

POROVNANIE RÔZNYCH METÓD STANOVENIA CELULÓZY PO TERMICKEJ DEGRADÁCII SMREKOVÉHO DREVA

COMPARISON OF VARIOUS METHODS OF CELLULOSE DETERMINATION AFTER THERMAL LOADING OF SPRUCE WOOD

Viera Kučerová – František Kačík – Rastislav Solár – Jozef Sivák

ABSTRACT

In the paper there are described yields of Kürschner-Hoffer and Seifert cellulose from spruce wood thermal loading submitted to. Thermal degradation of wood occurred in the temperature range of 215–290 °C in accordance with loading temperature curves PAR2. Yields of Kürschner-Hoffer and Seifert cellulose increased with the temperature increase at the thermal loading. Rhamnose, arabinose, xylose, manose and glucose were determined in Kürschner-Hoffer and Seifert cellulose by gas chromatography. Lignin and α -cellulose were also determined.

Key words: Kürschner-Hoffer cellulose, Seifert cellulose, thermal loading, spruce

ÚVOD

Celulóza je základnou stavebnou zložkou vyšších rastlín. Jej polymérne reťazce vytvárajú elementárne fibrily a mikrofibrily s definovanou kryštalickou štruktúrou.

Význam celulózy spočíva predovšetkým v tom, že je najrozšírenejší, obnoviteľný a biodegradovateľný polymér so značným technickým významom, ktorý ovplyvňuje mechanické a fyzikálne vlastnosti dreva.

Pri žiadnej z izolačných metód sa celulóza nezíska v čistom stave, ale len ako preparát s prímiesou lignínu a hemicelulóz. Podľa rozpustnosti v alkáliách rozoznávame celulózu α , β , γ . Z chemického hľadiska je α -celulóza najmenej znečistenou celulózou s malým množstvom hemicelulóz [1].

Na priame stanovenie celulózy v dreve sa v laboratórnej praxi najčastejšie používa Kürschnerova-Hofferova [2] a Seifertova metóda [3]. Nepriamo možno celulózu stanoviť analýzou sacharidov po hydrolyze drevnej hmoty podľa TAPPI T249 cm-00 [4].

Kürschnerova-Hofferova metóda sa často používa pre svoju jednoduchosť. Jej nevýhodou je časová náročnosť a prítomnosť pentózanov a lignínu v izolovanej celulóze. Delignifikácia sa pri izolovaní celulózy z ihličnatého dreva opakuje štyrikrát s čerstvo pripravenou zmesou HNO_3 a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Stanovenie Seifertovej celulózy je časovo nenáročná metóda a podľa jej autora izolovaná celulóza neobsahuje lignín a obsah hemicelulóz je približne 5-krát nižší v porovnaní s Kürschnerovou-Hofferovou celulózou.

Cieľom príspevku je zhodnotiť uvedené metódy stanovenia celulózy a možnosti ich použitia pri analýze termicky zaťaženého dreva z hľadiska výťažku a čistoty izolovaného produktu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimentálne práce bola použitá smreková doska, ktorá bola pripravená lepením (fenolformaldehydovým lepidlom) smrekových hranolov. Výsledný rozmer smrekovej dosky bol $500 \times 500 \times 100$ mm (v, š, h). Takto pripravená smreková doska bola klimatizovaná na výslednú vlhkosť 8 %. Následne bola doska jednostranne tepelne zaťažená po dobu 90 minút podľa normovej teplotnej krivky PAR2 [5].

Od hranice odhorievania boli separované a na piliny dezintegrované 3 mm široké vrstvy (označené ako vzorky 3, 6, 9), ktoré neobsahovali fenolformaldehydové lepidlo. Z opačnej strany dosky bola na porovnanie odobratá 3 mm vrstva - porovnávacía vzorka s označením 0. Vzorky 3, 6, 9, 0 boli extrahované 8 hodín v Soxhletovej aparatúre etanol-toluénovou zmesou [6].

Po extrakcii bola vo vzorkách stanovená celulóza podľa Kürschnera a Hofferera [2] a podľa Seiferta [3]. V Kürschnerovej-Hofferovej (KH) a Seifertovej (S) celulóze bola stanovená α -celulóza pôsobením 17,5 % roztoku NaOH [7], zvyškový lignín podľa ASTM: D 1106-96 [8] a acetyl bromidovou metódou [9]. Obsah sacharidov v izolovaných celulózach bol po hydrolyze kyselinou sírovou a derivatizácii monosacharidov stanovený plynovou chromatografiou [10].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po jednostrannom tepelnom zaťažení podľa PAR2 odhorelo 25 mm smrekovej dosky. Teplotné intervaly prislúchajúce jednotlivým vzorkám sú uvedené v tabuľke 1. Vzorka č. 0 sa považovala za drevo s pôvodným zložením, lebo teplota v tomto mieste nepresiahla $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pri termickom zaťažení smrekového dreva dochádza k výrazným zmenám najmä v povrchových vrstvách. Tieto sa okrem farebných zmien prejavujú aj v chemických zmenách hlavných zložiek dreva a extraktívnych látok [11]. Zvyšovaním teploty pôsobenia narastá obsah látok extrahovateľných zmesou etanolu a toluénu. Zvýšenie ich množstva je spôsobené najmä produktmi odbúrania lignínu, čiastočne aj polysacharidov.

Po extrakcii vzoriek bola izolovaná a kvantitatívne stanovená Kürschnerova-Hofferova (KH) a Seifertova (S) celulóza (tab. 1). Obidve metódy poskytujú značne rozdielne výsledky. Vyššie výťažky KH-celulózy v termicky nezaťažennej vzorke v porovnaní so S-celulózu sú spôsobené vyšším obsahom hemicelulóz a lignínu. Seifert [12] v smrekovom dreve pri porovnaní svojej metódy s Kürschnerovou-Hofferovou metódou získal podobné výťažky (56,77 % pre KH-celulózu a 44,29 % pre S-celulózu) ako boli stanovené v tejto práci. Obsah KH-celulózy v dreve so vzrastajúcou teplotou klesá od vzorky č. 0 po vzorku č. 6. Fengel [13] pri termickom pôsobení na smrekové drevo zistil pokles výťažkov celulózy pri teplotách nižších ako $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, čo súhlasí s našimi výsledkami (pokles výťažkov celulózy pri menej zaťažených vzorkách – tab. 2).

Pri vzorke č. 3 môžeme pozorovať zvýšené množstvo celulózy, čo korešponduje aj s výsledkami iných autorov [14]. Zvýšený výťažok KH-celulózy v najviac termicky degradovanej vzorke (vzorka 3) oproti menej degradovanej vzorke (vzorka 6) súvisí so zmenami v štruktúre celulózy, pričom dochádza k zuhoľnatiu a zosieťovaniu [15, 16]. Podobný trend môžeme pozorovať aj v prípade S-celulózy. Je pravdepodobné, že nárast obsahu stanovenej celulózy je len relatívny vzhľadom na odbúranie menej stabilných hemicelulóz.

Tab. 1 Teploty izolovaných vzoriek, výťažky extraktívnych látok a polysacharidov
Tab. 1 Temperatures of separated samples, yields of extractive compounds and of polysaccharides

Vzorka	3	6	9	0
Teplota v 90-tej minúte (°C)	275–290	250–275	215–250	30
Extraktívne látky	5,01	3,37	2,29	1,27
KH-celulóza (%)	56,79	54,24	55,39	57,59
S-celulóza (%)	59,06	41,31	40,26	41,61

KH-celulóza = Kürschnerova-Hofferova celulóza, S-celulóza = Seifertova celulóza

Obsah je prepočítaný na absolútne suché neextrahované drevo.

KH-celulóza = Kürschner-Hoffer cellulose, S-celulóza = Seifert cellulose,

Yield is recalculated at dry unextracted wood.

Čistota izolovanej celulózy (Kürschnerovej-Hofferovej a Seifertovej) bola sledovaná stanovením obsahu α -celulózy, zvyškového lignínu a sacharidov. Obsah lignínu bol stanovený dvoma spôsobmi kvôli porovnaniu. V tabuľke 2 a 3 je uvedený narastajúci trend obsahu TAPPI lignínu so vzrastajúcou teplotou pôsobenia. Tento nárast spočíva v kondenzačných reakciách lignínu s produktmi degradácie sacharidov [11]. Rovnaký trend môžeme pozorovať aj pri stanovení lignínu acetylbromidovou metódou. Rozdielne obsahy lignínu sú vo vzorke 3, ktorá bola zaťažená najvyššou teplotou. Toto zvýšenie je pri ligníne stanovenom acetylbromidovou metódou spôsobené pravdepodobne látkami, ktoré tiež absorbujú v ultrafialovej oblasti spektra [17].

Tab. 2 Výťažky lignínu a α -celulózy v Kürschnerovej-Hofferovej celulóze
Tab. 2 Yields of lignin and α -cellulose in Kürschner-Hoffer cellulose

Vzorka	3	6	9	0
Lignín ¹ (%)	33,18	5,74	3,01	2,47
Lignín ² (%)	16,61	5,36	6,39	5,14
α -celulóza (%)	47,74	61,04	58,57	57,48

Lignín¹ = TAPPI lignín a inkrusty v KH-celulóze,

Lignín² = lignín a inkrusty stanovené acetylbromidovou metódou v KH-celulóze

Tab. 3 Výťažky lignínu a α -celulózy v Seifertovej celulóze
Tab. 3 Yields of lignin and α -cellulose in Seifert cellulose

Vzorka	3	6	9	0
Lignín ¹ (%)	31,00	5,11	3,60	2,89
Lignín ² (%)	13,26	4,55	3,43	3,47
α -celulóza (%)	71,71	59,74	54,48	53,22

Lignín¹ = TAPPI lignín a inkrusty v S-celulóze,

Lignín² = lignín a inkrusty stanovené acetylbromidovou metódou v S-celulóze

Zníženie výťažku α -celulózy v KH-celulóze (tab. 2), ktorá bola najviac termicky degradovaná (vzorka 3) je pravdepodobne spôsobené štiepením dlhších reťazcov na kratšie, ktoré sa pri hodnote PPS nižšej ako 200 rozpúšťajú v 17,5 % roztoku hydroxidu sodného. Podobné výsledky zistil Fengel [13, 18] pri termickom pôsobení na smrekové drevo.

Tab. 4 Relatívne zastúpenie monosacharidov v Kürschnerovej-Hofferovej celulóze**Tab. 4** Relative representation of monosaccharides in Kürschner-Hoffer cellulose

	RHA (%)	ARA (%)	XYL (%)	MAN (%)	GLC (%)	Výtťažok (%)
3	0,40	3,47	1,32	4,10	90,71	66,34
6	0,47	2,50	3,36	8,08	85,59	70,85
9	0,55	2,67	3,86	9,88	83,04	75,87
0	0,94	2,31	3,76	10,19	82,80	83,08

RHA = L-ramnóza, ARA = L-arabínóza, XYL = D-xylóza, MAN = D-manóza, GLC = D-glukóza

Tab. 5 Relatívne zastúpenie monosacharidov v Seifertovej celulóze**Tab. 5** Relative representation of monosaccharides in Seifert cellulose

	RHA (%)	ARA (%)	XYL (%)	MAN (%)	GLC (%)	Výtťažok (%)
3	0	3,68	0,59	1,11	94,62	67,93
6	0	2,47	1,09	2,74	93,70	95,84
9	0	1,87	1,12	3,29	93,72	95,55
0	0	2,10	1,17	3,42	93,31	95,54

RHA = L-ramnóza, ARA = L-arabínóza, XYL = D-xylóza, MAN = D-manóza, GLC = D-glukóza

Z tabuľky 4 a 5 vyplýva, že Seifertova celulóza obsahuje menej hemicelulóz v porovnaní s Kürschnerovou-Hofferovou celulózu (vyšší obsah glukózy vo vzorkách S-celulózy) a to najmä v termicky nedegradovanej vzorke. V Kürschnerovej-Hofferovej celulóze so zvyšujúcou sa teplotou pôsobenia vzrastá relatívne zastúpenie glukózy v dôsledku rýchlejšieho odbúravania hemicelulóz.

ZÁVER

Zo získaných výsledkov pri stanovení celulózy v termicky degradovanom smrekovom dreve vyplýva, že zvolené metódy stanovenia poskytujú rozličné výsledky. Gravimetrické metódy (podľa Kürschnera-Hoffera a podľa Seiferta) nie sú vhodné pre stanovenie celulózy v termicky degradovanom dreve, pretože poskytujú vyššie výsledky v dôsledku zosieťovania a kondenzácii celulózy s degradačnými splodinami hemicelulóz (napr. 2-furaldehydom). Množstvo sacharidov v termicky degradovanej celulóze klesá, z čoho vyplýva, že výsledky gravimetrických metód je potrebné doplniť o analýzu sacharidov a ostatných produktov a prímiesí v sledovaných preparátoch celulózy v termicky degradovanom dreve.

Z použitých metód stanovenia celulózy v termicky nezaťaženom dreve je vhodnejšia Seifertova metóda z dôvodu vyššieho výtťažku glukózy v porovnaní s Kürschnerovou-Hofferovou metódou.

LITERATÚRA

1. FENDEL, D. – WEGENER, G. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin - New York: Walter de Gruyter, 1989, 613 p. ISBN 0–89925–593–0.
2. KÜRSCHNER, K. – HOFFER, A. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose in Hölzern und Zellstoffen. *Techn. In Chem. Papier und Zellstoff. Fabr.* 1929, 26, s. 125–129.
3. SEIFERT, V. K. Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Rein-Cellulose. In *Das Papier*. 1956, s. 301–306

4. TAPPI T249 cm-00. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography.
5. STN 13501-2. Klasifikácia požiarých charakteristík stavených výrobkov a prvkov stavieb. Časť 2. Klasifikácia využívajúca údaje so skúšok požiarnej odolnosti (okrem ventilačných zariadení).
6. ASTM: D 1107 – 96: Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood.
7. STN 50 0260: Určenie obsahu alfacelulózy.
8. ASTM: D 1106 – 96: Standard Test Method for Acid – Insoluble Lignin in Wood.
9. HATFIELD, R. D. – GRABBER, J. – RALPH, J. – BREI, K. Using the Acetyl Bromide Assay To Determine Lignin Concentrations in Herbaceous Plants: Some Cautionary Notes. In *J. Agric. Food Chem.* 2002, Vol. 47, No 2, s. 628–632.
10. KAČÍK, F. – SOLÁR, R. – MELCER, I. Stanovenie monosacharidov v dreve a drevných materiáloch metódou plynovej chromatografie. In *Zborník vedeckých prác Drevárskej fakulty Technickej univerzity vo Zvolene*. Bratislava : ALFA, 1993, s. 99–103. ISBN 80–05–01107–5.
11. KAČÍK, F. – KAČÍKOVÁ, D. – KRAKOVSKÝ, A. – BUBENÍKOVÁ, T. – VÝBOHOVÁ, E. Vplyv vlhkosti na zmeny smrekového dreva pri tepelnom zaťažení infračerveným ohrevom. In *Acta Facultatis Xylologiae*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1/2006. s. 5–12. ISSN 1336–3824.
12. SEIFERT, V. K. Zur Frage der Cellulose – Schnellbestimmung nach der Acetylaceton – methode. In *Das Papier*. 1960, 3, s. 104–106
13. FENGEL, D. Die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Vierte Mitteilung: Das Verhalten der Cellulose in Fichtenholz bei thermischer Behandlung. In *Holz Roh-Werkstoff*, 1967. s. 102–111.
14. ESTEVES, B. – DOMINGOS, I. – PEREIRA, H. Pine wood modification by heat treatment in air. In *Bioresources*. 2008, Vol. 3, No. 1, p. 142–154.
15. Inari, G., N. et al. Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis. In *Polymer Degradation and Stability*. 2007, 92, p. 997–1002.
16. KATO, K. L. – CAMERON, R. E. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. In *Cellulose*. 1999, No. 6, pp. 23–40.
17. KAČÍK, F., SOLÁR, R. *Analytická chémia dreva*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1999. 369 s. ISBN 80–228–0882–0.
18. FENGEL, D. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Zweite Mitteilung: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermischbehandeltem Fichtenholz. In *Holz Roh-Werkstoff*, 1966. s. 98–109.

SUMMARY

Spruce wood (*Picea abies* [L.] Karst) was selected for the experiments because of its wide utilisation. The boards were one-side thermally loaded in accordance with a parametric thermal curve during 90 min. by PAR2. Three layers with thickness of 3 mm (3, 6, 9) were isolated from the fire loaded side of the board and one 3 mm thick layer from the opposite side (0). The sawdust was extracted with the mixture ethanol-toluene. The increase in the amount of extractives is caused by lignins and saccharides degradation. Saccharides were determined in Kürschner-Hoffer and Seifert cellulose by gas chromatography. Lignin and α -cellulose were determined also in the preparations cellulose. Amount of lignin increases with the temperature increase.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Internej projektovej agentúre TUZVO (projekt č. 12/08) a agentúre VEGA (projekt č. 1/3513/06) za finančnú podporu pri riešení projektov.

Adresa autorov

Mgr. Viera Kučerová, prof. RNDr. František Kačík, PhD., prof. Ing. Rastislav Solár, PhD.,
Ing. Jozef Sivák
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
vnemcok@vsld.tuzvo.sk, kacik@vsld.tuzvo.sk, rsolar@vsld.tuzvo.sk, sivak@vsld.tuzvo.sk