprinted



Illustration: Heidelberg

Heidelberg ECO Printing Award

Second international environmental award for sustainable sheet fed offset printing

Award for innovative and outstanding sustainable achievements

Made by companies (print shops) and innovative technologies.

Award 2011 focuses on responsible management of resources and energy, climate protection, and environmentally friendly management.

Two Categories:

1. Most sustainably managed print shop
2. Innovative individual solution

50 international participants
Award ceremony July 6

www.heidelberg.com/eco_award



Thank you!

Katalytická konverzia lignocelulózy na významné chemikálie

Milan Hronec

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
milan.hronec@stuba.sk

Abstrakt: Nakoľko výroba veľkého množstva chemikálií a motorových palív je v súčasnosti založená na vyčerpateľných fosilných surovinách, intenzívne sa hľadajú aj iné zdroje na ich výrobu. Lignocelulóza, masovo dostupná a obnoviteľná surovina je najvhodnejším kandidátom saturovať budúce potreby, nakoľko obsahuje všetky zložky (uhlík, vodík, kyslík), ktoré sa najčastejšie vyskytujú v prevažnej väčšine chemikálií. Vysoký surovinový potenciál lignocelulózy je možné využiť aplikáciou enzymových alebo katalytických procesov na dekonštrukciu polymérnych molekúl, z ktorých pozostáva príslušný typ biomasy. Vo všeobecnosti lignocelulózu je ľahšie konvertovať ako cukry, škrob alebo oleje. To si vyžaduje používať multifunčné katalyzátory na urýchlenie rôznych typov reakcií (hydrolýza, dehydratácia, hydrogenácia, oxidácia), ktoré sú navyše vysoko selektívne pre štiepenie špecifických C–C alebo C–O väzieb v príslušných štruktúrach molekúl lignocelulózy. Nakoľko sa to nedá dosiahnuť neselektívnymi vysokoteplotnými termickými procesmi, potom neprekvapuje, že vyše 2/3 prác publikovaných v ostatných rokoch o konverzii biomasy sú katalytické. V súčasnosti sú rozpracované a poloprevádzkovo overované rôzne katalytické procesy vedúce k produkcii chemikálií, teraz masovo vyrábaných petrochemickými postupmi. V prednáške sa pozornosť zameria na katalytické postupy výroby kyselin (γ -ketovalerová, mravčia, maslová), aldehydov (furfuralu, 5-hydroxymetyl furfuralu a ich derivátov), diolov (etylénglykol a vyššie dioly), ketónov (cyclopantanón, 4-hydroxy-2-cyklopentenón) a surfaktantov z celulózy a hemicelulózy, a aromatických látok a prekurzorov výroby polyuretanov z lignínu.

Energy savings on paper machines – Options in real time

Vargic Ladislav, Voith Paper FRS

Abstract: Energy is one of the biggest cost driver in todays paper manufacturing. Independant if this is steam energy, electrical energy or vacuum energy every paper mill tries to save energy cost. Voith Paper has contributed to this and is offering tools for this task for every paper mill. The Voith OnV EnergyProfiler records and visualizes energy data in real time and shows potential for possible savings. Any change on the paper machine shows the influence on energy consumption so that you can optimise the energy cost in every paper machine section. Above that Voith can provide several product solutions that can additionally contribute to savings in energy and water consumption. In this paper some of the product are explained and results from existing applications are shown. Huge savings are possible with smart product solutions and a very short return on invest.

Keywords: Energy savings, Water savings, Cost reduction, Smart product solution

Application for paper and paperboards packaging

Öznur Özden, Ahsen Ezel Bildik

The University of İstanbul, Forest Faculty,
Department of Forest Products Chemistry and Technology,
34473 Bahçeköy/İstanbul-Turkey e-mail. ozdeno@istanbul.edu.tr

Abstract: Pulp and paper industry is one of the most important industries in the World. Paper and Paperboard widely used in the packaging industry. Paper is lighter in basis weight, thinner and more flexible than paperboards. The largest use for paper is in the printing, writing, wrapping and sanitary purposes. Also Paperboards normally refers to sheets of paper 012"(12points) or more in thickness. Analysis of using paper and paperbords in the packaging industry is important for application packaging. There is a need a well-equipped labrotary for this analysis. We have a labrotory like this our department. We are doing projects and researchies with my fiends in our laboratory of Forest Product Chemistry and Technology department. In This study, we're going to tell our laboratory and ou rprojects. We will ask. Can we collaborate?

Fiber Properties of *Rumeks Crispus L.* Root

Mertoglu – Elmas Gulnur

Istanbul university , forestry faculty,Istanbul University,
Forest Industrial Eng. Department, 34473 Istanbul,Turkey

Abstract: *Rumex crispus L.*, is a multiyear vegetative cycled plant growing to 150 cm at most. Lower most leaves are structured as being spare-like to reverse spare-like and as having in widths which are longer than 3 layers. Plant's roots and leaves are boiled for tea making. Leaves are also consumed in various ways. It grows extensively in Turkey. *Rumex crispus* extract (1,5 dihydroxy-3-methoxy-7-methyl-anthraquinone) is manufactured Rumeks *crispus* root as natural paper dyes. The retention properties with saturation of the color are higher in stock solution and at the level of refining stage. ASAM with *Rumex crispus* extract organosolv pulping is developed for in the manufacturing of special papers. It is known as a paper dye also used of *Rumex crispus* extract in a study conducted. Therefore, fiber properties of *Rumex crispus* was aimed to characterize and to evaluate suitability of fibers for making paper in this study. The Shultz a macerate method is used for the preparation of fibers. The image is taken by means of Leica DM 2500 microscope according to the Tappi T 232 cm-85 at the macerated samples by preparing microscope slides and are measured fiber sizes. (lengths and diameter).The results were compared with annual plants used in the pulp and paper industry.