

## ALKALICKO A ALKALICKO/OXIDAČNÁ ÚPRAVA TOPOLEOVÉHO DREVA (*POPULUS NIGRA*) – VPLYV NA VLASTNOSTI SULFÁTOVÝCH BUNIČÍN

### ALKALI AND ALKALI/OXIDATION TREATMENT OF POPLAR WOOD (*POPULUS NIGRA*) – INFLUENCE ON THE KRAFT PULP PROPERTIES

Janka Dibdiaková – Jarmila Geffertová – Zuzana Rázgová

#### ABSTRAKT

From the poplar wood (*Populus nigra*) were prepared five comparable series and this were pre-treated with diluted sodium hydroxide, sodium hydroxid and hydrogen peroxide (by the different conditions), per-acetic acid sequences and the sample from non pre-treated wood with purpose of compare each of pre-treatments. The yield of kraft pulps reduced from pre-treatments. Peroxide bleaching (one step) of pulps from the pre-treated poplar wood affected their brightness significantly. Different alkaline and alkaline/oxidation pre-treatment improved some of the mechanical properties of the sheets of paper, mainly the breaking length. Their tear index was quite similar in each of the sheets. For the purpose of improved the pulp and paper properties the most efficient pre-treatment was the „sodium hydroxide/per-acetic acid“ sequence.

**Key words:** alkaline pre-treatment breaking length, kraft pulp, pulp and paper properties, optical properties, poplar wood, *populus nigra*.

#### ÚVOD

Na zhodnotení drevnej suroviny sa významne podieľa i chemické spracovanie dreva, hlavne v priemysle celulózy a papiera. Výroba buničín a vláknin patrí medzi priemyselné odvetvia s vysokou spotrebou energií a nepriaznivým dopadom na životné prostredie. Samotná príprava štiepok, odváranie buničín a ich bielenie sú energeticky aj materiálovo náročné procesy spojené so vznikom množstva plynných aj kvapalných emisií (LEATHAM 1990; SOLÁR 2000 a 2001).

Možnou alternatívou na zníženie ekonomickej náročnosti a negatívneho environmentálneho dopadu spomínaných procesov je predúprava surovín a buničín biotickými i abiotickými činiteľmi. Táto umožňuje znížiť energetickú náročnosť výroby pri súčasnom skrátaní várky a úspore varných a bieliacich chemikálií (SOLÁR 2001).

Alkalická úprava spôsobuje zmeny mikroštruktúry dreva a nárast množstva prijatej vody drevom zlepšuje podmienky pre transport látok difúziou v dreve (SOLÁR *et al.* 2008, 2009). Úprava vedie k zlepšeniu farby buničiny, zníženiu obsahu lignínu, vyšším pevnostným vlastnostiam buničín, ku skrátaniu času várky, a tiež k zníženiu spotreby varných chemikálií (MINOR *et al.* 1993; ZANUTTINI *et al.* 2003). Dochádza k značnému napúčaniu a uvoľneniu bunkových stien štruktúry dreva, a tým varné chemikálie difundujú štruktúrou dreva ľahšie, difundované chemikálie reagujú s lignínom a degradovaný lignín z dreva ľahšie prechádza do roztoku (MINOR *et al.* 1993; SOLÁR *et al.* 2008, 2009). Alkalická úprava dreva spôsobuje aj odbúravanie acetylových skupín, čo je dôležitý účinok procesu výroby buničín. Samotná hĺbka deacetylácie môže byť praktickým ukazovateľom pre určenie efektívnosti alkalickej várky.

Deacetylácia spôsobuje aj zmeny v submikroštruktúre hemicelulózu listnatého dreva xylánov a u ihličnatého dreva manánov a zvyšuje schopnosť dreva viazať vodu (SJÖSTRÖM a HAGLUND 1961; SUMI *et al.* 1964). Možno očakávať, že deacetylácia hrá významnú úlohu v zlepšení odvariteľnosti štiepok (ZANUTTINI 2005).

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Z kmeňa dreviny topoľa čierneho (*Populus nigra*) vo veku 55 rokov boli vymanipulované asi 2 m od územku kmeňa v dĺžke 0,3 m tri výrezy navzájom vzdialené 1 m. Výrezy boli spracované na skúšobné telieska rozmerov  $2,5 \times 2,5 \times 1$  cm (najkratší rozmer v smere vlákien). Zo skúšobných teliesok sa pripravili porovnateľné série s proporcionálnym zložením jadra a bele.

### **Biotická úprava**

Pre zámernú strednodobú biodegradáciu štiepok bol použitý lignín selektívny kmeň lignínovornej huby *Ceriporiopsis subvermispota* (CBS-374.626), ktorý prednostne degraduje lignín. Degradácia štiepok bola robená na KMTD TU vo Zvolene za pomoci prof. Ing. Ladislava Reinprechta, CSc. a trvala 15 dní.

### **Abiotická úprava**

Na abiotickú degradáciu topoľových štiepok boli použité alkalické a oxidačné činidlá. Ako najefektívnejšie alkalické činidlo sa z doterajších výskumných prác javí NaOH, v našej práci sme preto zvolili samotný NaOH, no zároveň i jeho kombináciu s inými činidlami pri rozdielnych podmienkach (teplota, čas). Ako aktivátor účinku peroxidu vodíka bol aplikovaný DKDA – dikiyandiamid.

### **Sekvencie úprav topoľového dreva:**

0. Pôvodné drevo (neupravované)
1. 2,5% NaOH 48 h/20 °C
2. 2,5% NaOH 48 h/20 °C + 7,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 72h/20 °C
3. 2,5% NaOH 48 h/20 °C + 7,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24h/60 °C + DCDA
4. 2,5% NaOH 48 h/20 °C + 8% kyselina peroctová 72h/20 °C
5. *Ceriporiopsis subvermispota* 15 dní/30 °C

### **Sulfátová várka**

Štiepky dreviny topoľa čierneho o rozmeroch  $1 \times 0,3 \times 1$  cm (najkratší rozmer v tangenciálnom smere) boli v laboratórnych Hägglundových bombičkách zaliate varným roztokom s obsahom aktívnych alkálií 16 % pri hydromodule 1:4. Celkový čas várky pre listnatú drevinu bol 120 minút. Trvanie várky pri konečnej teplote delignifikácie 170 °C odpovedal 60 minútam. Po várke nasledovalo pranie, rozvláknenie, triedenie a sušenie pripravenej buničiny.

### **Chemické bielenie**

Pre jednostupňové bielenie buničín sme použili bieliace činidlo peroxid vodíka, ktorého zosvetľovací účinok je spojený s degradačnými reakciami lignínu (JAKUBÍKOVÁ *et al.* 1998).

Zanášky chemikálií: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-10%, NaOH-3%, Komplexón III-0,5%, aktivátor dikiyandiamid (DKDA)-1,6%. Konzistencia buničiny bola 7 %. Jednostupňové bielenie trvalo 120 minút pri teplote 80 °C.

### **Vybranné vlastnosti buničín**

Stanovili sme nasledovné vlastnosti buničín: Stanovenie plošnej hmotnosti STN EN ISO 536 (50 0310); trzná dĺžka STN 50 0340; pevnosť v dotrhávaní STN ISO 1974 (50 0348); určenie belosti STN ISO 3688 (50 0240); stanovenie priemerného polymerizačného stupňa v komplexe vínanu sodného so železom (FeTNa) STN ISO 5351/1; farba a diferenčné spektrá (spektrometer Konica Minolta CM 2600 D); rozmerové a tvarové charakteristiky vlákien (FIBER TESTER).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Uskutočnením sulfátovej várky jednotlivých topoľových štiepok, za vopred opísaných podmienok, sme získali buničiny, ktorých výťažky prezentuje *tab. 1*.

**Tab. 1 Výťažok buničín a obsah neprevarov z porovnávaných vzoriek štiepok.**

**Tab. 1 Yield and number of uncooking parts in the poplar chips.**

Vzorka	0	1	2	3	4	5
Výťažok (%)	54,32 (54,32)	51,96 (48,29)	51,27 (46,99)	51,67 (46,35)	60,05 (46,98)	48,26 (47,25)
Obsah neprevarov (g)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Pozn.: Údaje v zátvorkách vyjadrujú absolútny obsah lignínu a celulózy v prepočte na pôvodné drevo (zohľadnil sa hmotnostný úbytok dreva v dôsledku úpravy).

Pôsobením alkálií dochádza k značnému napúčaniu a uvoľneniu mikro a submikroštruktúry dreva. Alkalická úprava vedie k skráteniu času várky a tiež k zníženiu spotreby varných chemikálií (MINOR *et al.* 1993; ZANUTTINI *et al.* 2003). Pri úprave vzorky č. 4 (sekvencia 2,5 % NaOH v kombinácii s 8% kyselinou peroctovou) i s ohľadom na hlbokú delignifikáciu štiepok a depolymerizáciu hemicelulóz už pri úprave (súlada s hmotnostným úbytkom v dôsledku úpravy) sme očakávali vyšší výťažok nebielenej buničiny. Skutočne výťažok buničiny z tejto vzorky, vyjadrený vzhľadom na upravovaný materiál, bol najvyšší (60,05 %) (*tab. 1*). Výťažok buničiny odvarenej z bioticky upravovaného dreva pri relatívne malom hmotnostnom úbytku 4,4 % bol 48,26 %, čo pravdepodobne súvisí s nepatrným hmotnostným úbytkom dreva, i menej výrazným odbúraním lignínu počas biodegradácie (SOLÁR 2001). Výťažok buničín zo štiepok upravovaných sekvenciami 2, 3 a 4 odpovedajú tzv. „nízko výťažkovým buničínám“ vhodných pre chemické spracovanie.

Pre získanie buničín s vlastnosťami umožňujúcimi výrobu hárkov, bolo potrebné odvarenie štiepky mlieť (PFI mlyn). Sledovali sme potrebný počet otáčok na dosiahnutie požadovaného stupňa mletia ( $^{\circ}\text{SR}$ ), podľa typu úpravy (*tab. 2*) v súlade s mlecou krivkou.

**Tab. 2 Počet otáčok pri mletí buničín na približne rovnaký  $^{\circ}\text{SR}$  – 29  $^{\circ}\text{SR}$ .**

**Tab. 2 Number of revolutions (30 $^{\circ}\text{SR}$ ) of unbleached pulps from poplar wood.**

Vzorka	0	1	2	3	4	5	
$^{\circ}\text{SR}$	Počiatkový $^{\circ}\text{SR}$	15	16,5	16,5	16	16	16
	Konečný $^{\circ}\text{SR}$	29	29,5	30,5	30,5	29	30,5
Počet otáčok	5450	6700	7000	6250	2100	5000	

Vplyvom pôsobenia alkálií (*tab. 2*) u vzorky č. 4 (NaOH/kyselina peroctová) bola štruktúra sulfátovej buničiny natoľko porušená, že sa to prejavilo v procese jej mletia buničín najnižším počtom otáčok (2100) na dosiahnutie 29  $^{\circ}\text{SR}$ . Dosiahnutý počet otáčok je zaujímavý a významný z dôvodu úspory energií pri mletí. I pôsobenie lignínovornej huby na topoľové drevo viedlo v porovnaní s počtom otáčok na mletie pôvodného dreva k zníženiu počtu otáčok. Naproti tomu ostatné alkalicko-oxidačné činidlá použité na úpravu topoľového dreva (vzorky 1, 2 a 3) negatívne ovplyvnili počet otáčok na dosiahnutie 29  $^{\circ}\text{SR}$  (nárast počtu otáčok o 14,7 až 28,4 %).

Z mletých nebielených a bielených buničín sme vyrobili hárky. Určili sme ich vybrané vlastnosti. Výsledky sú uvádzané v *tab. 3* a *4*.

**Tab. 3 Belosť a číslo kappa hárkov nebielených, nemletých a bielených mletých sulfátových buničín topľa čierneho.**

**Tab. 3 Brightness and Kappa number of unbleached, bleached and unrefined pulps of poplar wood.**

Vzorka	Nebielené hárky	Bielené hárky		Δ Belosti (%)
	Belosť (% MgO)	Belosť (% MgO)	Číslo kappa	
0	35,43 (v = 0,270 %)	58,42 (v = 0,003 %)	7,2	39,35
1	55,38 (v = 0,156 %)	63,56 (v = 0,002 %)	6,7	12,89
2	59,25 (v = 0,206 %)	64,99 (v = 0,002 %)	6,2	8,83
3	58,58 (v = 0,163 %)	65,80 (v = 0,003 %)	5,7	10,97
4	59,36 (v = 0,186 %)	70,89 (v = 0,002 %)	3,4	16,26
5	59,35 (v = 0,137 %)	60,38 (v = 0,007 %)	7,0	1,71

Pozn.: Určenie čísla kappa pre nebielenú buničinu nebolo možné z dôvodu nedostatčného množstva vzorky.

Na základe výsledkov v *tab. 3* môžeme porovnať účinok bielenia na nebielené hárky. Použitie jednostupňové peroxidové bielenie malo pozitívny vplyv na belosť všetkých hárkov nebielenej buničiny. Napriek tomu, že najvýraznejšie zvýšenie belosti sa prekvapivo zaznamenalo u bielenej buničiny z pôvodného dreva (č. 0), bielené buničiny zo všetkých upravovaných vzoriek vykázali vyššiu belosť. V tomto ohľade najvyššiu belosť preukázala buničina č. 4. Neočakávane vysokú belosť poskytovali hárky nebielenej buničiny z bioticky upraveného topoľového dreva (59,35 %MgO), no bielenie peroxidom túto vlastnosť už výraznejšie neovplyvnilo.

Porovnaním údajov v *tab. 4* možno posúdiť vplyv úpravy topoľového dreva na mechanické vlastnosti hárkov mletých bielených buničín.

**Tab. 4 Mechanické vlastnosti (tržná dĺžka a index pevnosti v dotrhávaní) hárkov buničín.**

**Tab. 4 Mechanical properties of poplar pulps (tear index, tear length).**

Vzorka	Plošná hmotnosť $m_s$ ( $g \cdot m^{-2}$ )	TD (km)		Id ( $mN \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ )	
		AVG	v (%)	AVG	(v %)
0	82,63	8,58	0,077	11,62	3,149
1	82,43	8,17	0,040	11,16	5,197
2	80,43	8,44	0,062	11,69	6,018
3	82,37	7,78	0,058	11,93	3,592
4	<b>93,24</b>	<b>5,08</b>	0,059	11,74	5,837
5	82,06	8,71	0,055	12,54	3,699

Nečakane najnižšia hodnota TD bola u buničiny po úprave sekvenciou 4. Najvyššiu hodnotu poskytli hárky buničiny z dreva úpravou s *C.subvermispora*. Ostatné úpravy (1, 2 a 3) spôsobili mierny pokles tejto vlastnosti. Z pohľadu vplyvu na ID najpozitívnejší efekt mala úprava č. 5, ostatné hodnoty ID z upravovaných vzoriek dreva sa líšia len mierne.

Výsledky stanovovania PPS porovnávaných buničín uvádza *tab. 5*. Pre odstránenie zvyškového lignínu po jednostupňovom peroxidovom bielení boli tieto buničiny ešte v druhom stupni dobielené metódou podľa TIRTOWIDJOJO *et al.* (1988).

**Tab. 5 Priemerný polymerizačný stupeň bielených mletých buničín.**

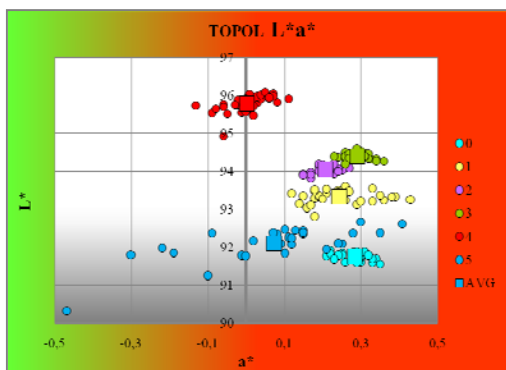
**Tab. 5 Polymerization degree of refined bleached pulps from poplar wood.**

Vzorka	0	1	2	3	4	5
PPS	1182	823	840	816	836	1086

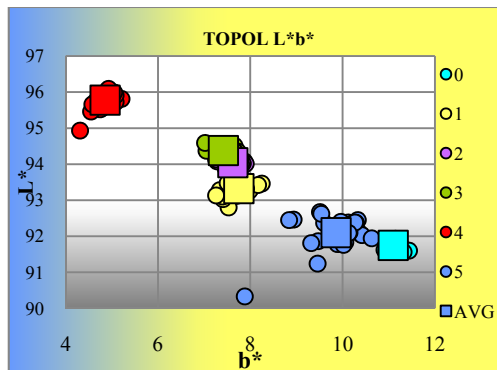
Na priemerný polymerizačný stupeň celulózy (buničiny) vplýva viacero faktorov. V našom prípade, ako je zrejme z *tab. 5*, PPS buničín pri úpravách 1, 2, 3 a 4 sa navzájom veľmi nelíši.

Nárast PPS u vzorky 5 v porovnaní s buničinami 1 až 4 možno vysvetliť odbúraním menšej časti amorfného, nízkomolekulového podielu celulózy vplyvom pôsobenia lignínovornej huby. PPS všetkých buničín z upravovaného topoľového dreva bol o 29-30% nižší ako v prípade buničiny z neupravovaného materiálu.

Optické vlastnosti, farbu a diferenčné spektrá, povrchu hárkov bielených buničín z pôvodného a upravovaného topoľového dreva ilustrujú *obr. 1, 2, 3*.



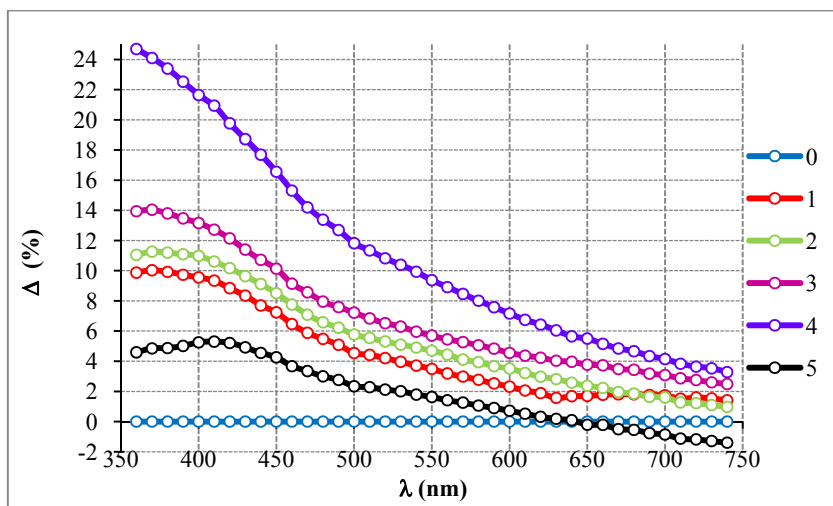
**Obr. 1** Farba hárkov bielených buničín L\*a\*.  
**Fig. 1** Colour of bleached pulps in L\*a\*.



**Obr. 2** Farba hárkov bielených buničín L\*b\*.  
**Fig. 2** Colour of bleached pulps in L\*b\*.

Na *obr. 1* a *2* je zaznamenaný farebný posun odrazeného svetla od povrchu bielených hárkov buničín. Úprava štiepky u bienej buničiny z dreva upravovaného sekvenciou 4 v porovnaní s buničinou pôvodného (neupravovaného) dreva spôsobila farebný posun v súradnici  $a^*$  smerom od červenej (od  $-100$  do  $0$  %) ku zelenej (od  $0$  do  $100$  %) oblasti svetla (cca o  $0,3$  %) a od žltej ku modrej oblasti svetla v súradnici  $b^*$  – v tomto prípade farebný posun bol výrazne vyšší (cca  $6$  %). Bielenie buničín ovplyvnilo i svetlosť (farebný odtieň) povrchu hárkov os  $L^*$ . I v prípade svetlosti vzorka bienej buničiny z dreva upravovaného sekvenciou 4 vykazuje najvyššie hodnoty cca  $96\%$ . Výrazné zvýšenie svetlosti buničín sa prejavilo najmä u buničín z chemicky upravovaného topoľového dreva (sekvencie 4, 3, 2 a 1).

Diferenčné spektrá (*obr. 3*) odrazeného svetla od povrchu hárkov bielených buničín, v rozsahu vlnových dĺžok  $360$  nm (hraničná oblasť UF) až  $740$  nm (VIS oblasť spektra), predstavovali rozdiel medzi spektrom odrazeného svetla hárka upravovanej buničiny a spektrom hárka z buničiny pôvodného dreva. Všetky typy úprav zvýšili intenzitu reflexu svetla od povrchu hárkov v rozsahu vlnových dĺžok  $360$ – $740$  nm, čo znamená, že pri týchto vlnových dĺžkach sa povrch hárku papiera javil najsvetlejšie, postupne so stúpaním vlnových dĺžok sa reflex svetla od povrchu hárkov buničín znižoval, avšak až na buničinu z bioticky upravovaného dreva tento mal vyššie hodnoty ako buničiny z dreva pôvodného. V tomto prípade (vzorka 5), od vlnovej dĺžky  $650$  nm je svetlosť tejto buničiny nižšia ako rovnaká vlastnosť štandardu – bienej buničiny z neupravovaného topoľa. Vplyv úpravy u vzorky č. 4 sa prejavil na diferenčných spektrách vysoko pozitívne, keď v maxime tejto krivky pri  $\lambda 360$  nm spektra sme namerali takmer  $24$  % rozdiel v porovnaní s reflexom hárkov buničiny pôvodného dreva. U buničiny z bioticky degradovanej štiepky sme namerali najmenšie zvýšenie svetlosti hárka (*obr. 1, 2 a 3*). V maxime diferenčného spektra ( $\lambda 420$  nm) toto predstavuje len  $4,5\%$  rozdiel (farebný odtieň hárka je tmavší). Vysvetlením môže byť, že pôsobenie lignínovornej huby v určitom štádiu svojej aktivity vytvára „hnedé pigmenty“ (štruktúrou podobné melanínu), ktoré spolu so zvyškovým lignínom dodávajú buničine hnedasté sfarbenie (BERGMAN 1985). Výrazný nárast reflexu použitého žiarenia z oblasti UF a VIS poukazuje na značne nižší obsah chromofórov v buničinách z upravovaných topoľových štiepok.



Obr. 3 Diferenčné spektrá hárkov bielených buničín.

Fig. 3 Differential reflection spectra of bleached refined pulps from pre-treated poplar wood.

Základné rozmerové a tvarové charakteristiky vlákien nemletej bielenej sulfátovej buničiny topoľa čierneho pre jednotlivé typy úprav boli určené na základe merania na prístroji FIBER TESTER. Namerané údaje udáva tab. 6 a následne sú ilustrované na obr. 4, 5 a 6.

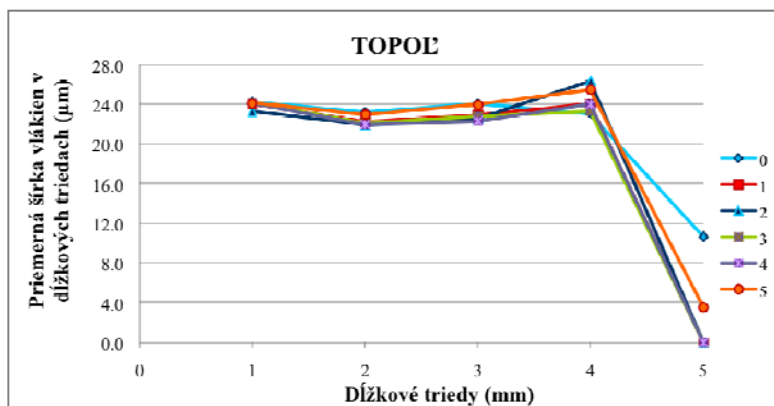
Tab. 6 Rozmery, tvar a počet priehybov vlákien nemletých bielených sulfátových buničín topoľa čierneho podľa typu úravy.

Tab. 6 Distribution, shape and number of fibers of unrefined bleached kraft pulps.

Vzorka	Dĺžka vlákna (mm)	Šírka vlákna (μm)	Tvar vlákna (%)	Uhol priehybu (°)	Počet priehybov vlákna	
					malých	veľkých
<b>0</b>	<b>0,809</b>	<b>23,8</b>	<b>91,2</b>	<b>46,371</b>	<b>0,485</b>	<b>0,113</b>
v (%)	0,557	0,219	0,074	0,640	1,443	3,166
<b>1</b>	<b>0,800</b>	<b>22,6</b>	<b>89,6</b>	<b>49,066</b>	<b>0,518</b>	<b>0,139</b>
v (%)	0,434	0,298	0,111	0,898	1,147	2,687
<b>2</b>	<b>0,804</b>	<b>22,3</b>	<b>90,8</b>	<b>45,787</b>	<b>0,449</b>	<b>0,099</b>
v (%)	0,291	0,242	0,077	0,656	1,424	2,287
<b>3</b>	<b>0,798</b>	<b>22,6</b>	<b>90,3</b>	<b>46,528</b>	<b>0,478</b>	<b>0,111</b>
v (%)	0,863	0,609	0,206	0,693	2,032	3,594
<b>4</b>	<b>0,802</b>	<b>22,4</b>	<b>90,5</b>	<b>48,034</b>	<b>0,463</b>	<b>0,119</b>
v (%)	0,364	0,216	0,166	0,973	1,414	4,791
<b>5</b>	<b>0,791</b>	<b>23,4</b>	<b>89,6</b>	<b>47,524</b>	<b>0,509</b>	<b>0,127</b>
v (%)	0,594	0,586	0,158	0,767	2,116	3,069

Výsledky v tab. 6 prezentujú, že vlákna v buničine z pôvodného a upravovaného dreva sa svojimi rozmermi líšia len nepatrne. Vlákna buničín upravovaného dreva v prípade abiotickéj úpravy boli približne o 0,8 % kratšie a cca o 6,3 % užšie ako vlákna pôvodného dreva. Biotickou úpravou u vzorky č. 5 bolo krátenie vlákien výraznejšie 2,2 %, avšak šírka vlákien v porovnaní s vláknami pôvodného dreva sa zmenila len o 1,5 %. Všetky buničiny upravovaného dreva obsahovali vlákna len s malými tvarovými zmenami (cca 1,7 %) k vláknam neupravovaného dreva (č. 0). Počet malých i veľkých priehybov na vlákno sa úpravami zmenil nepatrne. U všetkých týchto charakteristík sme očakávali väčšie rozmerové zmeny vlákien.

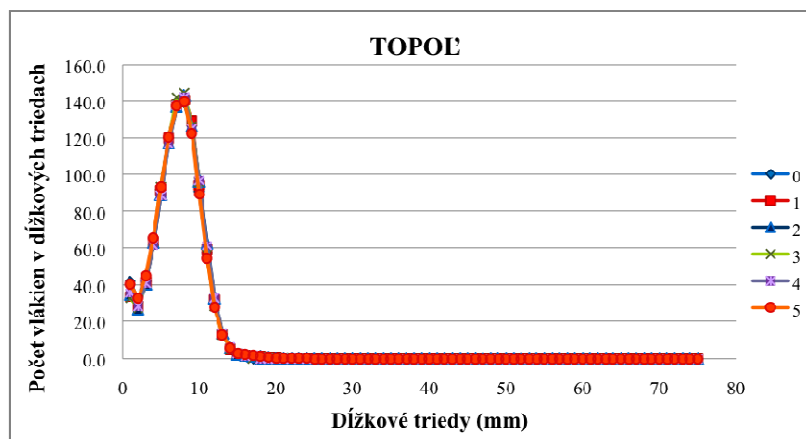
Z obr. 4 možno vidieť, že rozdiely šírky vlákien podľa dĺžkových tried sa výrazne nelíši. Výraznejší rozdiel možno sledovať až v dĺžkovej triede 3,0-7,5 mm, kde vzorky 1, 2, 3 a 4 majú nízke zastúpenie hrubých vlákien. Vzorka buničiny z pôvodného dreva (č. 0) je charakteristická vysokým obsahom vlákien s priemernou šírkou vlákien 10,7  $\mu\text{m}$ .



Obr. 4 Priemerná šírka vlákien bielených buničín v dĺžkových triedach. Dĺžkové triedy: 0-1=0,2-0,5 mm; 1-2=0,5-1,0 mm; 2-3=1,0-2,0 mm; 3-4=2,0-3,0 mm; 4-5=3,0-7,5 mm.

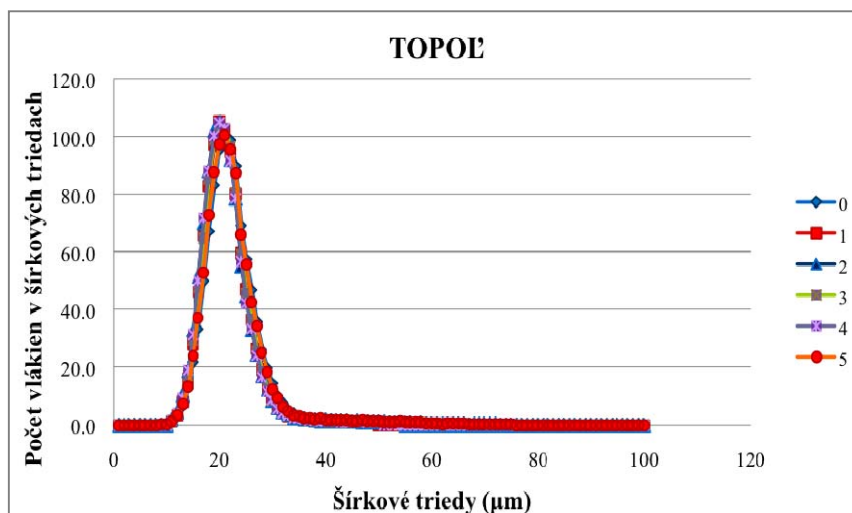
Fig. 4 Width average of fibres in bleached pulps according the length classes. Length class: 0-1=0,2-0,5 mm; 1-2=0,5-1,0 mm; 2-3=1,0-2,0 mm; 3-4=2,0-3,0 mm; 4-5=3,0-7,5 mm.

Symetrický priebeh krivky na obr. 5 udáva takmer rovnaký počet vlákien v buničinách neupravovaného a upravovaného dreva podľa dĺžkových tried. Najvyšší počet vlákien cca 140 bol nameraný v dĺžkovej oblasti 9-10mm. V dĺžkových triedach od 1,5 mm do 7,5 mm sa nenachádzali žiadne vlákna. Výrazné rozdiely v počte vlákien podľa typu úpravy neboli namerané. Podobný symetrický priebeh krivky možno sledovať na obr. 6, kde počet vlákien v buničinách podľa šírkových tried v závislosti od typu úpravy dreva sa líšil len veľmi nepatrne. Najviac vlákien v počte od 100 do 110 bolo nameraných v šírkovej triede cca 20  $\mu\text{m}$ . So stúpajúcou šírkovou triedou počet vlákien postupne klesal a v triedach od 40 do 100  $\mu\text{m}$  bol nulový počet vlákien. Distribučné krivky bielených buničín z upravovaného topoľového dreva s počtom vlákien podľa šírky a dĺžky mali podobný priebeh. Neboli namerané výraznejšie rozdiely v porovnaní s distribučnými krivkami buničín pôvodného neupravovaného dreva.



Obr. 5 Podiel vlákien v dĺžkových triedach (hodnoty na osi x sú vyjadrené v  $10^{-1}$  mm).

Fig. 5 Number of fibres in the length classes (numbers in the axis x are  $10^{-1}$  mm).



Obr. 6 Podiel vlákien v jednotlivých šírkových triedach.  
Fig. 6 Number of fibres according the width classes.

## ZÁVER

Táto práca bola zameraná na zistenie vplyvu typu úpravy štiepky topoľa čierneho (abiotická i biotická úprava) na vybrané vlastnosti odvarenej sulfátovej buničiny.

Dosiahnuté experimentálne výsledky možno formulovať do nasledovných záverov:

- Várky štiepok po úprave sekvenciami 2, 3 a 4 poskytli najnižší výťažok buničín v prepočte na ich hmotnosť pred úpravou a ich výťažok odpovedal tzv. „nizko výťažkovým buničinám“ vhodných pre ich ďalšie chemické spracovanie.
- Najefektívnejšou úpravou štiepky pri mletí buničín bola úprava štiepky sekvenciou 4, ktorá si vyžiadala najnižší počet otáčok potrebných na dosiahnutie rovnakého stupňa mletia SR. Potvrdil sa i poznatok o pozitívnom účinku biotickej úpravy štiepok na zníženie spotreby energie pri mletí buničín.
- Belosť porovnávaných sérií nebielených hárkov sa výrazne nelíšila. Zlepšenie belosti hárkov sme však namerali u vzorky z dreveniny upravovanej sekvenciou 4. Bielenie zmenšilo namerané rozdiely tejto veličiny.
- Jednostupňové peroxidové bielenie výrazne pozitívne ovplyvnilo optické vlastnosti všetkých porovnávaných buničín.
- Charakteristické pre všetky bielené buničiny z upravovaného topoľového dreva bolo zvýšenie reflexu žiarenia z hraničnej oblasti UF a celej oblasti viditeľného žiarenia. Toto pozorovanie je v súlade s nameranou belosťou porovnávaných buničín. Úprava vzorky sekvenciou 4 najviac zlepšila farbu, belosť a diferenčné spektrá hárkov bielených buničín.
- Neboli namerané výrazné rozdiely tržnej dĺžky ani pevnosti v dotrhávaní hárkov.
- Vplyvom úprav nenastali výrazné rozmerové a tvarové zmeny vlákien bielených nemletých buničín s výnimkou buničiny z pôvodného dreva so zvýšeným obsahom hrubej frakcie v dĺžkovej triede 3–7,5 mm.



## LITERATÚRA

- BERGMAN, Ö. 1985. *Deterioration and protection of pulpwood chips in outdoor storage*. The Swedish University of Agricultural Sciences-Upsala. Dept. of Forest Products. Report No. 170, Upsala 1985, p. 95. ISBN 91-576-2532-8
- FISCHER, K. *et al.* 1996. Pitch reduction with the white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. Biopulping. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Vienna 1996, p. 193–198.
- JAKUBÍKOVÁ, E., ŠUTÝ, L., DAVENI, A., COUPEAU, S. 1998. Bielenie ihličnanovej sulfátovej buničiny peroxidom vodíka. *Papír a celulóza*, č. 1, s. 10–13.
- KAČÍK, F., SOLÁR, R. 1999. *Analytická chémia dreva*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 369. ISBN 80-228-0882-0.
- LEATHAM, G.F., MYERS, G.C. 1990. A PFI mill can be used to predict biomechanical pulp strength properties. *Tappi Journal*, Pulp Strength, No. 4, p.192–197.
- MESSNER, K., SREBOTNIK, E. 1994. Biopulping: An overview of developments in an environmentally safe paper-making technology. *FEMS Microbiology Reviews*, 13, Ed. Elsevier, p. 351–364.
- OHKUMA, M., MAEDA, Y., JOHJIMA, T., KUDO, T. 2001. Lignin degradation and roles of white rot fungi: Study on an efficient symbiotic system in fungus-growing termites and its application to bioremediation. *Focused on Ecomolecular Science Research*, No. 42, p. 39–42.
- SJOSTRÖM, E., HAGLUND, P. 1961. Studies on factors affecting the determination of karboxyl Groups in cellulose. *Svensk Papperstidn.* 64(11): 438–446.
- SOLÁR, R., KAČÍK, F., MELCER, I. 1987. Simple semimicro method for the determination of O-acetyl groups in wood and related materials. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 4: 139–141.
- SOLÁR, R. 2000. *Chémia dreva*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 101. ISBN 80-228-1007-X.
- SOLÁR, R. 2001: *Vplyv parciálnej degradácie listnatých a ihličnatých drevín hubami bielej hniloby na prípravu vláknin a buničín*. Vedecké štúdie. Zvolen: TU Zvolene, s. 58. ISBN 80-228-1130-0.
- SOLÁR, R., LANG, R. 2006. *Zmeny fyzikálnych a chemických vlastností štíepok pri úprave ligninovými hubami z pohľadu výroby buničín*. Vedecké štúdie. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 55. ISBN 80-228-1611-6.
- Spríevodca – Konica Minolta CM-2600D spectrometer.
- STN EN ISO 536 (50 0310):1999: Papier a lepenka. Stanovenie plošnej hmotnosti.
- STN 50 0340:1998: Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností.
- STN ISO 1974 (50 0348):1993: Stanovenie pevnosti v dotrhávaní (metóda podľa Elmendorfa).
- STN 50 0258:1993 – Buničiny. Určenie čísla kappa.
- STN EN ISO 5263 (50 0220):1999: Buničiny. Laboratórne rozvlákňovanie za mokra.
- STN ISO 5264-2 (50 0223):1996: Buničiny. Laboratórne mletie, 2. časť: Metóda v PFI mlyne.
- STN ISO 5269-2 (50 0218):1993: Buničiny. Príprava laboratórných hárkov na fyzikálne skúšky. Časť 2: Metóda Rapid-Köthen.
- STN ISO 5267-1 (50 0219):1993: Buničiny. Určenie odvodňovacej schopnosti podľa Schopper-Rieglera.
- STN ISO 3688 (50 0240):1994: Buničiny. Meranie difúzneho činiteľa odrazu v modrej oblasti spektra (belosť podľa ISO).
- SUMI, Y., HALE, R. R., MEYER, J. A., LEOPOLD, A. B., RANBY, B. G. 1964. Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with tritiated water. *Tappi J.*, 47(10): 621–624.
- TIRTOWIDJOJO, S. *et al.* 1988. Kinetics of organosolv delignification in batch - and flow – through reactors. *Holzforschung*, 42(3): 177–183.
- WOLFAADT, J.F., BOSMAN, JACOBS, A., MALE, J.R., RABIE, C.J. 1996. Bio-kraft pulping of softwood. In. Bio-technology in the Pulp and Paper Industry, Proceedings of the 6th International Conference, Vienna, p. 211–216.
- ZANNUTTINI, M., MARZOCCHI, V., CITRONI, M., MOCCHIUTTI, P. 2003: Alkali impregnation of hardwoods. Part I: Moderate treatment of poplar wood. *Journal of Pulp and Paper Science*, 29(9): 313–317.
- ZANNUTTINI, M., MARZOCCHI, V., MOCCHIUTTI, P., INALBON, M. 2005: Deacetylation consequences in pulping processes. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63: 149–153.

## PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore Slovenskej agentúry pre vedu a výskum číslo APVV-0282-06 a APVV-0121-06 a Slovenskej agentúre pre vedu číslo VEGA 1/4376/07.

**Adresa autorov**

Ing. Janka Dibdiaková  
Ing. Jarmila Geffertová, PhD.  
Technická univerzita vo Zvolene  
Drevárska fakulta  
Katedra chémie a chemických technológií  
T. G. Masaryka 24  
960 53 Zvolen

Zuzana Rážgová  
Bel/Novamann s.r.o., International s.r.o.  
Bystrická cesta 13  
034 17 Ružomberok  
Slovenská Republika