

VYUŽITÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE A JINÝCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD PŘI HODNOCENÍ JASOVÉ REVERZIBILITY BUNIČINY

UTILIZATION OF RAMAN SPECTROSCOPY AND OTHER SPECTROSCOPIC METHODS IN EVALUATION OF BRIGHTNESS REVERSION OF PULP

Tereza Tribulová – František Kačík – Dmitry V. Evtuguin – Iveta Čabalová

ABSTRACT

The main objective of this work is to evaluate the effect of chemical modification on brightness reversion of bleached cellulosic pulp upon aging by using the advanced analytical techniques, such as spectrophotometry, UV–VIS Diffuse Reflectance (UV–VIS DR) spectroscopy and VIS–Resonance Raman (VIS–RR) spectroscopy (at 442 nm). The bleached sulphite pulp of 91.8 % ISO brightness was treated by different levels of seawater and then involved on accelerated wet-thermal ageing process. The results of used methods clearly showed that the chemical modification with natural solution of inorganic salts has a detrimental effect on the brightness stability of bleached pulps. Pulp cellulose suffered from oxidative depolymerization in the presence of seawater salts under conditions of combined aging. This process was accompanied by the formation of new oxidised structures containing carbonyl and carboxyl groups, which were extensively converted into chromophore structures. The oxidative depolymerization of cellulose in the presence of seawater upon aging was associated with certain seawater salts, such as alkaline carbonate salts, sulphates and transition metal cations provoking base-induced autoxidation reactions. This study provides clear evidence for the increasing of pulp brightness reversion under conditions of inorganic salts.

Keywords: brightness reversion, chromophores, diffuse reflectance spectroscopy, modified cellulosic pulp, Raman spectroscopy.

ÚVOD

Stabilita jasu je u materiálů na bázi celulózy jednou z primárně požadovaných a sledovaných vlastností (SUESS 2010). Jas (brightness) je obvykle měřen jako UV absorbance při 457 nm (ISO 3688/2470), je nepřímo úměrný žloutnutí (yellowness) a někdy bývá kvantifikován jako množství chromoforních struktur přítomných v celulóze (ROSENAU *et al.* 2004). Může se měnit v průběhu sušení, skladování, během přepravy i při podmínkách užívání konečného produktu. Jas je obecně významně ovlivňován kombinací teploty, vlhkosti a světelného záření.

Jasová reverzibilita byla dříve považována za následek vzniku chromoforů z téměř všech složek buničiny a papíru (ROLLINSON 1954). V současné době se předpokládá, že hlavním zdrojem chromoforů jsou převážně polysacharidy, příp. reziduální lignin (JÄASKELAINEN *et al.* 2009, LOUREIRO *et al.* 2010). Celulóza a hemicelulózy jsou ve fázi bělení buničiny vystaveny oxidaci bělicími činidly, proto je u nich možné očekávat i určitou citlivost vůči jiným vlivům prostředí s oxidačním účinkem. Žloutnutí celulózy bývá naopak dáváno do souvislosti s množstvím hydrolyzovaných látek vzniklých během kyselé předúpravy buničiny. Mechanismus oxidace polysacharidů při současném vzniku / degradaci chromoforních skupin je v tomto případě velmi složitý a stále nejasný (BEYER *et al.* 2006).

Kromě chemicky čisté (nativní) celulózy obsahují všechna vlákna a deriváty celulózy nepatrné množství chromoforních sloučenin, které pocházejí z mnohých výrobních a zpracovatelských procesů. Ke vzniku chromoforů dochází i v průběhu přirozeného nebo uměle vyvolaného stárnutí a jejich koncentrace je obvykle velmi nízká, v řádu ppb (ROSENAU *et al.* 2008). Vzhledem k jejich vysokému extinkčnímu koeficientu jsou však snadno detekovatelné často jako žluté, příp. šedé skvrny na povrchu celulózových materiálů a to i pouhým okem, které je velmi citlivé ke žlutému odstínu projevujícím se ve spektrální oblasti 435–480 nm při absorpci modrého světla. Pomocí pokročilých spektroskopických metod bylo zjištěno, že ke změně barvy celulózy může přispívat velké množství různých chromogenních látek jako např. chinony, struktury konjugovaných dvojných vazeb, kovové komplexy, atp. (LOUREIRO *et al.* 2012) Tyto sloučeniny mohou být adsorbovány nebo kovalentně vázány na povrchu vláken nebo v jejich vnitřní struktuře (ROSENAU *et al.* 2008).

Aromatické a chinoidní sloučeniny vznikající z monosacharidických uhlovodíků působením teploty nebo účinkem kyselého a zásaditého prostředí v přítomnosti kyslíku bývají označovány jako „Theanderovy produkty“ (POPOFF *et al.* 1972). Jedná se o typické primární chromofory, které se vytváří v průběhu degradace polysacharidů vlivem oxidace, hydrolytických a tepelně zabarvených reakcí. Tyto typy struktur způsobují tzv. „klasické žloutnutí“ buničiny. Další skupina primárních chromoforů může vznikat kondenzací malých fragmentů C2–C4 podle Maillardovy reakce bez účasti dusíkatých sloučenin (LEDL *et al.* 1990), které se v celulóze vyskytují v důsledku bělení, tj. oxidace. Tyto kondenzační produkty jsou příčinou jasové reverzibility. Mezi nejčastěji se vyskytující primární chromofory v lignocelulózových materiálech, které jsou navíc nezávislé na druhu vlákniny, patří především hydroxybenzenchinon, hydroxyacetofenon a naftochinon. Sekundární chromofory vznikají působením chemikálií a jsou ovlivněny i dalšími podmínkami při výrobě buničiny nebo papíru. Sekundární chromofory jsou procesně specifické, a proto je nelze obecně charakterizovat. Mohou vznikat přímo z monosacharidických prekurzorů nebo z primárních chromoforů (ROSENAU *et al.* 2008). Identifikace těchto stopových látek je často, kvůli jejich nejasné chemické povaze a různorodosti, obtížná.

Výzkum v oblasti celulózy k hodnocení tvorby chromoforů v buničině a papíru během stárnutí běžně používá metodu UV–VIS difúzní reflektance (UV–VIS DR) (SCHMIDT *et al.* 1999). Tato metoda má velký potenciál i v monitorování dalších složek těchto materiálů (např. ligninu a hexenuronových kyselin) a především při stanovení obsahu karbonylových skupin. Po převedení reflektančních spekter na absorbanční (k/s), pomocí vztahu podle Kubelky a Munka, je navíc možné sledovat i kvantitativní změny v obsahu všech UV aktivních složek (LIITÄ *et al.* 2004). Oproti běžně používané metodě stanovení jasu při 457 nm (podle TAPPI T452 om-92) poskytuje UV–VIS DR informace o chromoforech absorbujících v celém rozsahu UV–VIS spektra, tj. 100–780 nm (SCHMIDT *et al.* 1999).

Jedinečný a vysoce citlivý nástroj pro stanovení a kvantifikaci malého množství chromoforních struktur v pevné fázi představuje v tomto oboru Ramanova rezonanční spektroskopie (UV–VIS RR). Při odstranění nežádoucí laserem indukované fluorescence umožňuje tato technika selektivní detekci chromoforů (konjugovaných karbonylových a poly-nenasycených struktur), zbytkového ligninu a hexenuronových kyselin v bělené buničině (LOUREIRO *et al.* 2012). Měření může být prováděno v UV oblasti spektra (obvykle při 325 nm), ve které jsou detekovány chromoforní struktury a/nebo ve viditelné oblasti spektra (nejčastěji v modrém, zeleném nebo červeném světle, tj. při vlnové délce 442 nm, 514 nm nebo 630 nm) za účelem stanovení chromogenů. UV excitační světlo, při srovnání s VIS světlem, zvyšuje intenzity pásů pocházející z aromatických a nenasycených struktur až o několik řádů (HALTTUNEN *et al.* 2005), na druhou stranu je v UV oblasti riziko silné fluorescence znemožňující měření, anebo může docházet k destrukci vzorku propálením laserovým paprskem s vyšší energií. Mezi výhody UV–VIS RR naopak patří silné signály v nízkofrekvenční oblasti, které jsou s obtížemi zaznamenávané v infračerveném spektru (FT–IR). Ramanova spektroskopie nevyžaduje zvláštní úpravu vzorků a dokonce umožňuje (oproti FT–IR) měřit vzorky s obsahem vlhkosti.

Cílem příspěvku je zhodnocení vlivu teploty, vlhkosti a chemické modifikace (roztokem anorganických solí v podobě mořské vody) na jasovou reverzibilitu bělené sulfitové buničiny pomocí neinvazivních spektroskopických technik in-situ: spektrofotometrického stanovení jasu, UV–VIS difúzní reflektance (UV–VIS DR) a VIS rezonanční Ramanovy spektroskopie (VIS–RR). Kombinace uvedených spektroskopických metod poskytne výsledky, ze kterých bude možné zjistit stabilitu jasu modelových vzorků a na základě charakteristických vibračních pásů jejich spekter bude možné identifikovat hlavní skupiny chromoforů. Ze základního popisu chromoforních struktur lze následně usuzovat o jejich původu nebo odvozovat reakční mechanismy jejich vzniku.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály

Studie byla prováděna na modelových vzorcích bělené (TCF) sulfitové buničiny (CAIMA, Portugal) s vysokým stupněm jasu (ISO 91,5±0,5 %), která se používá k výrobě viskózních vláken. Buničina obsahuje přibližně 80–95 % celulózy, 5–20 % hemicelulóz a zanedbatelné množství ligninu, tj. 0,1–0,5 %. Standardní vzorek (C-1) byl reprezentován neošetřenou nestárnutou buničinou. Druhá série vzorků buničiny (C-2) byla bez úpravy podrobena vlivu kombinovaného urychleného stárnutí. Proces stárnutí sestával ze dvou režimů: suchého stárnutí při teplotě 70 °C po dobu 24 hodin a následně teplotně vlhkosního stárnutí podle TAPPI T260 om-91 při teplotě 100 °C a relativní vlhkosti 100 % po dobu 1 hodiny, které se běžně používá k testování optických vlastností chemické buničiny. Podle předchozích studií (GULLICHSEN 1965) bylo prokázáno, že tento režim stárnutí poskytuje velmi dobře korelující výsledky jasové reverzibility s přirozeným stárnutím buničin v porovnání s jinými metodami. Třetí (C-3) a čtvrtá (C-4) série vzorků reprezentovala chemicky modifikovanou a stárnutou buničinu (za výše uvedených podmínek urychleného stárnutí). Buničina byla ošetřena roztokem anorganických solí (mořské vody) tak, že na plochu 1 m² bylo aplikováno u vzorku C-3 4,5 g solí a u vzorku C-4 20,0 g. Použitá mořská voda měla hodnotu pH ≈ 8, salinitu 3,7 hm. % a podíl organických složek 0,6 hm. %. Pomocí iontové chromatografie (Waters ActiON Analyser Millipore) bylo stanoveno kvantitativní množství nejvíce zastoupených aniontů v anorganickém podílu (Cl⁻ 58,2 hm. % a SO₄²⁻ 7,7 hm. %) a kationtů (Na⁺ 24,0 hm. % a

Mg²⁺ 3,1 hm. %). Ostatní anionty (CO₃²⁻, NO₃⁻, Br⁻, I⁻, atd.) a kationty (Ca²⁺, K⁺, Sr²⁺, atd.) byly přítomny v malém množství (< 1,5 hm. %). Mořská voda je vhodným přírodním a dostupným testovacím roztokem anorganických solí, který umožňuje zhodnotit komplexní vliv zastoupených iontů na jasovou reverzibilitu buničiny.

Metody

Jas vzorků buničiny byl stanoven podle TAPPI T452 om-92 pomocí spektrofotometru L&W Elrepho SE 070. Pro každou sérii vzorků bylo provedeno deset měření a výsledky byly statisticky zpracovány.

UV–VIS DR spektra vzorků o velikosti 10 × 10 mm byla zaznamenána spektrofotometrem JASCO V-560 ve spojení s JASCO ISV-469 integrační sférou v rozsahu 200–800 nm skenující rychlostí 200 nm/min s krokem 5 nm. Korekce pozadí byla provedena pomocí standardu BaSO₄. Reflektanční spektra byla převedena na k/s spektra podle Kubelky a Munka (SCHMIDT *et al.* 1999). U každého vzorku byla provedena tři měření.

Ramanova spektra vzorků o velikosti 10 × 10 mm (stejných jako pro UV–VIS DR) byla naměřena pomocí mikro-Ramanova spektrometru Jobin Yvon (Horiba) LabRam HR 800 v konfiguraci zpětného rozptylu při použití objektivu 40 × NUV. Měření bylo provedeno ve viditelné oblasti spektra při vlnové délce 442 nm odpovídající modrému světlu (He-Cd UV laser, Kimmon IK Series). Spektrum bylo zaznamenáváno v rozsahu 800–1800 cm⁻¹. Měření probíhalo po dobu 30 s akvizičního času z důvodu snahy zabránit možné fotodegradaci. U všech spekter byla provedena korekce pozadí spočívající v odstranění vlivu lineární luminiscence, respektive fluorescence, a následně normalizace spekter k pásu 1375 cm⁻¹ (LOUREIRO *et al.* 2010).

VÝSLEDKY A DISKUZE

Z tab. 1 vyplývá, že jas standardního neupraveného vzorku před stárnutím (C-1) byl 91,79 ± 0,21 % ISO a hodnota žlutnutí 4,97 ± 0,07 % ISO. Po stárnutí vlivem zvýšené teploty a vlhkosti se jas neupravených vzorků (C-2) snížil o 2,13 % a žlutost se zvýšila o 25,15 %. U série všech vzorků podrobených kombinovanému stárnutí (C-2, C-3, C-4) poklesl jas v rozmezí 2,1 až 3,9 % a žlutost se zvyšovala v rozsahu 25,2 až 43,3 %. Významný pokles jasu a rostoucí trend žlutosti způsobila především chemická modifikace. Jas buničiny s nižším obsahem solí po kombinovaném stárnutí (C-3) dosahuje hodnot 88,69 ± 0,24 % ISO, které odpovídají 3,4 % poklesu jasu vůči standardu a žlutost těchto vzorků je 6,6 ± 0,08 % ISO, což odpovídá 32,8 % nárůstu tohoto parametru ve srovnání se standardem. Změny optických vlastností, především žlutosti, jsou ještě výraznější u vzorků ošetřených větším množstvím modifikačního roztoku. Jas buničiny impregnované vyšším množstvím mořské vody po kombinovaném stárnutí (C-4) dosahuje hodnot 88,21 ± 0,12 % ISO, což odpovídá 3,9 % poklesu jasu vůči standardu a hodnota žlutosti je 7,12 ± 0,16 % ISO, což znamená zvýšení o přibližně 43,3 % tohoto parametru opět ve srovnání se standardem. Lze předpokládat, že čím vyšší je jas celulóзовé buničiny, tím méně chromoforních struktur se nachází ve struktuře polysacharidů.

UV–VIS absorpční spektra závislosti poměrového faktoru na vlnové délce (tzv. k/s křivky) modelových vzorků buničiny bez ošetření nebo chemicky modifikovaných před i po kombinovaném procesu urychleného stárnutí jsou uvedeny na obr. 1. Křivky k/s všech vzorků (C-1, C-2, C-3, C-4) mají výrazně vyšší poměr faktorů intenzit v UV oblasti spektra (tj. při 247 nm, 278 nm, 328 nm) oproti VIS oblasti spektra, kde nebyl zjištěn žádný významný absorpční pás potvrzující přítomnost chromogenů. U stárnutých

chemicky modifikovaných vzorků buničiny lze navíc se zvyšujícím se obsahem iontů solí (C-3 < C-4) v UV oblasti pozorovat rostoucí trend intenzit těchto pásů ve srovnání se standardem (C-1). Zvýšená absorbance indikuje vznik nových typů chromoforů – nejčastěji konjugovaných systémů dvojných vazeb. Chemicky modifikované vzorky proto vykazují téměř ve všech případech vyšší intenzity pásů (přímo úměrné rostoucímu množství iontů solí ve vzorcích) než vzorky neošetřené a nestárnuté (C-1), ale i stárnuté (C-2).

Tab. 1 Vliv chemické modifikace a urychleného stárnutí na optické vlastnosti buničiny.
Tab. 1 Effect of chemical modification and accelerated aging on pulp optical properties.

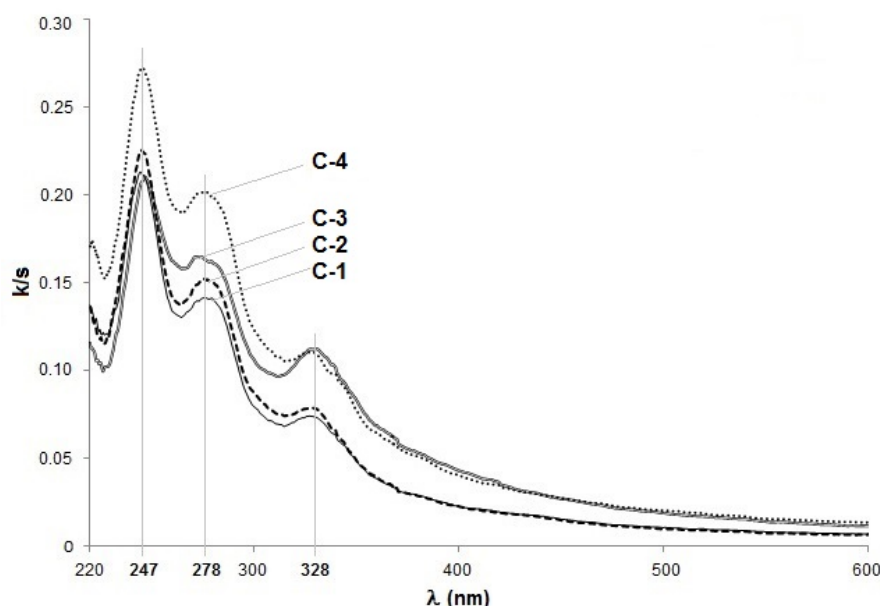
Vzorek	Vliv		Optické vlastnosti	
	modifikace	stárnutí	ISO jas (%)	ISO žlutost (%)
C-1	neupravený	nestárnutý	91,79 ± 0,21	4,97 ± 0,07
C-2	neupravený	stárnutý	89,84 ± 0,24	6,22 ± 0,12
C-3	chemicky ošetřený (4,5 g solí/m ² buničiny)	stárnutý	88,69 ± 0,24	6,60 ± 0,08
C-4	chemicky ošetřený (20,0 g solí/m ² buničiny)	stárnutý	88,21 ± 0,12	7,12 ± 0,16

Pouze jedinou výjimku představuje vzorek ošetřený nižším množstvím mořské vody (C-3). Intenzita prvního absorpčního maxima v jeho spektru, tj. při 247 nm, je téměř shodná s intenzitou pásu spektra standardního vzorku buničiny (C-1). Z toho vyplývá, že menší množství iontů mořské soli v celulóze pravděpodobně nezpůsobuje tvorbu nových chromoforních struktur, v tomto případě nenasycených dvojných vazeb konjugovaných s karboxylovou skupinou ($\Pi \rightarrow \Pi^*$ přechod) (LOUREIRO *et al.* 2010). Na druhé straně množství chromoforů indikované zvýšením intenzity v oblasti 328 nm (tj. konjugovaných dvojných vazeb s karbonyly a vysoce konjugovaných dvojných vazeb s karboxyly) je téměř shodné pro vzorek s nižším a vyšším obsahem solí (C-3 \approx C-4). Na základě toho lze usuzovat, že s vyšším obsahem anorganických solí v buničině nedochází k dalšímu nárůstu těchto chromoforních struktur. Stejně tak proces stárnutí chromofory tohoto typu ovlivňuje minimálně, neboť rozdíl intenzit neošetřeného nestárnutého vzorku (C-1) a neošetřeného urychleně stárnutého vzorku (C-2) je velmi malý. Studie některých autorů (PAULSSON *et al.* 2000) zároveň uvádí, že v oblasti této vlnové délky (cca 328 nm) mohou absorbovat i různé alkalicky indukované neidentifikované struktury. Uvedená teorie přispívá k vysvětlení zvýšení intenzity daného pásu ve spektrech chemicky modifikovaných vzorků ošetřených mořskou vodou. Samotná mořská voda je sice mírně alkalickým roztokem (pH \approx 8), ovšem po jejím odpaření z ošetřené buničiny dochází na povrchu vzorku ke vzniku oblastí s vysráženými mikrokrystaly solí, které způsobují velký nárůst lokální alkality prostředí až k hodnotám pH \approx 11.

Křivky k/s neošetřeného vzorku bez stárnutí (C-1) a neošetřeného stárnutého vzorku (C-2) mají téměř totožný průběh. C-2 vykazuje pouze mírný nárůst intenzit ve všech třech charakteristických zónách spektra indikujících výskyt chromoforů oproti C-1. Působení kombinovaného vlivu teploty a vlhkosti během urychleného stárnutí přispívá v porovnání s chemickou modifikací, tzn. s účinkem roztoku anorganických solí, k tvorbě chromoforních struktur v buničině relativně málo.

Vhodnost spojení metody UV–VIS DR s VIS–RR v oblasti výzkumu celulózy podporuje i velmi dobrá korelace mezi intenzitami pásů v oblasti 278 nm v UV–VIS DR spektrech s pásy při vlnočtech 1595 cm⁻¹ v odpovídajících VIS–RR spektrech a stejnou souvislost mají i pásy v oblasti 247 nm s méně výraznými signály při vlnočtech 1660 cm⁻¹ (LOUREIRO *et al.* 2010). Tato závislost platí pro všechny vzorky buničiny s výjimkou chemicky modifikovaného stárnutého vzorku s nižším obsahem iontů solí (C-3). Důvodem

této odchylky může být například interference spektra samotného vzorku se signály pocházejícími z jiných struktur, např. karbonylových nebo nenasycených struktur schopných absorbovat více záření.



Obr. 1 UV–VIS DR spektra analyzovaných vzorků buničiny: neošetřený nestárnutý vzorek (C-1), neošetřený vzorek po stárnutí (C-2), stárnutý chemicky modifikovaný vzorek s nižším obsahem solí (C-3), stárnutý chemicky modifikovaný vzorek s vyšším obsahem solí (C-4).

Fig. 1 UV–VIS DR spectra of analyzed pulp samples: non-treated unaged sample (C-1), non-treated sample after aging (C-2), aged chemically modified sample with lower salt content (C-3), aged chemically modified sample with higher salt content (C-4).

VIS–RR spektra (442 nm) modelových vzorků neošetřené i modifikované celulózové buničiny anorganickými solemi, nestárnuté i podrobené vlivu teplotně vlhkostního procesu stárnutí, jsou uvedeny na obr. 2. Spektra byla normalizována vzhledem k CH pásu příslušejícímu celulóze při vlně 1380 cm^{-1} (WILEY *et al.* 1987). Výšky pásmo normalizovaných spekter jsou přímo úměrné koncentraci odpovídajících struktur chromoforů ve vzorcích buničiny.

Při užívání Ramanovy spektroskopie k výzkumu celulózy bylo zjištěno, že se spektrální oblast nejčastějšího výskytu chromoforů nachází mezi 1500–1750 cm^{-1} (POPOFF *et al.* 1972). Obecně platí, že množství chromoforů v buničině je přímo úměrné intenzitě pásu při vlně 1595 cm^{-1} ve VIS–RR spektru, který odpovídá nespécifických strukturám polysacharidických nenasycených C=C zbytků obsahujících konjugované dvojně vazby s karbonylovými skupinami (LOUREIRO *et al.* 2012). Po oxidaci celulózy se mohou v různých polohách glukopyranózových kruhů (s největší pravděpodobností na C2, C3 a C6 oproti koncovým polohám) objevit různé oxidované skupiny. Alespoň část z těchto oxidovaných struktur pak poskytuje příspěvek k pásu při 1600 cm^{-1} v RR spektru v důsledku tvorby konjugovaných dvojných vazeb vytvořených tautomerizací karbonylových skupin na odpovídající enoly (LOJEWSKA *et al.* 2005). Konjugované enoly se v RR spektru projevují signálem v oblasti 1585–1600 cm^{-1} (LUNA *et al.* 2008). Významný podíl karbonylových skupin (ketonů i aldehydů) je v oxidovaných polysacharidech přítomný v hydratované nebo hemiacetalové formě (POTTHAST *et al.* 2005).

Intenzita signálu při vlnočtu cca 1595 cm^{-1} nepřímo úměrně odpovídá jasu buničiny, tzn. že se zvyšující se normalizovanou intenzitou jas buničiny klesá. V tomto případě dochází k poklesu jasu, resp. nárůstu intenzity tohoto pásu v řadě: C-1, C-2, C-3, C-4. Normalizovaná intenzita v RR spektru při 1595 cm^{-1} je pro neošetřený vzorek po stárnutí (C-2) cca 2,3 krát vyšší, pro chemicky modifikovaný vzorek menším množstvím solí (C-3) 7 krát vyšší a pro chemicky modifikovaný vzorek větším množstvím solí (C-4), který vykazuje nejvyšší jasovou reverzibilitu, až 18,3 krát vyšší než je normalizovaná intenzita standardního vzorku (C-1).

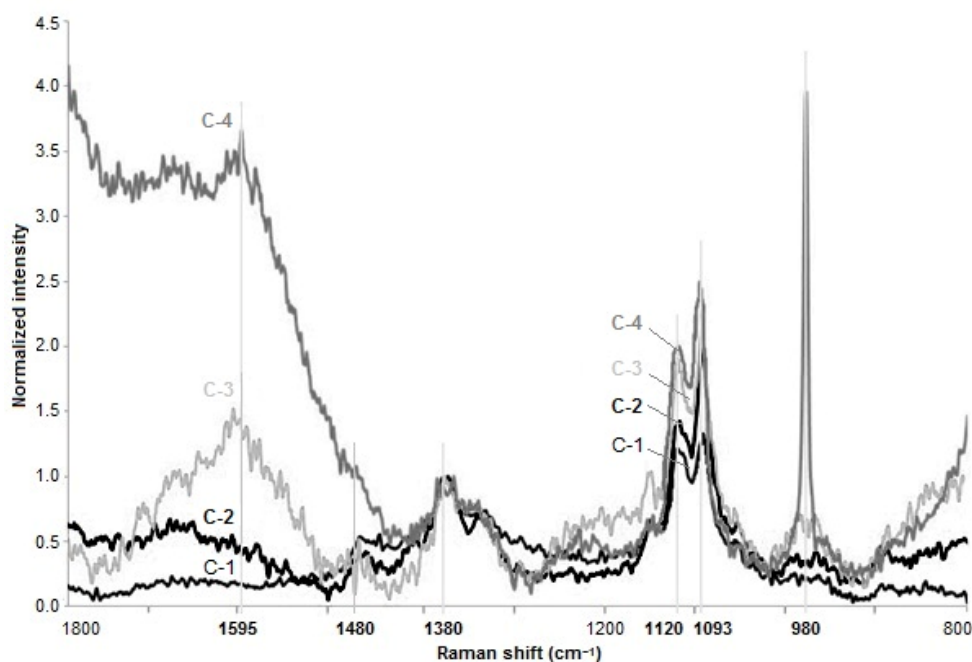
Intenzita pásu při vlnočtu cca 1660 cm^{-1} odpovídá poměrnému množství nenasyčených karbonylových struktur v buničině. Normalizovaná intenzita tohoto pásu je jednoznačně nejnižší pro neošetřené nestárnuté (C-1) a neošetřené urychleně stárnuté vzorky (C-2) oproti mnohonásobně vyšší intenzitě pásů spekter odpovídajících chemicky modifikované buničině po stárnutí (pro vzorek C-3 až 4 krát vyšší a pro vzorek C-4 až 14 krát vyšší než standard C-1).

Pás při vlnočtu cca 1480 cm^{-1} vypovídá o přítomnosti derivátů furanu ve vzorcích, které jsou jednou ze základních chromogenních struktur ve stárnuté chemicky modifikované buničině s obsahem iontů anorganických solí.

Pásky při vlnočtech cca 1093 cm^{-1} a 1120 cm^{-1} zahrnují příspěvky C–C a C–O valenčních vibrací celulózy a β –(1→4) glykosidických vazeb celulózy, přesněji glykosidické O–C–O symetrické a asymetrické valenční módy vibrací karbonylových skupin v jejich hemiacetalových a hydratovaných konfiguracích (LOUREIRO *et al.* 2010, EDWARDS *et al.* 1994). Změny v intenzitě těchto pásů jsou přímo úměrné stupni oxidace polysacharidů po modifikaci slabě alkalickým roztokem mořské vody a následném teplotně vlhkostním stárnutí. Oxidované zbytky v hemiacetalových a hydratovaných konfiguracích mohou mít funkci elektronakceptorních center (ROSENAU *et al.* 2008), což by vysvětlovalo nárůst intenzity pásu při 1093 cm^{-1} za současného snížení intenzity pásu při cca 1600 cm^{-1} ve VIS–RR spektrech. Z tohoto důvodu se intenzita signálů ve spektrech modelových vzorků buničiny při vlnočtu 1093 cm^{-1} a vlnočtu 1120 cm^{-1} zvyšuje v řadě: C-1, C-2, C-3, C-4. Jak již bylo uvedeno, tyto pásky odpovídají nárůstu O–C–O skupin oxidovaných polysacharidů v důsledku přítomnosti hydratovaných karbonylových a karboxylových skupin, čímž indikují rozpad odpovídajících struktur vlivem zvýšené teploty a vlhkosti během stárnutí neošetřených (C-1) a chemicky modifikovaných vzorků (C-3, C-4). Z tohoto zjištění je patrné, že teplotně vlhkostní degradace oxidovaných struktur (chromogenů) během urychleného stárnutí vede k vytvoření polykonjugovaných chromoforních struktur v buničině.

Specifický pás při vlnočtu 980 cm^{-1} v Ramanově spektrech chemicky modifikovaných vzorků buničiny (především u C-4 a méně intenzivní u C-3) odpovídá ν_1 vibraci SO_4^{2-} aniontů, které jsou jednou z významných složek mořské vody.

V RR spektrech celulózy je zároveň velmi zřejmá nepřímo úměrná závislost mezi dvěma oblastmi. S rostoucí normalizovanou intenzitou při 1093 cm^{-1} se zvyšuje stupeň oxidace sacharidů a naopak s rostoucí normalizovanou intenzitou při 1600 cm^{-1} dochází k poklesu jasu celulózy (LOUREIRO *et al.* 2012). Výsledky této studie potvrzují teorii, že u vysoce oxidovaných vzorků buničiny (s vysokou intenzitou pásu při 1093 cm^{-1}) dochází podle nárůstu intenzity pásu při 1600 cm^{-1} k výraznému poklesu jasu, resp. zvýšení jejich žlutosti.



Obr. 2 VIS-RR spektra (442 nm) analyzovaných vzorků buničiny: neošetřený nestárnutý vzorek (C-1), neošetřený vzorek po stárnutí (C-2), stárnutý chemicky modifikovaný vzorek s nižším obsahem solí (C-3), stárnutý chemicky modifikovaný vzorek s vyšším obsahem solí (C-4).

Fig. 2 VIS-RR spectra (442 nm) of analyzed pulp samples: non-treated unaged sample (C-1), non-treated sample after aging (C-2), aged chemically modified sample with lower salt content (C-3), aged chemically modified sample with higher salt content (C-4).

ZÁVĚR

S využitím Ramanovy spektroskopie ve spojení s dalšími spektroskopickými metodami byl doložen negativní vliv chemické modifikace roztokem anorganických solí na stabilitu jasu bělené buničiny. Z výsledků je zřejmé, že dochází k degradaci polysacharidů vlivem progresivní depolymerizace a oxidace probíhající v mírně zásaditém prostředí mořské vody. Následkem toho vznikají nové oxidované struktury s četným zastoupením karbonylových a karboxylových skupin, které se ve velké míře přeměňují působením zvýšené teploty a vlhkosti během urychleného stárnutí na chromofory nepříznivě působící na jasovou stabilitu buničiny. Pomocí těchto neinvazivních technik bylo také možné charakterizovat základní struktury chromoforů ve stárnutých chemicky modifikovaných vzorcích buničiny jako sloučeniny nenasycených a polykonjugovaných dvojných vazeb s karbonylovými a karboxylovými skupinami včetně chinoidních struktur. Oxidační depolymerizaci celulózy lze v tomto případě připisovat působení určitých minerálních komponent obsažených v mořské vodě, jako např. alkalických uhličitanů, síranů nebo kationtů přechodných kovů, které mohou vyvolávat bazicky indukované autooxidační reakce. Uvedené informace usnadňují porozumět procesům souvisejícím s jasovou reverzibilitou a žloutnutím celulóзовých materiálů, ke kterým dochází působením chemikálií, teploty, vlhkosti a času v průběhu stárnutí. Na základě toho je pak možné v mnohých případech vhodným opatřením těmto nežádoucím dějům předejít.

LITERATURA

- BEYER, M., KOCH, H., FISCHER, K. 2006. Role of hemicelluloses in the formation of chromophores during heat treatment of bleached chemical pulps. *Macromolecular Symposia*, 2006, 232(1): 98–106.
- EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W., WILLIAMS, A.C. 1994. FT-Raman spectrum of cotton: a polymeric bimolecular analysis. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy*. 1994, 50(4): 807–811.
- GULLICHSEN, J. 1965. The influence of temperature and humidity in the color reversion of pulp. *Paperi ja Puu*, 1965, 47: 215.
- HALTTUNEN, M., VYÖRYKKÄ, J., HORTLING, B., TAMMINEN, T., BATCHELDER, D., ZIMMERMANN, A., VUORINEN, T. 2005. Study of Residual Lignin in Pulp by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Holzforschung*, 2005, 55(6): 563–676.
- JÄASKELAINEN, A.S., TOIKKA, K., LÄHDETIE, A., LIITIA, T., VUORINEN, T. 2009. Reactions of aromatic structures in brightness reversion of fully-bleached eucalyptus kraft pulps. *Holzforschung*, 2009, 63(3): 278–281.
- LEDL, F., SCHLEICHER, E. 1990. New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angewandte Chemie International Edition*, 1990, 29(6): 565–706.
- LIITIA, T., TAMMINEN, T., RANUA, M. 2004. Chemistry of bleaching of elucidated by UV-Vis Reflectance spectroscopy. In *Proceedings of the 8th European workshop on Lignocellulosics and pulp*. Riga: EWLP, 2004, s. 247–250.
- ŁOJEWSKA, J., MIŚKOWIEC, P., ŁOJEWSKI, T., PRONIEWICZ, L.M. 2005. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 512–520.
- LOUREIRO, P.E.G., FERNANDES, A.J.S., CARVALHO, M.G.V.S.; EVTUGUIN, D.V. 2010. The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 2010, 345(10): 1442–1451.
- LOUREIRO, P.E.G., DOMINIGUES, M.R.M., FERNANDES, A.J.S., CARVALHO, M.G.V.S., EVTUGUIN, D.V. 2012. Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(2): 726–733.
- LUNA, L.E., SEOANE, G., CRAVERO, R.M. 2008. Syntheses and characterization of atropisomers arised from 1,3-cyclohexanediones by intermoleculartandem Michael / Michael additions. *Europien Journal of Organic Chemistry*, 2008, (7): 1271–1277.
- PAULSSON, M., RAGAUSKAS, A.J. 2000. Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives: Light-induced changes of softwood and hardwood chemi thermomechanical pulps: The effect of irradiation source. Washington, 2000, 559 s. ISBN 9780841236110.
- POPOFF, T., THEANDER, O. 1972. Formation of aromatic compounds from carbohydrates. Part 1. In *Carbohydrate Research*, 1972, 22(1): 135–149.
- POTTHAST, A., ROSENAU, T., KOSMA, P., SAARIAHO, A. M., VUORINEN, T. 2005. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose*, 2005, 12(1): 43–50.
- ROLLINSON, S.M. 1954. An investigation of accelerated brightness reversion of bleached slash pine kraft pulp [online]. Appleton, Wisconsin: Institute of Paper Chemistry, Georgia Institute of Technology 1954. [cit. 2014-4-26]. Dostupné na internetu: <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/5553/rollinson_sm.pdf?sequence=1>.
- ROSENAU, T., POTTHAST, A., MILACHER, W., HOFINGER, A., KOSMA, P. 2004 Isolation and identification of residual chromophores in cellulosic materials. *Polymer*, 2004, 45(19): 6437–6443.
- ROSENAU, T., POTTHAST, A., KRAINZ, K., YONEDA, Y., DIETZ, T., SHIELDS, Z.P.I., FRENCH, A.D. 2008. Chromophores in cellulotics: VI. First isolation and identification of residual chromophores from aged cotton linters. *Cellulose*, 2008, 18(6): 1623–1633.
- SCHMIDT, J., HEITNER, C. 1999. Advances in Lignocellulosics Characterization: Use of diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy to characterize chromophores in wood fibres. Atlanta: TAPPI Press, 1999. 382 s. ISBN 9780898523577.
- SUESS, H.U. 2010. Pulp Bleaching Today: Bleaching of Chemical Pulp. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 2010. 310 s. ISBN 9783110207378.

WILEY, J.H., ATALLA, R.H. 1987. Band assignments in the Raman spectra of cellulose. Carbohydrate Research, 1987, 160(15): 113–129.

Method T452 om-92:1992, Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm).

Method T260 om-91: 1992, Test to evaluate the aging properties of bleached chemical pulps.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu při řešení tohoto projektu Slovenskej grantovej agentúre VEGA (číslo grantu No. 1/0454/12), FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) a CICECO, Universidade de Aveiro, Portugal (project Pest-C/CTM/LA0011/2013).

Adresa autorů

Ing. Tereza Tribulová, Prof. RNDr. František Kačík, PhD., Ing. Iveta Čabalová, PhD.

Technická univerzita vo Zvolene

Drevárska fakulta

Katedra chémie a chemických technológií

T. G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovenská republika

Prof. Dr. Dmitry Evtuguin

CICECO & Departamento de Química

Complexo de Laboratórios Tecnológicos

Universidade de Aveiro

Campus Universitário Santiago

3810-193 Aveiro

Portugal