

# ANALÝZA SACHARIDICKÝCH ZLOŽIEK RECYKLOVANÉHO PAPIERA PO JEHO URÝCHLENOM STARNUTÍ

Iveta ČABALOVÁ – František KAČÍK

Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene,  
T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika, cabalova@tuzvo.sk, kacik@tuzvo.sk

## ABSTRACT

Čabalová, I., Kačík, F.: Analysis of saccharidic components of recycled paper after its accelerated ageing

The work focuses on the recycling of paper, the importance of recycling to the environment and the products of paper degradation. It is highly topical issue, since paper is the most widespread waste in Europe. The paper, which is produced mainly from primary fibers, has better characteristics, than paper made of secondary (recycled) fibres. However, re-use of paper is necessary in terms of ecology.

The main goal was to determine and compare the changes of products of cellulose degradation – saccharides (glucose, xylose, galactose, arabinose and mannose) after each stage of recycling process.

In the process of accelerated ageing of recycled paper the changes were predominant in the hemicelluloses, cellulose was more stable. The greatest influence of the accelerated ageing was found at the pulp fibres which were dried at highest temperature (120 °C) during recycling process.

**Key words:** paper recycling, accelerated ageing, saccharides, cellulose, hemicelluloses

## ÚVOD

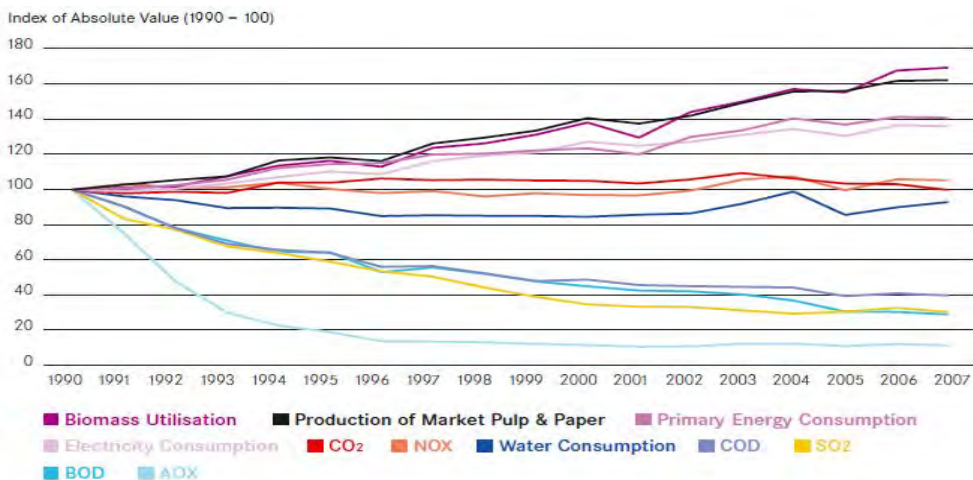
Zberový papier alebo aj starý papier, je taký, ktorý bol po svojom vyrobení použitý alebo využitý, pričom si zachoval svoje hlavné fyzikálne a mechanické vlastnosti. Taký papier môže byť opätovne spracovaný primeranou technológiou s ohľadom na ekologickosť a ekonomickosť takéhoto spracovania.

Základnou surovinou pre výrobu papiera sú buničínové vlákna, ktoré sa získavajú zložitým chemickým procesom z prírodných surovín, predovšetkým z dreva. Získavanie týchto vlákien je energeticky veľmi náročné a v celom výrobnom procese sa používa mnoho chemických látok, ktoré sú z hľadiska ochrany životného prostredia prinajmenšom problematické. Vhodnou alternatívou je preto získavanie buničínových vlákien z už vyrobeného papiera. Tento proces, nazývaný recyklácia papiera, je oveľa menej náročný na energiu

a je pri ňom použitých len minimum chemických látok.

Obrázok 1 poukazuje na vplyv papierenského priemyslu na životné prostredie (využitie biomasy, produkcia trhu celulózy a papiera, spotreba primárnej energie, spotreba elektrickej energie, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, spotreba vody, chemická spotreba kyslíka, SO<sub>2</sub>, biologická spotreba kyslíka).

Pri mletí primárnych vlákien buničín vyrobených chemickými postupmi dochádza v značnej miere k internej a externej fibrilácii a zväčšuje sa povrch vlákien a tým väzbový potenciál vlákien. Zároveň dochádza k čiastočnej delaminácii vrstiev bunkovej steny vlákien (Ferguson 1992). Pri následnom sušení papierového listu vznikajú vodíkové väzby medzi vláknami, ale aj medzi fibrilami ako aj medzi delaminovanými vrstvami bunkových stien. Zväčšuje sa kryštalický podiel vlákien a v dôsledku toho sa znižuje sa flexibilita vlákien buničín vyrobených chemickými



Obr. 1 Vplyv papierenského priemyslu na životné prostredie (www.cepi.org)

Fig. 1 Effect of paper industry on the environment (www.cepi.org)

postupmi (Howard 1990), dochádza k z mene mechanických (Čabalová et al. 2011a, Geffertová et al. 2008, Havermans 2003, Reháková et al. 2003, Bansa 2002), optických (Čabalová et al. 2011a, Geffertová et al. 2008) a fyzikálno-chemických (Čabalová 2011, Čabalová et al. 2009, 2011a, b, c, Čabalová, Geffert 2009, Kačík et al. 2009, 2011, Kučerová, Halajová 2009, Khantayanuwong 2003, Kato, Cameron 1999, Nazhad et al. 1995) vlastností, najmä po prvom mletí, ale miernejšie v ďalších stupňoch recyklácie.

Medzi fyzikálno-chemické vlastnosti patrí napr. PPS (priemerný polymerizačný stupeň) buničín, zmeny sacharidov, ako produktov degradácie celulózy po recyklácii buničínových vlákien. Sú známe tri spôsoby degradácie celulózy – degradácia teplom, oxidačná degradácia a kyslá alebo zásaditá hydrolýza. Znakom degradácie je roztrhnutie glykozidickej väzby a oxidácia -OH skupín v celulózovom reťazci alebo otvorenie  $\beta$ -D- glukopyranózového kruhu a postupné oxidačné reakcie. Výsledkom je tvorba nízkomolekulových produktov ako sú voda, CO, CO<sub>2</sub> (Polovka et al. 2006). Glukóza a xylóza, produkty hydrolytickej degradácie celulózy a hemicelulóz, sú hlavné degradačné produkty starnutia papiera pri teplote 90 °C a relatívnej vlhkosti 100%. Zvýšenie teploty (150 °C) má za následok zvýšenie počtu druhov degradač-

ných produktov počas starnutia papiera (Vives et al. 2001, Erhardt 1988, Erhardt et al. 1987, Feller 1987). Okrem celulózy, ktorá sa po hydrolýze v konečnom dôsledku rozpadá až na  $\beta$ -D-glukozidové jednotky, sa v lignocelulózových materiáloch nachádzajú ešte iné polysacharidy – hemicelulózy. Tieto sa po hydrolýze rozpadávajú na pestrú zmes monosacharidov: D-glukózu, D-manózu, D-galakatózu, D-xylózu, L-arabínózu, L-ramnózu, kyselinu D-glukurónovú, kyselinu 4-O-metylglukurónovú. Hemicelulózy sa od celulózy líšia pomerne komplikovanou stavbou, sú málo stabilné a vďaka ich amorfnej štruktúre ľahšie hydrolyzovateľné.

Cieľom práce bola analýza sacharidov (D-glukózy, D-xylózy, D-galakatózy, L-arabínózy a D-manózy), ako rozkladných produktov sacharidických zložiek papiera v procese jeho recyklácie.

## MATERIÁL A METÓDY

Podmienky experimentu z pohľadu úpravy vlákien simulovali proces výroby papiera, pričom sa začalo od pôvodných vlákien, ktoré boli 8-krát recyklované. Pôvodná bielená buničina bola zhotovená zo zmesi ihličnatých drevín a odvarená sulfátovým postupom. Teplota sušenia vyhotovených hárkov papiera bola 80, 100 a 120 °C. Na základe

stanovených výsledkov sa u pôvodnej buničiny, u vlákien po prvom mletí a po každej recyklácii analyzovali sacharidy pomocou HPLC, podľa normy ASTM E 1758-01.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rozsah chemických zmien pri termickom pôsobení na papier závisí od teploty, času, prostredia, spôsobu ohrevu, druhu vyrobeného papiera. Papier má pomerne dobrú stabilitu pri teplotách do 100 °C, no pri dlhotrvajúcom pôsobení dochádza k štiepeniu niektorých väzieb aj pri relatívne nízkych teplotách (Bučko 2001). Na základe doterajších výskumov. Pri termickom a hydrotermickom pôsobení na papier sa výrazne menia sacharidy, najmä ich menej usporiadané časti (hemicelulózy, amorfna časť celulózy), čo zvyšuje kryštalinitu celulózy. Kyselina octová, uvoľnená pri deacetylácii hemicelulóz, katalyzuje ďalšiu degradáciu sacharidov, pričom vzniká 2-furaldehyd, ďalšie aldehydy a nie prchavé produkty (Kačíková, Kačík 2009).

Z výsledkov stanovenia glukózy, metódou kvapalinovej chromatografie, zobrazených na obr. 2, 3, 4 vyplýva jednoznačne negatívny vplyv faktoru starnutia. Pomerný percentuálny podiel glukózy po urýchlennom starnutí recyklovaných vlákien (sušených pri teplotách 80, 100 a 120 °C) vzrástol, v dôsledku degradácie hemicelulóz.

Najväčší vplyv starnutia bol zaznamenaný pri najvyššej teplote sušenia hárkov – 120 °C, pričom rástol pomerný podiel D-glukózy v dôsledku rých-

lejšieho odbúravania hemicelulóz. Výsledky nárastu a poklesu mechanických vlastností tých istých starnutých a nestarnutých vzoriek papiera, ktoré uvádzajú Čabalová a Kačík (2011) dobre korešpondujú s výsledkami percentuálneho zastúpenia D-glukózy na nasledovných obrázkoch, pretože je dobre známe, že pevnosť papiera je daná prevažne pevnosťou celulóзовých reťazcov, teda  $\beta$ -D-glukopyranózových jednotiek.

Faktor starnutia je v prípade stanovenia sacharidov významnejší v porovnaní s recykláciou papiera. Zmeny u D-glukózy sú viditeľné pri vyšších teplotách sušenia a tieto zmeny, napr. nárast D-glukózy po 6. a jej pokles po 5. recyklácii dobre korešponduje s nárastom a poklesom mechanických vlastností tých istých recyklovaných buničínových vlákien (Čabalová, Kačík 2011).

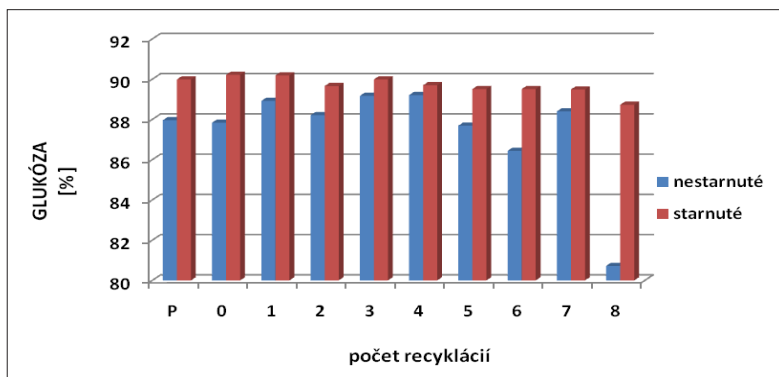
Z výsledkov stanovenia ostatných sacharidov (obr. 4 až 16) pri všetkých teplotách sušenia možno konštatovať, že starnutím papiera došlo relatívnemu zvýšeniu podielu D-xylózy a naopak došlo k významnej degradácii ostatných zložiek hemicelulóz: D-galaktózy, D-manózy (hlavne pri teplotách sušenia hárkov papiera 100 a 120 °C) a k takmer úplnému odbúrianiu L-arabínózy.

O degradácii časti hemicelulóz svedčí aj tabuľka č. 1, ktorá zobrazuje zmeny pomeru celulózy k hemicelulóзам.

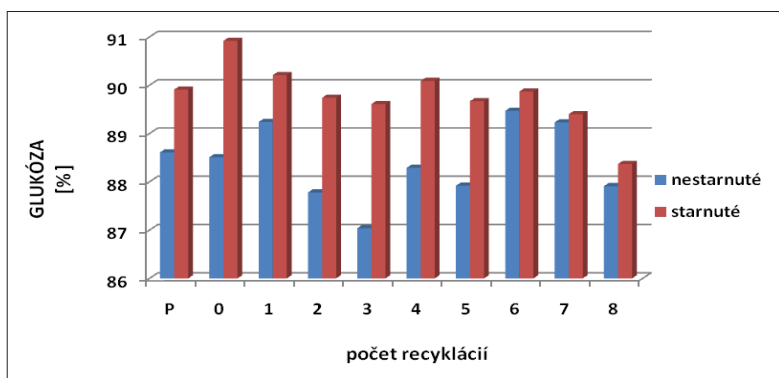
Podľa Kačíka et al. (2010) rastie pomer celulózy k hemicelulóзам v dôsledku úbytku množstva sacharidov, čo môže byť spôsobené degradáciou časti hemicelulóz a aj časti amorfného podielu celulózy.

Tab. 1 Pomer celulózy k hemicelulóзам v analyzovaných vzorkách  
Tab. 1 Cellulose to hemicelluloses ratio in analysed samples

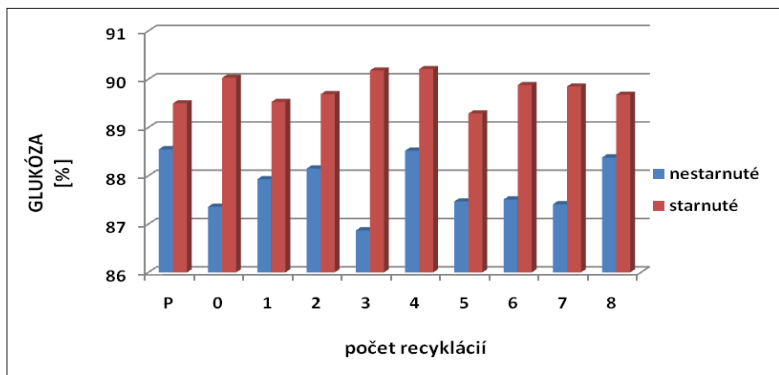
teplota	počet recyklácií	P	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	vzorky										
80 °C	nestarnuté	5,96	5,97	6,78	6,33	6,99	6,99	6,18	5,1	6,34	5,82
	starnuté	7,41	7,62	7,66	7,08	7,37	7,07	6,98	6,92	6,93	6,49
100 °C	nestarnuté	6,59	6,59	7,0	5,95	5,70	6,33	6,06	7,16	6,97	5,97
	starnuté	7,33	8,39	7,65	7,16	7,08	7,47	7,09	7,21	6,72	7,23
120 °C	nestarnuté	6,43	5,57	6,05	6,18	5,61	6,38	5,68	5,74	5,59	6,29
	starnuté	7,00	7,41	6,95	7,08	6,60	7,56	6,71	7,25	7,28	7,09



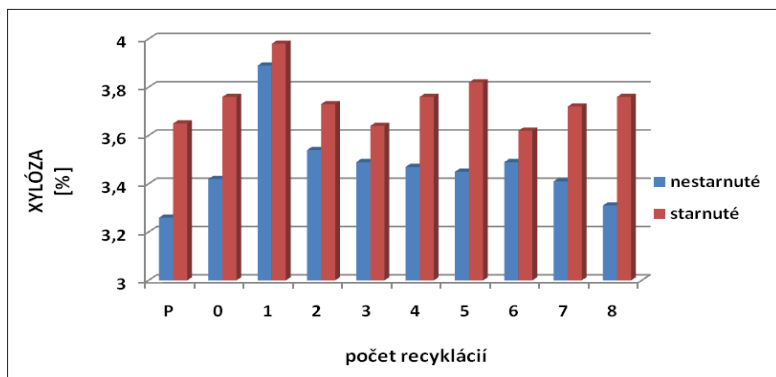
Obr. 2 Obsah D-glukózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 80 °C  
 Fig. 2 Content of D-glucose in aged and unaged paper dried at the temperature of 80 °C



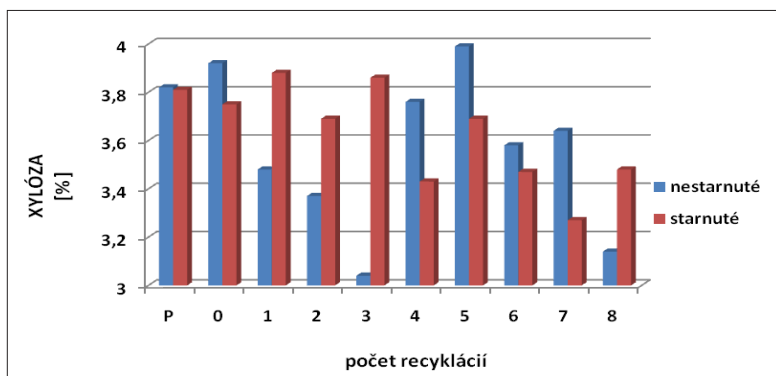
Obr. 3 Obsah D-glukózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 100 °C  
 Fig. 3 Content of D-glucose in aged and unaged paper dried at the temperature of 100 °C



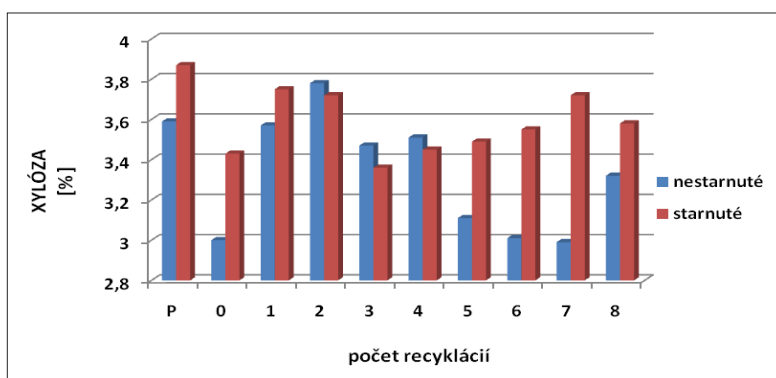
Obr. 4 Obsah D-glukózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 120 °C  
 Fig. 4 Content of D-glucose in aged and unaged paper dried at the temperature of 120 °C



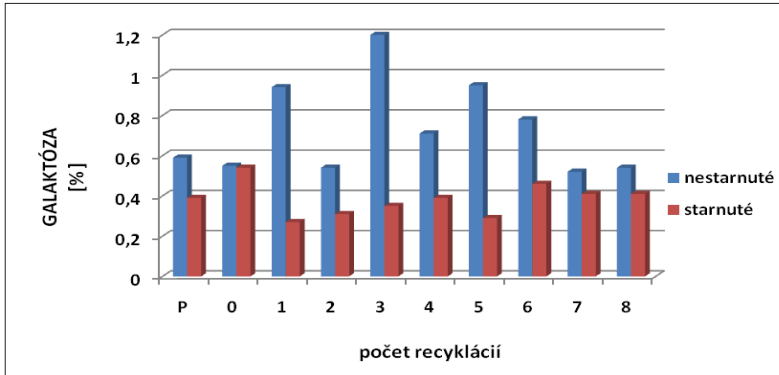
Obr. 5 Obsah D-xylózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 80 °C  
 Fig. 5 Content of D-xylose in aged and unaged paper dried at the temperature of 80 °C



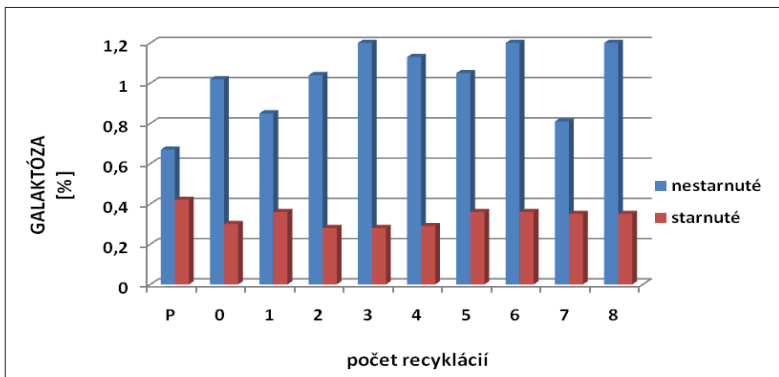
Obr. 6 Obsah D-xylózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 100 °C  
 Fig. 6 Content of D-xylose in aged and unaged paper dried at the temperature of 100 °C



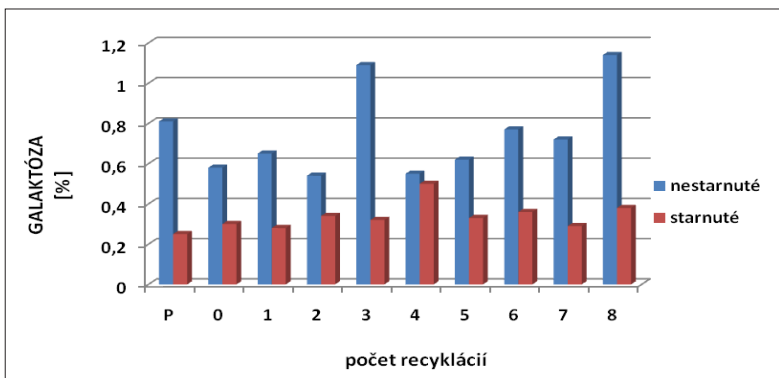
Obr. 7 Obsah D-xylózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 120 °C  
 Fig. 7 Content of D-xylose in aged and unaged paper dried at the temperature of 120 °C



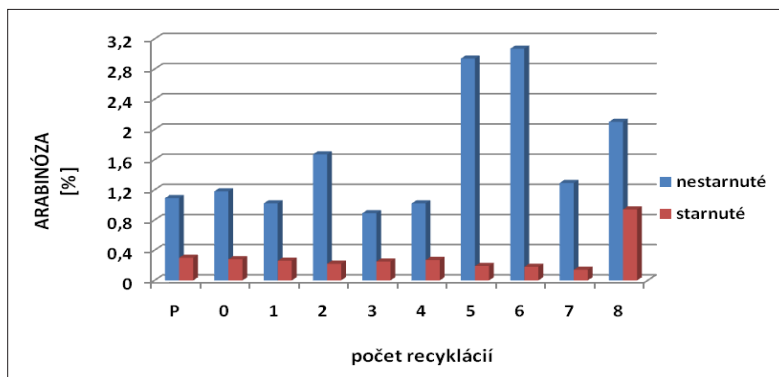
Obr. 8 Obsah D-galaktózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 80 °C  
 Fig. 8 Content of D-galactose in aged and unaged paper dried at the temperature of 80 °C



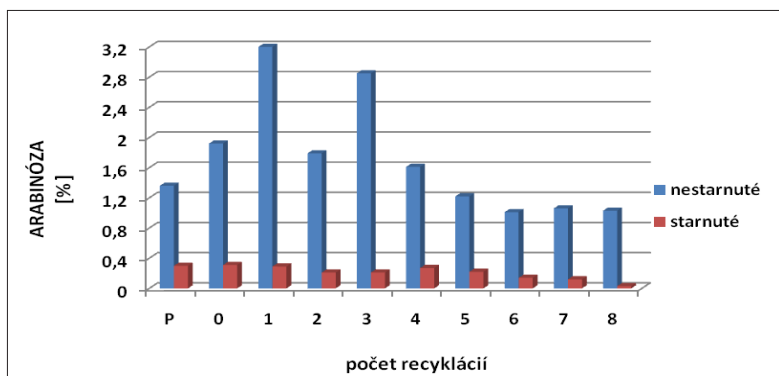
Obr. 9 Obsah D-galaktózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 100 °C  
 Fig. 9 Content of D-galactose in aged and unaged paper dried at the temperature of 100 °C



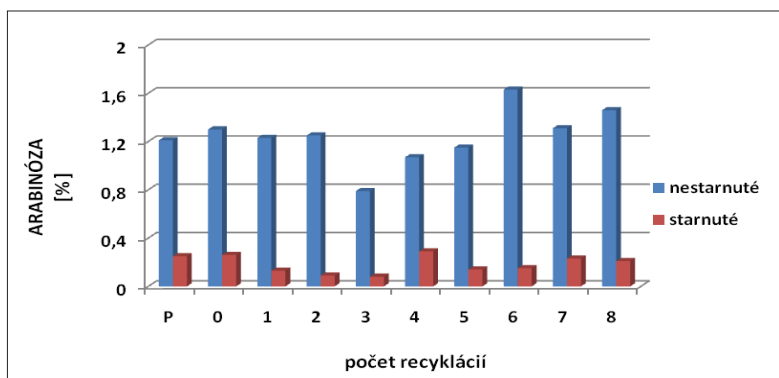
Obr. 10 Obsah D-galaktózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 120 °C  
 Fig. 10 Content of D-galactose in aged and unaged paper dried at the temperature of 120 °C



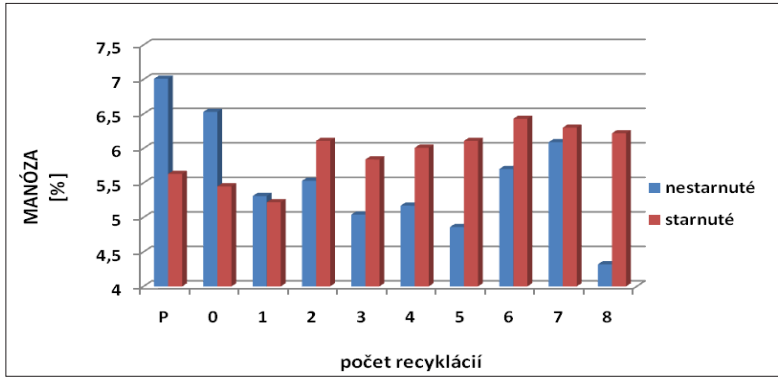
Obr. 11 Obsah L-arabinózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 80 °C  
 Fig. 11 Content of L-arabinose in aged and unaged paper dried at the temperature of 80 °C



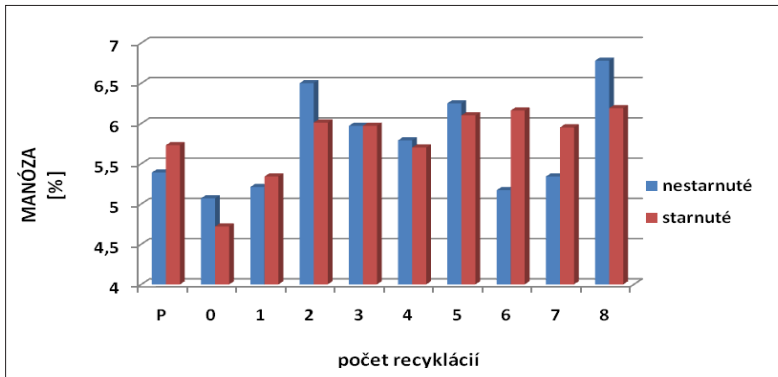
Obr. 12 Obsah L-arabinózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 100 °C  
 Fig. 12 Content of L-arabinose in aged and unaged paper dried at the temperature of 100 °C



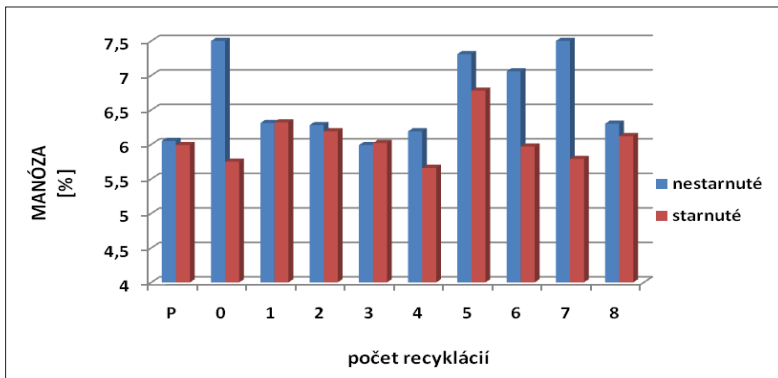
Obr. 13 Obsah L-arabinózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 120 °C  
 Fig. 13 Content of L-arabinose in aged and unaged paper dried at the temperature of 120 °C



Obr. 14 Obsah D-manózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 80 °C  
 Fig. 14 Content of D-mannose in aged and unaged paper dried at the temperature of 80 °C



Obr. 15 Obsah D-manózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 100 °C  
 Fig. 15 Content of D-mannose in aged and unaged paper dried at the temperature of 100 °C



Obr. 16 Obsah D-manózy v starnutom a nestarnutom papieri sušenom pri teplote 120 °C  
 Fig. 16 Content of D-mannose in aged and unaged paper dried at the temperature of 120 °C



## ZÁVER

Na buničínové vlákna, nachádzajúce sa v papieri, vplývajú, počas doby ich používania, rôzne faktory spôsobujúce aj degradáciu ich sacharidického podielu. Dôsledkom takéhoto pôsobenia je, že papier krehne, stráca svoju pevnosť a menia sa jeho mnohé mechanické či fyzikálno-chemické vlastnosti.

Vplyvom starnutia dochádza najskôr k odbúrananiu labilnejších zložiek – hemicelulózy (D-galaktózy, D-manózy a L-arabínózy), čo spôsobí relatívne zvýšenie podielu D-glukózy, hlavnej zložky stabilnejšej celulózy. Najväčší vplyv starnutia papiera bol zistený pri teplote sušenia recyklovaných vlákien 120 °C. Zo stanovenia D-glukózy možno konštatovať, že vplyv starnutia papiera bol, v porovnaní s vplyvom recyklácie, významnejší.

## Pod'akovanie

Táto štúdia/publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Dobudovanie centra excelentnosti: Adaptívne lesné ekosystémy, ITMS: 26220120049, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## LITERATÚRA

1. ASTM E 1758-01: Standard Test Method for Determination of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatography.
2. BANSÁ, H.: Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator* 23(2), 2002, 2002. pp. 106–117, ISSN 0034-5806.
3. BUČKO, J.: Chemické spracúvanie dreva v teórii a praxi. Vysokoškolská učebnica. Technická Univerzita vo Zvolene. 2001. s. 427. ISBN 80-228-108-4.
4. ČABALOVÁ, I.: Dimenzionálne zmeny recyklovaných buničínových vlákien. In: WASTE FORUM 2011, 4, CEMC – České ekologické manažerské centrum, s. 253–261, ISSN 1804-0195.
5. ČABALOVÁ, I., GEFFERT, A.: Zmeny priemerného polymerizačného stupňa listnáčových a ihličnácových buničín v procese recyklácie. In: Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2009, s. 79–85. ISSN 1336-3824.
6. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F.: Vplyv teploty na mechanické vlastnosti recyklovaného papiera pri urýchlennom starnutí. In: Delta Vedecko-odborný časopis, č. 10, ročník V., 2011, s. 7–9, ISSN 1337-0863.
7. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D.: Recycling of paper – changes of mechanical and optical properties. In: 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, 20–25 June 2011a, Bulgaria, Volume III, p. 867–874. ISSN 1314-2704.
8. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., GEFFERT, A., KAČÍKOVÁ, D.: The effects of recycling and its environmental impact. In: Elżbieta Broniewicz (ed.). In: Environmental management in Practice. 2011b. INTECH. p. 329–350. ISBN 978-953-307-686-7.
9. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J.: Zmeny distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii buničínových vlákien. In: Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2009, s. 11–17. ISSN 1336-3824.
10. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J.: Zmeny polymerizačného stupňa ihličnácových vlákien vplyvom recyklácie a starnutia. In: Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2011c, s. 61–64. ISSN 1336-3824.
11. ERHARDT, D., VON ENDT, D., HOPWOOD, W.: The comparison of accelerated ageing conditions through the analysis of extracts of artificially aged papers. Preprints of the 1987, Annual Conference of the American Institute for Conservation. Vancouver; 1987. p. 43–55.
12. ERHARDT, D.: Paper degradation: A comparison of industrial and archival concerns. In: TAPPI proceedings: 1988 Paper Preservation Symposium, 19–21 October, ed. R. Smith and T. Norris. Washington, D. C: Technical Association of Pulp and Paper Industry, p. 83–90.
13. FELLER, R.: Some factors to be considered in accelerated aging tests. AIC preprints, 15th Annual Meeting, American Institute for Conservation, 1987. Washington, D. C., p. 56–67.
14. FERGUSON, LOREEN D.: Effects of recycling on strength properties In: Paper Technology and Industry, v 33, n 10, Oct, 1992, s. 14–20.
15. GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I.: Hardwood sulphate pulp in the recycling process. In: Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen, L (1), 2008. pp. 73–81, ISSN 1336-3824.
16. HAVERMANS, J.: The impact of European research on paper ageing and preventive conservation strategies. Protection and treatment of paper, leather and parchment. EC 5th Conference, Krakow, Poland, 2003. pp. 87–91, 27. 20. 2011. Dostupné na: [http://www.cyf-kr.edu.pl/~ncbratas/pdf/full\\_havermans.pdf](http://www.cyf-kr.edu.pl/~ncbratas/pdf/full_havermans.pdf).
17. HOWARD, R. C. J.: Pulp Paper Sci. v. 16, No. 5, s. J143, Sept. 1990.
18. KAČÍK, F., ČABALOVÁ, I., KAČÍKOVÁ, D.: Changes of macromolecular properties of recycled pulp fibres. In: 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, 20–25 June 2011, Bulgaria, Volume III, p. 807–814. ISSN 1314-2704
19. KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F.: Vplyv termického pôsobenia na zmeny lignínu smrekového dreva. In: Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2009, s. 71–78. ISSN 1336-3824.

20. KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S.: Cellulose degradation in newsprint paper ageing. In: *Polymer Degradation and Stability* 94, 2009, pp. 1509–1514, ISSN 0141-3910.
21. KAČÍK, F., KUBOVSKÝ, I., JAMNICKÝ, I., SIVÁK, J.: Zmeny sacharidov pri ožarovani javorového dreva CO<sub>2</sub> laserom. In: *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene*, 2010, s. 33–40. ISSN 1336-3824.
22. KATO, K. L., CAMERON, R. E.: A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. In: *Cellulose*, 6, 1999, s. 23–40.
23. KHANTAYANUWONG, S.: Determination of the Effect of Recycling Treatment on Pulp Fiber Properties by Principal Component Analysis. In: *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 37, pp. 219–223, 2003. ISSN 0075-5192.
24. KUČEROVÁ, V., HALAJOVÁ, L.: Evaluation of changes of the recycled pulps by method the gel permeation chromatography. In: *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 51(2), 2009, pp. 87–92, ISSN 1336-3824.
25. NAZHAD, M. M., RAMOS, L. P., PASZNER, L., SADDLER, J. N.: Structural constraints affecting the initial enzymatic hydrolysis of recycled paper. In *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, 17: 66–74.
26. POLOVKA, M., POLOVKOVÁ, J., VIZÁROVÁ, K., KIRSCHNEROVÁ, S., BIELIKOVÁ, L., VRŠKA, M.: The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. In: *Vib. Spec.* 41, s. 112–117, 2006.
27. REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEC, B.: Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. In: *Chem. Listy*. 2003, 97, s. 140–145.
28. VIVES, J. M. G., ESCODA, J. R. M., GUERRA, R. A., HERNANDEZ, L. A.: A method for the non-destructive analysis of paper based on reflectance and viscosity. In: *Restaurator* 22 (4), 2001, p. 187–207.
29. What CEPI does. 2010 [online]. [cit. 2010-03-15]. Dostupné na internete: <http://www.cepi.org/Content/Default.asp?PageID=19>.