

## ANALÝZA SACHARIDOV Z HYDROLÝZY ZMESI RECYKLOVANÝCH VLÁKIEN ZO ZBEROVÉHO PAPIERA

### ANALYSIS OF SACCHARIDES FROM HYDROLYSIS OF MIXTURE OF RECYCLING FIBRES FROM WASTE PAPER

Lenka Halajová - František Kačík

#### ABSTRACT

Pulp and paper industry produce a lot of waste, which contains the rest of pulp fibres. The most effective way to execute paper sludge is hydrolysis. Obtained sugars can be further utilize e.g. for fermentation of monosaccharides to the ethanol, potential fuel, which can replace fossil fuels.

In this paper there is described influence of acid hydrolysis with 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (temperature 180 °C, time 2.5, 5, 10, 20 and 30 min., hydromodule 1:40 (w/v)) on samples of recycling fibres from waste paper. Neutral sugars: D-glucose, D-xylose, D-galactose, L-arabinose and D-mannose were analysed by high performance liquid chromatography (HPLC) with refractive index detection. Qualitative presence and quantitative abundance of carbohydrates in hydrolysates after hydrolysis of recycled fibres from waste paper was determined. The results show that the content of carbohydrates in recycled fibres was 87.76 %, and the predominant sugar was the D-glucose (69.56 %). Optimum yields of D-glucose were found at the hydrolysis time of 10 minutes (1.46 g.dm<sup>-3</sup>), which represents 8.43 % of total D-glucose in the recycled fibres.

**Keywords:** recycled fibres, acid hydrolysis, liquid chromatography, saccharides.

#### ÚVOD

Celulózo-papierenský priemysel je okrem iného charakteristický tým, že produkuje značné množstvo odpadov, s ktorými je nutné sa vysporiadať, či už cestou ich zhodnotenia alebo zneškodňovania. Takýmto odpadom môže byť i zberový papier, ktorý akonáhle prestane po stránke kvalitatívnej plniť funkciu nositeľa optimálnych mechanicko-vláknitých hodnôt, zostáva stále veľmi cennou surovinou, ktorú je možné s výhodou využiť cestou chemickou alebo chemicko-biologickou (HNĚTKOVSKÝ 1983). Podstatou chemického využitia zberového papiera je kyslá, alkalická alebo enzymatická hydrolyza.

Odpadový papier sa teda javí ako vhodná vstupná lignocelulózoá surovina pre jeho zhodnotenie hydrolyznou cestou.

Lignocelulózové materiály obsahujú veľké množstvo sacharidov, ktoré sa vyskytujú predovšetkým vo forme polysacharidov (celulóza a hemicelulózy). Prakticky celý sacharidový podiel môže byť premenený na bioetanol v dvoch krokoch, kedy v prvom kroku kyslá hydrolyza rozštípe celulózu na glukózu a výsledný cukor je možné v druhom kroku fermentovať na bioetanol, ktorý je v súčasnej dobe vo veľkom rozsahu používaný ako kvapalné palivo (GUO *et al.* 2008). Pri vhodne zvolenom hydrolyznom režime možno celý polysacharidový podiel buničiny previesť na rozpustné monosacharidy, ktoré sú cenným materiálom pre rozličné spracovateľské odvetvia (HOLOTA *et al.* 1984).

Sacharidový podiel lignocelulózových materiálov je možné analyzovať rôznymi metódami, z ktorých najväčší význam majú chromatografické metódy (KAČÍK *et al.* 1993).

Cieľom práce bolo sledovanie zmien obsahu sacharidového podielu vo vzorkách zmesi recyklovaných vlákien zo zberového papiera po ich kyslej hydrolýze.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na analýzu bola použitá zmes recyklovaných vlákien zo zberového papiera, ktorá bola odobratá z technologickej časti po jemnom triedení a zahustení na pásovom filtri. Zmes bola potrhávaná a sušená pri laboratórnej teplote. Po vysušení sa vzorka nasucho rozvláknila v rozvlákňovači s tupými nožmi.

Hydrolýza vzorky zmesi recyklovaných vlákien bola realizovaná vo vysokotlakovom reaktore PARR 4561. Do reakčnej nádoby sa navážili 3 g vzorky a pridalo sa 120 ml 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (hydromodul 1:40). Reakčná nádoba sa uzavrela a vyhriala na teplotu 180 °C. Počas hydrolýzneho pôsobenia sa kontinuálne odoberala vzorka hydrolyzátu (2 ml) v časovom intervale 2,5, 5, 10, 20 a 30 minút. Po dosiahnutí posledného času sa ohrev prerušil a obsah reakčnej nádoby sa ochladil na 20 °C. Po jej otvorení sa získaný hydrolyzáat oddelil od pevného zvyšku filtráciou.

V hydrolyzátoch boli po ich zneutralizovaní stanovené monosacharidy a po dodatočnej hydrolýze glykozidových väzieb roztokom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aj oligosacharidy.

Prítomné sacharidy boli stanovené podľa metódy NREL (National Renewable Energy Laboratory) (SLUITER *et al.* 2011) vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) za nasledovných podmienok:

Kolóna:	Aminex HPX – 87P,
Detektor:	RI,
Mobilná fáza:	deionizovaná voda,
Prietok mobilnej fázy:	0,6 ml·min <sup>-1</sup> ,
Teplota:	80 °C,
Injekovaný objem:	50 µl.

Obsah jednotlivých monosacharidov a oligosacharidov bol stanovený na základe metódy kalibračnej krivky. Polysacharidy boli stanovené ako rozdiel celkových sacharidov a monosacharidov.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hydrolýzou lignocelulózových materiálov dochádza k rozrušeniu väzieb v makromolekulovom komplexe hemicelulózy a amorfného podielu celulózy. Depolymerizácia má za následok uvoľnenie monomérnych a nízkomolekulových fragmentov polysacharidov (LAUROVÁ *et al.* 2009). V kyslom prostredí sa di-, oligo- a polysacharidy hydrolyzujú a vznikajúce monosacharidy v závislosti od reakčných podmienok podliehajú ďalším zmenám (KAČÍK 1997).

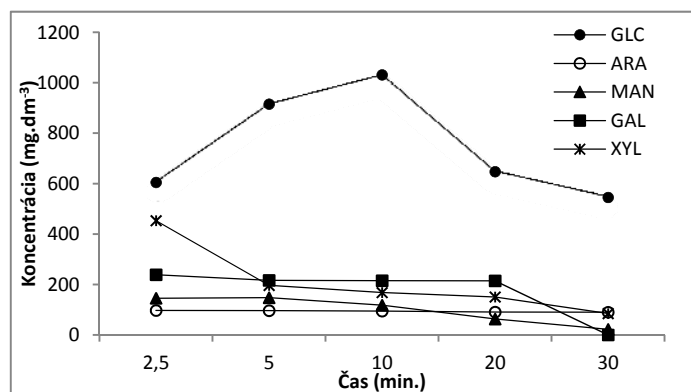
Ak je celulóza vystavená pôsobeniu kyselín, jej amorfné oblasti (cca 15 %) sa rýchlo hydrolyzujú na glukózu. Zvyšných 85 % reťazca tvoria oblasti s vysokou mierou usporiadania (kryštalinitou), ktoré sú výrazne odolné voči hydrolýze (KOSARIC 1996). Hemicelulózy sú vďaka svojej amorfnej štruktúre najmenej stabilné voči hydrolýznemu pôsobeniu. Ich tepelná degradácia prebieha vo veľkom rozsahu teplôt (BURGOIS *et al.* 1989).

Sacharidový podiel sa do hydrolyzátoch uvoľňoval vo forme monosacharidov a nízkomolekulových fragmentov polysacharidov (oligomérov).

V získaných hydrolyzátoch zo zmesi recyklovaných vlákien po kyslej hydrolýze boli kvapalinovou chromatografiou vo forme monosacharidov (pentózy a hexózy) identifikované nasledovné sacharidy: D-glukóza, D-xylóza, D-galaktóza, L-arabínóza, D-manóza.

Najvyššia koncentrácia sacharidov bola pozorovaná pri čase hydrolyzného pôsobenia 10 minút (obr. 1), pričom celkový obsah monosacharidov ovplyvnila D-glukóza, ktorá tvorila takmer 70 % všetkých sacharidov v pôvodnej vzorke (obr. 5). Predpokladá sa, že D-glukóza sa uvoľňovala prednostne z hemicelulózy a čiastočne z amorfného podielu celulózy (LAUROVÁ, KÚDELA 2008). Pri ďalších časoch pôsobenia dochádzalo k jej úbytku vplyvom deštruktívnych reakcií.

Obsah ostatných monosacharidov sa znižoval so zvyšujúcim sa časom pôsobenia, pričom ich obsah klesal v poradí: D-xylóza, D-manóza, D-galaktóza, L-arabínóza (obr. 1). Výskyt a obsah týchto sacharidov závisí od druhu lignocelulózovej suroviny (KAČÍK *et al.* 2008).



**Obr. 1** Koncentrácia monosacharidov v hydrolyzátoch.  
**Fig. 1** The concentration of monosaccharides in hydrolysates.

Okrem monosacharidov sa do roztokov uvoľňovali aj oligosacharidy. Ich maximálna koncentrácia bola dosiahnutá pri 2,5 minútovej hydrolyze, pričom tento obsah okrem D-glukózy ovplyvnila aj D-xylóza (obr. 2). Maximálna koncentrácia D-glukózy bola dosiahnutá pri čase hydrolyzy 10 minút. Následne jej množstvo s rastúcim časom hydrolyzy klesalo, čo bolo pravdepodobne spôsobené tvorbou jej degradačných produktov, najmä 5-hydroxymetyl-2-furaldehydu (CYBULSKA *et al.* 2010, TORII *et al.* 2010). Dominantné zastúpenie D-glukózy bolo zistené aj pri hydrolyze ďalších druhov lignocelulózových materiálov (ZHAO *et al.* 2009, TORII *et al.* 2010).

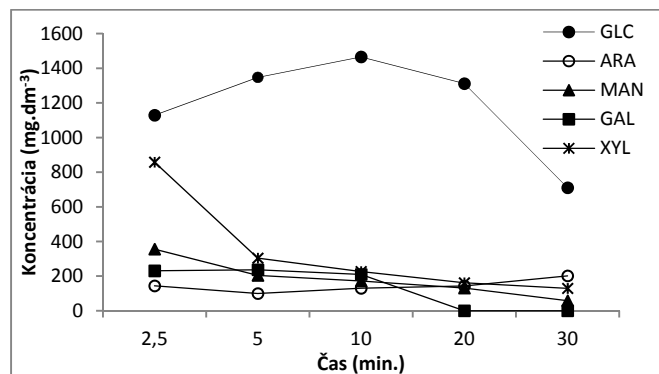
Ostatné sacharidy sa v porovnaní s D-glukózou uvoľňovali v menšej miere a ich obsah (okrem L-arabínózy) s predĺžovaním času hydrolyzy klesal, čo bolo spôsobené ich postupnou degradáciou. Obsah L-arabínózy naopak mierne stúpala s časom hydrolyzy.

Podobný priebeh uvoľňovania sacharidov počas hydrolyzy lignocelulózových materiálov, kde významné postavenie mala D-glukóza a ostatné sacharidy sa uvoľňovali v menšej miere, uvádzajú aj iní autori (YAT *et al.* 2008, ZHAO *et al.* 2009, TORII *et al.* 2010).

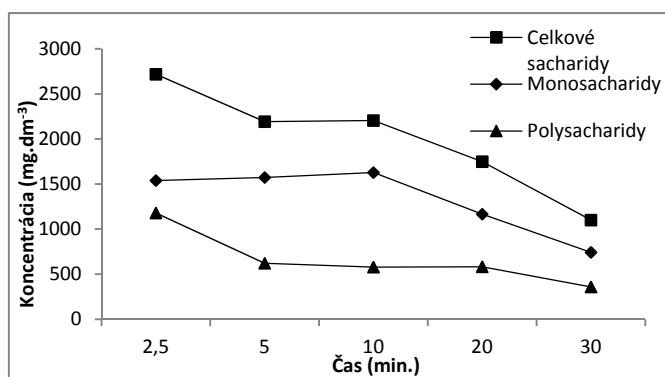
Na obrázku 3 vidieť, že stanovené koncentrácie celkových sacharidov a polysacharidov v hydrolyzátoch po kyslej hydrolyze mali klesajúci charakter s predĺžovaním času hydrolyzného pôsobenia, pričom najvyššiu hodnotu koncentrácie nadobudli pri čase hydrolyzy 2,5 minút. Pri monosacharidoch sa ich koncentrácia spoiatku mierne zvyšovala a po dosiahnutí maximálnej koncentrácie pri čase hydrolyzy 10 minút bol zaznamenaný jej pokles.

Koncentrácie jednotlivých sacharidov v ich polymérnej forme sú uvedené na obr. 4. Z výsledkov vyplýva, že v počiatočných fázach hydrolyzy dochádzalo k poklesu koncentrácie glukózy v polymérnej forme (obr. 4) pravdepodobne v dôsledku hydrolyzy hemicelulózy s obsahom glukózy ako aj uvoľňovania amorfného podielu glukózy a ľahkou hydrolyzou týchto reťazcov glukánov na monomérnu formu, čo sa prejavilo vzrastom koncentrácie monomérnej glukózy (obr. 1). V neskorších fázach hydrolyzy došlo k narušeniu kryštalického podielu

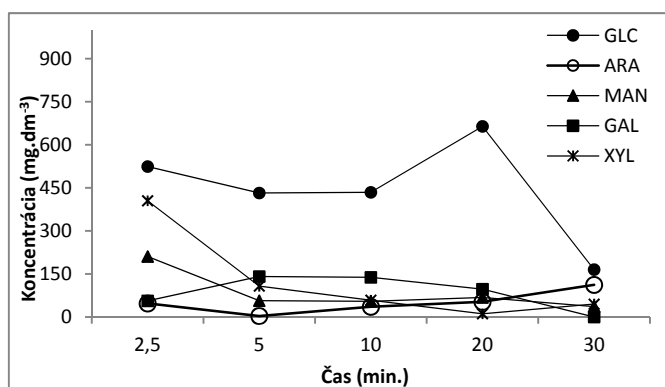
celulózy a koncentrácia polysacharidov v hydrolyzátoch vzrástla (čas hydrolyzy 20 min). V ďalšom čase hydrolyzy došlo k jej poklesu v dôsledku jej degradácie. Podobný priebeh bol pozorovaný aj pri hydrotermickej úprave bukoveho dreva (KAČÍK 1989).



Obr. 2 Koncentrácia celkových sacharidov v hydrolyzátoch po hydrolyze glykozidových väzieb.  
Fig. 2 The concentration of total saccharides in hydrolysates after hydrolysis of glycosidic bonds.

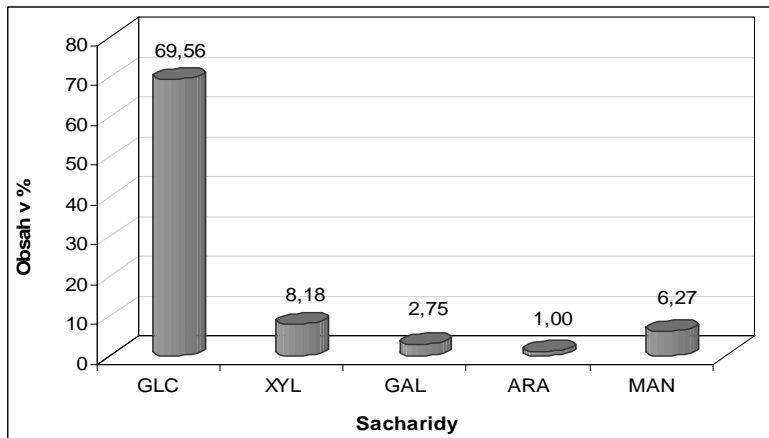


Obr. 3 Koncentrácia monosacharidov, celkových sacharidov a polysacharidov v hydrolyzátoch.  
Fig. 3 The concentration of monosaccharides, total saccharides and polysaccharides in hydrolysates.



Obr. 4 Koncentrácia polysacharidov v hydrolyzátoch.  
Fig. 4 The concentration of polysaccharides in hydrolysates.

Celkový výtťažok sacharidov (87,76 %) bol stanovený Seamanovou hydrolyzou (SEAMAN *et al.* 1954). Zo stanovených sacharidov mala najväčšie zastúpenie D-glukóza (69,56 %), čo bolo spôsobené rozkladom celulózy a hemicelulózy, ktoré sa uvoľnili z recyklovaných vlákien. Ostatné prítomné sacharidy boli zastúpené v menšej miere, pričom ich obsah klesal v poradí: xylóza, manóza, galaktóza a arabinóza (obr. 5). Podobné sacharidové zastúpenie bolo zistené aj v iných prácach, ktoré sa zaoberali hydrolyzou lignocelulóзовých materiálov (YAT *et al.* 2008, ESTEGHLALIAN *et al.* 1997).



**Obr. 5** Percentuálne zastúpenie sacharidov vo vzorke po Seamanovej hydrolyze.  
**Fig. 5** The percentage of saccharides in analysed sample after Seaman hydrolysis.

## ZÁVER

Vplyvom hydrolyzy glykozidových väzieb vo vzorkách recyklovaných vlákien zo zberového papiera sa do hydrolyzátov uvoľňovali monosacharidy a nízkomolekulové fragmenty sacharidov. Ich celkový obsah bol počas celého hydrolyzného pôsobenia ovplyvnený D-glukózou, ktorej maximálna koncentrácia bola dosiahnutá pri 10 minútovej hydrolyze. Ostatné monosacharidy (D-xylóza, D-manóza, D-galaktóza, L-arabinóza) boli v hydrolyzátach zastúpené v menšej miere.

Optimálny výtťažok D-glukózy bol zistený pri trvaní hydrolyzy 10 minút ( $1,47 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), čo predstavuje 8,43 % uvoľnenej D-glukózy zo skúmanej vzorky.

Celkové množstvo sacharidov v recyklovaných vláknach bolo 87,76 %, pričom najväčšie kvantitatívne zastúpenie mala D-glukóza (69,56 %).

## LITERATÚRA

- BURGOIS, J., BARTHOLIN, M. C., GUYONNET, R. 1989. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained products. *Wood Sci. Technol.*, 1989, 23: 303–310.
- CYBULSKA, I., LEI, H., JULSON, J. 2010. Hydrothermal Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Prairie Cord Grass. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24(1): 718–727.
- ESTEGHLALIAN, A., HASHIMOTO, A. G., FENSKE, J.J., PENNER, M. H. 2007. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. In *Bioresource Technology*, 2007, 59: 129–136.
- GUO, G-L., CHEN, W-H., MEN, L-CH., HWANG, W-S. 2008. Characterization of dilute acid pretreatment of silvergrass for ethanol production. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 6046–6053.
- HNETKOVSKÝ, V. 1983. *Papírenská příručka*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1983. 864 s.

- HOLOTA, J., APALOVIČ, R., RAJKOVIČ, E. 1984. Chemické a biotechnologické spracovanie lignocelulóзовých materiálov. Bratislava: Alfa, 1984. 109 s.
- KAČÍK, F. 1997. Vplyv teploty a vlhkosti na zmeny sacharidov dreva. In Vedecké štúdie 4/1997/A. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1997. 69 s. ISBN 80-228-0608-0.
- KAČÍK, F. 1989. Vplyv hydrotermickej úpravy na chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.). Kandidátska dizertačná práca. Zvolen: VŠLD, 1989. 109 s.
- KAČÍK, F., LAUROVÁ, M., KAČÍKOVÁ, D. 2008. Determination of volatile compounds and saccharides at alder wood hydrolysis. Chemické listy, 2008, 102: 383–385. ISSN 1803-2389.
- KAČÍK, F., SOLÁR, R., MELCER, I. 1993. Stanovenie monosacharidov v dreve a drevných materiáloch metódou plynovej chromatografie. In Zborník vedeckých prác drevárskej fakulty technickej univerzity vo Zvolene, 1993, s. 99–103.
- KOSARIC, N. 1996. Ethanol – Potential Source of Energy and Chemical Products, Chapten 4. In Rehm, H.J., Reed, G. (Editors): Biotechnology: A multi volume comprehensive treatise. 2nd completely rev. edition. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996. 739 s. ISBN 3-527-28310-2.
- KOŠÍKOVÁ, B., BUČKO, J. 1999. Biotechnológie a využitie biomasy. Vysokoškolská učebnica. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1999. 162 s. ISBN 80-228-0862-8.
- LAUROVÁ, M., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2009. Hydrolyzne procesy dreva rýchlorastúcich drevín. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2009. 77 s. ISBN 978-80-228-2088-2.
- LAUROVÁ, M., KÚDELA, J. 2008. Analýza hydrolyzátoz získaných po hydrotermickej plastifikácii jaseňového dreva. Acta Facultatis Xylologiae Zvolen Zvolen, 2008, 50(1): 5–14. ISBN 1336-3824.
- SEAMAN, J. F., MOORE, W. E., MITCHELL, R. L., MILLETT, M. A. 1954. Technique for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. 1954, Tappi, 37: 336–343.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., CROCKER, D. 2011. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL/TP-510-42618. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. Dostupné na internete: <<http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf>> (21.8.2011).
- TAHERZADEH, M. J., KEIKHOSRO, K. 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Waste to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. International Journal of Molecular Sciences, 2008, 9: 1621–1651. ISSN 1422-0067.
- TORII, N., OKAI, A., SHIBUKI, K., AIDA, T.M., WATANABE, M., ISHIHARA, M., TANARA, H., SATO, Y., SMITH, R.L. 2010. Production of D-glucose from pseudo paper sludge with hydrothermal treatment. Biomass and Bioenergy, 2010, 34: 844–850.
- ZHAO, Y., LU, W.-J., WANG, H.-T. 2009. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. Chemical Engineering Journal, 2009, 150: 411–417.
- YAT, S. CH., BERGER, A., SHONNARD, D. R. 2008. Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. Bioresource Technology, 2008, 99: 3855–3863.

#### Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektu 1/0490/09, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

#### Adresa autorov

Ing. Lenka Halajová  
 Prof. RNDr. František Kačík, PhD.  
 Technická univerzita vo Zvolene  
 Drevárska fakulta  
 Katedra chémie a chemických technológií  
 T. G. Masaryka 24  
 960 53 Zvolen  
 Slovensko  
 halajova@vsld.tuzvo.sk  
 kacik@vsld.tuzvo.sk