

WPP PA

**Wood, Pulp and Paper
2020**

Sustainable and feasible forest-based added-value material solutions

Katariina Torvinen, Jukka Ketoja

VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, P. O. Box 1603, FI-40400 Jyväskylä, Finland,
katariina.torvinen@vtt.fi

Abstract: Meeting today's global challenges requires continuous renewal of the product portfolio of forest industries. The general target is to lower the carbon footprint of different bio-based, recyclable products for example by replacing plastics with biomaterials. There are several research topics, where inherent properties of ligno-cellulosic materials can be effectively used for new applications exceeding their fossil-based counterparts.

Keywords: Lignocellulose, biorefinery, material paradigm, recycling, carbon footprint.

1. Introduction

Over-reliance on fossil reserves, resource insufficiency and climate change urge the renewal of the existing materials paradigm. Advanced bio-based materials can play an important role in this process. In order to speed up the paradigm change, the Academy of Finland has launched in 2018 a new competence cluster called FinnCERES. The cluster is formed by Aalto University and VTT, and it belongs to Academy's Flagship Programme. The idea is to impact national economic growth through cutting-edge research on lignocellulosic materials. The overall target is double the value of forest sector by 2030 so that more than half of the value of production would become from new products (see Fig. 1) [1].

Achieving this target requires laying a solid foundation for future biorefineries that produce required raw-material fractions for added-value products. The methods to produce pure fractions of cellulose, hemicellulose and lignin have developed rapidly during the last couple of decades [2]. Several new mechanical, chemical and enzymatic means and their combinations have been developed to separate efficiently sufficiently small fibre components so that they suit as building blocks for high-value products. Further possibilities for all-wood composites are offered by partial fibre surface dissolution with ionic liquids [3]. The development is supported by sophisticated material characterization methods which help in investigating the fundamental interactions in nano-scale that drive the macroscopic material behavior. Multi-scale modelling and simulations on the hierarchical cellulose structure [4], on its dissolution and structural performance in material applications will guide the experimental work. Despite the century-long tradition of cellulose research, we can expect many fundamental scientific discoveries related

to its nano-scale structure and novel functional properties to take place during this decade.

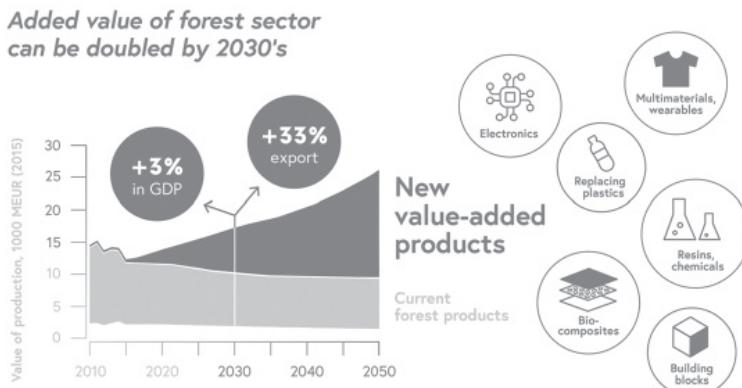


Fig. 1: Targeted growth of the Finnish bioeconomy sector [1]. Comparisons are made to year 2016.

2. Future solutions

2.1. Cellulose as future plastic and textile raw material

There are several biocomposite solutions that aim at replacing fossil-based plastic materials with cellulose-based alternatives. Many of these technologies have recently led to new spinoff companies. Examples of this kind of developments are biodegradable wood bioplastic composite (Sulapac), cellulose-based wrapping material (Woodly), and fibre-based alternatives for plastic bags (Paptic). Often the new material innovations are tightly coupled with the development in processing methods. For example, the foam forming process, in which wet foam is used as a carrier instead of water, can be used to combine versatile raw materials into lightweight insulation and filtering materials [5] and into nonwovens combining traditional wood fibres with very long regenerated fibres and yarns [6]. The structure of the foam helps in tailoring the porous fibre network structure and forming designed complex structures [7] e.g. for cushioning purposes. There are several new technologies to produce long filaments either from recycled waste material or directly from wood fibre components. The scale-up of the processing concepts is carried out spin-off companies like Infinitred Fibre Company and Spinnova. On the other hand, recyclable all-cellulose structures are targeted when developing novel food packaging where the barrier properties are important. This usually requires a layered structure, where each layer has its own functionality and therefore special

form of the applied cellulose material. One award-winning concept was based on recyclable layered monomaterial structure with thermoplastic cellulose and HefCel nanocellulose film [8].

Sustainable regenerated cellulose fibers can be produced by environmentally friendly process, called Biocelsol [9]. The process is based on enzymatical pre-treatment of dissolved wet pulp in a twin-screw extruder. After cooling, the dissolution process is followed by filtration, deaeration and finally wet spinning. Furthermore, carrying out chemical modification for the enzyme-treated pulp increased significantly swelling coefficient of fibers. There is no need for bleaching of the end products as no discolouring chemicals are involved, which is one of the clear benefits.

2.2. Wood-derived water and air purification systems

Bioinspired water and solvent purification materials and concepts provide future green-tech solutions. Multi-level approaches have exploited, like controlled porosity, hygroscopicity and hydrophilicity, chemical compatibility, capillary forces and transport functions. Wood-derived materials can be utilized as capturing material for microplastics to tackle huge challenges for our environment.

Cellulose-based spun-laid yarns can be used for capturing pharmaceutical molecules from water [10]. Deep eutectic cellulose (DES) solutions have been developed to capture nonspecific hormones in aqueous matrices.

2.3. Lignocellulose-based electronics and optics

Cellulose is semiconducting and can become renewable material for sustainable electronics. The fact that its electric properties are sensitive to moisture can be taken as an asset e.g. in nanocellulose-based humidity sensors. Moreover, bio carbon provides a cost-effective conductive material for solar cells and superconductors. On the other hand, the optical properties of cellulose enable manufacturing an optical fibre, based on a multi-layer structure from regenerated cellulose and cellulose acetate [11]. Here the difference in diffractive indices between the regenerated cellulose core and cellulose acetate shell is responsible for guiding the light along the filament.

In summary, these few examples show the possibility of not only replacing some oil-based materials with wood-based solutions but also going beyond that: towards novel applications where the inherent properties of the renewable polymers like hygroscopicity, variable hydrophilicity/-phobicity, semiconductivity and moisture sensitivity become a critical part of the solution.

Acknowledgement

We are grateful for the support of the FinnCERES Materials Bioeconomy Ecosystem.

3. References

1. Arasto, A., Koljonen, T., Similä L. (eds.) 2018. Wealth from bioeconomy - Integrated bioeconomy and low carbon economy futures for Finland. VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.
2. Kallioinen, A. 2014, Development of pretreatment technology and enzymatic hydrolysis for biorefineries. Doctoral thesis, Aalto University, 196 p.
3. Khakalo, A., Tanaka, A., Korpela, A., Hauru, L.K.J., Orelma, H. 2019. All-wood composite material by partial fiber surface dissolution with an ionic liquid. In ACS Sustainable Chemistry and Engineering. Vol. 7, No. 3, pp. 3195–3202.
4. Paajanen, A. 2020 Computational studies on cellulose: pyrolysis, nanostructure and hydrodynamic behaviour. Ph.D. thesis, University of Helsinki. 77 p.
5. Lehmonen, J., Rantanen, T., Kinnunen-Raudaskoski, K. 2019 Upscaling of foam forming technology for pilot scale, Tappi J., Vol. 18, No. 82019.
6. Ketoja, J., Tanaka, A., Lehmonen, J. 2018. Novel nonwovens by foam forming. Designing cellulose for the future seminar. Available on internet: <https://cellulosefromfinland.fi/wp-content/uploads/2018/01/7_Novel-nonwovens_Jukka-Ketoja.pdf>
7. Ivanova, A. 2019. Structural material from cellulose fibres: design-driven research case. M.A. thesis, Aalto University. 130 p.
8. Ellen MacArthur Foundation: Circular Materials Challenge 2018 Award.
9. Heikkilä, P., Fontell, P., Kamppuri, T., Mensonen, A., Määttänen, M., Pitkänen,
10. M., Raudaskoski, A., Vehmas, K., Vehviläinen, M., Harlin, A. 2018
11. The relooping fashion initiative. VTT Research Report. Available on internet: <https://cris.vtt.fi/ws/portalfiles/portal/19258635/VTT_R_01703_18.pdf>
12. Orelma, H., Virtanen, T., Spoljaric, S., Lehmonen, J., Seppälä, J., Rojas, O., Harlin, A. 2018 Cyclodextrin-functionalized fiber yarns spun from deep eutectic cellulose solutions for nonspecific hormone capture in aqueous matrices. In Biomacromolecules. Available on internet: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.biromac.7b01765>>
13. Orelma, H., Hokkanen, A., Leppänen, I., Kammiovirta, K., Kapulainen, M., Harlin, A. 2019. Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications. In Cellulose. Available on internet: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02882-3>>.

Industrial View on Advances in Biorefinery and Lignin Research and Education in Austria

Johannes Leitner

Applied Science Technologist at Mondi AG, Marxergasse 4A, 1030 Vienna,
johannes.leitner@mondigroup.com

Abstract: As society shifts consumption patterns and moves away towards more renewable materials we are likely to face even greater demand for solutions based on raw materials from wood and natural fibers. Cascade use of wood in the form of lignin to replace fossil based chemicals in bio-based materials is also a sustainable way to store carbon in new materials and thus reduce CO₂ emissions. One of the key properties of kraft lignin is the molecular weight, which typically ranges from 1000 g/mol up to 10 000 g/mol. Experts say that a lower molecular weight is favourable for several lignin applications. Mondi has developed several processes that allow us to supply two types of lignin with distinctively different types of kraft lignin: one type that exhibits the lowest molecular weight at 1300 g/mol that can be offered on the market, as well as a second type with a regular molecular weight of 5000 g/mol.

Keywords: Biorefinery, Lignin, Low molecular weight, Mondi

1. Biorefinery Education in Austria – an introduction

As society shifts consumption patterns and moves away towards more renewable materials we are likely to face even greater demand for solutions based on raw materials from wood and natural fibers. We must work together now to develop robust frameworks and tools that will ensure we can meet this need sustainably and transparently. The role of responsible forestry within a sustainable economy has never been more vital than it is today.

Mondi believes in a collaborative risk-based approach to meet the need for sustainable wood and fibre. Thus Mondi supports education and research in the field of biorefinery together with our partners.

As Mondi operates more than 10 chemical wood digesters processing several million cubic meters of wood per year, we have more than 100 years of experience in biorefinery technologies and we are leading new developments that can contribute to a more sustainable world.

We believe that education is a key component of sustainability, so Mondi supports Graz University of Technology with a new master's programme in Biorefinery Engineering which was started in 2017 and is led by Professor Marlene Kienberger.

This master's programme was developed through the Horizon 2020 project BioEnergyTrain, an initiative that brings together 15 partners from six EU countries

to create new post-graduate level curricula in key bioenergy disciplines, along with a network of higher education institutions, research centres, professional associations, and industry stakeholders encompassing the whole value chain of bioenergy, from field/forest to integration into the sustainable energy systems of buildings, settlements and regions.

As of January 2020, 14 students were enrolled in the new master's programme and the first master's diploma was awarded to a student whose thesis is entitled Reactive solvent extraction of lactic acid from sweet sorghum silage extract.



Fig. 1: Dr. Marlene Kienberger and her team of bioprocess engineers
at Graz University of Technology.

Mondi aims to support research projects through effective knowledge transfer by providing guest speakers, and regularly hosting student events. The students shall learn how to transfer new technologies through exposure to successful case studies in biorefinery engineering, such as the extraction of turpentine and tall oil refinery products, which were successfully implemented.

2. Mondi's approach and offering

An ongoing topic in the pulp and paper industry is research to extract, purify and utilise kraft lignin as a new value added product. Lignin is a three-dimensional polymer that has the potential to replace fossil based bulk chemicals. Fig. 3 highlights several new applications of lignin as bio-based raw material. Several European companies have already invested in technologies to extract and utilise lignin but a major breakthrough across the pulp and paper industry has not been achieved yet due to several unsolved topics. Such topics are, for example, how the mill filtrates loop can be recycled back to the evaporation plant, or how wash water consumption can be reduced, and how cost and process disturbances can be reduced to a minimum.

Cascade use of wood in the form of lignin to replace fossil based chemicals in bio-based materials is also a sustainable way to store carbon in new materials and thus reduce CO₂ emissions. In pursuit of a breakthrough, Mondi is a key partner in

the FLIPPr project, which was designed to create added value by innovative, knowledge based utilising of co-products from chemical pulping, for example kraft lignin.

One well-known process for extracting kraft lignin from black liquor by lowering the pH-value of black liquor, is the 'LignoBoost' process, which employs synthetic CO₂ and mineral acid in two separate process steps. Since synthetic CO₂ requires considerable amounts of specific energy during manufacturing, transportation and storage (2.63 kWh cumulative energy demand per kg liquid CO₂, including production and transportation in Europe; database: Ecoinvent; allocation: point of substitution), we aim to develop processes which can both utilise and store CO₂ that is generated onsite at a pulp and paper mill. Flue gas from the lime kiln has a concentration of approximately 20 % CO₂. Therefore, the researchers at Graz University of Technology have tested this scenario to close the loop when utilising flue gases. Fig 2 highlights their finding that a significantly lower concentration of CO₂ in the gas stream leads to a severe elongation of the time needed to reach the desired pH value at which lignin forms solid particles which can then be separated with filters. However, they also showed that the concentration of CO₂ does not influence the formation of particles and thus has no negative influence on the filtration resistance of the filter cake.

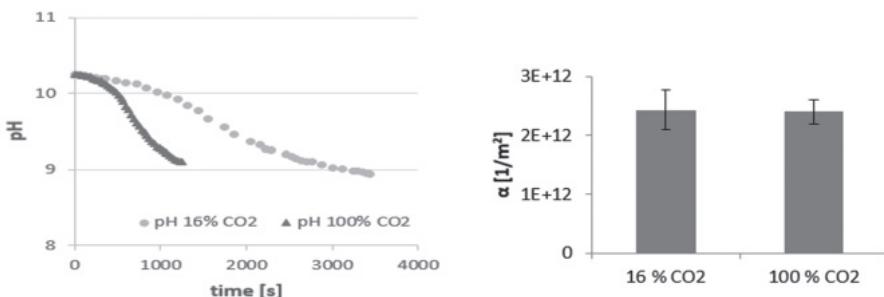


Fig. 2: (left) pH versus time, T = 70 °C, orange dots = 16 % CO₂, purple triangles = 100 % CO₂; (right) filtration resistance. (Pichler 2016)

Additionally, one of the greatest challenges of lignin producers is to have the right analytical chemistry at hand in order to understand a customer's needs. While the academic partners in the FLIPPr project have developed fast and accurate analytical methods to characterise kraft lignin, researchers worldwide see different hurdles to using lignin as feedstock in various applications. It seems that the application of lignin to manufacture carbon fiber is far from realisation due to high manufacturing costs. It is well known that several manufacturers in the plywood industry, a less challenging application, have successfully replaced 50 % of phenol by kraft lignin.

One of the key properties of kraft lignin is the molecular weight, which typically ranges from 1000 g/mol up to 10 000 g/mol. Experts say that a lower molecular

weight is favourable for several lignin applications. Mondi has developed several processes that allow us to supply two types of lignin with distinctively different types of kraft lignin: one type that exhibits the lowest molecular weight at 1300 g/mol that can be offered on the market, as well as a second type with a regular molecular weight of 5000 g/mol.

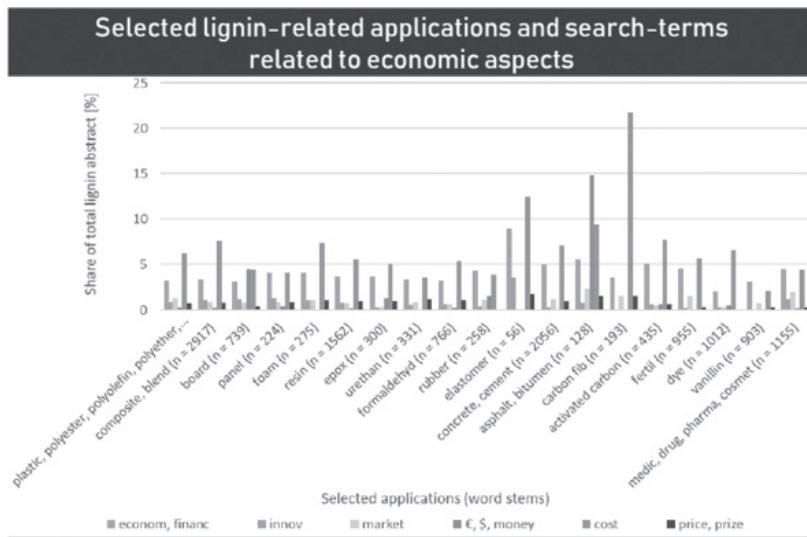


Fig. 3: Quantitative analysis of academic publications connect to lignin and the remaining challenges to market lignin in different applications. (Stern and Wenger 2019)

Mr. Johannes Leitner is one of Mondi's key-researcher in the FLIPPr Project. For further information, please send an email to Johannes.leitner@mondigroup.com.

3. References

1. Stern, T and Wenger, J 2019. Towards a simulation model to explore the economic framework conditions and challenges for novel lignin applications and innovative lignin containing products. Paper and Biorefinery Conference June 2019, Graz.
2. T. Pichler 2016. Internal Report

Technological process of thermal modification of wood color

Michal Dudiak^{1, a)}, Anton Geffert^{1, b)}

¹Technical university of Zvolen – Faculty of Wood Sciences and Technology,
T.G. Masaryka 24 960 01 Zvolen,

a) xdudiak@is.tuzvo.sk, b) geffert@tuzvo.sk

Abstract: Targeted color change of wood in the process of thermal modification has great practical importance especially in the production of furniture and other wood and decorative products because there is a color change in the whole volume of modified wood (sawn timber, blanks) and wood acquires more or less rich color shades. During the technological process of wood thermal treatment, the chemical-physical-mechanical properties of wood change without adding chemical substances to the process. Color-modified wood is environmentally and health friendly. By properly controlling the process of thermal wood modification we achieve a new product with a targeted color change.

Keywords: wood, colour wood, thermal treatment, saturated water steam

1. Introduction

The colour of wood is one of the macroscopic features that distinguishes the wood of individual species visually from each other. The color of the wood is created by chromophores, i.e. functional groups of the type: $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, which are light-absorbing aromatic cores in the UV-VIS region of the wood's chemical constituents (lignin and extractive substances such as pigments, tannins, resins, etc) [5, 14, 16].

Wood placed in the environment of hot water, saturated water steam or saturated humid air is heated and its physical, mechanical as well as chemical properties change, without adding chemicals to the thermal color modification process [1, 4].

Thermal treatments of wood, besides physical and mechanical changes applied in the process of manufacturing veneers, plywood, bentwood furniture or pressed wood are accompanied with the changes in chemical properties and colour of wood [4, 15, 18].

In the past, colour changes when wood becoming darker during the steaming process, were used to remove the undesirable colour differences between light coloured sapwood and dark coloured heartwood or to eliminate wood stain colours as a result of mould. Recently, the research focuses on targeted changes in the wood color of individual wood species to less or more distinct color shades [5–8, 14, 17].

2. Materials and Methods

Sawing assortments of freshly cut and sawn trunks, in the form of sawn timber and blanks with moisture above the fiber saturation point, are suitable for thermal treatment of wood to modify the color with saturated water steam. Different types of wood as well as thickness of wood can be thermally modified, and only one wood of the same thickness can be modified in one treatment process to maintain the desired color modification effect at the end of the thermal process.

Thermal treatment of wood with saturated steam to change the color of wood is most often carried out in pressure vessels (autoclaves) APDZ 240. The actual process of thermal treatment of color modification is controlled according to the conditions shown in the diagram shown in Fig. 1.

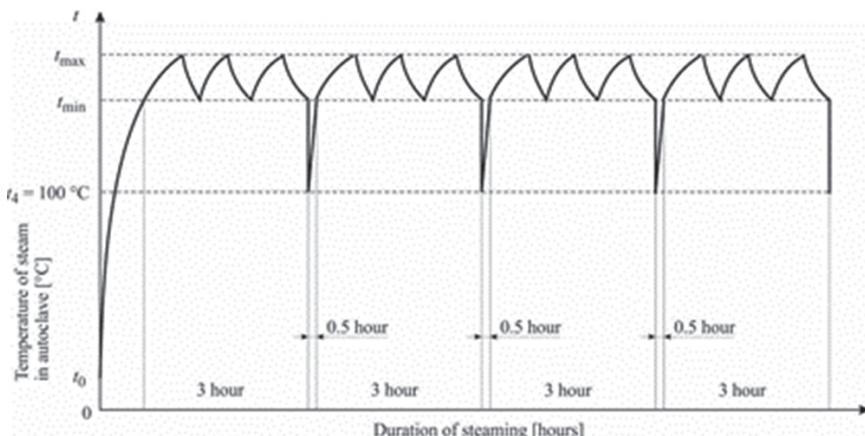


Fig. 1: Diagram of color modification of wood with saturated water steam [1, 3].

Technological process of thermal modification of wood color by saturated water steam according to diagram Fig. 1 consists of heating of thermally treated wood as well as heating of the technological equipment (autoclave). Once the specified temperature (t_{\min}) has been reached, the process of thermal color modification itself begins, where the supply of saturated steam to the autoclave environment is repeated cyclically for 3 hours. After completion of the first cycle of the 3 hours of treatment process, steam is drained from the autoclave and autoclave is opened – it is selection of the first group of samples in a time interval of about 0.5 hours. Subsequently, the autoclave closes and the wood treatment process continues. Such a sampling process is repeated after 6, 9, 12 hours, along with sampling pauses. After 12 hours of heat treatment, the last samples are selected, while the pressure autoclave is ready for new loading and start of the wood treatment process [4].

Tab. 1 shows the parameters of saturated water steam as well as the time of thermal modification in individual modes to achieve color shades of treated wood.

Table 1: Modes of color modification of wood with saturated water steam.

Temperature of saturated water steam	t_{\min}	t_{\max}	t_4	Sampling at the time of thermal modification of wood colors			
Mode I	102.5	107.5	100	$\tau_1 = 3 \text{ h}$	$\tau_2 = 6 \text{ h}$ (+0.5 h ^a)	$\tau_3 = 9 \text{ h}$ (+1.0 h ^a)	$\tau_4 = 12 \text{ h}$ (+1.5 h ^a)
Mode II	122.5	127.5	100				
Mode III	132.5	137.5	100				

Note: ^a technological break for sampling (technological pause)

The moisture content of the thermally modified wood must be above the BNV value, or as high as possible to achieve the desired wood color change effect. The water present in the wood together with the temperature of the saturated water steam are the initiators of chemical changes in the wood during the modification process. To measure wood moisture it is advisable to use electrical resistance hygrometers that quickly and easily determine the moisture of the wood below the surface at a depth of $\approx 10 \text{ mm}$ depending on the depth of electrode insertion, as well as the correct setting of wood species and temperature.

In the process of wood thermal treatment, there are significant changes in the chemical structure of the wood and there are also reactions that result in the color change of the wood.

The effect of water steam on wood in relation to irreversible chemical changes in wood can be divided into hydrolysis, which not only creates an acidic environment by the cleavage of the carboxyl groups, but also ultimately alters the proportion of wood chemical components (hemicellulose, cellulose loss and relative increase in lignin). A parallel process is the extraction of accessory substances in the wood and at higher temperatures the condensation of the hydrolyzed lignin components causes changes in the structure of the main wood components. The process of hydrolysis of hemicelluloses also leads to an overall change in the pH of wet wood (wood acidity). Wood acidity is caused by free acids, mainly acetic acid (CH_3COOH) from acetylated groups of hemicelluloses and, to a lesser extent, formic acid (HCOOH) resulting from the process of thermal wood modification, which catalyze various hydrolytic, dehydration, degradation and condensation reactions of saccharides and their products [10, 11].

Polyuronides and phenolic substances also contribute to the pH change of the aqueous solution in wood, which gradually decreases due to biochemical processes as the temperature increases and the time of thermal treatment increases.

Determination of the acidity of thermally modified wood is possible by several methods which are lengthy and more or less accurate. The latest wood acidity measurement technology is fast and implemented directly in wood with the pH meter SENTRON SI 600 with LanceFET + H [9].

The color change of the wood after the thermal treatment process can be objectively quantified, expressed by coordinates in the color space CIE L*a*b* according to Fig. 2.

This color coordination system (according to CIE – ISO 7724) is based on the measurement of three color parameters: lightness L^* represents the darkest black at $L^* = 0$ and the brightest white at $L^* = 100$. The value of a^* is a measure of the red-green character of the colour, with positive values for red shades ($+a^*$), and negative values for green ($-a^*$). The value of b^* gives the yellow-blue character with positive values for yellow shades ($+b^*$) and negative for blue ($-b^*$).

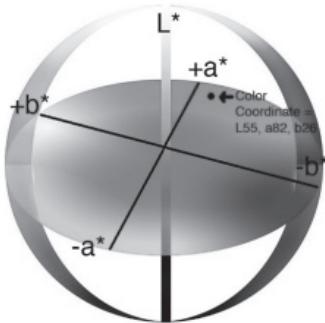


Fig. 2: Colour space CIE $L^*a^*b^*$.

From the difference of the values on the color coordinates ΔL^* , Δa^* , Δb^* that were determined on the basis of measurements both thermal treated and untreated wood surface, the total color difference ΔE^* was determined according to the following equation ISO 11 664-4: [2]

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_i^* - L^*)^2 + (a_i^* - a^*)^2 + (b_i^* - b^*)^2} \quad (1)$$

Where: L^* , a^* , b^* values on the color space coordinates before the wood thermal treatment process

L_i^* , a_i^* , b_i^* values on the color space coordinates of thermally treated wood.

3. Results

Thermally modified wood acquires more or less rich brown respectively. red-brown color shades per mode and modification time.

During the thermal modification of the wood in the pressure autoclave, it occurs to significant decrease in L^* brightness on modified blanks, respectively lumber depending on conditions (saturated water steam temperature and modification time).

Color coordinate values a^* (between green-red) tend to shift to the red area of the color space. The effect of saturated water steam temperature and modification time is also reflected in the b^* color coordinate (between blue and yellow), which moves into the yellow area of the color space.

4. Conclusion

Thermally modified wood with saturated water steam to change the color of the wood offers wood processors a wide range of innovations for their products intended for customers. Modified wood has the advantage that its color change is uniform throughout the volume of the wood, which means higher quantitative usability of thermally treated wood. Modified wood is a new product that is healthy and environmentally friendly and can be used without any restrictions.

The achieved color changes of wood during the water steam treatment by some of the regimes extends the possibilities of using thermally modified sawmill assortments in the field of building-joinery, construction-art, design, as well as production of flooring, tiling, solid wood furniture, toys or other utility and decorative 3D objects.

Acknowledgment

This experimental research was prepared within the grant project: APVV-17-0456 "Termická modifikácia dreva sýtou vodnou parou za účelom cielenej a stabilnej zmeny farby drevnej hmoty" as the result of work of author and the considerable assistance of the APVV agency.

5. Literature

1. Banski, A., Dudiak, M. 2019. Dependence of color on the time and temperature of saturated water steam in the process of thermal modification of beech wood. In: AIP conference proceedings. 2019. ISSN 0094-243X
2. Cividini, R., Travan, L., Allegretti, O. 2007. White beech: A tricky problem in drying process. In: International Scientific Conference on Hardwood processing. September 24–26, 2007 Quebec City, Canada.
3. Dudiak, M., Geffert, A., Geffertová, J. 2019. The change of acidity and color of birch wood in the process of thermal modification. In: Acta facultatis technicae. Zvolen. č. 2, s. 75–86. ISSN 1336-4472.
4. Dzurenda, L., Deliiski, N. 2010. Thermal processes in wood processing technologies. Technical University in Zvolen, 274 p.
5. Dzurenda L. 2013. Modification of wood colour of *Fagus Sylvatica* L to a brown-pink shade caused by thermal treatment. Wood research [58] 3:475–482.
6. Dzurenda, L. 2018a. The Shades of Color of *Quercus robur* L. Wood Obtained through the Processes of Thermal Treatment with Saturated Water Vapor. In: BioResouces 13(1), 1525 - 1533; doi: 10.1063/biores.13.1.1525–1533.
7. Dzurenda, L. 2018b. Hues of *Acer platanoides* L. resulting from processes of thermal treatment with saturated steam. Drewno 61(202): 165–176.
8. Dzurenda, L. 2018c. Colour modification of *Robinia pseudoacacia* L. during the processes of heat treatment with saturated water steam. Acta Facultatis Xylologiae 60(1): 61–70.
9. Geffert, A., Geffertová, J., Dudiak, M. 2019. Direct Method of Measuring the pH Value of Wood. Forests 10(10), 852; doi:10.3390/f10100852.
10. Geffert A., Výbohová E., Geffertová J. 2017. Characterization of the changes of colour and some wood components on the surface of steamed beech wood. Acta facultatis xylologiae Zvolen, [59] 1:49–57. doi: 10.17423/afx.2017.59.1.05.

11. Kačík, F. 2001. Formation and chemical composition of hydrolysates in wood-water-heat system. Technical University in Zvolen. 75 p.
12. Katuščák, S. 1994. Color, Coloring, color vision, perception and communication. Bratislava 1994, STU Bratislava. p. 45.
13. Meints, T., Teischinger, A., Stingl, R. and HassmannC. 2017. Wood colour of central European wood species: CIELAB characterisation and colour intensification. Eur. J. Wood Prod. 75: 499–509. DOI 10.1007/s00107-016-1108-0.
14. Molnar, S., Tolvaj, L. 2002. Colour homogenisation of different wood species by steaming. In: Interaction of wood with various Forms of Energy. Technical university in Zvolen, p. 119–122.
15. Kollmann, F., Gote, W.A. (1968). Principles of Wood Sciences and Technology, Vol. 1. Solid Wood, Springer Verlag: Berlin – Heidelberg – New York, 592 p.
16. Solár, R. 2004. Wood chemistry. Technical University in Zvolen.
17. Tolvaj, L., Molnar, S., Nemeth, R., and Varga, D. (2010). Color modification of black locust depending on the steaming parameters. Wood Research 55(2), 81–88.
18. Trebula, P. 1996. Wood drying and hydrothermal treatment Technical University in Zvolen, 255 p.
19. Výbohová, E., Gefferet, A. and Geffertova, J. (2018). Impact of Steaming on the Chemical Composition of Maple Wood. BioResouces 13(3): 5862–5874.

Priame meranie pH dreva plošnou elektródou SenTix Sur

Anton Geffert, Jarmila Geffertová, Michal Dudiak

Drevárska fakulta TU vo Zvolene, Ul.T.G.Masaryka 24, 96001 Zvolen
geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuzvo.sk, xdudiak@is.tuzvo.sk

Abstract: The article evaluates the possibility of using the flat combined electrode SenTix Sur for direct measuring of wood pH value. The pH measurement was performed on wood samples of four broadleaved species - beech, birch, alder and maple. Larger sawdust was prepared from the wood samples and pressed into a plastic measuring cup of suitable dimensions. The performed experiments demonstrated the possibility of measuring the pH of wood by SenTix Sur electrode. The use of a plastic measuring cup had a positive effect on the pH stabilization rate. The limiting factors were uneven grain size of wood sawdust and their moisture content near fiber saturation point (FSP). Comparing to pH measurements with LanceFET+H, the SenTix Sur flat electrode measurement was faster, whereas higher pH values were measured by the SenTix Sur for most of the monitored wood species.

1. Úvod

Hodnota pH je mierou koncentrácie H^+ iónov v roztokoch a jej meranie sa používa takmer v každom laboratóriu, v teréne aj vo výrobe [1, 2].

Poznanie hodnoty pH dreva je veľmi dôležité pre rôzne oblasti jeho použitia a s výhodou sa môže využiť na kontrolu a riadenie technologických procesov. V kontakte s drevom môžu kovy korodovať, môže byť ovplyvnená adhézia lepidiel a fixácia ochranných prostriedkov na drevo. Pozornosť hodnotám pH dreva je potrebné venovať aj v súvislosti s výrobou buničiny, vláknitých a drevotrieskových dosiek a plastifikáciou dreva [3-8].

Pre absolútne meranie pH dreva sa používajú predovšetkým nasledovné metódy, ktorých nevýhodou je však značná prácnosť a časová náročnosť:

- určenie hodnoty pH tým, že sa hodnota pH kyslého alebo zásaditého vodného roztoku upraví na pH suspenzie dezintegrovaného dreva [3],
- metóda prerušenia strmosti (zmeny sklonu), grafické vyhodnotenie hodnoty pH dreva z meraní po ponorení do zriadeného NaOH a roztoku HCl [9, 10],
- priamejšia metóda merania pH založená na meraní kvapaliny vylisovanej z pareného dreva [11].

Často používaná studenovodná alebo horúcovodná extrakcia dreva určitým množstvom vody [12-15] nedáva informáciu o absolútnej hodnote pH v dreve a je použiteľná len pre porovnávacie stanovenia. Meranie pH drevných extraktov je skreslené, nakoľko drevo obsahuje aj nerozpustné kyslé skupiny v polyméroch bunkových stien [5].

Priame meranie pH masívneho dreva je možné len s určitými neistotami, ak je obsah vody v dreve nad bodom nasýtenia vlákien (BNV). V r. 2019 Geffert a kol. navrhli priateľnú, rýchlu a v praxi využiteľnú metódu priameho merania pH dreva s vlhkosťou nad bodom nasýtenia vláken (BNV) v jeho hmote vpichovou elektródou s oceľovou špičkou LanceFET+H od firmy SENTRON, aká sa bežne používa na meranie pH v polotuhých látkach [16].

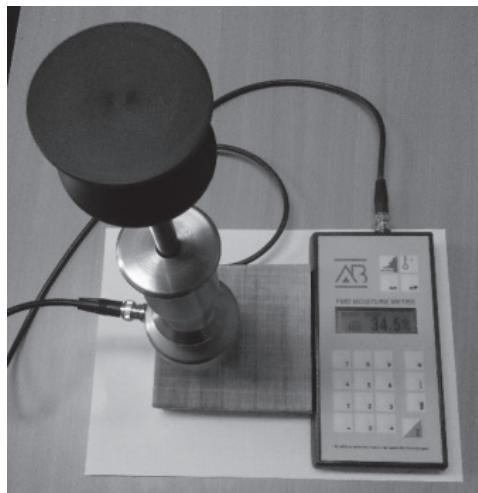
Cieľom práce bolo modifikovať metódu priameho merania pH dreva pomocou plošnej kombinovanej elektródy SenTix Sur a dosiahnuté výsledky porovnať s meraním pH vpichovou elektródou LanceFET+H.

2. Experimentálna časť

Na experimenty bolo použité vzorky čerstvého dreva štyroch listnatých drevín – buka, brezy, jelše a javora o rozmeroch $120 \times 120 \times 40$ mm.

Vlhkosť vzoriek dreva (w_a) bola meraná odporovým vlhkomerom FMD6 od firmy Brookhuis Micro-Electronics BV (obr. 1) na piatich miestach a pre jednotlivé vzorky dreva bola priemerná hodnota w_a nasledovná:

- buk ($w_a = 38,5 \pm 1,0$ %),
- breza ($w_a = 35,4 \pm 0,3$ %),
- jelša ($w_a = 33,8 \pm 0,5$ %),
- javor ($w_a = 35,6 \pm 0,8$ %).



Obr. 1: Odpovorový vlhkomer FMD6.

Pomocou elektrickej vŕtačky boli z dreva odvŕtané väčšie piliny (vývrty), ktoré boli rýchlo natlačené do plastovej meracej nádobky ($v = 20$ mm, $\varnothing = 16$ mm) a následne bola do pilín zasunutá meracia (dotyková, resp. vpichová) elektróda.

Dotykové meranie pH dreva bolo realizované plošnou kombinovanou elektródou SenTix Sur v kombinácii s pH-metrom inoLab (obr. 2). Pre porovnávacie meranie pH dreva bol použitý pH meter SI 600 s vpichovou sondou LanceFET+H od firmy SENTRON. Po dosiahnutí vyhovujúceho kontaktu meracej elektródy s pilinami v meracej nádobke boli zmeny hodnôt pH sledované v 15 sekundových intervaloch počas 120 sekúnd. Z nameraných hodnôt pH bola vypočítaná priemerná hodnota a smerodajná odchýlka.



Obr. 2: Plošná elektróda SenTix Sur a pH-meter inoLab.



Obr. 3: Vpichová elektróda LanceFET+H a pH-meter SI 600.

3. Výsledky a diskusia

Po natlačení väčších pilín vyvŕtaných z dreva do plastovej meracej nádobky bolo ako prvé realizované meranie pH plošnou kombinovanou elektródou SenTix Sur a následne bolo v tých istých pilinách realizované meranie pH vpichovou elektródou LanceFET+H, pričom bolo dbané na minimalizáciu manipulačných časov. Za dostatočný čas na ustálenie hodnoty pH bol podľa priebehu merania určený čas 120 sekúnd. Namerané hodnoty pH a z nich vypočítané priemerné hodnoty pH sú uvedené v tab. 1 a 2.

Meranie pH drevných pilín s w_a nad BNV v meracej plastovej nádobke plošnou kombinovanou elektródou SenTix Sur prebehlo veľmi rýchlo, nakoľko k stabilizácii hodnôt pH dochádzalo takmer okamžite po zatlačení elektródy SenTix Sur do pilín.

Tab. 1: Potvrdenie hodnôt pH dreva nameraných plošnou a vpichovou elektrodou.

		JELŠA							
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
plošná elektroda	5,70	5,75	5,76	5,77	5,77	5,77	5,76	5,76	5,76
vpichová elektroda	5,71	5,74	5,75	5,77	5,79	5,81	5,81	5,82	5,82
BUK									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
plošná elektroda	5,56	5,54	5,52	5,52	5,52	5,51	5,51	5,50	5,49
vpichová elektroda	5,24	5,25	5,25	5,23	5,22	5,20	5,20	5,20	5,20
JAVOR									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
plošná elektroda	5,77	5,72	5,72	5,71	5,70	5,68	5,68	5,66	5,65
vpichová elektroda	5,30	5,30	5,32	5,33	5,33	5,32	5,32	5,32	5,31
BREZA									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
plošná elektroda	5,86	5,84	5,82	5,81	5,80	5,79	5,78	5,77	5,77
vpichová elektroda	5,58	5,64	5,65	5,61	5,56	5,54	5,48	5,47	5,45

Tab. 2: Príemerné hodnoty pH dreva.

DREVO	JELŠA ($w_a = 33,8 \pm 0,5\%$)	BUK ($w_a = 38,5 \pm 1,0\%$)	JAVOR ($w_a = 35,6 \pm 0,8\%$)	BREZA ($w_a = 35,4 \pm 0,3\%$)
elektroda	plošná	vpichová	plošná	plošná
priem. pH	5,76	5,78	5,52	5,70
STDEV	0,02	0,04	0,02	0,04

K stabilizácii hodnoty pH meraných vpichovou elektródou LanceFET+H došlo v priebehu 15–30 sekúnd, teda rýchlejšie, ako pri meraní pH v pilinách natlačených späť do vyvŕtaného otvoru v dreve podľa metodiky z r. 2019 [16]. Tento fakt možno vysvetliť tým, že plastová meracia nádobka s pilinami tvorí uzavretú sústavu, v ktorej nedochádza k ďalším difúznym dejom, ako je tomu u pilín natlačených do vyvŕtaného otvoru v dreve.

Na rýchlosť stabilizácie hodnôt pH, presnosť a opakovateľnosť merania pH malo vplyv viaceré faktorov:

- rozdielna konštrukcia a princíp fungovania použitých meracích elektród SenTix Sur a LanceFET+H (rozdielna kontaktná plocha a spôsob kontaktu),
- vlastnosti použitého drevného materiálu (zrnitosť odvŕtaných pilín, vlhkosť dreva, ktorá úzko súvisí s jeho hustotou a morfológiou vláknitých elementov jednotlivých drevín, chemické zloženie dreva, hlavne kyslé zložky, ľahko sa uvoľňujúce z hemicelulóz v bunkových stenách drevných elementov).

Minimálny rozdiel medzi hodnotami pH nameranými plošnou a vpichovou elektródou (iba 0,02) bol zistený u dreva jelše s vlhkostou $w_a = 33,8\%$. U dreva ostatných vzoriek, kde boli hodnoty w_a vyššie (buk 38,5 %, javor 35,6 %, breza 35,4 %), boli plošnou elektródou SenTix Sur namerané vyššie hodnoty pH, ako vpichovou elektródou LanceFET+H.

4. Záver

Vykonané experimenty preukázali možnosť merania pH dreva vo forme pilín vo vhodnej plastovej nádobke plošnou elektródou SenTix Sur.

Použitie plastovej meracej nádobky malo pozitívny vplyv na rýchlosť stabilizácie hodnoty pH. Nerovnomerná zrnitosť drevných pilín a ich vlhkosť blízko BNV negatívne ovplyvnili kvalitu kontaktu elektródy s drevnými pilinami a tým aj rýchlosť a presnosť merania pH.

V porovnaní s meraním pH vpichovou elektródou LanceFET+H, meranie plošnou elektródou SenTix Sur prebehlo rýchlejšie. U väčšiny sledovaných drevín (okrem jelše) boli plošnou elektródou SenTix Sur namerané hodnoty pH vyššie, ako hodnoty pH namerané vpichovou elektródou LanceFET+H.

Podakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0456 a s podporou Operačného programu Výskum a vývoj a spolufinancovaný z ERDF, v rámci riešenia projektu LIGNOPRO – Progresívny výskum úžitkových vlastností materiálov a výrobkov na báze dreva, ITMS č. 313011T720.

5. Literatúra

1. Fengel, D., Wegener, G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions; Walter de Gruyter: Berlin, Germany, p. 613.

2. VWR International. Hamilton pH Basics. Available online: https://sk.vwr.com/cms/hamilton_electrochemistry_phbasics/ (accessed on 2019)
3. Sandermann, W., Rothkamm, M. 1959. The determination of pH values of woods and their practical importance. In Holz Roh- Werkstoff, 17, 433–441.
4. Irle, M. 2012. pH and why you need to know it. Wood Based Panels International 2012. Available online: <http://www.wbpionline.com/features/ph-and-why-you-need-toknow-it/> (accesed on 20 August 2012)
5. Gray, V. R. 1958. The acidity of wood. In Journal of the Indstitute of Wood Science, 1, 58–64.
6. Kehr, E., Schilling, W. 1965. Untersuchungen über die Eignung verschiedener Holzarten und -sortimente zur Herstellung von Spanplatten. 7. Mitteilung: Eiche, Aspe, Pappel, Hainbuche, Ulme, Lärche sowie als Vergleichsholzarten Fichte und Kiefer. In Holztechnologie, 6(4), 225–232.
7. Lábsky, O. 1974. Zmeny pH dreva po modifikácii amoniakom [Changes in wood pH after ammonia modification]. In Drevársky výskum [Wood Research], 19(3), 125–133.
8. Johns, W. E., Niazi, K. A. 1980. Effect of pH and buffering capacity on the gelation time of urea formaldehyde resin, Wood and Fiber Science 1980, 12(4), 255–263.
9. McNamara, W. S., Sullivan, C. E., Higgins, J. C. 1970. pH measurements on northeastern woods. In Wood Science, 3, 48–51.
10. Stamm, A. J. 1961. A comparison of three methods for determining the pH of wood and paper. In Forest Product Journal, 11(7), 310–312.
11. Kubinsky, E., Ifju, G. 1973. A simple and fast method of pH measurement for wood. In Forest Product Journal, 23(2), 54–56.
12. Campbell, W. G., Bryant, S. A. 1941. Determination of pH in Wood. In Nature, 147, 357.
13. Kačík, F., Solář, R. 2000. Analytická chémia dreva [Analytical Chemistry of Wood]; Technical University in Zvolen: Zvolen, Slovakia, p. 369.
14. Sitholé, B. 2005. New method of measuring the pH of wood chips. In Pulp & Paper Canada, 106(11), 42–45.
15. Wang, W., Cao, J., Cui, F., Wang, X. 2012. Effect of pH on Chemical Components and Mechanical Properties of Thermally Modified Wood. In Wood and Fiber Science, 44(1), 46–53.
16. Geffert, A., Geffertová, J., Dudiak, M. 2019. Direct method of measuring the pH value of wood. In Forest, 10(10), 852.

Stálosť farby ožarovaného smrekového dreva

Jarmila Geffertová, Anton Geffert

Drevárska fakulta TU vo Zvolene, Ul.T.G.Masaryka 24, 96001 Zvolen
geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuzvo.sk

Abstract: The aim of the work was to assess the colour stability of the surface of untreated spruce wood irradiated by UV radiation in time intervals 30, 60, 90, 120 and 150 min. The samples were stored at room temperature without light access and without samples contact and examined in time intervals of 100 days, 484 days and 2 years after irradiation. The colour stability was expressed as the ratio of the values of the colour characteristics L^* , a^* , b^* and ΔE^* measured on wood samples after irradiation, to the values of these characteristics found at the observed storage intervals (in %). The stability of the overall colour difference ΔE^* seems to be the most appropriate parameter for assessing timber stability as it incorporates three other colour characteristics (L^* , a^* , b^*). According to the ΔE^* criterion, the colour stability of the untreated spruce wood exposed to the intense UV ranged from 72.8 to 96.0 %, which could be assessed as a significant colour instability of the spruce after irradiation.

1. Úvod

Stálosť farby dreva je významná vlastnosť drevárskych výrobkov používaných v interiéri aj exteriéri. Pôsobením slnečného žiarenia na drevo, najmä jeho UV zložky, dochádza vplyvom fotochemických reakcií k chemickým zmenám v povrchových vrstvách dreva, ktoré sú spojené so zmenou farby. Získaný farebný odtieň dreva je výsledkom komplexu chemických zmien extraktívnych látok, polysacharidov a lignínu. Hlavnou príčinou týchto zmien je interakcia polysacharidov a lignínu so svetlom, hlavne s jeho blízkou UV-A zložkou v kombinácii s vlhkosťou, teplotou a oxidačnými činidlami [1–6].

Pri interakcii polysacharidov s UV zložkou svetla dochádza k hmotnostnému úbytku, depolymerizácii a u celulózy aj k zníženiu obsahu α -celulózy. Vznikajúce radikály reagujú s kyslíkom za vzniku nestabilných peroxyradikálov. Súčasne sa oxidujú aldehydické a primárne alkoholické skupiny koncových jednotiek celulózy, ktoré prechádzajú na D-xylopyranózové a D-arabinopyranózové jednotky [4,7]. Významnú úlohu pri degradácii polysacharidov má lignín, ktorý prenosom energie z excitovaných α -karbonylových skupín do okolia indikuje sekundárne fotodegraďačné reakcie ostatných zložiek dreva. Konkrétnym miestom absorpcie UV žiarenia sú fenolické hydroxylové skupiny, aromatické jadrá, nenasýtené väzby a karbonylové skupiny. Z týchto chromofórov α -karbonyly a π -väzby v bočných reťazcoch fenylpropánových jednotiek majú schopnosť prenášať absorbovanú energiu na menej stabilné väzby v bezprostrednom okolí a tým spôsobiť ich homolytické štiepenie [4,8,9]. Vznikajúce radikály – fenoxybenzyllové, hydroperoxidové, podmieňujú jednak depolymerizačné, ale aj kondenzačné reakcie lignínu. Súbežne sa tvoria nové chromofórne skupiny – karbonyly, karboxyly, peroxidy, hydroperoxydy,

chinoidné štruktúry a konjugované dvojité väzby, čo spôsobuje zmenu farby dreva od žltých do hnedyň odtieňov [4,10]. Feist [11] poukázal na vysoké odbúranie lignínu a hemicelulóz v povrchových vrstvách v priebehu urýchleného starnutia. Extraktívne zložky dreva môžu tiež pôsobiť ako absorbéry UV žiarenia, zachytávajúce voľné radikály a podliehajúce fotooxidáčným reakciám, čím spomaľujú foto-degradáciu lignínu [12,13].

Zmena farby dreva vplyvom UV žiarenia je vo svojej podstate povrchový jav. Primárne zmeny prebiehajú len do hĺbky niekoľko desiatok nanometrov. Sekundárne zmeny zložiek dreva pokračujú do vzdialenejších oblastí až do hĺbky 0,15 mm [4]. Hon a Ifju dokázali, že rôzne druhy žiarenia prenikajú iba do veľmi malých hĺbok dreva. Zatiaľ čo viditeľné žiarenie (400 až 750 nm) preniká do hĺbky 200 µm, UV žiarenie s vlnovými dĺžkami pod 400 nm preniká maximálne do 75 µm [14].

Cieľom práce bolo posúdiť stálosť farby povrchu neošetreného smrekového dreva ožiareného UV žiareniom a následne dlhodobo skladovaného pri izbovej teplote bez prístupu svetla a bez vzájomného kontaktu vzoriek v niekolkých časových intervaloch.

2. Experimentálna časť

Na sledovanie stálosti farby v závislosti na čase pôsobenia UV žiarenia boli použité vzorky neošetreného smrekového dreva rozmerov 27 × 75 × 320 mm.

Vzduchosuché vzorky dreva boli vystavené účinku intenzívneho UV žiarenia (zdroj – 125 W ortuťová výbojka) po dobu 2,5 hodiny v časových intervaloch 30, 60, 90, 120 a 150 minút. Na ožiarených vzorkách dreva bola farebnosť povrchu stanovená pomocou kolorimetra Color Reader CR-10, definovaná súradnicami farebného priestoru CIELAB L*, a*, b* a rovnomerne vnímateľná v širokom rozsahu farieb [15,16,17].

Na každej vzorke bolo vykonaných 10 meraní sledovaných farebných veličín L*, a*, b*, z priemerných hodnôt ktorých bola vypočítaná celková farebná diferencia ΔE* podľa vzťahu:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

(L₂* – L₁*) zmena hodnoty bielo-čiernej súradnice (merná svetlosť)

(a₂* – a₁*) zmena hodnoty zeleno-červenej súradnice

(b₂* – b₁*) zmena hodnoty modro-žltej súradnice.

Na zisťovanie stálosti farby povrchu smrekového dreva bola aplikovaná metóda STN 50 0376 (Skúšanie papiera. Stanovenie stálosti papiera na svetlo) [18]. Ožiarené vzorky dreva boli dlhodobo skladované pri laboratórnej teplote bez prístupu svetla a bez vzájomného kontaktu vzoriek. Stálosť farby po UV ožiareni bola vyjadrená ako pomer hodnôt farebných charakteristík L*, a*, b* a ΔE* nameraných po ožiareni, k hodnotám týchto charakteristík zistených v sledovaných časových intervaloch (v %).

3. Výsledky a diskusia

Hodnoty chemických charakteristik neošetreného smrekového dreva boli prezentované z práce Geffertovej a kol. [19] a sú uvedené v tab. 1:

Tab. 1: Chemické charakteristiky použitého smrekového dreva (%).

Extraktívne látky (TEE)	Holocelulóza (Wise)	Celulóza (Kürschner-Hoffer)	Lignín (Klason)
1,0	77,8	50,0	26,5

Farebné zmeny smrekového dreva charakterizované súradnicami farebného priestoru L^* , a^* , b^* sú uvedené v tab. 2. Spoločný vplyv týchto farebných charakteristík je vyjadrený ako celková farebná differencia ΔE^* (obr. 2), vypočítaná podľa vzťahu (1).

Tab. 2: Zmeny súradníc farebného priestoru L^* , a^* , b^* .

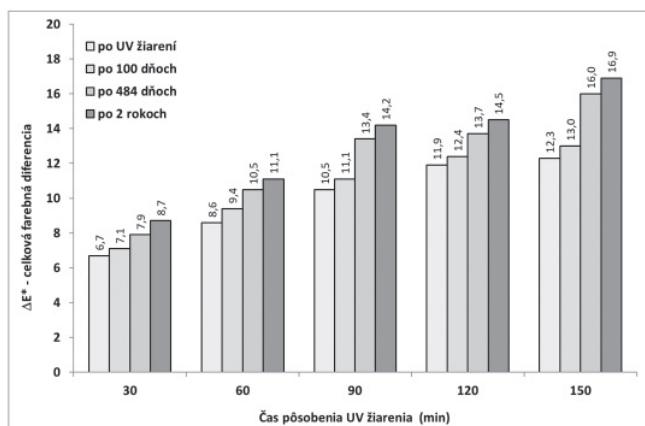
Čas ožarovania (min)	30	60	90	120	150
L^*					
pôvodná vzorka	82,0	81,6	81,9	81,9	82,4
po UV ožiareni	78,9	78,1	78,0	77,4	77,0
100 dní po ožiareni	80,2	79,0	78,8	78,5	78,0
484 dní po ožiareni	80,2	79,5	78,1	78,7	76,7
2 roky po ožiareni	79,8	79,1	77,0	78,0	75,5
a^*					
pôvodná vzorka	2,6	2,7	2,8	2,6	2,4
po UV ožiareni	2,7	2,9	3,4	3,5	3,6
100 dní po ožiareni	3,2	3,7	4,0	4,1	4,4
484 dní po ožiareni	3,7	4,0	4,9	4,7	5,9
2 roky po ožiareni	4,0	4,3	5,5	5,1	6,5
b^*					
pôvodná vzorka	17,3	17,3	17,2	17,1	17,5
po UV ožiareni	23,1	25,2	26,9	28,1	28,4
100 dní po ožiareni	24,1	26,3	27,8	28,9	29,6
484 dní po ožiareni	24,9	27,5	29,8	30,3	32,0
2 roky po ožiareni	25,6	28,0	30,2	30,8	32,4

Pôvodné smrekové drevo (bez ožarovania) vykazovalo najvyššiu svetlosť L^* (cca 82), pričom vplyvom ožarovania došlo k poklesu jeho svetlosti. Okamžite po ožiarení bol pozorovaný zreteľný pokles svetlosti s predĺžujúcim časom ožarovania, rovnako aj s predĺžovaním časového intervalu. Na všetkých ožiazených vzorkách bol po prvotnom poklese v intervale 100 dní zistený prechodný nárast svetlosti L^* s opäťovným pozvoľným poklesom pozorovaným v časovom intervale 2 rokov od ožarovania.

Farebné súradnice a^* a b^* vykazovali vo všetkých sledovaných časových intervaloch nárast hodnôt v závislosti od času ožarovania, pričom najväčšia zmena oboch súradníci bola zaznamenaná po 2 rokoch od ožarovania. Výraznejšie zmeny súradnice b^* sú spájané s degradáciou lignínu [9], ktorá môže byť spomaľovaná extraktívnymi látkami v dreve [12]. Tieto zmeny boli potvrdené meraniami FTIR skúmaných vzoriek smrekového dreva [19].

Williams [20] na základe výsledkov meraní FTIR ožarovaného dreva južnej borovice bez vonkajšej expozície zdôvodnil zvýšenie absorpcie karbonylov pri 1720 a 1735 cm^{-1} oxidáciou celulózy a lignínu, a zníženie absorpcie pri 1265 a 1510 cm^{-1} stratou lignínu, pričom dospel k záveru, že hlavným produktom degradácie je lignín. Rovnako Anderson a kol. [21] pozorovali počiatočné zvýšenie následované rýchlym znížením absorpcie pri 1730 – 1740 cm^{-1} a pri 1650 cm^{-1} , čo pripisovali tvorbe chinónov a chinónmetidov.

Vyššie uvedené vysvetľuje aj nami dosiahnuté výsledky, kedy v počiatočnej fáze ožarovania došlo vplyvom fotodegradácie k vytvoreniu nových chromofórmnych skupín, ktoré spôsobili prvotný pokles svetlosti. V nasledujúcej fáze dominovala degradácia lignínu, čím došlo k zníženiu jeho obsahu v povrchovej vrstve a k čiastočnému nárastu svetlosti L^* . V ďalšom období vplyvom sekundárnych reťazových reakcií prevládla tvorba nových chromofórových zlúčenín s opäťovným poklesom svetlosti dreva L^* .



Obr. 2: Zmeny celkovej farebnej diferencie povrchu smrekového dreva.

Závislosť farebnej diferencie ΔE^* , ktorá v sebe kumuluje zmenu všetkých troch charakteristík farebného priestoru L^* , a^* , b^* , je prezentovaná na obr. 2. Hodnota ΔE^* sa s časom ožarovania vo všetkých časových intervaloch plynule zvyšovala. Podľa Allegrettiho hodnotiacej farebnej stupnice [22] možno namerané hodnoty ΔE^* interpretovať ako veľké farebné rozdiely ($6 < \Delta E^* < 12$) až celkovú zmenu farby ($\Delta E^* > 12$).

Stálosť hodnôt farebných charakteristík L^* , a^* , b^* a ΔE^* v sledovaných časových intervaloch závisela predovšetkým od absolútnych hodnôt porovnávaných charakteristík (tab. 3). Stálosť svetlosti L^* bola v sledovanom období 2 rokov vysoká a mala iba minimálne (98,3 až 102,0 %), stálosť súradnice b^* bola nižšia a pohybovala sa v rozmedzí 87,7 až 97,1 %. Najnižšiu stálosť vykazovala súradnica a^* , u ktorej sa stálosť pohybovala v širokom rozmedzí 54,9 až 86,1 %. Pre posúdenie stálosťi farby je najvhodnejšia celková farebná diferencia ΔE^* , ktorá v sebe zahŕňa všetky tri charakteristiky (L^* , a^* , b^*). Stálosť ΔE^* sa pohybovala v rozmedzí 72,8 až 96,0 %, čo možno posúdiť ako značnú nestálosť farby smrekového dreva po ožiareni.

Tab. 3: Stálosť hodnôt farebných charakteristík L^* , a^* , b^* , ΔE^* po ožiareni (%).

Charakteristika	Interval merania	Čas ožiarenia (min)				
		30	60	90	120	150
L^*	po 100 dňoch	98,3	98,9	98,9	98,6	98,8
	po 484 dňoch	98,4	98,3	99,8	98,3	100,4
	po 2 rokoch	98,8	98,8	101,2	99,2	102,0
a^*	po 100 dňoch	83,9	78,5	86,1	83,8	80,4
	po 484 dňoch	72,3	72,0	69,6	73,8	60,5
	po 2 rokoch	66,5	67,0	62,0	68,0	54,9
b^*	po 100 dňoch	95,9	95,7	96,7	97,1	96,0
	po 484 dňoch	92,9	91,5	90,3	92,7	88,8
	po 2 rokoch	90,4	89,8	89,1	91,2	87,7
ΔE^*	po 100 dňoch	94,4	91,5	94,6	96,0	94,6
	po 484 dňoch	84,8	81,9	78,4	86,9	76,9
	po 2 rokoch	77,0	77,5	73,9	82,1	72,8

4. Záver

Hodnotenie stálosťi farby ožareného smrekového dreva ukázalo vysoký rozptyl vypočítaných hodnôt, v závislosti na hodnotách jednotlivých farebných charakteristik. Zeleno-červená súradnica a^* , ktorá mala najnižšie namerané hodnoty (2,7 až 6,5) vykazovala nízku stabilitu farby a naopak svetlosť L^* vďaka hodnotám v rozmedzí 75,5 až 80,2 vykazovala najvyššiu stabilitu.

Stálosť celkovej farebnej diferencie ΔE^* , napokoľko zahŕňa v sebe všetky tri vyššie uvedené charakteristiky (L^* , a^* , b^*), sa javí ako najvhodnejší parameter na

hodnotenie stálosti dreva. Podľa tohto kritéria farba ožiareneného neošetreného smrekového dreva je značne nestála.

Podakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0456.

5. Literatúra

1. Reinprecht, L., Baculák J., Pánek M. 2011. Prirodzené a urýchlené starnutie náterov pre drevené okná. In *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 53(1), s. 21–31.
2. Andrády A. L., Hamid S. H., Hu X., Torikai A. 1998. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 46(1-3), s. 96–113.
3. Mikula M., Řeháková M., Kindernay J. 2001. Urýchlené svetelné starnutie papiera a tlače pomocou nových svetelných zdrojov. In *Proceedings of Pulp and Paper – Technology, Properties and Environment*, Bratislava, september 2001, s. 198–201. ISBN 80-227-1566-2.
4. Solár, R. 2004. Chémia dreva. 2. vyd. Zvolen : TU vo Zvolene, 102 s. ISBN 80-228-1420-2.
5. Kubovský I., Kačík F. 2009. FT-IR Study of Maple Wood Changes due to CO₂ Laser Irradiation. In *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(7-8), s. 235–240.
6. Rosu D., Teaca C.-A., Bodirlau R., Rosu L. 2010. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 99, s. 144–149.
7. Fengel, D., Wegener, G. 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 1st ed. Berlin : New York : de Gruyter, 613 s. ISBN 3-11-008481-3.
8. Hon, D. N.-S. 1991. *Photochemistry of Wood*. In *Wood and Cellulosic Chemistry*. New York: Marcel Dekker, s. 525–556.
9. Timar M. C., Varodi A. M., Gurau L. 2016. Comparative study of photodegradation of six wood species after short-time UV exposure. In *Wood Science and Technology*, (50), s. 135–163.
10. Reinprecht, L. 1998. *Procesy Degradácie Dreva*. 1.vyd. TU vo Zvolene: Zvolen, 150 s.
11. Feist, W. C. 1990. *Archaeological Wood: Properties, Chemistry, and Preservation*, Washington DC: American Chemical Society (ACS), Advances in Chemistry Series 225, s. 263–298.
12. Chang, T. C., Chang H. T., Chang S. T. 2010. Influences of extractives on the photodegradation of wood. In *Polymer Degradation and Stability*, (95), s. 516–521.
13. Chang, T. C., Lin, H. Y., Wang, S. Y., Chang, S. T. 2014. Study on inhibition mechanisms of light-induced wood radicals by *Acacia confusa* heartwood extracts. In *Polymer Degradation and Stability*, (95), s. 42–47.
14. Hon, D. N.-S., Ifju, G. 1978. Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. In *Wood Science and Technology*, 11, s. 118–127.
15. ISO 11664-4:2008 en. *Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space*.
16. Hrčka, R. 2013. Farba dreva: Teoretický ročný kruh. In *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 55(1), s. 5–12.
17. Dzurenda, L. 2018. The Shades of Color of *Quercus robur* L. Wood Obtained through the Processes of Thermal Treatment with Saturated Water Vapor. In *BioResources*, 13(1), s. 1525–1533.

18. STN 50 0376:1963. Skúšania papiera. Stanovenie stálosti papiera na svetle.
19. Geffertová, J., Geffert, A., Výbohová, E. 2018. The effect of UV irradiation on the colour change of the spruce wood. In *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 60(1), s. 41–50.
20. Wiliams, R. S. 2005. Weathering of wood. Chapter 7. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 1.vyd. New York : CRC Press, s. 139–185.
21. Anderson, E. L., Pawlak, Z., Owen, N. L., Feist, W. C. 1991. Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. In *Applied Spectroscopy*, 45(4), s. 641–647.
22. Allegretti, O., Travan, L., Cividini, R. 2009. Drying Techniques to obtain White Beech. In *Quality control for wood and wood products*. In EDG Wood Drying Seminar, Bled 2009, s. 7–12.

Extraction of polyphenolic compounds derived from spruce (*P. abies*) outer bark using environmentally friendly solvents

Franz Zeppetauer¹, Richard Nadányi², Robert Putz¹

¹Kompetenzzentrum Holz GmbH, Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Austria

²Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

Abstract: Bio-based phenolic and flavonoid compounds in spruce bark are known as value-added products for different approaches in industry. Extraction with organic solvents is the key to achieve a high yield of these desirable compounds. In the present study, four different solvent ratios of ethanol and water were chosen. Temperature range was set between 40 and 100 °C and stirring velocity of 400 rpm. Extractions were conducted with a solid:liquid ratio of 1 : 20. Yield of phenolic and flavonoid compounds was determined as photometric sum parameter using gallic acid for total phenolic content (TPC) and quercetin for total flavonoid content (TFC) as calibration compounds. Determination of sugar monomers was conducted by anion exchange chromatography. Qualitative fingerprint analytics of all volatile compounds were done by derivatization and identified by gas chromatography. The sugar content of the extracts showed between 0.4 % and 2.8 % dependent on the solvent ratio and temperature. Glucose was the most abundant sugar in the extracts. Gas chromatography results show a broad variety of sugars, carboxylic acids, phenolic and lipophilic compounds. Photometric results showed highest contents of 321 mg gallic acid equivalents/g total extract and 62 mg quercetin equivalents /g total extract at 100 °C and a solvent ratio ethanol:water = 50 : 50.

Keywords: Spruce bark, phenolics, extraction, flavonoids

1. Introduction

The extraction and isolation of polyphenolic compounds out of waste effluents in pulp mills, forest and agricultural industry is a well-known research topic [1]. Considering the amounts of waste plant material spruce bark is a promising source of different bioactive compounds such as phenolic acids, flavonoids, tannins and other target molecules [2]. Many of these compounds are contained in plants via glycosic bonds [3]. Due to that a polar solvent is required to enhance the yield of extraction. Temperature has the biggest impact on the extraction [4]. In addition temperatures above 100 °C rapidly increase the hydrolysis of hemicelluloses, pectins and starch which is a possible impurification of the extracts [5]. For prevention

of this problem newer extraction techniques, for example microwave assisted extraction or ultrasonic assisted extraction, improve the extraction process and lead to higher yields of target phenolic compounds [6]. However, these kinds of extraction techniques are currently working only at laboratory scale. Therefore the process conditions in a conventional extraction process will be improved by the ratio of solvents and optimum temperature range. The main objective of this work was to determine the processing conditions of conventional extraction technique. The aim was to determine the yield of phenolic and flavonoid target compounds with respect to the hydrolysed sugar monomers. Fingerprint analytics of crude extracts are conducted gas chromatography coupled with mass spectroscopy (GC-MS).

2. Experimental

2.1. Material

Spruce wood bark is gratefully purchased from SAPPI (Gratkorn, Austria). After drying under 90 °C the bark was milled with a cutting mill using a 1 mm sieve. Ethanol, anhydrous pyridine, aluminium chloride were obtained by Carl Roth (Karlsruhe, Germany). Bis(trimethylsilyl)-Trifluoroacetamide, Folin-Ciocalteu reagent, quercetin and gallic acid were purchased by Sigma (Taufkirchen, Germany).

2.2. Extraction

Pressurized extraction was performed in a PARR 4560 Autoclave with a volume of 450 ml (produced by PARR Germany Frankfurt/Main, Germany). The set-up includes the monitoring of time, temperature, pressure, heating, cooling and stirring velocity. Extractions were conducted with a solid:liquid ratio of 1 : 20. 5 grams of spruce bark were made up to volume with 100 ml of different ethanol:water solvent ratios. The ethanol concentrations were chosen with 0 % (w/w), 25 % (w/w), 50 % (w/w) and 75 % (w/w), respectively. Stirring control was kept at 400 rpm. The extraction time was 2 hours for all experiments and temperature was set to 40, 60, 80 and 100 °C. After extraction, the crude suspension was filtered through a funnel with porosity 3. Residual bark was dried under 90 °C for 15 hours and gravimetrically determined.

2.3. Instrumental Analytics

Extracts were evaporated under vacuum, subjected to lyophilisation and prepared for different instrumental analytics. GC-MS measurements were conducted on a Shimadzu QP2010 gas chromatograph coupled with a Shimadzu QP2020 Dual Stage Mass Spectrometer. A HP5-MS column (60 m length x 0.25 mm inner diameter. x 0.25 µm film thickness; J&W Scientific, Folsom, CA, USA) was used. Sugar quantification was performed on a Dionex 5000+ HPAEC-PAD equipped with a

CarbPac20 Column and a VWD detector. 0.1 M NaOH was used as HPAEC eluent. Photometric measurements for TPC and TFC were performed on a Thermo Fisher Scientific MultiScan Go Spectrophotometer using 2 ml quartz glass cuvettes.

3. Results & Discussion

The yield of total extracts was expressed as soluble extracts compared to inserted bark material. Results showed that the solvent ratio of 50 % ethanol and 50 % water gives the highest total yield of 14.75 %. Hot water extraction without ethanol showed 10.58 % yield at 100 °C. At 40 °C and 60 °C the higher amount of ethanol significantly increased the extraction yield. All data are shown in table 1.

Tab. 1: Extraction yield of spruce bark in %.

Temp / °C	EtOH = 0 %	EtOH = 25 %	EtOH = 50 %	EtOH = 75 %
40	5.48	7.52	10.41	10.13
60	5.99	9.73	11.50	10.48
80	9.49	9.66	11.67	11.84
100	10.58	14.49	14.75	11.94

Ethanol is required for extracting certain amounts of lipophilic and hydrophilic compounds as in detail described by Gabaston [7]. In the present study Ethanol enhances the extraction procedure. In the literature, alcohol and small amounts of water gave the best yields. It is assumed that the obtained extracts are a mixture of different polar und apolar substances. Concentrations of sugar monomers in obtained extracts are low due to the fact that a certain temperature is required for an overall hydrolysis. In present study, five different sugars were quantified. Pure water extraction at 100 °C shows the highest content of sugar monomers. In all experiments glucose is the predominant sugar detected in the samples. All data are listed in Table 2.

Tab. 2: Sugar monomers of the extracts in % (w/w) of freeze-dried extracts.

No	Ethanol % (w/w)	Temperature °C	Glu	Xyl	Man	Ara	Gal	Sum
1	0	40	0.39	0.14	0.24	0.15	0.19	1.11
2	0	60	0.47	0.17	0.33	0.17	0.23	1.37
3	0	80	0.49	0.16	0.34	0.18	0.24	1.41
4	0	100	1.08	0.30	0.79	0.27	0.37	2.81
5	25	40	0.32	0.13	0.25	0.17	0.19	1.06

No	Ethanol % (w/w)	Temperature °C	Glu	Xyl	Man	Ara	Gal	Sum
6	25	60	0.31	0.14	0.24	0.16	0.20	1.05
7	25	80	0.38	0.19	0.29	0.19	0.23	1.28
8	25	100	0.41	0.21	0.32	0.21	0.25	1.40
9	50	40	0.18	0.11	0.14	0.12	0.12	0.67
10	50	60	0.21	0.13	0.16	0.13	0.12	0.75
11	50	80	0.23	0.14	0.19	0.11	0.14	0.81
12	50	100	0.26	0.14	0.20	0.15	0.16	0.91
13	75	40	0.14	0.10	0.13	0.07	0.11	0.55
14	75	60	0.16	0.11	0.15	0.11	0.14	0.67
15	75	80	0.17	0.10	0.16	0.12	0.13	0.68
16	75	100	0.19	0.11	0.17	0.13	0.14	0.74

Target compounds are determined as sum parameters. Total phenolic content is measured as gallic acid equivalent (GAE). In addition total flavonoid content is determined as quercetin equivalents (QE). The highest yields were 321 mg GAE/g and 62 mg QE/g in 50 % Ethanol and 100 °C. Experimental data are shown in table 3.

Tab. 3: Concentrations of TPC and TFC (TPC expressed as mg GAE /g dry extract, TFC as mg QE/g dry extract.

Temp / °C	Parameter	EtOH = 0 %	EtOH = 25 %	EtOH = 50 %	EtOH = 75 %
40	TPC	13	51	128	145
	TFC	<1	<1	24	22
60	TPC	10	66	219	182
	TFC	<1	<1	28	35
80	TPC	17	91	276	272
	TFC	<1	12	51	53
100	TPC	31	102	321	308
	TFC	11	15	62	57

GC-MS was used for fingerprint analysis of the crude extract. Through silylation all types of hydrophilic and lipophilic extracted compounds are volatile and identified via mass fragments. The chromatogram of the experiment 50 % ethanol and 100 °C temperature is shown below as representative example of our study (Figure 1). As predominant phenolic compounds gallic acid, ferulic acid and salicylic acid showed

high peak areas and revealed an identification of > 90 % similarity in the mass spectra library. By increase of ethanol content in the solvent more lipophilic compounds such as fatty acids and resin acids are detected in the extracts.

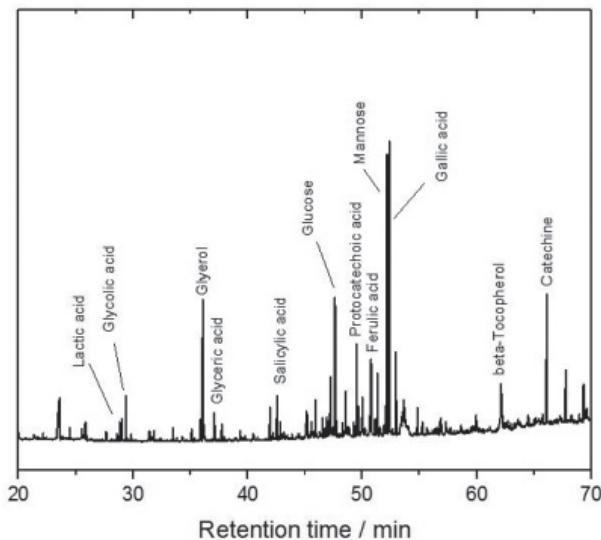


Fig. 1: Chromatogram of crude extract (Water:ethanol = 50 : 50 / T = 100 °C).

4. Conclusions

In this study the extraction of phenolics and flavonoids out of spruce outer bark was performed. In the first part total yield of obtained extracts were determined. TPC and TFC showed a lower effectiveness of the conventional extraction technique compared to ultrasonic assisted or microwave assisted extraction processes. Small amounts of sugar monomers derived from hemicelluloses and starch were determined. Improvement of the extraction technique and further research on chromatographic methods is still required to optimize the process conditions.

Acknowledgement

Financial support was provided by the Austrian research funding association (FFG) under the scope of the COMET program. This program is promoted by BMVIT, BMWFW, the federal state of Upper Austria and the federal state of Lower Austria. We also express our gratitude to Johannes Kepler University Linz and Slovak University of Technology for their overall support. The authors also want to gratefully thank Igor Šurina for the kind invitation to WPPPA 2020.

5. References

1. Talmaciu, A., Ravber, M., Volf, I., Knez, Z., Popa, V. 2016. Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 117, pp. 243-251.
2. Jablonsky, M., Nosalova, J., Sladkova, A., Haz, A.; Kreps, F., Valka, J., Miertus, S., Frecer, V., Ondrejovic, M., Sima, J.. 2017. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. *Biotechnology Advances*, Vol. 35, No. 6, pp. 726-750.
3. Co, M., Fagerlund A., Engman L., Sunnerheim K., Sjoberg P., Turner C. 2012. Extraction of antioxidants from spruce (*Picea abies*) bark using eco-friendly solvents. *Phytochemical Analysis*, Vol. 23, No. 1., pp. 1-11.
4. Sladkova, A., Stopka, J., Haz, A., Strinincova, P., Surina, I., Kreps, F., Burcova, Z., Jablonsky, M. 2018. Microwave-assisted extraction of spruce bark: statistical optimization using box-behnken design. *BioResources*, Vol. 13, No. 4, pp. 8993-9004.
5. Le Normand, M., Melida, H., Holmbom, B., Michaelsen, T., Inngjerdingen, M., Bulone, V., Paulsen, B., Ek, M. 2014. Hot-water extracts from the inner bark of Norway spruce with immunomodulating activities. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 101, pp. 699-704.
6. Ghitescu, R., Volf, I., Carausu, C., Buhlmann, A., Gilca, I., Popa, V. 2015. Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 22, pp. 535-541.
7. Gabaston, J., Richard, T., Biais, B., Waffo-Teguo, P., Pedrot, E., Jourdes, M., Corio-Costet, M., Merillon, J. 2017. Stilbenes from common spruce (*Picea abies*) bark as natural antifungal agent against downy mildew (*Plasmopara viticola*). *Industrial Crops and Products*, Vol. 103, pp. 267-273.

Extraktívne zlúčeniny smrekovej kôry – ich izolácia a charakterizácia

Petra Strižincová, Aleš Ház, Igor Šurina

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, Bratislava 812 37, petra.strizincova@stuba.sk

Abstract: *The increased attention around the tree bark is due to its unique composition and content of valuable biochemicals called extractives, and also as an economically and ecologically significant material due its biodegradability, renewability, low cost and large potential availability. Extractives are an important complex of compounds which can be found in plants. The bark extractives are mainly fatty and resin acids, waxes, terpenes and phenolic compounds. According to several studies these chemical compounds have a wide range of bioactive properties, such as cytotoxic, antibacterial, repellent, fungicidal, antimycotic, antitumor, anti-inflammatory, antiviral, antimalarial, antimutagenic and growth inhibiting effects. We can conclude that lignocellulosic materials are alternative raw materials for the food, chemical and pharmaceutical industry such as bio-based materials and green polymers. This makes it suitable for a successful transition to the biorefinery LCF Biorrefinery (Ligno-Cellulosic Feedstock Biorefinery).*

Keywords: extractives, spruce bark, accelerated solvent extraction, supercritical extraction with carbon dioxide, phenolic content

1. Úvod

Celulózo-papierenský priemysel generuje ročne značné množstvo vedľajších produktov bohatých na cenné chemické zlúčeniny s veľkým potenciálom. V súčasnosti sa tieto produkty celulózového priemyslu ako je kôra, ihličie a drevné zvyšky nevyužívajú komplexne. Ich aplikácia spočíva v získaní tepelnej a elektrickej energie splyňovaním a spaľovaním, pričom sa neekonomicky spália aj vysoko cenné látky. Cielom vedcov je izolovať tieto vysoko cenné chemické látky z biomasy za použitia rôznych extrakčných techník. Biomasu ochudobnenú o časť chemických látok je tak možné opäťovne využiť ako energetickú surovinu. Takýto spôsob spracovania rastlinnej biomasy predstavuje komplexné využitie materiálov a energie čo vedie v konečnom dôsledku k možnosti vzniku lignocelulózových biorafinérií ktoré sú dôležité najmä z ekonomických a ekologických aspektov. [1] Jednou z najrozšírenejších drevín, ktoré sú spracované v priemysle na území Slovenskej Republiky je smrek obyčajný (*Picea Abies*). [2]

Smreková kôra obsahuje široké spektrum bioaktívnych zlúčenín, je bohatá najmä na fenolové zlúčeniny a flavanoidy. Fenolové zlúčeniny iniciujú značný záujem

najmä v potravinárskom, chemickom a farmaceutickom priemysle. Je to vďaka početným epidemiologickým štúdiám indikujúcich ich biologicky aktívne a zdraviu prospešné funkcie. Tieto látky vykazujú širokú škálu fyziologických vlastností ako sú antioxidačné, anti-alergénne, antihemoratické, protizápalové, antimikrobiálne, hypotenzívne, antitrombotické, kardioprotektívne a vazodilačné účinky. Práve v dôsledku ich antioxidačných účinkov patria polyfenolové zlúčeniny k najviac žiadúcim fytochemikáliám. Farmakologické vlastnosti súvisiacie s prítomnosťou fenolových skupín môžu pôsobiť pri prevencii obezity, choroby srdca, rakovine či choroby hrubého čreva. V priemyselnej praxi môžu byť využité ako prísady do polymérov pre antioxidačnú stabilizáciu, v papierenskom priemysle na zabránenie žltnutia papiera, v potravinárskom priemysle pre predĺženie skladovateľnosti potravín. Medzi fenolové antioxidanty radíme fenolové kyseliny, flavanoidy, triesloviny, stilbény, lignín a lignány. Antioxidačný účinok u fenolov je úmerný počtu hydroxylových skupín prítomných na aromatickom jadre. Z publikácie Pan a Lundgren (1995) bolo izolovaných z koreňov smreku až 28 fenolových zlúčenín. Medzi prírodné látky s antioxidačným účinkom patrí najmä revastrol, vitamín C, kvercerín a kyselina galová. [3,4,5,6]

2. Materiál a metódy

Kôra smreka obyčajného (*Picea abies*) bola poskytnutá spoločnosťou Bioenergo Ltd. (Ružomberok, Slovenská republika), kde je produkovaná ako drevný odpad. Následne bola smreková kôra vysušená na vzduchu do konštatnej hmotnosti a zhomogenizovaná mletím na frakciu 1-1,4 mm. Chemická charakterizácia použitej frakcie bola nasledovná, obsah holocelulózy ($52,0 \pm 0,2\%$), lignínu ($26,4 \pm 1,3\%$), popola ($3,6 \pm 0,4\%$) a extraktívnych látok ($12,7 \pm 0,01\%$), pričom obsah vlhkosti vzorky bol stanovený podľa normy ISO 3130:1975 samostatne pred každým meraním.

2.1. Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom

Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom bola uskutočnená na zariadení Dionex 350. Na extrakciu sa použilo 18 g kôry, zmes etanol/voda (68,3 %). Podmienky extrakcie boli nasledovné: teplota 40°C , 70°C a 100°C , tlak 15 MPa a doba extrakcie 30 min.

2.2. Superkritická extrakcia s oxidom uhličitým CO_2

Superkritická extrakcia sa uskutočnila v tlakovom reaktore na zariadení SFT-150. Na extrakciu sa použilo 40 g kôry, zmes etanol/voda (68,3 %) 200 mL a CO_2 . Podmienky extrakcie boli nasledovné: teplota 40°C , 70°C a 100°C , tlak 15 MPa a doba extrakcie 30 min.

2.3. Stanovenie celkového množstva fenolov

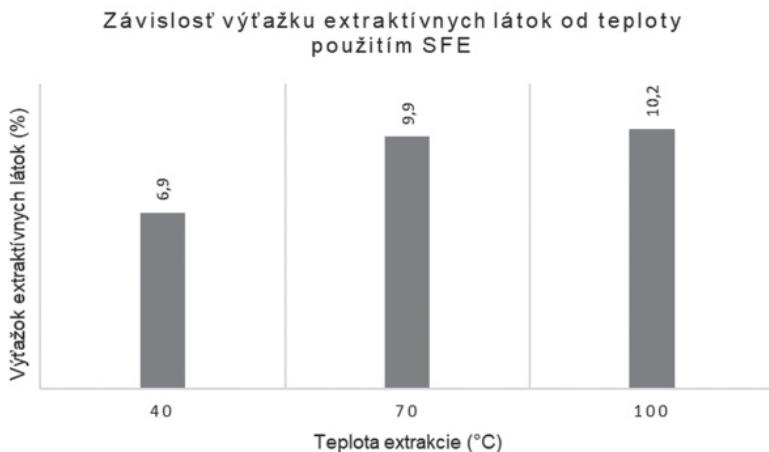
Stanovenie fenolových zlúčení extraktov smrekovej kôry bolo vykonané použitím Folin – Ciocalteu metódy. Ako štandard bola použitá kyselina galová (GAE)

a celkový obsah fenolových zlúčenín bol vyjadrený v mg GAE/g absolútne sušého extraktu. Na analýzu sa použilo 0,5 mL vzorky resp. šandartu, 0,5 mL Folin – Ciocalteu činidla a po troch minútach sa pridal 20 % uhličitan sodný (1,5 mL) a destilovaná voda. Takto pripravené vzorky sa nechali stáť v tme po dobu 120 min. Absorbancia bola zmeraná pri vlnovej dĺžke 765 nm.

3. Výsledky a diskusia

Kľúčovým bodom k získaniu extraktívnych látok s požadovanými vlastnosťami je nájdenie vhodných experimentálnych podmienok izolácie, nakoľko podmienky izolácie určujú kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie celkového množstva jednotlivých zložiek. K parametrom ovplyvňujúcich účinnosť extrakcie patria parametre ako teplota, tlak, extrakčné činidlo, koncentrácia extrakčného činidla a čas extrakcie. Dôležitý je hlavne výber separačnej metódy. Tá by mala rýchlym a šetrným spôsobom oddeliť požadované látky od ostatných zložiek zmesi za účelom získania produktu s maximálnou výtažnosťou požadovaných látok.

Na základe nami získaných výsledkov Obr.1 sa potvrdilo tvrdenie z literatúry [7], že so zvyšujúcou teplotou extrakcie sa zvyšuje aj množstvo výtažku extraktívnych látok. Najvyšší výtažok extraktívnych látok bol získaný pri najvyššej teplote 100 °C u oboch extrakciách. V prípade superkritickej extrakcie bol výtažok 10,2 %, v prípade ASE 9,6 %. Vysoký výtažok SFE extrakcie zabezpečila aj zvýšená teplota, ktorá podporila difúziu oxidu uhličitého do matrice a tým aj desorpciu cieľových analytov.



Obr. 1: Závislosť výtažku extraktívnych látok od teploty extrakcie použitím SFE.

Vplyv teploty má významný vplyv aj pri izolácii fenolových zlúčenín. Na základe získaných výsledkov, najvyššie množstvo fenolových zlúčenín bolo stanovených pre najnižšiu teplotu SFE a ASE extrakcie (13,2 mg GAE/g a.s. extraktu a 8,3 mg

GAE/ g a.s. extraktu). Nakoľko sú fenolové zlúčeniny veľmi nestabilné látky, možno predpokladať, že aj zvýšená teplota spôsobuje ich degradáciu.

4. Záver

Extrakčné metodiky ako SFE a ASE využívajú ekonomicky dostupné a zdravotne nezávadné rozpúšťadlá vhodné na extrakciu bioaktívnych zlúčení. Vďaka ich nesporným výhodám a vysokej účinnosti sú vhodnou alternatívou ku bežným extrakčným metódam ako je Soxhletova extrakcia prípadne macerácia.

Poďakovanie

Táto práca bola realizovaná aj vďaka podpore pre projekt Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028). Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV-14-0393 a APVV-15-0052. Táto práca bola tiež podporená Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou VEGA 1/0403/19. Autori tiež ďakujú za finančnú podporu získanú z STU grantovej schémy na podporu Excelentných teamov mladých výskumníkov, projekt č. 1671 a 1678.

5. Literatúra

1. Melcer, I., Blažej, A., Šutý, L. 1976. Chémia dreva. Vyd. Alfa Bratislava 1976.
2. Štatistický úrad Slovenskej Republiky, 2020. [online]. [cit.2020-1-17]. Dostupné na interne : "<http://www.statistics.sk/>".
3. Ignat, I., Volf, I., & Popa, V. I. 2011. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. Food chemistry, 126(4), 1821-1835.
4. Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food chemistry, 99(1), 191-203.
5. Pan H., Lundgren L.N. Phenolic extractives from root bark of *Picea Abies*. Phytochemistry 39 (6), 1995, 1423-1428 s.
6. Sharif, K. M., Rahman, M. M., Azmir, J., Mohamed, A., Jahurul, M. H. A., Sahena, F., Zaidul, I. S. M. 2014. Experimental design of supercritical fluid extraction–A review. Journal of Food Engineering, 124, 105-116.
7. Yang, J., Jaakkola, P. 2012. Research Work on Extractives from Wood. Lappeenranta : Saimaa University of Applied Sciences, 2012.

Bioetanol II. generácie na báze dendromasy

Andrej Pažitný^{1,2,*}, Štefan Boháček¹, Vladimír Ihnát³, Štefan Šutý²

¹Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Dúbravská cesta 14,
841 04 Bratislava, Slovenská republika,

²Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

³Slovenský drevársky výskumný ústav, Dúbravská cesta 14,
841 04 Bratislava, Slovenská republika, *pazitny@vupc.sk

Abstract: Referring the European environmental policies, biofuels should be blended into petrol and diesel fuels. The first generation biofuels have been compulsory in the long term. The very discussed issue is mass concentration of added biofuels, in terms of both the first and the second generation biofuels. Nowadays, bioethanol is the most commonly used liquid biofuel in the world. The first generation bioethanol is mainly produced by microbial fermentation of natural sugar or starch subjected to hydrolysis. However, bioethanol obtained from sugar and starch is constantly subject to a wide-ranging debate about disrupting the balance of food resources. This conference paper provides an initial overview about available renewable sources of dendromass in Slovak Republic for potential production of the second generation biofuels and selected methods of pretreatment which is the key process for production of the second generation of liquid biofuels. Our work has been focused on steam explosion and steam extrusion which are pretreatment processes with industrial scale utilization.

Kľúčové slová: biomasa, celulózový etanol, dendromasa, lignocelulózové materiály, predspracovanie

1. Úvod

Etanol s chemickým vzorcom $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, známy aj ako etylalkohol, alkohol alebo lieh, je horľavá kvapalina bez farby a s charakteristickým ostrým zápachom. Chemicky ide o organickú zlúčeninu, ktorá sa vyrába potravinárskymi technológiami a používa sa v alkoholických nápojoch. Pre účely výroby palív je tiež známy ako bioetanol, pričom je najbežnejšie používaným kvapalným biopalivom na svede a vyrába sa najmä mikrobiálnou fermentáciou prírodných cukrov a škrobového hydrolyzátu. Ide o bioetanol prvej generácie z prírodných cukrových a škrobových surovinových zdrojov, pričom je neustále podrobovaný rozsiahlej diskusii o narušení rovnováhy potravinových zdrojov. Surovinami na výrobu sú totiž cukrová trstina, kukuričné, resp. iné obilné zrná (pšenica, raž). Vysoké oktánové číslo bioetanolu umožňuje vyššiu kompresiu, čím dochádza k dokonalejšiemu spaľovaniu. To napomáha znižovaniu emisných hodnôt v splodinách. Nevýhody bioetanolu ako je napríklad viazanie vody a jeho detergentné účinky (odstraňovanie olejov zo zmesí) alebo jeho nízke cetánové číslo, prípadne nízka dolná výhrevnosť, je možné

odstrániť použitím vhodných prísad – solubilizérov, ETBE (etyl-tri-butyl-éter) a pod. [1]. Veľmi podobné parametre má aj bioetanol druhej generácie, pričom v tejto skupine je najvýznamnejším zastupiteľom celulózový bioetanol. Na rozdiel od cukrových a škrobových materiálov, celulózové zdroje majú nepotravinový charakter. Celulózové zdroje sú všeobecne veľmi bohaté zastúpené. Vo všeobecnosti sa jedná o bylinné časti rastlín, drevo stromov a krov, prípadne iné celulózové zdroje, ktoré tiež patria do skupiny lignocelulózových materiálov. Zdroje dendromasy – lesy tvoria asi 80 % svetovej biomasy.

2. Rozdelenie obnoviteľných zdrojov na báze dendromasy

Lignocelulózové zdroje, ktoré sú vo svete zastúpené vo veľkej väčšine lesou dendromasou, obsahujú celulózu potrebnú na získanie jednoduchých skvasiteľných cukrov v procese biochemicalnej premeny. Tab. 1 uvádzajú všeobecné rozdelenie najviac zastúpených lignocelulózových zdrojov vhodných pre výrobu biopalív II. generácie [2]. Ide o rozdelenie podľa miesta výskytu, resp. produkcie. Ako bolo naznačené, najviac zastúpeným typom lignocelulózy je lesná dendromasa, zahŕňajúca prvotné zdroje, palivové drevo, zvyšky po ťažbe, plantážnickú dendromasu a iné typy dendromasy.

Tab. 1: Rozdelenie významných zdrojov lignocelulózových materiálov pre výrobu biopalív II. generácie.

Dendromasa	Ostatná biomasa	
Prvotné (prírodné) zdroje	Prvotné (prírodné) zdroje	Druhotné zdroje (priemyselné a poľnohospodárske)
palivové drevo VI. kvalitatívnej triedy poľažobné drevo plantážnický pestovaná dendromasa (energetická) mimoriadne zdroje (hnile drevo, kalamitné drevo)	bylinná časť poľnohospodárskych plodín energetické trávy	zberový papier pestovateľské zvyšky

Kedže v prírode sa tieto zdroje so samostatnou formou celulózy, teda s obsahom celulózy na úrovni 100 %, nevyskytujú, je po ich mechanickom spracovaní potrebná ďalšia predúprava predchádzajúca hydrolyze. K čistej forme celulózy sa pravdepodobne najviac približuje biele vlákno bavlny s obsahom okolo 90 % čistej celulózy, avšak aj v tomto prípade je potrebná predúprava, ale už pri miernejších podmienkach.

2.1. Lignocelulózové zdroje na báze dendromasy dostupné v SR

Okrem lesov, ktoré sú v rámci SR najväčším zdrojom lignocelulózovej dendromasy, významným zdrojom sú aj tzv. biele plochy. Ide o plochy samozalesnené

náletovými drevinami. Lesnatosť Slovenska je po ich započítaní zhruba na úrovni $45,6 \pm 0,9\%$ [3], čo je porovnateľné s priemernou lesnatostou v EÚ na úrovni 46 %, pričom najväčšiu lesnatosť vykazujú severské krajiny. Z pohľadu potenciálneho využitia na výrobu tekutých biopalív druhej generácie prichádzajú v rámci SR do úvahy dva významné zdroje:

- i) tzv. palivové drevo kvalitatívnej triedy VI (listnaté aj ihličnaté drevo) podľa normovej klasifikácie surového dreva a jeho kvalitatívneho zatriedovania,
- ii) menej hodnotná dendromasa, ktorá nie je ďalej triedená do výrezov v kvalitatívnych stupňoch a nie je priemyselne spracovaná.

Najviac zastúpenými drevinami v rámci SR sú buk lesný (33,6 %), smrek obyčajný (22,7 %) a duby letný a zimný (10,5 %), pričom menej zastúpenými listnáčmi (pod 4 %) sú javory, jasene, hraby a agáty. V prípade nástupu rýchlorastúcich plantáž majú v rámci SR výhodné zloženie a príaznivé klimatické podmienky vrba a topol. Všetky uvedené dreviny sú potenciálnymi zdrojmi menej hodnotnej dendromasy, ktorá je vhodná na výrobu druhogeneračných biopalív z dôvodu vysokého obsahu lignocelulózy, resp. samotnej celulózy a hemicelulóz. Tieto prírodné látky možno po vhodnom predspracovaní biochemicky premeniť na cukry a následne na biopalivo.

2.2. Druhotné zdroje dendromasy v SR

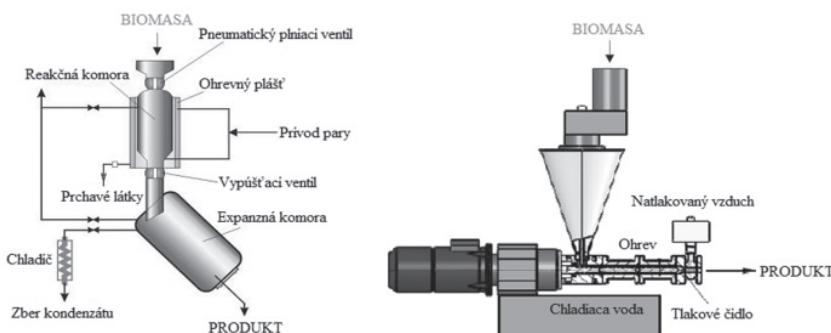
Medzi druhotné lignocelulózové zdroje v rámci SR patrí odpadové drevo zo zberných dvorov, a tiež odpady z priemyselnej výroby. Zberové drevo tvoria drenené materiály po skončení ich životnosti s ročnou produkciou na úrovni zhruba 497 tisíc ton. Naproti tomu odpadmi z priemyselnej výroby sú malé odrezky a drobné častice vznikajúce po mechanickom spracovaní dreva (hobliny, piliny a drevný prach) a podľa odhadov je ich ročná produkcia na úrovni 387 800 ton. Celková ročná produkcia drevných odpadov je teda na úrovni približne 885 tisíc ton. Likvidácia zberových drevných odpadov a odpadov z priemyselnej výroby sa v súčasnosti takmer výlučne rieši priamym spaľovaním, pokiaľ to povaha chemickej zaťaženia dovoluje. Po vhodnej úprave a odstránení prípadných aditív možno však tieto materiály tiež využiť na výrobu druhogeneračných biopalív [4]. V oblasti využitia drevných odpadov ako druhotných lignocelulózových zdrojov pre výrobu druhogeneračného bioetanolu bola v roku 2019 publikovaná práca zameraná na predspracovanie a biochemickú konverziu drevovláknitých a drevotrieskových dosiek, ktorá ukázala možné spôsoby termohydromechanického predspracovania pri rôznych teplotách [5].

3. Predspracovanie lesnej dendromasy

Metódy predspracovania, ktoré sú aplikované na rôzne typy biomasy vrátane dendromasy, možno rozdeliť do štyroch základných skupín:

- a) biologické metódy,
- b) fyzikálne metódy,
- c) chemické metódy,
- d) fyzikálno-chemické metódy.

Metódy biologického predspracovania využívajú vo svojich postupoch mikroorganizmy, najmä huby spôsobujúce hnedú, bielu a mäkkú hnilobu, a to pri relativne miernych reakčných podmienkach [6]. Fyzikálne metódy zahŕňajú ožarovanie gama lúčmi, ožarovanie elektrónovým lúčom a mikrovlnné žiarenie (tzv. ožarovacie metódy). Metódy chemického predspracovania sú metódami, kde sa využívajú rôzne chemické činidlá. Patria sem metódy ako organosolv, oxidatívna delignifikácia, metódy predspracovania iónovými kvapalinami, a tiež kyslé a alkalické metódy predspracovania, pôsobením ktorých sa rozrušuje štruktúra biomasy a nastáva frakcionácia prostredníctvom chemických činidiel. Medzi najznámejšie fyzikálno-chemické metódy patrí parná explózia, resp. parná extrúzia. Ich výhodou oproti viacerým metódam predspracovania je krátky reakčný čas, dosahujú vyššie výtažky cukrov po hydrolýze a dochádza pri nich k nižšej tvorbe inhibítorgov fermentácie. Navyše v prípade parnej extrúzie ide o kontinuálny proces (Obr. 1).



Obr. 1: Schémy procesov parnej explózie (Bari 2013) a parnej extrúzie.

Parná explózia (angl. Steam Explosion, skratka SE alebo STEX) je jedným z najviac využívaných procesov v pilotných prevádzkach. V procese parnej explózie je vysokotlaková nasýtená para dávkovaná do reaktora naplneného biomasou (Obr. 1). Teplota pary je 160 °C až 260 °C pri zodpovedajúcom tlaku 0,69 MPa až 4,83 MPa. Čas pôsobenia vodnej pary je spravidla niekoľko sekúnd až minút. Po uvoľnení pary dochádza k náhľemu poklesu tlaku až na atmosférický, pri ktorom lignocelulózová biomasa podlieha explozívnej dekomprezii s degradáciou hemicelulóz a aktiváciou lignínu. V prípade parnej extrúzie sa dendromasa mieša s alkáliami, keďže pri tejto metóde sa používajú miernejšie podmienky. Po tejto alkalickej parnej extrúzii sa hydrolyticky dosahujú výtažky cukrov porovnatelné s diskontinuálnou parnou explóziou.

4. Závery

Biopalivá druhej generácie majú sľubné využitie vo výrobe palív. Bioetanol, ktorý je najvyrobanejším biopalivom, možno získať aj z lesnej dendromasy najmä fyzikálno-chemickými postupmi – parnou explóziou a parnou extrúziou.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0240.

5. Literatúra

1. Moravčík, T. 2006. Využitie etanolu ako alternatívneho paliva vo vozidlách cestnej dopravy. Diplomová práca, Žilinská univerzita v Žiline.
2. Pažitný, A., Ihnát, V., Russ, A., Stankovská, M. 2020. Bioetanol z dendromasy. Dostupné celulózové zdroje a ich spracovanie. In Zborník výskumných prác Centra pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu (Bratislava, SR, 90 strán). Výskumná správa, s. 4-14. Dostupné na internete: www.centrumdp.sk.
3. Ministerstvo pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky a Národné lesnícke centrum 2019. Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2018. ZELENÁ SPRÁVA (Bratislava, SR, 66 strán). Dostupné na internete: <https://mps.r.sk/zelena-sprava-2019/123---14927/>. ISBN 978-80-8093-286-2.
4. Cho, D.H., Shin, S.-J., Bae, Y., Park, Ch., Kim, Y.H. 2011. Ethanol production from acid hydrolysates based on the construction and demolition wood waste using *Pichia stipitis*. In Bioresource Technology. Vol. 102, no. 6, p. 4439-4443. ISSN 0960-8524.
5. Pažitný, A. 2019. Steam explosion of wood particles from fibreboard and particle board with indirect control by enzymatic hydrolysis. In Acta Chimica Slovaca. Vol. 12, no. 2, p. 185-191. ISSN 1339-3065.
6. Bari, I.D., 2013. Pretreatment technologies. In Lignocellulosic Ethanol: Process and Demonstration. A Handbook, Part I (ed. Chiaramonti, D., Giovannini, A., Janssen, R., Mergner, R.). WIP Renewable Energies, Munich, Germany, 140 pp.

Utilization of green solvents in pulping process

Veronika Majová, Michal Jablonský

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave.
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
veronika.majova@stuba.sk

Abstract: The idea of "green" solvents expresses the goal to minimize the environmental impact resulting from the use of solvents in chemical production. The processing of lignocellulosic materials is very limited due to their low solubility in water and some organic solvents. Selected green solvents were prepared and tested as solvents suitable for delignification of unbleached pulp. The selected ternary DESs were composed of choline chloride and amino acids as hydrogen bond acceptors, and organic acids and polyvalent alcohols as hydrogen bond donors with various molar ratios of the individual components. The efficiency of delignification is greatly influenced by the degree of penetration of the solvent into the pulp fiber structure. For this reason, viscosity analysis of individual solvents was performed. It is generally known that the lower the viscosity of the solvent, the better the penetration into the delignified raw material. Unbleached beech pulp with initial Kappa number 13,9 was treated with prepared DESs. The Kappa number indicates the residual lignin content or bleachability of pulp. The efficiency of the solvents ranged from 1,4 to 28,1 %.

Keywords: deep eutectic solvents, pulp, delignification, fibres

1. Úvod

Ročne sa pre priemyselné účely vyrobí viac ako 107 ton organických rozpúšťadiel, z ktorých väčšina nie je v súlade s požiadavkami tzv. „zelenej chémie“. V súčasnosti dochádza k snahe priemyslu eliminovať množstvo rozpúšťadiel používaných v procesoch výroby a zvýšiť mieru ich recyklácie. Cieľom týchto opatrení je znížiť environmentálny dopad rozpúšťadiel na životné prostredie. V dôsledku toho sa zvýšil dopyt po zelených rozpúšťadlách, medzi ktoré patria aj hlboko eutektické rozpúšťadlá (DESs).

Hlboko eutektické rozpúšťadlá (DESs), si získavajú čoraz viac pozornosti pre aplikácie zamerané na predúpravu biomasy [1, 2] a iné procesy v biorafinérii [3, 4]. Binárne DES je eutektická zmes vytvorená zahrievaním dvoch látok, pričom jedna z nich je akceptorom (HBA) a druhá donorom (HBD) vodíkovej väzby. Výsledná zmes má teplotu topenia podstatne nižšiu, než je teplota topenia jej jednotlivých zložiek. DESs obvykle vytvárajú kvartérne amóniové soli, karboxylové kyseliny alebo polyoly [5, 6]. DESs sú nositeľmi mnohých tradičných vlastností iónových kvapalín ako je neprchavosť, no ponúkajú aj niekoľko výnimočných excelentných vlastností ako sú nízka cena naproti iónovým kvapalinám, nízka miera toxicity či biodegradovateľnosť [7].

Vlastnosti DESs môžu byť modifikované výberom východiskových látok, tak ako aj molárnym pomerom zložiek podielajúcich sa na vytváraní vodíkových väzieb, čo vedie k ďalšiemu stupňu voľnosti. To je dôvod, prečo sú všetky ich fyzikálnochemické vlastnosti významne ovplyvnené molárnym zložením zmesi. Fyzikálne a chemické správanie sa DESs je taktiež ovplyvnené faktormi ako sú teplota, pH alebo obsah vody [8]. Na základe vyžadovaných vlastností pre konkrétné priemyselné aplikácie môžu byť pripravené DESs so špecifickými vlastnosťami ako teplota topenia, viskozita, vodivosť, pH, ktoré su klúčové pre priemyselné použitie.

Výsledky objavujúce sa vo vedeckej literatúre dokumentujú, že kvalita a požadované vlastnosti DESs môžu byť cielene upravené prechodom z dvoch na viaczložkové systémy. Pridanie tretej zložky do systému môže umožniť cielenú modifikáciu a optimalizáciu vlastností DESs [9–12].

Niektoré postupy prípravy buničiny vyžadujú extrémne podmienky ako sú vysoká teplota a tlak, alebo špeciálne prístrojové vybavenie. Navyše, väčšina metód sa nepovažuje za ekologickú. Z tohto dôvodu je potrebné hľadať efektívnejšie metódy predprípravy alebo frakcionácie, ktoré by znížovali spotrebu energie a zjednodušili technologický proces. Jednou zo slubných potenciálnych technológií je použitie hlboko eutektických rozpúšťadiel.

2. Materiály a metódy

Ternárne hlboko eutektické rozpúšťadlá boli pripravené metódou ohrevu. Východiskové látky v požadovanom molárnom pomere boli miešané vo vodnom kúpeli pri požadovanej teplote ($70\text{--}90\ ^\circ\text{C}$). Pripravená homogénnna kvapalina bola ochladená na laboratórnu teplotu. Dynamická viskozita pripravených eutektických rozpúšťadiel bola stanovená rotačným viskozimetrom Brookfield DV-II + Pro pri rôznych otáčkach (5, 10, 20, 50 a 100 rpm) a pri teplotách 30, 40, 50, 60, 70, 80 a $90\ ^\circ\text{C}$. Teploty sklovitého prechodu pripravených eutektických rozpúšťadiel boli stanovené podľa metodiky popísanej v publikácii Škulcová a kol. 2019 [13]. Prehľad pripravených hlboko eutektických rozpúšťadiel je uvedený v Tab. 1.

Ako surovina bola v experimente použitá nebielená buková buničina z Mondi SCP a. s. Ružomberok. Hlboko eutektické rozpúšťadlá boli aplikované na vzorku buničiny s cieľom sledovať účinnosť rozpúšťadla pri odstraňovaní zvyškového lignínu z buničiny po sulfátovej delignifikácii. Do kadičky bolo navážených 10 g absolútne suchej buničiny a pridaných 33 ml vody a 200 ml DESs. Kadička so vzorkou bola po dobu 2 h vložená do vodného kúpeľa s teplotou $60\pm 2\ ^\circ\text{C}$, miešanie suspenzie bolo zabezpečené miešadlom.

Kappa číslo charakterizujúce obsah zvyškového lignínu v buničine bolo stanovené podľa štandardnej Tappi normy T-236 [14]. Limitné viskozitné číslo celulózy buničiny sa meralo kapilárnym viskozimetrom pri teplote $25\pm 2\ ^\circ\text{C}$ na základe metodiky popísanej v norme ISO 5351 [15]. Priemerný polymerizačný stupeň celulózy bol vypočítaný zo stanovenej viskozity buničiny prostredníctvom Mark-Houwinkovej rovnice, kde $([\eta])$ je limitné viskozitné číslo (ml/g) buničiny (Rydholm 1965) [16].

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta] \quad (1)$$

Tab.1: Pripravené ternárne hlboko eutektické rozpúšťadlá.

DES	Zložka 1	Zložka 2	Zložka 3	Molárny pomer	Teplota prípravy [°C]	Tg [°C]
1.	Betaín	Etylénglykol	Glycerol	1 : 2 : 2	70	-
2.	Betaín	Etylénglykol	Kyselina mliečna	1 : 1 : 1	80	nd
3.	Alanín	Kyselina mliečna	Kyselina citrónová	1 : 3 : 1	90	-46,7
4.	Cholín chlorid	Etylénglykol	Kyselina mliečna	1 : 2 : 1	80	nd
5.	Betaín	Glycerol	Kyselina citrónová	1 : 2 : 1	90	-53,7
6.	Prolín	Kyselina mliečna	Kyselina citrónová	1 : 3 : 1	90	-49,0
7.	Prolín	Glycerol	Kyselina citrónová	1 : 4 : 1	90	-67,3
8.	Kyselina jablčná	Prolín	Kyselina mliečna	1 : 2 : 4	80	-49,8
9.	Cholín chlorid	Močovina	Kyselina mliečna	1 : 2 : 3	70	-
10.	Kyselina jablčná	Alanín	Kyselina mliečna	1 : 1 : 3	90	-50,0
11.	Betaín	Propándiol	Kyselina mliečna	1 : 3 : 1	70	nd
12.	Betaín	Močovina	Glycerol	1 : 2 : 3	80	-67,3
13.	Cholín chlorid	Acetamid	Kyselina mliečna	1 : 2 : 3	80	-
14.	Kyselina malónová	Cholín chlorid	Propándiol	1 : 1 : 3	70	nd
15.	Močovina	Acetamid	Glycerol	1 : 2 : 3	80	-

nd – teplota sklovitého prechodu nebola detegovaná (pravdepodobne $T_g < -80$ °C)

Číslo štiepenia celulózového reťazca (CS), ktoré predstavuje priemerný počet štiepení reťazca na jednotku celulózového reťazca v priebehu degradácie, bolo vypočítané prostredníctvom rovnice:

$$CS = (DP_0 - DP_t) / DP_t \quad (2)$$

kde CS je číslo štiepenia celulózového reťazca, DP_0 a DP_t sú priemerné polymerizačné stupne pred a po štiepení.

Selektivita delignifikácie (Slc_κ) vyjadrená ako pokles kappa čísla (κ) na jednotkovú zmenu viskozity bola vypočítaná podľa nasledovnej rovnice:

$$Slc_\kappa = (\kappa_0 - \kappa_t) / ([\eta]_0 - [\eta]_t) \quad (3)$$

kde κ_0 - počiatočné kappa číslo buničiny; κ_t - kappa číslo buničiny po delignifikácii, $[\eta]_0$ - počiatočná viskozita buničiny, $[\eta]_t$ - viskozita buničiny po delignifikácii.

Účinnosť delignifikácie (Efc_κ) vyjadrená ako pokles kappa čísla na jednotkovú zmenu počiatočného kappa čísla bola vypočítaná z nasledujúcej rovnice:

$$Efc_\kappa = (\kappa_0 - \kappa_t) / \kappa_0 \quad (4)$$

3. Výsledky a diskusia

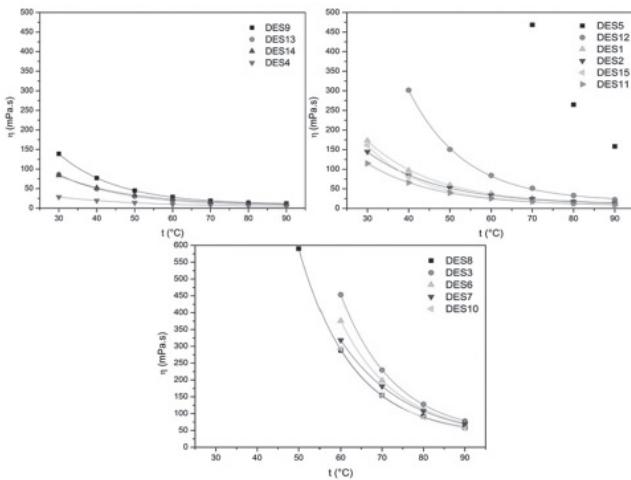
Viskozita rozpúšťadiel je považovaná za limitujúci faktor ich využitia. Je vhodným kritériom pri výbere adekvátnych zmesí, ktoré sa aplikujú pri delignifikácii suroviny. Ovplyvňujú ju faktory ako chemická štruktúra DESs, typ HBD a HBA, teplota či obsah vody. Je známe, že viskozita klesá so zvyšovaním teploty. Dochádza k oslabeniu van der Waalsových interakcií a vodíkových mostíkov. Z dôvodu lepšej reprodukovateľnosti získaných výsledkov boli viskozity DESs klasifikované do 3 rôznych skupín:

- na báze ChCl,
- na báze betaínu,
- na báze inej aminokyseliny a organickej kyseliny.

Skupina rozpúšťadiel na báze ChCl predstavovala skupinu s výrazne nižšími viskozitami v porovnaní s ostatnými zmesami Obr. 1. Maximálna viskozita, ktorú dosiahlo DES 9 (ChCl : močovina: kyselina mliečna, 1 : 2 : 3) pri teplote 30 °C bola 138,9 mPa.s, pričom po zohriatí zmesi na 90 °C hodnota poklesla na 12,1 mPa.s. Najmenej výrazná zmena viskozity s teplotou bola pozorovaná pri DES 4 (ChCl: etylenglykol: kyselina mliečna, 1 : 2 : 1).

Viskozitu DES 5 sa úspešne podarilo zmerať len pri teplotách 70, 80 a 90 °C. Už pri teplote 70 °C sa toto rozpúšťadlo vyznačovalo vysokou viskozitou 468,5 mPa.s. Prítomnosť kyseliny citrónovej v DES 5 a močoviny v DES 12 ako jednej zo zložiek zmesi je predpokladanou príčinou vzniku vysokoviskózneho rozpúšťadla.

Prítomnosť kyseliny v zmesi, a s tým súvisiaca sila kyseliny, podmieňuje nárast viskozity. Z grafu na Obr. 1 je zrejmé, že zmesi s kombináciou kyseliny citrónovej ($pK_a = 3,08$) a kyseliny mliečnej ($pK_a = 3,86$) vykazujú vyššie viskozity ako DES 7 a DES 10, ktoré kombináciu týchto dvoch substancií neobsahujú. V našom meraťom rozsahu, ako najviskóznejšia zmes (pri 50 °C) sa javilo DES 8 (590,6 mPa.s). V tomto prípade zavážila pri viskozite kombinácia kyselín jablčnej ($pK_a = 3,51$) a mliečnej ($pK_a = 3,86$) v prítomnosti s aminokyselinou prolín. V prípade DES 8 sa pozorovala najvýraznejšia zmena viskozity v závislosti od teploty zmesi.



Obr. 1: Závislosť zmeny viskozity od teploty pre ternárne hlboko eutektické rozpúšťadlá.
Zľava: na báze cholín chloridu, na báze betaínu, na báze inej aminokyseliny a karboxylovej kyseliny (vyššia špecifikácia rozpúšťadiel vid' Tab.1).

Nebielaná buková buničina s Kappa číslom 13,9 a priemerným polymerizačným stupňom 1034 bola podrobenná delignifikácii s použitým 15 rôznych DESs. Charakterizácia buničiny a jej vlastnosti po delignifikácii s DESs sú zhrnuté v Tab. 2. Najúčinnejšie rozpúšťadlo na extrakciu zvyškového lignínu z buničiny bolo DES 14 (kyselina malónová: cholín chlorid: propándiol (1 : 1 : 3)), kde Kappa číslo kleslo z pôvodnej hodnoty 13,9 na 10,0, čo predstavuje účinnosť 28,06 %. V tomto prípade poklesol polymerizačný stupeň o 3,5 % na hodnotu 994 z pôvodných 1034. Najvyššia miera degradácie celulózy bola pozorovaná pri delignifikácii s rozpúšťadlomk DES 8 (kyselina jablčná: prolín: kyselina mliečna (1 : 2 : 4)). DP poklesol z 1034 na 950, čo predstavuje 7,4 % pokles.

Podľa účinnosti delignifikácie, môžu byť eutektické rozpúšťadlá zoradené podľa nasledovného poradia: DES 14 (kyselina malónová: cholín chlorid: propándiol (1 : 1 : 3)) (28,06 %) > DES 13 (cholín chlorid: acetamid: kyselina mliečna (1 : 2 : 3)) (26,62 %) > DES 9 (cholín chlorid: močovina: kyselina mliečna (1 : 2 : 3)) (23,38 %) > DES 11 (betaín: propándiol: kyselina mliečna (1 : 3 : 1)) (23,02 %) > DES 10 (kyselina jablčná: alanín: kyselina mliečna, (1 : 1 : 3)) (21,94 %) > DES 8 (kyselina jablčná: prolín: kyselina mliečna (1 : 2 : 4)) (21,58 %) > DES 12 (betaín: močovina: glycerol (1 : 2 : 3)) (21,22 %) > DES 7 (prolín: glycerol: kyselina citrónová (1 : 4 : 1)) (20,86 %). Účinnosť v odstraňovaní lignínu z buničiny bola pri ostatných DESs relatívne nižšia, pohybujúca sa od 15,83 % do 1,44 %.

Najvyššia selektivita odstraňovania lignínu Slc_k bola bola preukázaná pri použití DES 9 (ChCl: močovina: kyselina mliečna, (1 : 2 : 3)). Hodnoty $Slc_k = 53,53\%$ a $CS = 0,01$ indikujú značnú schopnosť rozpúšťadla pri odstraňovaní zvyškového

lignínu, tak ako aj selektivitu procesu delignifikácie. V tomto prípade použitia DES 9 klesol polymerizačný stupeň iba o 0,85 %.

Tab. 2: Účinnosť delignifikácie buničiny ($K_{poč} = 13,9$ a $DP_{poč} = 1034$) s jednotlivými DESs.

DES	Kappa číslo	Efc _k (%)	Slc _k (%)	DP	CS
1	12,60	9,35	13,36	1019	0,02
2	11,85	14,75	19,71	1018	0,02
3	12,10	12,95	26,80	1024	0,01
4	11,75	15,47	10,20	1001	0,03
5	12,15	12,59	18,26	1019	0,02
6	11,70	15,83	14,14	1009	0,02
7	11,00	20,86	15,75	1005	0,03
8	10,90	21,58	5,66	950	0,09
9	10,65	23,38	53,53	1025	0,01
10	10,85	21,94	8,50	977	0,06
11	10,70	23,02	14,00	998	0,04
12	10,95	21,22	26,75	1017	0,02
13	10,20	26,62	12,34	986	0,05
14	10,00	28,06	15,62	994	0,04
15	13,70	1,44	10,13	1031	0,01

3. Záver

Špecifické vlastnosti hlboko eutektických rozpúšťadiel ich k predurčujú využitiu ako lacné ekologické rozpúšťadlá vhodné pre delignifikáciu buničín. Účinnosť delignifikácie je značne ovplyvnená stupňom penetrácie rozpúšťadla do vláknitej štruktúry buničiny. Z tohto dôvodu bola uskutočnená analýza viskozity jednotlivých rozpúšťadiel. Všeobecne je známe, že čím nižšia je viskozita rozpúšťadla, tým lepšia je penetrácia do delignifikovanej suroviny. Spomedzi testovaných hlboko eutektických rozpúšťadiel bolo pri odstránečovaní zvyškového lignínu z buničiny najúčinnejšie DES obsahujúce kyselinu malónovú, cholín chlorid a propándiol v molárnom pomere (1 : 1 : 3). Jeho účinnosť predstavovala 28,06 %.

Podákovanie

Táto práca vznikla za podporu Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, VEGA grantu 1/0403/19 a Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov č. 1678.

4. Literatúra

1. Procentese A, Raganati F, Olivieri G, Russo ME, Rehmann L, Marzocchella A (2017) Low-energy biomass pretreatment with deep eutectic solvents for bio-butanol Production. *Bioresource Technol.* 243: 464–473.
2. Fang C, Thomsen MH, Frankaer CG, Brudecki GP, Schmidt JE, AlNashef IM (2017) Reviving pretreatment effectiveness of deep eutectic solvents on lignocellulosic date palm residues by prior recalcitrance reduction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56: 3167–3174.
3. Fu NJ, Lv R, Guo ZX, Guo YW, You XY, Tang BK, Han DD, Yan HY, Row KH (2017) Environmentally friendly and non-polluting solvent pretreatment of palm samples for polyphenol analysis using choline chloride deep eutectic solvents. *J. Chromatogr. A* 1492: 1–11.
4. De Hoe GX., Zumstein MT, Tiegs BJ, Brutman JP, McNeill K, Sander M, Coates GW, Hillmyer MA (2018) Sustainable polyester elastomers from lactones: synthesis properties, and enzymatic hydrolyzability. *J. Am. Chem. Soc.* 140: 963–973.
5. Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, Carradori S, Andruch V (2017) Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry, A review. *Microchem. J.* 135: 33–38.
6. Infanzon B, Cesarin S, Martinez J, Pastor FIJ, Diaz P (2017) Alternative oils tested as feedstocks for enzymatic fames synthesis: toward a more sustainable process. *Biotechnol. Progr.* 33: 1209–1217.
7. Coutinho JAP, Pinho SP (2017) Special issue on deep eutectic solvents: a foreword. *Fluid Phase Equilibr.* 448: 1–1.
8. Francisco M, Bruinhorst A, Kroon MC (2013) Low-transition temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents. *Angew Chem Int Ed* 52: 3074–3085.
9. Jablonsky M, Majova V, Ondrigova K, Šima J (2019) Preparation and characterization of physicochemical properties and application of novel ternary deep eutectic solvents. *Cellulose*, 1–14.
10. Jablonský M, Šima J. (2019) Deep eutectic solvents in biomass valorization. Bratislava: Spectrum STU. 176 p. ISBN 978-80-227-4911-4.
11. Jablonský M, Škulcová A, Malvis A, Šima J (2018) Extraction of value-added compounds from food industry based and agroforest biowastes by deep eutectic solvents. *Journal of biotechnology*, Vol. 28, pp. 46–666.
12. Majová V, Jablonský M, Škulcová A, Ondrigová K (2019) Delignification of pulp with two ternary deep eutectic solvents: Urea-acetamide-glycerol and malic acid-proline-lactic acid. *JHED* 26: 76–80.
13. Škulcová A, Majová V, Dubaj T, Jablonský M (2019) Physical properties and thermal behavior of novel ternary green solvents. *J. Mol. Liq.* 287: 1–5.
14. TAPPI T236 cm-85 (1996) Kappa number of pulp. TAPPI Press, Atlanta, GA.
15. ISO 5351 (2004) Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution.
16. Rydholm SA (1966) Pulping Processes, second ed. Wiley, New York.

Green solvents as tools for extraction and materials chemistry

Michal Jablonský*, Veronika Majová, Aleš Ház

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia, e-mail: michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: The work deals summarized the results of experimental research and the applications of deep eutectic solvents. The main concern is set on utilizing these solvents as extraction agents in the processes of valorization of biomass, biowaste, and use of solvents for delignification of biomass, and application of these systems in polymer chemistry and for production of nanocellulose or nanofibres.

Keywords: Deep eutectic solvents, application, biomass, biowaste, polymers.

1. Introduction

At the time being politicians, decision-makers, scientific community, and technologists try to exploit all available sources by sustainable, eco-friendly modes [1]. Deep eutectic solvents are mixtures of two or more components - hydrogen bond donor (HBD) and hydrogen bond acceptor (HBA) - which can bond with each other to form a eutectic mixture having a final melting point that is lower than the melting point of the raw materials (HBD) and (HBA) becoming thus liquids at room temperature [2]. When the compounds that constitute the DES are exclusively primary metabolites, namely, amino acids, organic acids, sugars, or choline derivatives, the DESs are called natural deep eutectic solvents (NADESs). The applicability of DESs has been documented by hundreds of original papers, conference reports, reviews and monographs, devoted to certain aspects of DESs utilization. DESs can be applied as electrolytes in electrolytic separation of metals and alloys, in analytical chemistry in samples preparation, separation and detection techniques. DESs play an important role in some biocatalytic processes. Currently, utilization of DESs in synthesis of solar cells is being developed, as well as in production and purification of biodiesel [1, 3].

2. Extraction of added value products from biomass and biowaste

DESs and NADESs have been applied in extraction of value-added components from various natural raw materials (lignocellulosic biomass, bark, wood, algae can serve as examples) and wastes (e.g., those from vegetable oils, diary and beverage production and consumption) [1, 3]. Sorting the data based on the sources (i.e. plant-based; animal-based; food-based) of value-added compounds is illustrated in Table 1.

Tab. 1: Illustrative list of value-added bioactive compounds extracted by metal-free Type III DESs and sources of the compounds [1, 3, 4].

Plant-based sources	Extracted bioactive compounds
Sophora japonica	flavonoids
Dittany	cartormin
Fennel	carthamin
Marjoram	oleacein
Sage	phenolic acids
Carthamus cintorius	genistin
Salvia miltiorrhiza bunge	proteins
Seaweed	carrageenan
Algae	proteins, lipids, acids
Spruce bark; Equisetum palustre	polyphenols
Animal-based sources	
Cod skin	collagen peptides
Bovine blood	bovine serum albumin, proteins
Bird feathers	keratin
Food residues-based sources	
Olive oil	phenolic compounds
Palm oil	tocols (tocopherols, tocotrienols)
Grape skins and wine lees	flavonoids, anthocyanins

3. Deep eutectic solvents in polymers

In recent years DESs have found their way also in research in polymer industries, particularly in polymerization and synthesis of polymers and various composite types. Possibilities of using these solvents are not yet fully extended, but work is underway to investigate their applications. Through the combination of different types of HBA and HBD we can get DESs with different properties that affect the resulting polymerization process [5]. In systems containing DES, monomer and polymer, their interaction can lead to the following groups of consequences.

1. DES can function just as a solvent not involved directly in the conversion of monomer to polymer occurring in the system, however, influencing the course (e.g. kinetics) of the conversion;
2. One of DES components can itself undergo polymerization;
3. The presence of DES facilitates or causes changes in polymer properties (mainly surface modification of cellulose or nanocellulose, nanofibers) or in the production of nanocellulose (isolation of cellulose nanocrystals and cellulose fibres from lignocellulosic biomass or cellulose fibres) or in the pretreatment of other renewable polymer such as chitin, chitosan, starch [5].

In recently published papers [1, 3, 5-8], the authors summarized the possibilities of using DESs for the pretreatment of cellulose, cellulose modification, creation of nanocellulose fibres, nanocrystals and microcrystalline nanocellulose from the following sources (Table 2): cotton linter pulp [9]; microcrystalline cellulose [10, 11]

(Supeno et al., 2014; Zhang et al., 2012a); hardwood or softwood pulp [12-13, 15]; cellulose methyl carbamate [14]; recycled boxboard, milk containerboard, fluting board [13, 15].

Tab. 2: Dissolution or modification of cellulose by DESs (ChCl – choline chloride).

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/imidazole ChCl/U ChCl/ammonium thiocyanate ChCl/caprolactam ChCl/acetamide	3:7 1:2 1:1 1:1 1:2	Cotton linter pulp	Activated cellulose, DES, 20 to 120 °C	Solubility of cellulose	[9]
ChCl/ZnCl ₂	1:2	Microcrystalline cellulose	0.5 g substrate, 18 ml DES, 2.4 or 4.8 ml 2-bromoiso-butyryl, room temperature or 40 °C, 24 hours	Degree of substitution cellulose, from 11 % to 27.5 %.	[10]
ChCl:Urea ChCl/ZnCl ₂	1:2 1:2	Microcrystalline cellulose	Cellulose, 10 g DES, 110 °C, 30 min.	Dissolution and decrystallization of cellulose	[11]
ChCl/U	1:1.75	Recycled boxboard, milk containerboard, fluting board, bleached birch kraft pulp	25 g od pulp, 30 % moisture content, mixed 2 hour with 2843 g DES, washed samples was fibrillated in Masuko supermass colloid grinder	Solid content of the hydrogels were between 1.5 to 2 %.	[13]
ChCl:Urea	1:2	Recycled boxboard, milk containerboard, fluting board, bleached birch kraft pulp	25 g cellulose, 30 % consistency 2 h, 2843 g DES, nanofibrillation by Masuko supermass colloid or microfluidizer	Production of cellulose nanofibrils	[15]

4. Pretreatment and fractionation of biomass

Conversion and utilization of lignocellulose biomass have been extensively studied in the past decades. The main target is an effective pretreatment which can be achieved via the cleavage of lignin structure. The pretreatment of feedstocks is important for the effective hydrolysis of reducing sugars to occur before subsequent fermentation into value-added products or for delignification and production of fibers. Separation of individual components is complicated also by their mutual interactions through various lignin-saccharide bonds. Table 2 shows list of conditions of treatment of individual of biomass kinds and their effects. In addition, supplementary data and remarks are given as well in the column Remarks. Individual research teams express the impact of DESs through different quantities. We have unified expression of the impacts through the efficiency of delignification ($EfcK$) expressed as a decrease in the content of lignin (or Kappa number) on the unit change of the initial content of lignin (or Kappa number). Based on the published results on the efficiency of lignin removal from various kinds of biomass, the most efficient DESs have been selected and included into Table 3. The highest is achieved by the ternary $\text{ChCl}/\text{Gly}/\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ DES; 98.5 % removal efficiency was determined using ChCl/OxA (1 : 1); 98.5 % by ChCl/LacA (1 : 2); 93.1 % by ChCl/LacA (1 : 15); 91.82 % by ChCl/LacA ; 90.6 % by ChCl/LacA (1 : 1). Thus, irrespective to the kind of biomass and operation conditions, ChCl/LacA is the most effective in lignin removing.

Tab. 3: Application of DESs for the different type of biomass. The efficiency of delignification expressed as a decrease in the content of lignin (or Kappa number) on the unit change of the initial content of lignin (or Kappa number) (ChCl – choline chloride; Gly – glycerol, OxA – oxalic acid, LacA – lactic acid, EG – ethylene glycol, Bet – betaine).

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
$\text{ChCl}/\text{Gly}/\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:2:(0.1; 0.13; 0.2; 0.28; 0.33)	Poplar wood	Solid to liquid ratio: (S/L) 1:20, 110, 120, 130 °C for 4 h	Efficiency of delignification 61.29 %; to 105.26 %	[16]
ChCl/OxA	1:1	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	98.5 %	[17]

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/LacA	1:2; 1:15	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 70; 80; 90; 100; 110 °C for 24 h	18.1 %; 31.1 %; 42.7 %; 65.8 %; 95.5 %, 93.1 %	[17]
ChCl/LacA	1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 1:12	Salix matsudana cv. Zhuliu (Willow)	S/L 1:30, 90–120 °C, and time 6–42 h	molar ratio 1:10 at 120 °C, 12 h, efficiency of delignification 91.82 %	[18]
ChCl/ OxA·2H ₂ O	1:1	Poplar wood flour	S/L 1:20, heat in oil bath: 80 °C, 110 °C, 9 h	90.6 % for 110 °C	[19]
ChCl/EG	1:2	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	87.6 %	[17]
ChCl/LacA	1:10	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	86.1 %	[17]
ChCl/ OxA·2H ₂ O	1:1	Poplar wood flour	S/L 1:20, heat in microwave; 800 W, 80 °C, heating-up 2 min., retention time 1,3 and 8 min	81.8 % for 3 min, 78.2 % for 8 min	[19]
ChCl/LacA	1:2	Switchgrass –L, Corn stover –L, Miscanthus-L	S/L 1:10, microwave irradiation 45 s, 800 W	72.23 % 79.60 % 77.47 %	[20]

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/LacA		Poplar wood	S/L 3/50, 90 °C, 6 h; 120 °C, 3 h; 145 °C, 69 h; 180 °C, 0.5 h	90 °C, 25.2 % 120 °C, 72.1 % 145 °C, 78.5 %	[21]
ChCl/LacA	1:5	Corn cob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	77.9 %	[17]
ChCl/LacA	1:2; 1:5; 1:9	Wheat straw	5S/L 1:20; 60 °C, 12 h, 100 rpm	64 %; 75.6 %; 74.2 %	[22]
ChCl/Gly	1:2	Corn cob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	71.3 %	[22]
Bet/LacA	1:2; 1:5	Wheat straw	S/L 1:20, 60 °C, 12 h, 100 rpm	65.6 %; 70.4 %	[22]
ChCl/LacA	1:2	Corn cob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	64.7 %	[22]
ChCl/LacA	1:1 1:2 1:5 1:9	Rice straw (9 % lignin content)	S/L 1:5, 1atm and 121 °C for 1 h	63 %	[23]

5. Conclusion

The excellent properties of DESs and NADESs, such as sustainability, biodegradability, pharmaceutical acceptable toxicity and high extractability of compounds with diverse polarity, highlight their potential as green solvents. It may be expected

that a major focus of current green technology applications will be put, in the future, on the development of food ingredients and delivery systems for nutrients and supplements. A variety of extraction by DES and NADES can be applied to recover the target compounds and products from different type of biomass, food and agro-forest waste. Already at the end of the last century the trend oriented to obtaining phytochemicals from renewable natural sources or waste from their processing has evolved. This trend continues and progresses in scientific area in this century as well.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, and VEGA grants 1/0403/19.

6. References

1. Jablonský, M., Šíma, J. 2019. Deep eutectic solvents in biomass valorization. Bratislava: Spectrum STU. 176 p. ISBN 978-80-227-4911-4.
2. de Oliveira Vigier, K., García-Álvarez, J. 2017. Chapter 4 Deep Eutectic and Low-Melting Mixtures in Bio-based solvents, Wiley, ISBN 9781119065395.
3. Jablonský, M., Škulcová, A., Malvis, A., Šíma, J. 2018. Extraction of value-added compounds from food industry based and agroforest biowastes by deep eutectic solvents. In Journal of biotechnology, Vol. 28, pp. 46–66.
4. Zainal-Abidin, M. H., Hayyan, M., Hayyan, A. and Jayakumar, N. S. 2017. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. In Analytica chimica acta, Vol. 979, pp. 1–23.
5. Jablonský, M., Škulcová, A., Šíma, J. 2019. Use of Deep Eutectic Solvents in Polymer Chemistry—A Review. In Molecules Vol. 24, No. 21, pp. 3978.
6. Chen, Y.-L.; Zhang, X.; You, T.-T.; Xu, F. 2019. Deep eutectic solvents (DESS) for cellulose dissolution: a mini-review. In Cellulose, Vol. 26, No. 1, pp. 205–213.
7. Loow, Y.-L.; New, E. K.; Yang, G. H.; Ang, L. Y.; Foo, L. Y. W.; Wu, T. Y. 2017. Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion. In Cellulose Vol. 24, No. 9, pp. 3591–3618.
8. Zdanowicz, M.; Wilpiszewska, K.; Spychaj, T. 2018. Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. In Carbohydr. Polym. Vol. 200, pp. 361–380.
9. Ren, H.; Chen, C.; Guo, S.; Zhao, D.; Wang, Q. 2016. Synthesis of a Novel Allyl-Functionalized Deep Eutectic Solvent to Promote Dissolution of Cellulose. In BioResources Vol. 11, No. 4, pp. 8457–8469.
10. Supeno, S.; Daik, R.; El-Sheikh, S. M. 2014. The Synthesis of a Macro-initiator from Cellulose in a Zinc-Based Ionic Liquid. In BioResources; Vol 9, No 1, pp. 1267–1275.
11. Zhang, Q.; Benoit, M.; De Oliveira Vigier, K.; Barrault, J.; Jérôme, F., Green and Inexpensive Choline-Derived Solvents for Cellulose Decrystallization. In Chem. Eur. J. 2012, 18, No. 4, pp. 1043–1046
12. Laitinen, O.; Ojala, J.; Sirviö, J. A.; Liimatainen, H. 2017. Sustainable stabilization of oil in water emulsions by cellulose nanocrystals synthesized from deep eutectic solvents. In Cellulose Vol. 24, No. 4, pp. 1679–1689.

13. Laitinen, O., Suopajarvi, T., Sirviö, J., Liimatainen, H. 2018. Superabsorbent Aerogels from Cellulose Nanofibril Hydrogels. In: M. Mondal (Ed.), *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, Springer Cham, Switzerland.
14. Sirviö, J. A., Heiskanen, J. P. 2017. Synthesis of Alkaline-Soluble Cellulose Methyl Carbamate Using a Reactive Deep Eutectic Solvent. In *ChemSusChem* Vol. 10, No. 2, pp. 455–460.
15. Suopajarvi, T., Sirviö, J. A., Liimatainen, H. 2017. Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps. In *Carbohydr. Polym.* Vol. 169, pp. 167–175.
16. Xia, Q., Liu, Y., Meng, J., Cheng, W., Chen, W., Liu, S., Liu, Y., Li, J. and Yu, H. 2018. Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass. In *Green chemistry* Vol. 20, No. 12, pp. 2711–2721.
17. Zhang, C. W., Xia, S. Q. and Ma, P. S. 2016. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. In *Bioresource technol.* Vol. 219, pp. 1–5.
18. Li, T., Lyu, G., Liu, Y., Lou, R., Lucia, L. A., Yang, G., Chen, J. and Saeed, H. A., 2017. Deep eutectic solvents (DESs) for the isolation of willow lignin (*salix matsudana* cv. *zhuliu*). In *International journal of molecular sciences* Vol. 18, No. 11, pp. 2266.
19. Liu, Y., Chen, W., Xia, Q., Guo, B., Wang, Q., Liu, S., Liu, Y., Li, J. and Yu, H. 2017. Efficient cleavage of lignin–carbohydrate complexes and ultrafast extraction of lignin oligomers from wood biomass by microwave-assisted treatment with deep eutectic solvent. In *ChemSusChem* Vol. 10, No. 8, pp. 1692–1700.
20. Chen, Z. and Wan, C. 2018. Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment. In *Bioresource technol.* Vol. 250, pp. 532–537.
21. Alvarez-Vasco, C., Ma, R., Quintero, M., Guo, M., Geleynse, S., Ramasamy, K. K., Wolcott, M. and Zhang, X. 2016. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization. In *Green Chemistry* Vol. 18, No. 19, pp. 5133–5141.
22. Kumar, A. K., Parikh, B. S. and Pravakar, M. 2016. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. In *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 23, No. 10, pp. 9265–9275.
23. Kumar, A. K., Shah, E., Patel, A., Sharma, S. and Dixit, G. 2018. Physico-chemical characterization and evaluation of neat and aqueous mixtures of choline chloride+ lactic acid for lignocellulosic biomass fractionation, enzymatic hydrolysis and fermentation. In *Journal of Molecular Liquids* Vol. 271, pp. 540–549.

Změna zaklížení papíru v čase, definované hodnotou Cobb60

Filip Škrobák, Štefan Šutý

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
OP papírna, Delfortgroup; Olšany 18, 78962 Olšany

Abstract: Sizing of paper is one of the most important parameters for papermakers. It is resistance of paper against water. (1) Liquid which wets surface of paper or penetrates into the paper can be different of composition: Water, printing ink, drink, oils and more. (2) Sizing of paper is important operations for runability or printability of paper through process. In these tests were used thin printing paper grades with different grammages. Target of this trials were define stability of sizing in time and change of cobb60 value in 3 months.

Keywords: Cobb60, Thin printing papers

1. Zaklížení papíru v průmyslu

V papírenském průmyslu je používáno několik druhů chemikálií pro zaklížení papíru. Nejznámější používané chemikálie jsou klížidla založená na AKD/ ASA, které se řadí do skupiny reaktivních klížidel. (3) Tyto klížidla reagují s hydroxilovou skupinou celulózy za vzniku β -keto-estru celulózy. (2) Reakce klížidel probíha v sušící části papírenského stroje, kdy při vysoké teplotě dojde k aktivaci AKD/ASA a zaklížení papíru. Zaklížení papíru je odolnost vůči kapalinám. (4) V tiskařském průmyslu slouží k tomu, aby nedošlo k rozplácení tiskařské barvy. Během času dochází ke stárnutí zaklížení papíru a jeho následnému stabilizování. Tento proces je tedy předmětem následujícího článku. (3)

1.1. Metodika vzorkování a uchování vzorků

Vzorkování proběhlo na papírenském stroji, kde byly odebrány vzorky vrstev z tamboru a následně na příčné řezačce nařezány na A4 formát v úzké délce. Všechny vzorky byly odebrány za stabilního provozu, bez přetahu a bez změny dávkování chemie. Po vzorkování byly všechny vzorky skladovány v klimatizované místnosti za konstantních podmínek 23 °C a 50 % rel. vlhkosti. Pro test byly odebrány 3 vzorky A, B, C – všechny vzorky patří do skupiny tenkých tiskových papírů.

Vzorek A – 45 gms/m² – zaklížený pomocí AKD, s upravenou hladkostí povrchu na kalandru.

Vzorek B – 60 gms/m² – zaklížený pomocí AKD, s upravenou hladkostí povrchu na kalandru.

Vzorek C – 35,5 gms/m² - zaklížený pomocí AKD, bez úpravy povrchu na kalandru.

Všechny vzorky byly změřeny na automatickém analyzátoru pro určení plstěncové a síťové strany. Všechny následující měření byly provedeny na plstěncové straně vzorku.

1.2. Metodika meření Cobb60

Vyříznutý vzorek se nechá vysušit v sušárně po dobu 5 minut při 105 °C. Po uplynutí této doby se vzorek nechá klimatizovat (relativní vlhkost 50 % a teplota 23 °C) po dobu 5 minut. Vysušený a klimatizovaný vzorek se zváží s přesností 0,001 g (A). Do prstence přístroje se nalije 100 ml destilované vody, vzorek se změří standardním postupem Cobb60. Papír se po analýze zváží na 0,001 g. (B) výsledek se poté vypočítá:

$$\text{Cobb60} = (B - A) \times 100 \quad (1)$$

Modifikace metody: jeden vzorek byl měřen se sušárnou a druhý byl měřen bez sušení v sušárně, aby se simulovalo standardní stárnutí papíru. (5)

1.3. Stanovení závislosti Cobb60 hodnoty na délce působení teploty

Pro stanovení závislosti Cobb60 na délce sušení byla sestavena křivka sušení: 5; 10; 15; 20; 25; 30 minut při teplotě 105 °C a následně byl změřen Cobb60 výše uvedeným postupem. Křivka byla stanovena pro vzorek A.

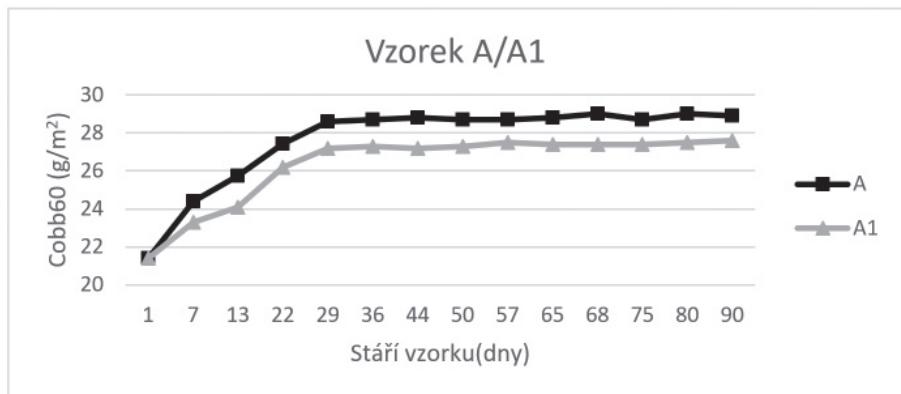
2. Vyhodnocení Vzorků A; B; C

Vzorky jsou vyhodnoceny v Grafech Obr. 1, 2, 3 a 4. Z výsledků vyplývá, že zaklížení papíru zraje v čase. Po 30 dnech nastává ustálení hodnoty zaklížení pro vzorky A a B a již dále se nemění. Pro vzorek C nastává ustálení až po 40 dnech. Jedná se o nehlazený papír a tím pádem je povrch papíru otevřenější a rovnovážný stav nastává později. Hodnota Cobb60 je přímo závislá na délce sušení v sušárně. S delším působením teploty dochází k reaktivaci AKD a doklizení papíru. Při srovnání vzorků A/A1; B/B1; C/C1 je ve výsledku rozdíl cca 5 % mezi hodnotami se sušárnou a bez.

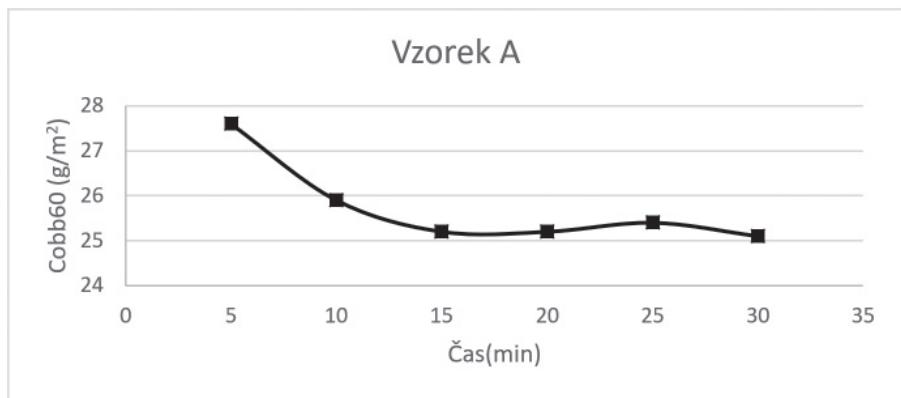
2.1. Vyhodnocení vzorku A 45 gms/m²

Z Obr. 1 je viditelné, že po 30 dnech dochází ke stabilizaci a zafixování hodnoty Cobb60. Během 30 dní se zaklížení papíru odbouralo z 21,4 g/m² na 28,9 g/m². Během 30 dní došlo k degradaci zaklížení o 7,5 g/m² (26 %) vody. Následně byla hodnota Cobb60 stabilní a již se dále nezvyšovala. Stanovení závislosti Cobb60 na délce vzorku v sušárně je k dispozici v Obr. 2 – z výsledků je viditelné, že se

AKD reaktivuje, až do působení teploty po dobu 15 minut, následně se již hodnota Cobb60 dále nemění.



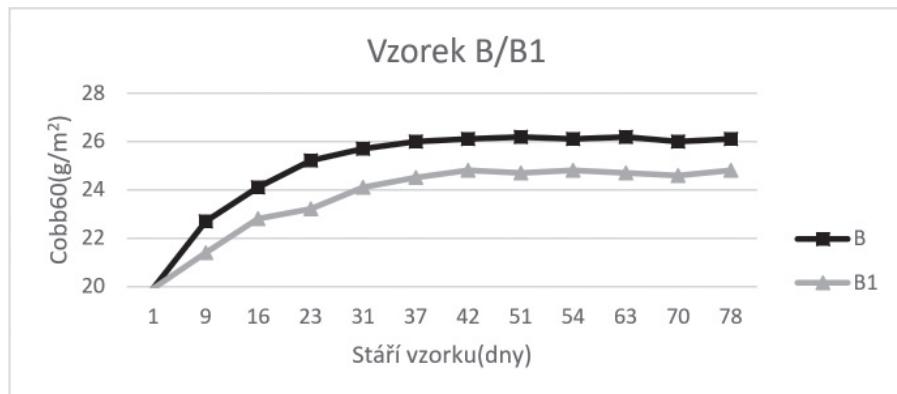
Obr. 1: Vývoj zaklízení papíru pro vzorek A/A1.



Obr. 2: Závislost hodnoty cobb60 na době sušení.

2.2. Vyhodnocení vzorku B 60 gms/m²

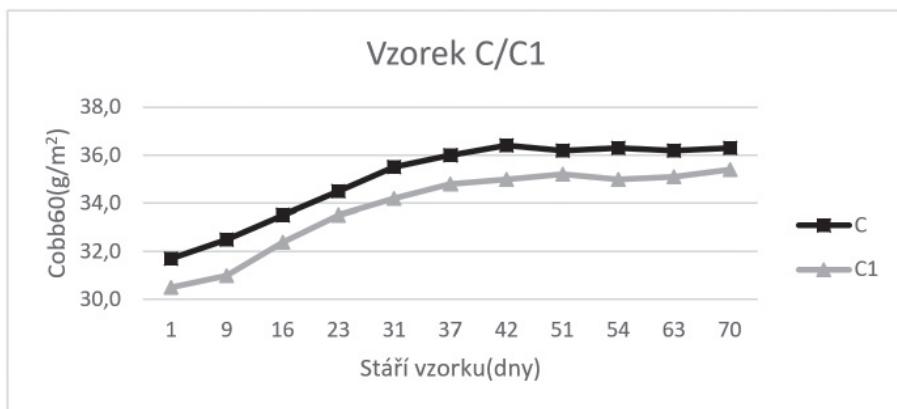
Z Obr. 3 je viditelné, že po 31 dnech dochází ke stabilizaci a zafixování hodnoty Cobb60. Během 31 dní se zaklízení papíru odbouralo z 19,9 g/m² na 26,1 g/m². Během 31 dní došlo k degradaci zaklízení o 6,2 g/m² (24 %) vody. Následně byla hodnota Cobb60 stabilní a již se dále nezvyšovala.



Obr. 3: Vývoj zaklížení papíru pro vzorek B/B1.

2.3. Vyhodnocení vzorku C 35,5 gms/m²

Z Obr. 4 je viditelné, že po 40 dnech dochází ke stabilizaci a zafixování hodnoty cobb60. Během 40 dní se zaklížení papíru odbouralo z 31,7 g/m² na 36,3 g/m². Došlo k degradaci zaklížení o 4,6 g/m² (13 %) vody. Následně byla hodnota Cobb60 stabilní a již se dále nezvyšovala.



Obr. 4: Vývoj zaklížení papíru pro vzorek C/C1.

3. Závěr

Pro Vzorky A, B, C byl stanoven vývoj zaklížení papíru v čase. Vzorky A, B se do stabilního stavu dostávají po 30 dnech. Odolnost vůči vodě se pro dané vzorky

snížila v průměru o 25 %. Důvod tohoto zhoršení může být přítomnost plnidel, které na sebe vážou AKD behem reakce v sušící skupině papírenského stroje, za vzniku vápenatých solí. Obsah popela byl pro oba vzorky shodný 16-17 %. V čase dochází k degradaci těchto solí na keton a tedy odbourání zaklízení papíru. Vzorek C se do stabilního stavu dostává po 40 dnech. Hodnota Cobb60 je vyšší, než v případě vzorku A, B – papír je nehlazený na kalandru, má drsnější povrch, který je více otevřený a přístupný penetraci vody do papíru. Odolnost vůči vodě se snížila o 13 %. Obsah plnidel byl nižší 14,5 %. Nižší obsah plnidel může být důvodem nižšího odbourání zaklízení papíru. Stabilizovaný stav nastáva při odbourání veškerých vápenatých solí AKD.

Vzorky A1, B1, C1 byly před vlastním stanovením sušeny v sušárně po dobu 5 minut. Hodnota Cobb60, těchto měřených vzorků, byla o 5 % nižší než v případě vzorků A, B, C. Ve vzorku papíru bylo přítomno nevázané AKD, které se při sušení navázalo na celulózu, nebo plnidla a tím pádem dokládilo vzorky.

Na základě získaných hodnot bylo vytypováno období pro následující měření: Vzorky A, B, C budou opět odebrány za stejných podmínek na papírenském stroji a měřeny pomocí FTIR – pro stopování AKD. Dále budou připraveny aršíky papíru v laboratorních podmínkách, zaklíženy pomocí AKD a následně měřeny s různým obsahem plnidel v čase.

4. Literatura

1. Smook, G. A. Hadbook for pulp and paper technologists. Vancouver: Angus Wilde Publications, 1992. ISBN 0-9694628-1-6.
2. Ek, Monika, Gellerstedt, Goran a Henriksson, Gunnar. Pulp and Paper Chemistry and Technology. Berlin: Walter de Gruyter GmbH and Co., 2009. ISBN 978-3-11-021343-0.
3. Hagiopol, Cornel a Johnston W., James. Chemistry of Modern Papermaking. místo neznámé: Georgia-Pacific Chemicals LLC, 2012. ISBN 978-1-4398-5644-4.
4. Niskanen, Kaarlo. Paper physics. Helsinki: Paperi ja Puu Oy, 2007. ISBN 978-952-5216-29-5.
5. ISO 535. Paper and board – Determination of water absorptiveness – Cobb method. 2014.

Chemical composition, thermal behavior of selected lignins and their applications

Aleš Ház*, Anton Lisý, Michal Jablonský, Richard Nádanyi, Igor Šurina

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia, e-mail: ales.haz@stuba.sk

Abstract: Lignocellulosic materials (biomass, wood) are mainly formed, in addition to other components, from the two most widely find polymers in the world: cellulose and lignin. The presented paper is devoted to the study of processes of thermal degradation of lignin, to the isolation of their degradation products, and to study the mechanisms of pyrolysis decomposition at selected temperatures. Lignins, whose thermal degradation was studied in this paper, were isolated from black liquor obtained by delignification of annual plants and softwood trees. Isolated lignins were pyrolyzed in range of temperature from 330 to 500 °C using analytical pyrolysis methods (Py-GC/MS). Pyrolysis was carried without and also in the presence of two metal catalysts (5 % Pd/C and 5 % Ru/C). Non-catalytic Py-GC/MS was used to identify the lignin as reference basis to evaluate the effect of the above-listed catalysts. In this work was also observed catalytic influence of 5 % Pt/C in hydrogen atmosphere and presence of different concentration of oxalic acid has considerable effect on depolymerisation of lignin. Next parameter what was established, was yields of bio-oil with temperature range of 280–310 °C.

Keywords: lignin, catalysis, depolymerisation, application, biomass.

1. Introduction

The term lignin was introduced in 1819 by de Candolle. In general, lignin can be defined as an aromatic biopolymer which is part of the structural components of wood and plants. The percentage of lignin in cells is in the range of 15-40 %. In plants, the content of lignin is less than 15 %, but on the other hand, its share in woods is much higher. In the case of coniferous trees, the range of lignins is from 24 to 33 %, and in broad-leaved trees, it is 19 % to 28 % [1].

With the current emphasis and potential growth of cellulosic ethanol, there should be an abundance of lignin which can be used as source of process heat or converted to renewable fuels via various thermochemical approaches. Because of the aromatic structure of the lignin polymer, there is a potential to produce aromatic hydrocarbons by thermochemical processing, particularly pyrolysis [2,3]. In the case of lignin, this is a complex conversion process, where several reactions occur at the same time. The mechanism of lignin depolymerization is affected by many factors: the type of lignin, the residence time, the reaction temperature, the concentration of the catalyst, or the reaction medium. All of these factors ultimately affect the final

product composition and linkage cleavage mechanism. The formation of chemical compounds in thermal degradation of the lignin is known [4-7].

Oxidative cleavage of C—C and C—O—C bonds in lignin results in the formation of vanillin and various acyclic organic acids, however, the oxidation itself is not attractive due to the formation of free radicals, which subsequently leads to the copolymerization of the compounds and the formation of the carbon residue. On the other hand, the reductive cleavage of these bonds is much more efficient and allows the formation of monomeric compounds (e.g., phenols, benzene, toluene, xylene, etc.). Reduction thermochemical conversions include pyrolysis, catalytic cracking, solvolysis, hydrogenolysis and hydrothermal conversion [8].

2. Materials and methods

The annual plants, hemp and flax, used for obtaining black liquor were kindly supplied by OP Papírna Ltd. (Olšany, Czech Republic). The black liquor obtained had the following characteristics: pH of 12.9 ± 0.3 (determined by a digital Jenway (3510 pH-meter, UK), and density 1.242 g/mL (determined by measuring the mass with the known volume of the black liquor), ash 45.75 ± 0.32 wt %.

Isolation of lignins

In this work the used black liquors were supplied by the paper mills where one of them is focused on annual plants processing, and the second one is focused on hardwood processing. Two different lignin samples were used in this study. Precipitations were made by H_2SO_4 at $90^\circ C$ to pH = 4. Lignins were prepared from the black liquor by precipitation with dilute sulphuric acid (25 % w/w). 100 mL of the black liquor was treated with acid to obtain a final pH value 4 during heating at $90^\circ C$. After complete precipitation of lignins were filtered and twice washed with hot water to remove impurities. The lignins were then dried at $40^\circ C$ for 24 hours, by lyophilisation (LYOVAC TG) up to reaching a constant weight.

2.1. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) of samples was carried out using Mettler Toledo TGA/DSC 1 instruments. The analysis was performed in reduction atmosphere keeping identical temperature regime for all samples. The atmosphere was ensured by nitrogen; flow rate 50 ml/min^{-1} . The measurements were performed in the temperature interval of $30\text{--}800^\circ C$ in three segments. At the beginning, the sample was conditioned at $30^\circ C$ for 3 min. Subsequently, thermodynamic segment occurs increasing the temperature by $10^\circ C/\text{min}$. After reaching $800^\circ C$, the measurement was concluded at $800^\circ C$ for 3 min.

2.2. Lignin pyrolysis

The Py-GC/MS experiments were conducted using a Pyroprobe 5150 (CDS Analytical) with a direct connection to an Agilent 7890A gas chromatograph (GC) equipped with an Agilent 5975C mass spectrometer detector. Samples were pre-

pared by mixing and introduced into the Pyroprobe in quartz tubes. The Pyroprobe comprised a quartz tube, heated by a platinum filament, 2–3 mm diameter and 1 cm. The average weight charged into the pyrolyzer (Py) was about 1 mg occupying about 1–1.5 mm in height in the quartz tube holder over packed quartz wool. The metal catalysts (Palladium, 5 % on carbon powder; Ruthenium, 5 % on activated carbon powder) were purchased from Alfa Aesar. For experiments including solid catalysts, the 10 % w/w of catalyst was mixed with the sample. The samples were pyrolyzed with the Pyroprobe set at 330/350, 400 and 500 °C and exposed to this temperature for 15 s. The temperatures were selected according to the DTG analysis.

2.3. GC/MS analysis

For GC/MS analysis, a GC 7890A gas chromatograph Agilent Technologies was used. The separation was made on a 30 m × 250 µm × 0.25 µm i.d. fused silica capillary column HP-5MS. The oven temperature was held at 60 °C for 1 min, and then heated by ramp 16 °C/min to 280 °C. The final temperature was kept for 2 min. The injector temperature was 280 °C with split mode. Helium was used as the carrier gas with flow 2 ml/min. The end of the column was introduced into the ion source of the Agilent Technologies model 5975C series mass selective detector (MSD) operated in electron impact ionization mode. The data acquisition system used ChemStation E software and analyzed compounds were identified with NIST and Wiley electronic libraries.

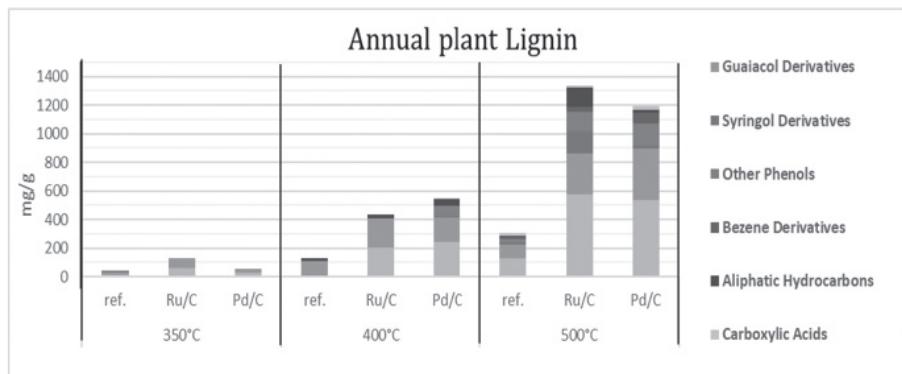


Fig. 1: The composition of compounds from annual plant lignin pyrolysis at different temperatures.

3. Results

One of the goals of the work was to study suitable conditions and to select a catalyst for the conversion of lignin. Perfect catalysts for lignin conversion to produce

aromatic compounds have been found to be metal catalysts on charcoal [9–13], of which 5 % Pd/C and 5 % Ru/C were selected. The final product of biomass or lignin pyrolysis is either liquid or gas, depending on the reaction temperature and time. Under normal circumstances, an increase in pyrolysis parameters causes degradation to simpler components of lower molecular weight [14]. Pyrolysis of lignin is very complex and is influenced by several factors, such as the type of raw material, the rate of heating, the reaction temperature, added additives (catalysts) etc.

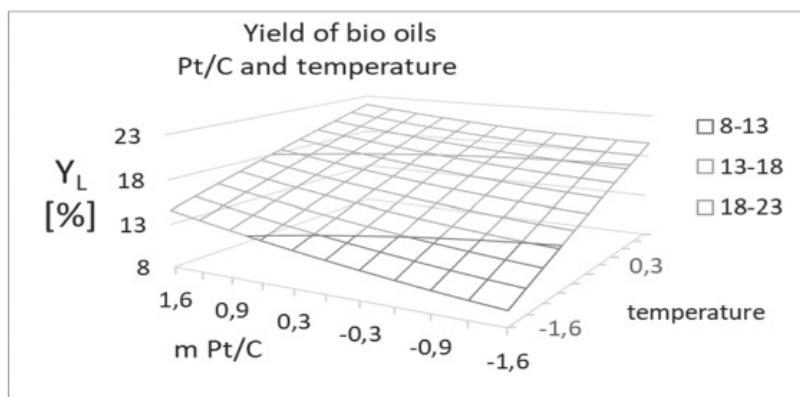


Fig. 2: The yield of bio-oils according to the amount of catalyst and the temperature at the concentration of 1.05 mole of oxalic acid.

The main products of lignin pyrolysis include carbon monoxide gas and carbon dioxide gas, volatile liquids (methanol, acetone and acetaldehyde), monolignols, monophenols (phenol, guaiacol, syringol and catechol) and other polycondensed phenols. The major products obtained by pyrolysis are guaiacol, syringol, creosol, 4-ethyl guaiacol, 4-vinyl guaiacol, 4-propylguaiacol, phenol etc.

Liquefaction of the lignin was carried out in a pressure reactor (Mini Bench Top Reactor, Parr) which has the following parameters: the maximum operating pressure $P_{max} = 20$ bar, maximum volume $V_{max} = 300$ ml Heating Mantles 400 W, the control unit (model 4835) with a PID regulation. Inside the property has a sensor of temperature and pressure, agitator and cooling circuit. After weighing, the lignin solvent, which was either water or oxalic acid, and the catalyst, the reactor is closed and before the initial pressurisation with hydrogen three times and then purged his pressurized to the initial pressure of 15 bar. After preparing the lignin it was required its characterization, which is used for elemental analysis and thermal analysis. From the first derivative thermogravimetric curve (DTG) further determine the temperature pyrolysis products intruding at these temperatures were captured and evaluated by GC/MS. Semi-quantitative analysis most abundant 2-methoxyphenol in the temperature range 110–310 °C. The largest share (60.7 %) was detected at 110 °C. Throughout

the temperature range, the material to be detected 2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguajakol). The largest share of 14.5 % was observed at 700 °C. Creosol in pyrolysis representation was highest in the temperature range 310–350 °C. Another compound with high presence during pyrolysis (almost 16 % at 450 °C) was 2,6-dimethoxy-phenyl (syringol).

4. Conclusion

In the pyrolysis of lignin originating from annual plants, the number of substances increased with increasing temperature. However, in rare cases the stagnation of the monitored substances production or their decline was observed. As Fig. 1 shows that the amount of guaiacol derivatives at 400 °C and the use of the palladium catalyst dropped, and the phenol gain increased. This trend was maintained at increasing temperature. In the case of the ruthenium catalyst used, the guaiacyl derivative content increased at 500 °C. In the case of the ruthenium catalyst used, the content of syringol derivatives was increased at 500 °C.

The greatest number of identified substances was: cresol (2-methoxy-4-methylphenol), guaiacol (2-methoxyphenol); 6-methylguaiacol (2-methoxy-6-methylphenol); 4-ethylguaiacol (4-ethyl-2-methoxyphenol); syringol (2,6-dimethoxyphenol); 4-xylenol (2,4-dimethylphenol); 2,3-dimethylphenol; eugenol; isoeugenol (2-methoxy-4-[(E)-prop-1-enyl]phenol); cyclopent-2-en-1-one, 2-Methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol).

Results from hydrogenolysis can be summarized in next points:

- temperature in the studied intervals of 260–310 °C has important influence on the yields of bio-oils,
- using of catalyst 5 % Pt on C, and of acid oxalic (concentration of 0,1 to 2 mol), has shown in the amounts of 5 % addition on the weight of lignin sample, as an appropriate method for increasing of the bio-oil yields in the process of lignin liquefaction,
- obtained bio-oil was composed mainly by phenolic compounds, which means that after appropriate separation they could be used as a source of chemicals or as a raw materials for organic synthesis.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, VEGA grants 1/0403/19 and STU Grant scheme for the Support of Young Researchers under contract No. 1608 and for Support of excellent Teams of Young Researchers No. 1678.

5. References

1. F. G. CALVO-FLORES., et al. Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications. John Wiley & Sons, 2015.

2. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106, 4044–4098, 2006.
3. J. Evans, T. A. Milne, Molecular characterization of the pyrolysis of biomass, *Energy Fuels* 1 (1987) 123–127.
4. A. Pineda; A. F. Lee. Heterogeneously catalyzed lignin depolymerization. *Appl Petrochem Res.* 6, 2016.
5. Jablonský, M., Kočiš, J., Ház, A., & Šima, J. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. *Cell. Chem. Technol.*, 49(3-4), 267–274, 2015.
6. A. Ház, M. Jablonský, A. Orságová, I. Šurina, Characterization of lignins by py-GC/MS. In 4th International Scientific Conference, Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare, Slovakia, pp. 55–59, 2013.
7. A. Ház, M. Jablonský, A. Orságová, I. Šurina, Determination of temperature regions in thermal degradation of lignin. In 4 the International Conference on renewable energy source, High Tatras, Slovak Republic, 2013.
8. B. Joffres et al. Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: A Review. *Oil & Gas Science and Technology*, 2013, Zv. 68, 4.
9. I. Surina, M. Jablonsky, A. Haz, A. Sladkova, A. Briskarova, F. Kacik, J. Sima, J., 2015. Characterization of non-wood lignin precipitated with sulphuric acid of various concentrations," *BioResources* vol. 10, pp. 1408–1423, 2015.
10. D. Meier, R. Ante, & O. Faix, Catalytic hydropyrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products. *Bioresource Technology*, 40(2), 171–177, 1992.
11. J. Long, Q. Zhang, T. Wang, X. Zhang, Y. Xu, & L. Ma, An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran. *Bioresource technology*, 154, 10–17, 2014.
12. J.-Y. Kim, J. Park, H. Hwang, J.K. Kim, Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylatedphenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014.
13. J. Long, Y. Xu, T. Wang, Z. Yuan, R. Shu, Q. Zhang, L. Ma, Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination. *Applied Energy*, 141, 70–79, 2015.
14. D. Ibarra, M. I. Chávez, J. Rencoret, J. C. del Rio, A. Gutiérrez, J. Romero, S. Camarero, M. J. Martínez, J. Jiménez-Barbero, A. T. Martínez, Lignin Modification during Eucalyptus globulus Kraft pulping followed by totally chlorine-free bleaching: A two-dimensional nuclear magnetic resonance, fourier transform infrared, and pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry study. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(9), 3477–3490, 2007.

Chemicko-technologický výzkum v ochraně archivních dokumentů před živelními pohromami

doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta chemické technologie
Ústav chemické technologie restaurování památek
Technická 5, Praha 6, Česká republika
michal.durovic@vscht.cz

Abstract: Floods and fires are the greatest danger to memory institutions, such as archives and libraries, in addition also theft. The paper describes the experience of the floods in 2002 that hit the Czech Republic, the technological research that helped address the situation. In the next section, the contribution focuses on the issue of fires in archives, current technologies of stable fire extinguishers and research on flame retardants.

Klíčová slova: archivy, archivní dokumenty, povodeň, požár, stabilní hasící zařízení, retardéry hoření

1. Úvod

Živelní pohromy ať jsou to záplavy a požáry, nebo krádeže a vandalismus představují pro paměťové instituce, jako jsou archivy, knihovny, muzea či galerie obrovské riziko, protože způsobují nenahraditelné ztráty kulturního dědictví. V případě povodní při rychlém zákroku a použití vhodných technologií lze škody významně minimalizovat. Při krádeži je určitá naděje, že dříve či později se dokumenty objeví na nějaké zahraniční aukci. Ale pro požáry platí „co shorelo, je ztraceno na věky“. Jedinou možností, jak chránit archiválie před zničením ohněm je preventivní ochrana, tj. vytvoření takových podmínek uložení, aby požár vůbec nevznikl, a když by vznikl, aby byl uhašen rychle a účinně. V České republice jsou zkušenosti především jak se záplavami (na Moravě v roce 1997 a v Čechách v roce 2002), ale také s krádežemi (především v 90. letech minulého století). Požáry se archivům v české republice zatím vyhýbají, což však nelze říci o některých institucích v zahraničí.

2. Povodně v archivech a knihovnách

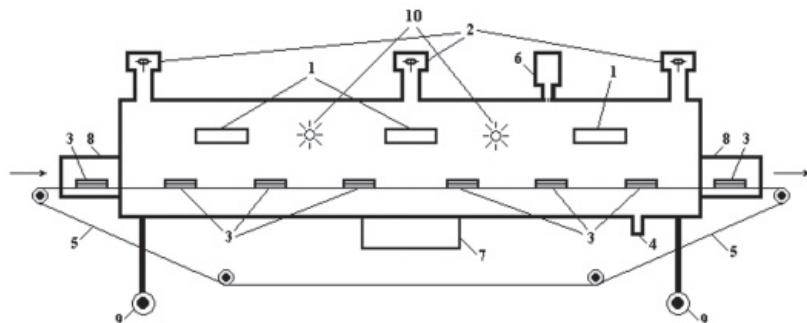
Povodně, které v srpnu 2002 zasáhly velkou část území České republiky, postihly mimo jiné i archivy, knihovny, muzea, galerie a další kulturní a vědecké instituce. V Praze vystoupala voda mnohde až do výše 4 m. Následující příklad snad vystihuje nejlépe situaci: v místech, kde byl umístěn Ústřední vojenský archiv a Archiv architektury a stavitelství Národního technického muzea v Praze byla zaznamenána

nejničivější povodeň v roce 1890. Voda tehdy vystoupala do výše 30 cm, v srpnu 2002 se hladina vody v těchto místech zastavila ve výši 4 m (!). Mezi nejvíce postižené instituce patřil již zmíněný Archiv architektury Národního technického muzea (unikátní plány na pauzovacím papíru a papírové modely), Ústřední vojenský archiv (dokumenty z 2. světové války, spisy vojenských soudů), spisovna Městského soudu v Praze (soudní spisy), spisovna Ministerstva zemědělství, Městská knihovna v Praze (rukopisy a tisky), Archiv Akademie věd ČR (knihovna, diplomy, fotografie), Archeologický ústav Akademie věd ČR (plány, fotografie) a Národní knihovna v Praze (tisky z 19. století). Jednotlivé dokumenty byly po opadnutí vody očistěny od bláta proudem vody. Malá část archiválií, knih a především fotografií a skleněných negativů byla sušena volně na vzduchu. Výhodou tohoto způsobu sušení je šetrnost k sušenému materiálu, nevýhodou je ale pracnost, náročnost na prostor a problémy s růstem plísni. Proto bylo v souladu s mezinárodními doporučeními rozhodnuto, že zbylé materiály po očistě budou zabaleny do polyethylenových sáčků, popsány a rychle zmraženy na teplotu cca -20 až -25 °C. Tím se stav stabilizoval a vytvořil se prostor pro hledání a organizování optimálního řešení. V současné době je většina materiálů archivní povahy, knih, rukopisů, prvtisků, map a plánů o celkovém objemu přibližně 2000 m³ zmražena v Mochovských mrazírách a.s., provozovna Kladno. Bylo nutné zvolit vhodné metody sušení zmražených dokumentů a zkušeností s témito technologiemi bylo poskrovnu. Proto vznikl výzkumný projekt „Studium vlivu sušících metod na fyzikálně-chemické a mikrobiologické vlastnosti různých druhů papíru“.[1] Ve zmíněné studii bylo testováno horkovzdušné sušení, vakuová sublimace (vacuum freeze-drying), sušení vlhkým teplem, sušení volně na vzduchu, vakuové sušení, vakuové balení (vacuum packing) a sušení mikrovlnami. Ze samotné studie a získaných praktických zkušeností vyplynuly některé důležité závěry, které se následně promítly do návrhu řešení povodňové situace v České republice:

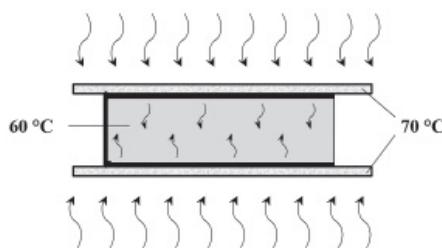
- a) vysušení materiály jakoukoli metodou vyžadují následnou dezinfekci,
- b) horkovzdušné sušení lze použít pouze pro materiály, u kterých se nepředpokládá jejich dlouhodobé uchování,
- c) metoda vakuové sublimace je vhodná pro testované materiály s výjimkou výsece nasáklivých papírů,
- d) metoda vakuového balení je vhodná pro všechny typy testovaných materiálů, její nevýhoda je značná pracnost,
- e) vakuové sušení lze všeobecně použít pro všechny typy testovaných materiálů,
- f) sušení vlhkým teplem je vhodné pro hromadné sušení materiálů, u kterých lze tolerovat mírné zhoršení mechanických vlastností a u kterých se nepředpokládá jejich dlouhodobé uchování,
- g) volné sušení na vzduchu je nejšetrnější metoda, její nevýhoda spočívá v náročnosti na pracovní síly a prostor.

I když sušení pomocí mikrovln bylo použito v malém rozsahu již při povodních na Moravě v roce 1997, byl tento způsob sušení podrobně zkoumán Ústavem chemických procesů Akademie věd ČR a vznikla unikátní sušící technologie, která

byla posléze patentována.[2,3] Samotné zařízení (Obr.1) se skládalo ze dvou částí, ve kterých se papírové svazky pohybovaly automaticky po běžících pásech zhotovených z teflonu. První část tvoří tunel s magnetrony o celkovém výkonu 8 kW s možností regulace jejich výkonu. Zmrzlé svazky se umístily mezi speciální keramické desky (Obr. 2) a nechaly se procházet otevřeným tunelem s mikrovlnami rychlostí 0,5 m/min. Odvod tepla a par byl zajištěn odtahem. Po vyjmutí svazků z tunelu se odklopily horní keramické desky a knihy byly přemístěny na druhý pás, který procházel chladícím tunelem, aby se zabránilo přehřátí papíru. Před závěrečnými cyklem byly vysušené knihy ještě dle potřeby dezinfikovány pomocí UV záření, resp. vzniklým ozonem. Proces byl ukončen po naměření vlhkosti v papíru do 10 % (hm). Vliv této technologie na fyzikálně-chemické vlastnosti papírových vzorků, včetně mikrobiologické účinnosti byl následně podrobně studován.[2] Mikrobiologické zkoušky prokázaly, že účinnost dezinfekce materiálu touto technologií byly téměř stoprocentní. Avšak vzhledem ke snížen některých mechanických a optických vlastností testovaných vzorků byla tato technologie doporučena pouze pro sušení běžných tištěných materiálů.



Obr. 1: Schéma zařízení pro sušení mikrovlnami [2] (1-magnetrony, 2-ventilatory, 3-knihy, 4-výpust vody, 5-pohyblivý pás, 6-detektor kouře, 7-kontrolní panel, 8-absorpční a reflexní zona, 9-kolečka, 10-UV lampy).



Obr. 2: Princip sušení mikrovlnami za použití keramických filtrů mikrovlnného záření [2].

Dalším problémem usušených dokumentů po povodních byl nepříjemný zápachem, který znepříjemňoval a mnohdy i znemožňoval jejich další využití (např. soudní spisy). Proto pro odstranění tohoto zápachu byla navržena technologie ozonizace, jejímž principem bylo krátkodobé uložení archiválí do prostředí se zvýšenou koncentrací ozonu. Dokumenty byly umístěny v místnosti, kde byly vystaveny po dobu 60 minut působení ozonu, který byl generován přístrojem Airozon Supercracker (model POCS-500, Trotec, Německo). Koncentrace ozonu dosáhla během 10–15 minut hodnoty $1\,144\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ a následně klesala. Proces probíhal při teplotě $18\text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti 55 %. Vzhledem k tomu, že ozon je považován za významný vnější degradační činitel poškozující archiválie, byla vypracována studie, jejíž cílem bylo ověření vlivu technologie ozonizace na chemické, optické a mechanické vlastnosti různých druhů papírů a na typické záznamové prostředky. Z této studie vyplynulo, že ozonizace neměla negativní vliv na sledované vlastnosti studovaných lignocelulózových podložek (filtrační papír Whatman 1, papír pro dokumenty dle ČSN ISO 9706, dřevitý papír, bezdřevý psací papír, bělená sulfitová a chemotermomechanická buničina). Obdobně tak nebyla ozonizací ovlivněna stabilita vybraných arylmetanových barviv (Acid Red 87, Acid Green 16, Basic Violet 1, Basic Blue 6, Basic Green 4) ani reálných archiválí z 19. a 20. století. Ozonizaci však nebylo možné považovat za účinnou dezinfekci dokumentů.[4]

3. Požáry v archivech a knihovnách

Přičinou vzniku požárů v budovách knihoven, archivů, depozitářů muzeí či galerií jsou obvykle technické závady, neopatrnost, nedbalost a v neposlední řadě žhářství, jak je patrné z následujícího přehledu požárem zasažených archivů a knihoven (Tab.1).

Tab. 1: Příklady některých knihoven a archivů zasažených požárem na konci 20. a počátku 21. století [5].

Datum	Instituce	Město	Pravděpodobná příčina požáru
1988	Biblioteka Rossijskoj Akademii nauk Knihovna Ruské akademie věd	Petrohrad (Rusko)	žhářství
1992	Nacionalna i univerzitetska biblioteka Bosne i Hercegovine Národní a univerzitní knihovna Bosny a Hercegoviny	Sarajevo (Bosna a Hercegovina)	výbušnina (vojenský konflikt)
1994	Norwich Central Library Ústřední knihovna v Norwichi	Norwich (UK)	technická závada

Datum	Instituce	Město	Pravděpodobná příčina požáru
1996	Linköpings stadsbibliotek Městská knihovna v Linköpingu	Linköping (Švédsko)	žhářství
2003	Dār al-Kutub wa al-Wathā'iq al-'Irāqiy-yah Irácká národní knihovna a archiv	Bagdád (Irák)	žhářství (patrně politický motiv)
2004	Herzogin Anna Amalia Bibliothek Knihovna vévodkyně Anny Amalie	Výmar (Německo)	elektrické zařízení
2014	Státní archiv Bosny a Hercegoviny	Sarajevo (Bosna a Hercegovina)	žhářství (sociální nepokoje)
2015	Institut naučnoj informacii po obščestvennym naukam Knihovna Ústavu vědeckých informací pro společenské vědy Ruské akademie věd	Moskva (Rusko)	elektrický zkrat

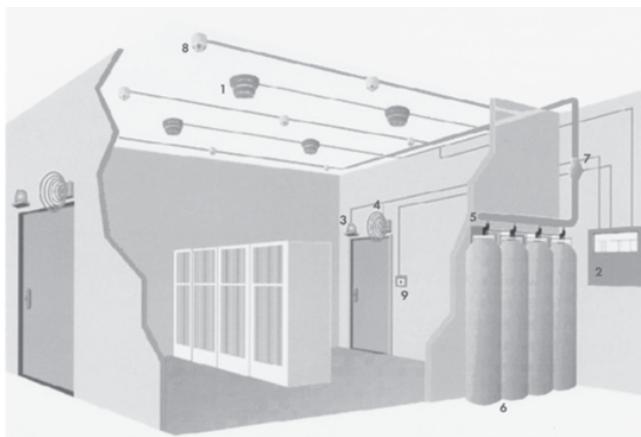
Těsně uspořádané knihy v policích nebo archivní krabice se sice pomalu rozhořívají, zato jejich hašení je obtížnější. Po potlačení ohně hasícím systémem je potřebné zlikvidovat případný dountavý požár obsahu krabic, neboť jinak může dojít k návratu do fáze plamenného hoření. Při zahřívání celulózy nad 120 °C dochází k pozvolnému rozkladu, za teploty cca 162 °C lze pozorovat žloutnutí a při dosažení teploty 240 °C se z celulózy uvolňují plynné zplodiny a dochází k uhelnatění, pokud proces probíhá za nepřístupu vzduchu, je teplota vyšší (275 °C). Meziproduktem tepelného rozkladu je levoglukosan (anhydrid glukózy), který se považuje za hlavní zdroj dalších hořlavých látek. Vzniká také značné množství kouře se slabě kysehou reakcí, jeho částice jsou menší než 10 µm. Kromě uhlíku obsahuje vzniklý kouř popel se zbytky plnív a klížidel, kapalné uhlovodíky, vodu a řadu dalších látek. Nejsou-li předměty v širokém okolí opatřeny obaly, částice nedokonale spáleného materiálu se usadí přímo na jejich povrchu.

V současné době se v archivech využívá celá řada automatických stabilních hasících zařízení (SHZ), kde přednost se dává těm systémům, které jako hasební látku využívají plyny. Důvod je zřejmý, při vzniku požáru a následném hašení je riziko poškození uložených objektů hasební látkou významně menší, než při použití vodních systémů. Mezi nejrozšířenější SHZ využívající inertní plyny patří INERGEN (směs argonu, dusíku a oxidu uhličitého), systém FM-200 využívá halony (1,1,1,2,3,3 heptafluorpropan), případně FE-13 (trifluormethanem). Dále pak je využíván také levný dusík, naopak od dříve využívaného oxidu uhličitého se

ustupuje. Systém INERGEN (Obr. 4) byl zvolen jako požární ochrana depozitářů Národního archivu v Praze. V příslušném požárním úseku dojde k ohlášení požáru pomocí čidel EPS. Po určitém časovém zpoždění (desetiny vteřiny), které je nutné k automatickému ověření požárního poplachu, se pomocí systému měření a regulace uzavřou protipožární klapky a vypne vzduchotechnika v celém podlaží. Do příslušných depotních sálů je vháněn hasební plyn, který je složen z 52 % dusíku, 40 % argonu a 8 % oxidu uhličitého. Obsah kyslíku v depotním sále se sníží z 21 % na 12,5 %, zatímco koncentrace oxidu uhličitého vzroste z 1 % na 3 %. Toto snížení obsahu kyslíku stačí k uhašení ohně. Přítomný oxid uhličitý stimuluje rychlosť dýchaní, zvyšuje účinnost dýchacího systému a tak i šanci na přežití přítomných osob. Zároveň však koncentrace oxidu uhličitého nesmí překročit pro zdraví bezpečnou hranici 5 %. Při zahájení napouštění sálů hasícím mediem dojde k pneumatickému otevření klapek, které jsou umístěny nad vstupem do depotního sálu, a odvedení přebytečného vzduchu na chodbu. Po vyrovnaní přetlaku se klapky uzavřou.

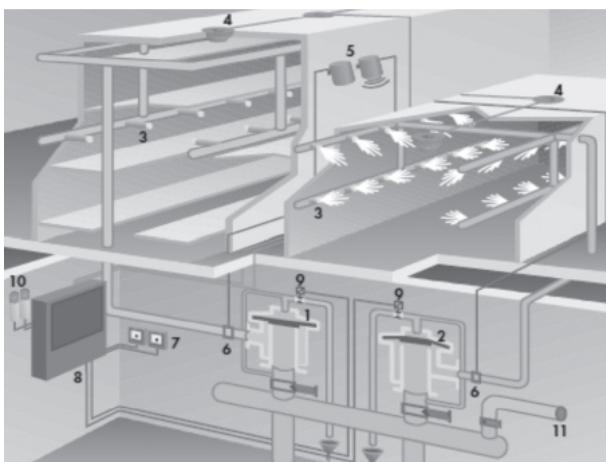


Obr. 3: Ohořelé archivní dokumenty po požáru Státního archivu Bosny a Hercegoviny v roce 2014 (foto autor).



Obr. 4: Požární ochrana prostoru depozitáře INERGENovým SHZ [6].

I když hašení vodou pomocí sprinklerů není v paměťových institucích doporučováno, existuje zajímavá alternativa a tou je hašení vodní mlhou. Mlhové trysky jsou podstatně menší než běžné sprinklerové hlavice. Díky vysoké účinnosti mlhového systému klesá i nadmerné promočení hašených materiálů. Jsou používány dva systémy hašení vodní mlhou. V prvém případě se tlak vody pohybuje v rozmezí 40–200 barů a vytvořené kapičky mají převážně průměr 10–100 µm (ve srovnání s průměry kapek 600–1 000 µm ze sprinklerů), což vede k vysoce účinnému chlazení a zvládnutí požáru při nízké spotřebě vody. V druhém případě systém pracuje s tlakem 4–12,5 barů. V některých případech je voda uváděna do trysky spolu s dusíkem, který působí jako atomizér. Ve většině případů jsou mlhovou technologií uhašeny požáry s přibližně 40 % spotřebou vody ve srovnání s klasickými sprinclery.[6] V České republice bylo toto SHZ instalováno ve dvou novostavbách – v Moravském zemském archivu v Brně a Národní technické knihovně v Praze.



Obr. 5: Systém vysokotlaké vodní mlhy (Micro Drop®).

Zajímavým a perspektivním způsobem trvalé protipožární ochrany prostoru depozitářů je inertizace hypoxickým vzduchem (Hypoxy Air Inerting), tj. trvalé snížení koncentrace kyslíku v depozitáři na hodnoty mezi 13–15 % (v této atmosféře nehorej). Nejedná se tedy o systém reaktivní (systém, který reaguje na vznik požáru vypuštěním hasiva), ale o systém aktivní, který permanentním udržováním snížené koncentrace kyslíku v chráněném prostoru přímo zabrání samotnému vzniku požáru. Princip tzv. hypoxické ventilace je založen na separaci molekul plynů pomocí membrány z dutých vláken. Složení výsledného hypoxického vzduchu je 10 % kyslíku a 90 % dusíku, který je potrubím vháněn do depozitáře, dokud nelze koncentrace kyslíku na požadovanou úroveň. Depozitáře nejsou vybaveny klasickými detektory kouře, ale čidly, která sledují koncentraci kyslíku. Když čidla zaznamenají v chráněném prostoru vzestup koncentrace kyslíku nad stanovenou

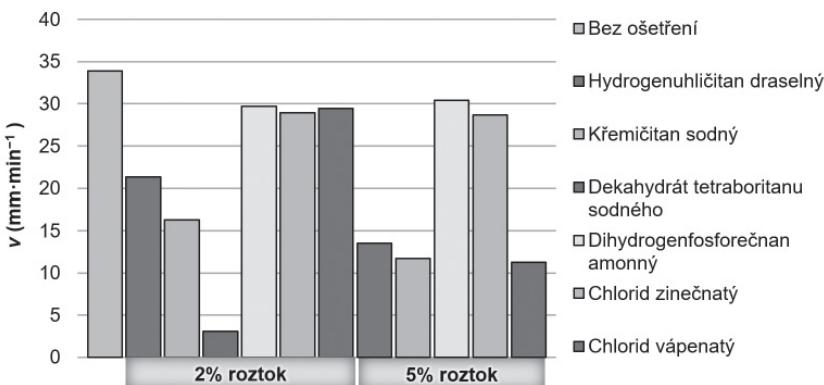
hodnotu, je prostřednictvím řídící ústředny aktivován dusíkový generátor, který dodá nezbytné množství dusíku.[6,7]

Poslední úrovní ochrany archivních dokumentů před požárem je použití retardérů hoření, které jsou aplikované přímo na archivní obaly, resp. archivní krabice. Retardér hoření účinně zpomaluje šíření ohně, snižuje množství produkovaného kouře a stimuluje tvorbu zuhelnatělého zbytku. Mechanismus účinku retardérů hoření lze dělit na chemický (účinek v plynné/pevné fázi) a fyzikální (absorpce energie, uvolňování nehořlavých plynů a vytváření difúzně rezistentní, radiačně izolační povrchové vrstvy).

Účinek retardérů hoření je popisován pomocí několika teorií:

- teorie ochlazování (během zahřívání ošetřeného předmětu dochází k endo- termnímu rozkladu nebo tání retardéru hoření, čímž se zpomaluje dosažení teploty vznícení/vzplanutí),
- teorie bariery (retardér při hoření tvorí na povrchu předmětu bariéru, jež brání v úniku těkavých hořlavých látek, přenosu tepla a přístupu kyslíku),
- teorie podpory tvorby zuhelnatělého zbytku (v důsledku dehydratace celulózy vzniká menší množství těkavých hořlavých látek, což vede k nárůstu zuhelnatělého zbytku bránícího v přenosu hmoty a tepla),
- teorie zřeďovacího efektu (hoření je zpomaleno v důsledku snížení koncentrace těkavých hořlavých látek a vzdušného kyslíku nad povrchem předmětu ředěním atmosféry nehořlavým plynem vznikajícím rozkladem retardéru hoření),
- teorie reakce v plynné fázi (při užití halogenovaných retardérů hoření, které uvolňují bromovodík nebo chlorovodík, dochází v plynné fázi k deaktivaci volných radikálů v plamenu, čímž je zároveň snížena produkce tepla).[5]

Přirozeně použitý retardér nesmí zhoršovat mechanické vlastnosti obalového materiálu, po dlouhou dobu nesmí ztráct účinnost, je cenově dostupný a přitom není škodlivý pro lidské zdraví a životní prostředí a ani nezvyšuje toxicitu produktů hoření. V diplomové práci [5] byla studována účinnost vybraných anorganických retardérů hoření po jejich aplikaci na lepenky fy Emba Paseky nad Jizerou a také



Obr. 6: Vliv retardérů hoření na lineární rychlosť hoření lepenky Prior [5].

po umělém stárnutí. Pro toto hodnocení byla využita zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné poloze vzorku dle normy ČSN EN 60695-11-10, termogravimetrická a diferenční termická analýza. Jako nejúčinnější byla vyhodnocena směs $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ s H_3BO_3 , pomocí níž bylo dosaženo při vyšších koncentracích dokonce rychlého samovolného zhášení plamene. Dobré retardační účinnosti dosahoval také hydrogenuhličitan draselný, krémičitan sodný a při vyšší koncentraci i chlorid vápenatý.(Obr.6).

4. Závěr

Živelní pohromy mohou zásadním způsobem ohrozit kulturní dědictví státu, národa. Proto každá odpovědná paměťová instituce by se na takové situace měla připravit ať po stránce technické, tak po stránce organizační. Odpovědně posouzená rizika, která reálně instituci hrozí, z toho vycházející krizové plány, podrobně zpracované krizové instrukce a funkční krizový tým, to vše může rozsah případných poškození významně snížit. Významnou roli v těchto procesech má též technologický a konzervátorský výzkum. Problémů k řešení je ještě mnoho.

5. Literatura

1. Studium vlivu sušících metod na fyzikálně-chemické a mikrobiologické vlastnosti různých druhů papíru. 2004. Národní knihovna České republiky, Praha, Státní ústřední archiv v Praze.
2. Hajek, M., Ďurovič, M., Paulusová, H., Weberová, L. 2011. Simultaneous Microwave Drying and Disinfection of Flooded Books. In Restaurator, vol. 32, p 1-21.
3. Hájek, M., Církva, V., Drahoš, J., Ďurovič, M., Paulusová, H., Weberová, L.: Zařízení pro vysoúšení knižního a podobného papírového materiálu. (Czech). Pat. No. PUV 2006-18008. Podáno: 06.08.18, Patentován: 06.10.02. [12506].
4. Ďurovič, M., Paulusová, H., Straka, R., Bacílková, B. 2008. Studium vlivu ozonizace na archivní materiály. Národní archiv, Praha.
5. Nováková, M. 2016. Retardéry hoření pro archivní lepenky. Diplomová práce, VŠCHT Praha.
6. Ochrana archivních materiálů před živelnými pohromami v síti archivů České republiky. Závěrečná zpráva z grantového úkolu. 2004. Národní archiv, Praha.
7. Zelinger, J. 2010. Technologie ochrany kulturního dědictví před požáry. Technické muzeum v Brně, Brno.

Deacidification and strengthening of cellulose-based artefacts

Doris Bračič*, Lunjakorn Amornkitbamrung, Silvo Hribenik, Matej Bračič,
Tamilselvan Mohan*

Laboratory for characterization and processing of polymers, Faculty of Mechanical
Engineering, University of Maribor, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia,
E-mail: *tamilselvan.mohan@um.si

Abstract: Colloidal dispersions of functionalized alkaline nanoparticles (Ca(OH)_2) were stabilized by hydrophobic cellulose derivative in non-polar hexamethyldisiloxane solvent and employed to treat historical wood pulp paper by a dip coating technique. The pH-test and back titration experiments of coated papers showed a complete acid neutralization ($\text{pH} \sim 7.4$) and introduction of adequate alkaline reserve even after prolonged accelerated aging. Results from Scanning electron microscope, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy measurements confirmed the deposition of a thin and smooth hydrophobic NPs/TMSC coatings on the paper fibers and desilylation of TMSC upon aging. The deacidified papers showed a reduced yellowing and improved mechanical properties as depicted by colorimetric measurements by Universal tensile strength measurements.

Keywords: alkaline nanoparticles, trimethylsilyl cellulose, HDSO, deacidification and mechanical strength.

1. Introduction

Large amount of written heritage on cellulose-based substrates such as paper, graphical works, manuscripts are deteriorating since 1850ies. Deterioration of paper is mainly caused by acidity created during natural ageing [1,2]. During hydrolysis, the cellulose β -(1-4)-glycosidic bonds are cleaved [2,3] resulting in the irreversible depolymerization of cellulose chains and afterwards into a substantial reduction of mechanical strength [4]. Deacidification processes were developed to neutralize the acids in paper and to provide an alkaline reserve, which will neutralize acid generated in paper later. [2,5]. Compared to other existing deacidification treatments, in this work, we introduced an organic colloidal dispersion consisting of magnesium/calcium hydroxide nanoparticles stabilized by trimethylsilyl cellulose for the simultaneous deacidification and mechanical strengthening of naturally and artificially aged historical woold pulp paper.

2. Methods and results

For deacidification of historical wood pulp (HWP) papers a simple dip coating procedure was used. An in-situ chemical precipitation technique was used to create a multifunctional composite particles of calcium hydroxide (Ca(OH)_2). An aqueous solution of sodium hydroxide was added slowly to an aqueous solution of

polysaccharide containing a calcium chloride under vigorous stirring at 25 °C. To remove the sodium chloride (NaCl) produced during the reaction, the precipitate was washed with MilliQ-water followed by centrifugation. The purified precipitate was dried in an oven at 60 °C for 12 h. Pure Ca(OH)₂ particles were prepared in the same way as above without the addition of any polysaccharide. Ca(OH)₂ composite particles were added TMSC (dissolved in HMDSO). The mixtures were sonicated to obtain a stable colloidal dispersion of Ca(OH)₂ composite particles in TMSC solution.

2.1. Stability of nano-dispersion

For creating stable dispersion, polymers as stabilizers are often used. In this work, a renewable biopolymer, cellulose derivates, as a stabilizer was used, in order to obtain fully compatible composite particles for the conservation of cellulose-based cultural heritage materials (for example, aged papers). The kinetic stability of the nanoparticles in solution was examined by UV-Vis spectroscopy. Fig. 1 shows the UV-Vis absorbance (600 nm) of Both pure and polysaccharide functionalized particles tend to settle down rapidly when dispersed in HMDSO leading to a sharp decrease in absorbance in the first few minutes of the test. In contrast, the particles (pure as well as functionalized ones) dispersed in TMSC solution show an enhanced colloidal 61 stability. In this case, the absorbance is nearly constant (above 90 %) during the whole duration of the test.

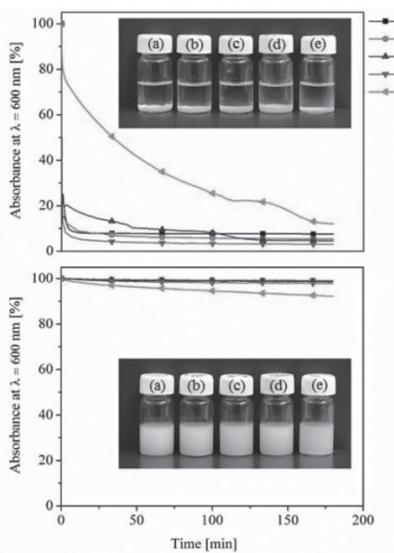


Fig. 1: Kinetic stability of particles dispersed in HMDSO (top) and TMSC (bottom).

- (a) pure Ca(OH)₂,
- (b) 0.2 % Type 1 PS -Ca(OH)₂,
- (c) 2 % Type 1 PS -Ca(OH)₂,
- (d) 0.2 % Type 2 PS -Ca(OH)₂ and
- (e) 2 % Type 2 PS -Ca(OH)₂.

2.2. Optical appearance

The macroscopic images of the uncoated and coated historical wood pulp (HWP) papers are shown in Fig. 2. HWP paper with TMSC-pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles, homogeneous particle deposits are immobilized on the fiber surfaces (b). A homogeneous deposition is also observed in papers coated with TMSC-2 % Type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (c). A lesser amount of particles deposition on papers is observed when TMSC 2 % Type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles are employed for coating (d).

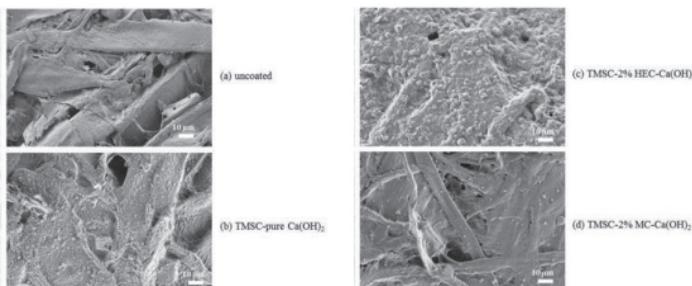


Fig. 2: SEM images of uncoated and coated papers. (a) uncoated, (b) TMSC-pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles coated, (c) TMSC-2 % Type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles coated, and (d) TMSC-2 % Type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles coated.

2.3. Neutralization of paper

The neutralization of acids and the introduction of an alkaline reserve (AR) in paper is highly important in paper conservation to prevent or slow down further hydrolysis. The pH and alkaline reserve of coated and uncoated HWP paper are given in Tab. 1. Uncoated HWP paper is acidic with a pH of 4.6 as determined by pH measurement. Coating with TMSC does not result in any change of AR. By coating HWP paper with TMSC- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pure and composite) particles, pH and AR are increased to 11 and 20 to 40 meq [OH⁻]/100 g (corresponding to 0.7-1.6 wt.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$). The results show that composite particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can eliminate the acidity and simultaneously introduce a sustainable alkaline reserve to paper.

Tab. 1: Alkaline reserve (AR in meq[OH⁻]/100g of paper) and pH.

Samples	pH	AR	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (wt. %)
Uncoated	4.6 ± 0.1	–	–
HMDSO coated	4.7 ± 0.1	–	–
TMSC coated	5.1 ± 0.2	–	–
TMSC-pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coated	10.9 ± 0.2	43 ± 3	1.6
TMSC-type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coated	11.4 ± 0.2	33 ± 2	1.2
TMSC-type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coated	11.4 ± 0.0	33 ± 2	1.2

2.4. Mechanical properties and degree of polymerization

The improvement of mechanical properties such as tensile strength and tensile strain at break were investigated. The hypothesis would be that TMSC or cellulose formed out of it would result in an increased fiber-fiber bond and therefore higher tensile strengths. The mechanical properties of uncoated and treated HWP paper are shown in Fig3. Significant improvement in tensile strength, elongation at break, and Young's modulus is obvious after coating with TMSC and TMSC-Ca(OH)₂ (pure and composite) particles.

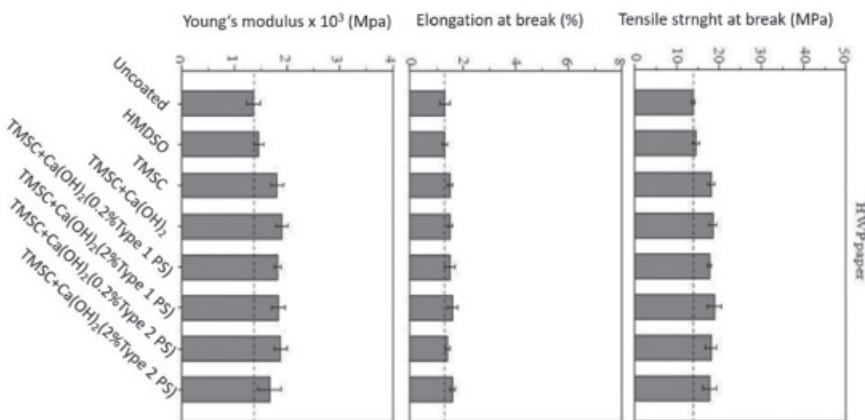


Fig. 3: Tensile strength at maximum and tensile strain at break of coated and uncoated paper before and after aging.

Acknowledgement

The authors are grateful to Slovenian research agency (ARRS) for financing to resume the work that was started at TU Graz.

3. References

1. P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi and G. Poggi, Langmuir, 2013, 29, 5110–5122.
2. J. W. Baty, C. L. Maitland, W. Minter, M. A. Hubble and S. K. Jordan-Mowery, BioResources, 2010, 5, 1955–2023.
3. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, & Wagenknecht, 1998
4. Babu, O'Connor, & Seeram, 2013; W. Baty et al., 2010; Whitmore Paul & Bogaard, 1994
5. M. A. Hubble, R. D. Smith, Zou X, S. Katuscak, A. Potthast, K. Ahn, BioResource, 2017, 12, 4410–77
6. G. Poggi, N. Toccafondi, L. N. Melita, J. C. Knowels, I. Bozec, R. Giorgi, P. Baglioni, Appl. Phys. A. 114 (2014) 685–693.

Kyselina polymliečna a jej potenciál pri príprave biodegradovateľných vlákien

Veronika Hrabovská¹, Ondrej Híreš¹, Marcela Hricová²,
Jozef Ryba², Anna Ujhelyiová²

¹Department of Collections Protection, Research and Development,
Slovak National Library, Martin

²Department of Plastics, Rubber and Fibers, Institute of Natural and Synthetic Polymers,
Slovak University of Technology in Bratislava
veronika.hrabovska@snk.sk

Abstract: From the point of view of the production and accumulation of polymer waste, it is necessary to look for new solutions to replace synthetic polymers. Biodegradable polymers represent a new chapter in the development and have a wide range of applications. The physical and mechanical properties can be improved and influenced by the addition of suitable additives or by forming mixtures with other biodegradable polymers. Biodegradable fibres made of polylactic acid with the addition of various additives as a new material with multifunctional properties can be used.

Kľúčové slová: biodegradovateľné vlákna, kyselina polymliečna, aditíva

1. Úvod

Vysoký hospodársky rast dvadsiateho storočia viedol k tomu veľkým problémom, a to k vyčerpávaniu zásob ropy, zvyšovaniu emisií skleníkových plynov a k hromadneniu pevného odpadového materiálu vyrobeného zo syntetických polymérov [1]. Veľkú časť tohto odpadu aj napriek pokrokovým technológiám zatiaľ nedokážeme recyklovať a ani ďalej užitočne spracovať. Na rozdiel od organických materiálov, odpadu zo syntetických polymérnych materiálov trvá veľmi dlhý čas, pokiaľ sa rozloží na netoxické zložky. Rovnako veľkým problémom sa javí aj neustále vyčerpávanie zásob ropy, ktoré sú neobnoviteľné a z ktorých sa vyrába väčšia časť dnes používaných polymérov [2].

Nové typy polymérnych materiálov, ktoré je možné ekologicky recyklovať, a tým aj znížovať mieru zaťaženia životného prostredia a ktorých výroba bude z iných zdrojov ako z ropy, sú potenciálnym riešením týchto problémov. Hovoríme o tzv. ekologickej biodegradovateľnej materiáloch a materiáloch z obnoviteľných zdrojov [3].

Biodegradovateľné polymery sú polymery, ktoré sa vplyvom pôsobenia mikroorganizmov a ich enzýmov rozkladajú na nízkomolekulové produkty (oxid uhličitý, vodu, biomasu a anorganické zlúčeniny). Môžu pochádzať buď z obnoviteľných zdrojov surovín (najčastejšie rastlinného, ale aj živočíšneho pôvodu) alebo sú vyrobené z fosílnych zdrojov surovín, bežne označované ako syntetické polymery (polyestery, polyamidestery, polyvinylalkohol, atď). I napriek tomu, že ich výroba vychádza z pet-

rochemických syntéz, sú biologicky úplne rozložiteľné. Polymérne materiály získané z obnoviteľných zdrojov surovín sa označujú ako biopolyméry [4].

Kyselina polyliečna (PLA) patrí do skupiny biopolymérov, pretože je k dispozícii z poľnohospodársky obnoviteľných zdrojov [3]. PLA sa vyrába z kyseliny mliečnej. Monomér – kyselina mliečna môže byť vyrobená fermentáciou alebo chemickej syntézou zo sacharidov. Primárne sa PLA získava fermentáciou sacharidov za pomocí baktérií z poľnohospodárskych plodín, napr. cukrovej trstiny, zemiakov a kukurice. Zdrojom sacharidov je v týchto plodinách škrob [5].

PLA je pevný termoplastický polymér, ktorý môže byť čiastočne kryštaličký alebo úplne amorfny. Je to bezfarebný a priehľadný polymér, tvrdý a neohybný. Vyznačuje sa nízkou horľavosťou a vysokou pevnosťou, je farebne stály a odolný voči UV žiareniu. PLA má veľmi dobré biokompatibilné vlastnosti [6]. PLA môže byť zvlákňovaná z taveniny na rôzne typy vlákien vrátane monofilamentov, multifilamentov, netkaných textilií, atď. Vlákna je možné ďalej spracovať dĺžením, aby sa dosiahli dobré mechanické vlastnosti, vysoká pevnosť, dobrá ťažnosť a dobrá rozmerová stabilita [7].

Vlákna vyrobené z PLA však stále nedosahujú vlastnosti vlákien vyrobených zo syntetických polymérov, a preto je snaha o modifikáciu nielen výrobného procesu, ale aj hmoty polyméru prídavkom aditív ako sú napr. zmäkčovadlá, pigmenty, atď. Najperspektívnejším smerom zabezpečovania špeciálnych mono- resp. multifunkčných vlastností vlákien je modifikácia vlákien, resp. povrchov vlákien a textilií nanotechnológiami [2, 8].

Jedným z najpoužívanejších nanoadditív v súčasnosti je vďaka svojej štruktúre a vlastnostiam halloyzit (HNT). Halloyzit je prírodný hydratovaný hlinitokremičitanový íl s dutou valcovitou geometriou. Vďaka tejto štruktúre ho väčšina aplikácií používa ako nosič [9]. Túto vlastnosť sme využili a HNT sme modifikovali fluorescenčným pigmentom (HNTP). Predpokladá sa, že fluorescenčný pigment bude naviazaný nielen na povrchu halloyzitu, ale aj vo vnútri jeho rúrkovitej štruktúry. Takto obsiahnutý pigment v halloyzite by mohol mať väčšiu stabilitu vo vlákne, pokiaľ ide o stabilitu pri termickom spracovaní a koloristických vlastnostiach s iba malou zmenou mechanických vlastností. Použitie samotných fluorescenčných pigmentov a modifikovaného halloyzitu fluorescenčnými pigmentami môže byť veľmi významné z hľadiska vývoja nových funkčných polymérnych nanokompozitných vlákien na báze nielen syntetických, ale aj biodegradovateľných polymérov potenciálne vhodných na prípravu inteligentných vlákien a textilií s požadovanými vlastnosťami [10].

2. Použité materiály a metódy hodnotenia

2.1. Použité materiály

Na prípravu biodegradovateľných vlákien boli použité tieto materiály:

- kyselina polyliečna 6202D PLA (PLA), (IngeoTM biopolymer), granulát od výrobcu Nature Works LLC,

- fluorescenčný pigment RADGLO® EA-15 (P), prášková forma, Belgicko,
- modifikovaný halloyzit (HNTP), modifikácia: 20 % fluorescenčného pigmentu vo vnútri a na povrchu HNT, výrobca: A1SYNTH, s. r. o., Bratislava.

Pred zvlákňovaním bola PLA vo forme granulátu sušená v laboratórnej sušiarni po dobu 3 hodín pri teplote 80 °C za občasného miešania. Následne sa vysušená PLA mechanicky miešala s príslušným množstvom aditív. Koncentrácia čistého fluorescenčného pigmentu a halloyzitu modifikovaného fluorescenčným pigmentom vo vláknoch bola 0,1; 0,3; 0,5 a 0,8 % hm.

Biodegradovateľné vlákna z PLA boli pripravené na pilotnom zvlákňovacom zariadení s konštantným teplotným režimom $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ rovnako pre všetky vzorky. Odtahové rýchlosťi boli 150 otáčok. min^{-1} . Vlákna boli následne dĺžené na maximálny dĺžiaci pomer λ_{\max} .

2.2. Metódy hodnotenia

Hodnotenie mechanicko-fyzikálnych vlastností: Na meranie bol použitý prístroj INSTRON 3343. Mechanické vlastnosti pripravených vlátkov sa stanovili podľa ISO 2062:1993, a to pevnosť, ľažnosť vlátkov pri pretrhnutí a Youngov modul. Každé vlátko sa hodnotilo na základe 10 meraní a upínacia dĺžka vlátkov bola 125 mm.

Hodnotenie termo-mechanických vlastností: Meranie sa uskutočnilo na prístroji TMA-50 vyrobenom firmou Shimadzu. Meranie sa robilo v teplotnom rozmedzí 30–100 °C, rýchlosť ohrevu 10 °C/min, dĺžka vlákna 9,8 mm. Termo-mechanické vlastnosti – teplota deformácie a rozmerová stabilita vlákna (relatívne skrátenie resp. predĺženie) boli vyhodnotené zo závislosti deformácie od teploty programom TA60.

3. Výsledky a diskusia

3.1. Mechanicko-fyzikálne vlastnosti PLA vlátkov

Práca bola zameraná na prípravu PLA vlátkov s akceptovateľnými mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami s obsahom rôznych špeciálnych aditív. Hodnotil sa vplyv zloženia na λ_{\max} a fyzikálno-mechanické vlastnosti vlátkov.

Tab. 1: Koncentrácia pigmentu (c_p), teplota dĺženia (T_D), maximálny dĺžiaci pomer (λ_{\max}), pevnosť pri pretrhnutí (σ), ľažnosť pri pretrhnutí (ϵ) a Youngov modul (E) PLA/P vlátkov.

PLA	c_p [%]	T_D [°C]	λ_{\max}	σ [cN/tex]	ϵ [%]	E [N/tex]
6202	0	100	4,1	$13,3 \pm 2,3$	$25,1 \pm 6,2$	$4,1 \pm 0,7$
	0,1	100	4,2	$10,1 \pm 3,4$	$18,0 \pm 3,8$	$4,2 \pm 1,0$
	0,3	100	3,9	$7,9 \pm 2,3$	$22,5 \pm 8,7$	$3,5 \pm 1,6$
	0,5	100	4,1	$5,4 \pm 2,1$	$12,6 \pm 4,2$	$2,8 \pm 0,7$
	0,8	90	4,0	$7,8 \pm 1,2$	$19,3 \pm 2,6$	$1,7 \pm 1,2$

Tab. 2: Koncentrácia HNTP (c_{HNTP}), teplota dĺženia (T_D), maximálny dĺžiaci pomer (λ_{\max}), pevnosť pri pretrhnutí (σ), ľažnosť pri pretrhnutí (ε) a Youngov modul (E) PLA/HNTP vlákien.

PLA	$c_{\text{HNTP}} [\%]$	TD [$^{\circ}\text{C}$]	λ_{\max}	$\sigma [\text{cN/tex}]$	$\varepsilon [\%]$	E [N/tex]
6202	0	100	4,1	11,8 $\pm 2,6$	20,1 $\pm 2,9$	4,0 $\pm 1,0$
	0,1	100	4,3	17,5 $\pm 2,6$	20,9 $\pm 2,1$	4,4 $\pm 0,6$
	0,3	100	3,7	12,3 $\pm 1,6$	22,9 $\pm 1,8$	2,3 $\pm 0,6$
	0,5	100	4,1	13,6 $\pm 2,3$	24,0 $\pm 4,6$	3,9 $\pm 1,0$
	0,8	100	4,0	12,1 $\pm 2,1$	23,8 $\pm 4,5$	3,8 $\pm 0,8$

PLA/P vlákna boli dĺžené pri $100\ ^{\circ}\text{C}$ rovnako ako vlákno z čistej PLA, okrem PLA vlákna s 0,8 % obsahom pigmentu. Teplota dĺženia všetkých PLA/HNTP vlákien bola $100\ ^{\circ}\text{C}$. Je preto možné konštatovať, že prídavok fluorescenčného pigmentu a halloyzitu modifikovanému fluorescenčnému pigmentom neovplyvňuje teplotu dĺženia PLA vlákien. Maximálny dĺžiaci pomer všetkých PLA/P ako i PLA/HNTP vlákien sa pohybuje okolo hodnoty 4 bez výraznejšej tendencie v závislosti od zvyšujúceho sa obsahu aditív. Koncentrácia pridaných aditív nemá teda jednoznačný vplyv na maximálny dĺžiaci pomer λ_{\max} PLA vlákien.

Najvyššie pevnosti dosahujú vlákna z čistej PLA a vlákna s nízkym obsahom pridaných aditív (P, HNTP). Nižšie pevnosti PLA vlákien s vyšším obsahom pigmentu môžu byť spôsobené horšou dispergáciou častíc pigmentu v hmote vlákna, čím sa môže znížiť aj orientácia vlákien, prípadne to môže súvisieť s nižšou kryštalinitou PLA (Tab.1).

Vlákna s koncentráciou HNTP 0,3–0,8 % majú pevnosti porovnateľné s čistou PLA (Tab. 2).

Podobné závislosti ako pri pevnosti boli nájdené aj pre Youngove moduly modifikovaných PLA/P vlákien, najvyššie dosahujú vlákna z čistej PLA a vplyvom zvýšenia koncentrácie pigmentu dochádza k poklesu hodnôt Youngových modulov vlákien (Tab.1).

Prídavok HNTP v PLA vláknach spôsobil pokles Youngovho modulu iba pri koncentrácií 0,3 % hm. Ostatné PLA/HNTP vlákna majú hodnoty Youngovho modulu porovnateľné s hodnotami vlákien z čistej PLA (Tab.2).

Najvyššie ľažnosti majú vlákna z čistej PLA. Prídavok fluorescenčného pigmentu znižuje ľažnosť modifikovaných PLA/P vlákien avšak bez jednoznačného vplyvu zvyšujúcej sa koncentrácie pigmentu (Tab.1).

Ľažnosť PLA/HNTP vlákien rastie so stúpajúcim obsahom HNTP vo vláknach a pri všetkých koncentráciách HNTP je ľažnosť vyššia ako u čistého PLA vlákna (Tab.2).

3.2. Termo-mechanické vlastnosti PLA vlákien

Pri hodnotení termo-mechanických vlastností PLA/P a PLA/HNTP vlákien je možné konštatovať, že vplyvom zvýšenej teploty dochádza u týchto vlákien k zmrašteniu (Tab.3).

Tab. 3: Deformácia (d) a teplota deformácie (T_{DEF}) PLA/P a PLA/HNTP vlákien.

PLA/P vlákna				PLA/HNTP vlákna			
C_p [%]	λ_{max}	d [%]	T_{DEF} [°C]	C_{HNTP} [%]	λ_{max}	d [%]	T_{DEF} [°C]
0	4,1	-12,7	68,0	0	4,1	-11,1	63,0
0,1	4,2	-11,8	64,0	0,1	4,3	-12,4	60,0
0,3	3,9	-8,6	63,0	0,3	3,7	-8,9	67,0
0,5	4,1	-10,7	64,0	0,5	4,1	-12,3	62,0
0,8	4,0	-9,5	61,0	0,8	4,0	-10,5	63,0

Termo-mechanické vlastnosti všetkých PLA/P a PLA/HNTP vlákien sa prejavili ich zmraštením. Príďavok fluorescenčného pigmentu znižuje zmrašenie vlákien v porovnaní s čistou PLA. Dosiahnuté výsledky poukazujú na plastifikačný účinok použitého fluorescenčného pigmentu na PLA v PLA/P vláknach, ktorý je možné konštatovať na základe získaných nižších teplôt deformácie PLA/P vlákien v porovnaní s čistou PLA. Vyššie množstvo pigmentu môže ovplyvniť pohyblivosť polymérnych reťazcov, a tým aj zníženie teploty, pri ktorej dochádza k zmrašeniu týchto vlákien (Tab.3).

Zvýšenie koncentrácie HNTP nemá jednoznačný vplyv na zmrašenie a teplotu deformácie (Tab.3). Je však možné pozorovať vplyv dĺžiaceho pomeru na tie-to vlastnosti. So zvyšovaním dĺžiaceho pomeru sa zvyšuje i stanovené zmrašenie a klesá teplota deformácie. To môže súvisieť s tvorbou rozdielnej štruktúry (najmä jej stability) pri rôznych dĺžiacich pomeroch.

4. Záver

Cieľom tejto práce bolo pripraviť čisté PLA vlákna a modifikované PLA vlákna s obsahom rôznych aditív (P, HNTP) a porovnať mechanicko-fyzikálne a termo-mechanické vlastnosti týchto vlákien. Z nameraných výsledkov môžeme konštatovať, že použitie halloyzitu modifikovaného fluorescenčným pigmentom nám zlepšuje niektoré vlastnosti pripravených PLA vlákien v porovnaní s vláknami obsahujúcimi iba čistý fluorescenčný pigment. Pri príprave oboch typoch vlákien nedochádzalo ku komplikáciám, čím sa javí použitie halloyzitu ako veľmi efektívne.

Podákovanie

Táto práca vznikla za podpory Agentúry pre podporu vedy a výskumu, v rámci projektu APVV-17-0078.

5. Literatúra

1. Spierling, S. a i. 2018. Bio-based Plastics – A Building Block for the Circular Economy?. In Procedia CRIP, 69, s. 573–578.

2. Auras, R. a i. 2010. Poly (lactic acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. New Jersey, USA: John Wiley&Sons. s. 528, ISBN:9780470293669.
3. Hrabovská V. 2019. Štúdium štruktúry a vlastností vlákien z biodegradovateľných polymérov. Dizertačná práca. Bratislava: Slovenská technická univerzita, s. 14–15.
- 4 Averous, L., Pollet, E. 2012. Environmental Silicate Nano-Biocomposites. London, UK: Springer-Verlag. ISBN: 9781447141013.
5. Borská, K. a i. 2014. Fotodegradácia a fotochemické sieťovanie polylaktidu. In Chemické listy, s. 108.
6. Averous, L. 2008. Polylactic acid: Synthesis, Properties and Applications. Chapter 21: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Oxford, UK: Elsevier, s. 433–450, ISBN: 9780080453163.
7. Mochizuki, M. 2009. Synthesis, Properties and Structure of Polylactic Acid Fibres, Handbook of Textile Fibre Structure. Woodhead Publishing, s. 257–275, ISBN: 9781845693800.
8. Sezen, M. 2009. Nanotechnology and Nanotextiles: Technologies, Markers, Economics and Future Trends. In Proceedings of 48th Dornbirn Man-Made Fibers Congress, Austria, s. 66.
9. Henton, D. E. a i. 2005. Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites, Chapter 16: Polylactis Acid Technology. USA: CRC Taylor&Francis Group, s. 527–577, ISBN: 9780849317415.
10. Hrabovská, V. 2018. Properties of Modified PLA fibres. In 18th AUTEX World Textile Conference. Turkey: Istanbul Technical University, s. 989–992.

Utilization of beech and poplar wastes in pretreatment processes for 2G biofuel production controlled by enzymatic hydrolysis

Andrej Pažitný^{1,2,*}, Štefan Boháček¹, Vladimír Ihnát³, Štefan Šutý²

¹Pulp and Paper Research Institute, JSC, Dúbravská cesta 14, 84104 Bratislava 4, Slovak Republic,

²Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,

Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ³Slovak Forest Products Research

Institute, Dúbravská cesta 14, 84104 Bratislava 4, Slovak Republic, *pazitny@vupc.sk

Abstract: Green Report published in 2018 (Report on the Forest Sector of the Slovak Republic 2017) states that almost 50 % of the available woody biomass remained unused due to higher production costs when compared to sources on non-forest land and felling residue. The most abundant tree species included beech (33.6 %), spruce (22.7 %), English and sessile oaks (10.5 %) and pine (6.7 %). However, the wastes and unused woody materials are promising alternative to the agricultural residues in 2G biofuel production because of their comparable or slightly higher lignocellulose content. The production of 2G biofuels usually involves mechanical processing of lignocellulosic material, pretreatment, enzymatic hydrolysis which can be combined with fermentation (SSF process type) or where fermentation is a separate process (SHF process type). This work deals with the selected type of pretreatment – steam explosion (STEX) at different temperatures to obtain the enhancement of accessibility of beech and poplar holocellulose. The processes were controlled by specific enzymatic hydrolysis.

Keywords: beech, biomass, enzymatic hydrolysis, poplar, pretreatment, steam explosion

1. Introduction

The steam explosion process was developed by Mason in 1924 and patented in 1926. Explosive disintegration by sudden pressure reduction was realized in the specially designed process and equipment for disintegration of wood [1]. Since then, devices utilizing the process of steam explosion have been evolved and are superior due to current progress in construction materials and chemical engineering processes. Nowadays, it is possible to use the innovative devices for steam explosion of different dendromass species under various reaction conditions – temperature, pressure, particle size and water content. The steam explosion process has been extensively studied to improve enzymatic hydrolysis of different cellulosic pulp types (pine wood, corn stover, poplar wood, wheat bran and wheat straw). However, only cheap dendromass types such as beech and poplar wood waste is suitable for production of the second generation bioethanol. This waste composed of cellulose, hemicelluloses and lignin is readily available in almost the entire world [2].

2. Materials and methods

Beech wood obtained from common beech (*Fagus sylvatica* L.) was recovered as waste from sawing beech wood in Bukóza Píla JSC (Hencovce, SR). The wood waste based on poplar (*Populus alba* L.) was obtained from municipal waste deposited on Fedinova Street (Bratislava, SR). Cellic CTec3 was used as a ready-to-use stabilized enzyme complex supplied by Novozymes A/S (Bagsværd, Denmark) for degradation of lignocellulosic raw material to fermentable monosaccharides. The enzyme activity was measured to be 1.700 BHU (Biomass Hydrolysis Units)/g product in our laboratory. Beech and poplar wastes were milled to 0.7 mm particles. The particles treated to 85 % relative humidity were subjected to steam explosion at temperatures of 180 °C, 200 °C, 220 °C (beech particles) and 205 °C (poplar particles). The retention time of each thermo-hydro-mechanical experiment with beech and poplar samples (steam explosion) was 10 minutes. The holocellulose accessibility of pretreated materials was controlled by enzymatic hydrolysis process which yielded monosaccharides and inhibitors that were determined by HPLC method.

3. Results and discussion

According to the visual control of samples, the beech and poplar wood particles were visually very similar in each step of the process. Fig. 1 illustrates the experimental procedure to obtain the hydrolysates containing monosaccharides and inhibitors. The original tree trunk cutout (Fig. 1, sample A) subjected to mechanical pretreatment and processed to 0.7 mm particles under published conditions [2] were enzymatically hydrolysed (Fig. 1, samples C and D) and centrifuged (Fig. 1, samples E and F). The steam explosion was used to enhance the monosaccharide yields as holocellulose had become more accessible by the thermo-hydro-mechanical process and the hydrolysate where a visibly more loosened structure was obtained (Fig. 1, sample D). The obtained supernatants E and F have a different colour. It is common that hydrolysates are more dark-brown in colour due to higher monosaccharides concentration. The supernatant F is of light-brown colour and this tells about the lower monosaccharides concentration.

However, very accurate information about monosaccharides content in hydrolysates is given by HPLC methods. Fig. 2 and Fig. 3 show that monosaccharides concentration determined by HPLC methods depends on hydrolysis time. The monosaccharides concentration depends also on steam explosion temperature. The qualitative HPLC method revealed the monomers of both cellulose and hemicelluloses. The hydrolysates obtained from beech wood waste particles contained monomers glucose and xylose. However, besides these monomers the hydrolysates obtained from poplar wood waste particles contained also monomer arabinose [3]. Various compositions of hydrolysates and their individual monomers are caused by different representation of natural compounds. The highest total monosaccharides concentration of 90 g.L⁻¹ was obtained by enzymatic hydrolysis of poplar particles pretreated by steam explosion at the temperature of 205 °C (hydrolysis time of 48 hours). Slightly lower concentration of analysed monosaccharides was

found in the hydrolysate of beech particles pretreated by steam explosion at the temperature of 180 °C after enzymatic hydrolysis for 72 hours. The major inhibitor for both hydrolysed types of wood particles was acetic acid which acted as a slight hydrolysis inhibitor [4]. Concentration of acetic acid ranged from 0.9 g.L⁻¹ to 5.6 g.L⁻¹ in the hydrolysates of beech particles and from 0.4 g.L⁻¹ to 5.3 g.L⁻¹ in the hydrolysates of poplar particles. High concentration of acetic acid causes the process inhibition, however, its accurate concentration may be useful in specific pretreatment to coproduce xylooligosaccharides and fermentable sugars [5].

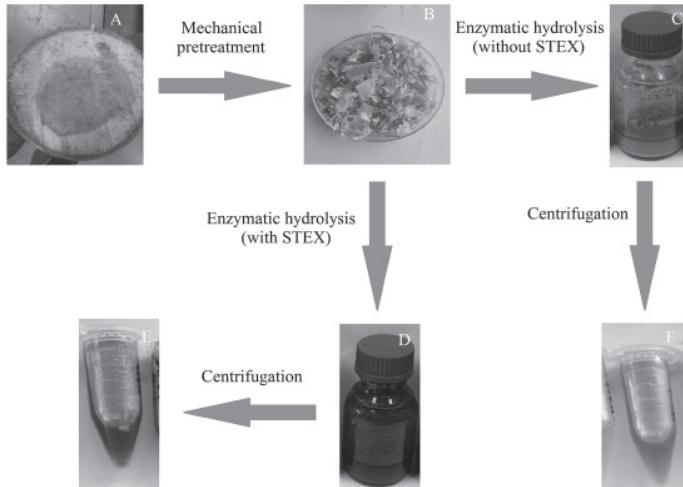


Fig. 1: Process of mechanical treatment and enzymatic hydrolysis of poplar.

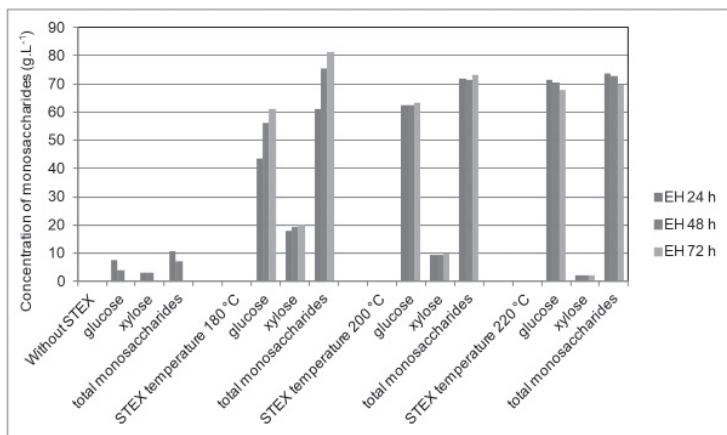


Fig. 2: Effect of steam explosion temperature on monosaccharides (glucose and xylose) concentration in hydrolysates of beech particles.

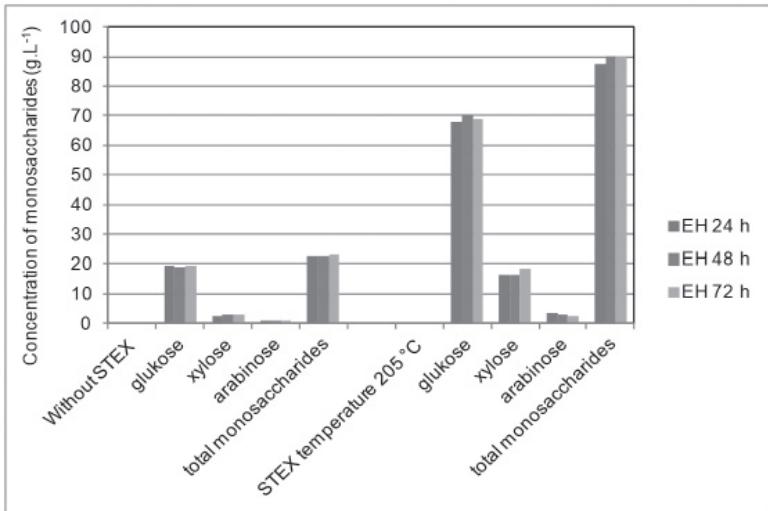


Fig. 3: Effect of steam explosion temperature on monosaccharides (glucose, xylose and arabinose) concentration in hydrolysates of poplar particles.

High concentrations of monosaccharides obtained by enzymatic hydrolysis of both dendromass types predestines their using for both SSF and SHF processes which are part of the production of 2G biofuels in many pilot plants all over the world.

4. Conclusions

Two selected dendromass types – beech and poplar wood waste with high content of holocellulose and good availability in Slovak Republic provided higher holocellulose accessibility through the steam explosion pretreatment when compared to the original samples. The highest total monosaccharides concentration of 90 g.L⁻¹ was obtained by enzymatic hydrolysis of poplar particles pretreated by steam explosion at temperature of 205 °C (hydrolysis time of 48 hours). Acetic acid as the major inhibitor was released during the pretreatment in relatively low concentration ranging from 0.4 g.L⁻¹ to 5.3 g.L⁻¹. The obtained findings show that the steam explosion process is useful for the production of 2G biofuels. Additionally, formation of acetic acid may be useful in a specific pretreatment to coproduce xylooligosaccharides and fermentable sugars.

Acknowledgements

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the Contract no. APVV-18-0240.

5. References

1. Mason, W.H. 1926. Process and apparatus for disintegration of wood and the like. US Patent 1,578,609.
2. Pažitný, A., Russ, A., Boháček, Š., Stankovská, M., Ihnát, V., Šutý, Š. 2019. Various Lignocellulosic Raw Materials Pretreatment Processes Utilizable for Increasing Holocellulose Accessibility for Hydrolytic Enzymes. Part II. Effect of Steam Explosion Temperature on Beech Enzymatic Hydrolysis. In *Wood Research*. Vol. 64, no. 3, p. 437–448. ISSN 1336-4561.
3. Kačík, F., Ďurkovič, J., Zenková, E. 2015: Horúcovodná predúprava topoľového a agátového dreva pre výrobu bioetanolu. In *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, roč. 57, č. 2, s. 117–124. Dostupné na internete: <https://df.tuzvo.sk/>. ISSN 1336-3824.
4. Yang, B., Dai, Z., Ding, S.Y., Wyman C.E. 2011: Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass. In *Biofuels*. Vol. 2, no. 4, p. 421–450. ISSN 1759-7269.
5. Lai, C., Jia, Y., Wang, J., Wang, R., Zhang, Q., Chen, L., Shi, H., Huang, C., Li, X., Yong, Q. 2019: Co-production of xylooligosaccharides and fermentable sugars from poplar through acetic acid pretreatment followed by poly (ethylene glycol) ether assisted alkali treatment. In *Bioresource Technology*. Vol. 288, no. 121569. ISSN 0960-8524.

Performance screening of extraction of coumarins from plant samples using different extraction methods

Katarína Hroboňová, Michal Jablonský*, Martina Ondáková, Andrea Špačková

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia, e-mail: michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: The possibilities of obtaining phytochemicals from plant materials are currently a much studied. Traditional extraction methods commonly utilized organic solvents which are often toxic, explosive or their biodegradability is low. Innovative methods of extraction utilize alternative solvents, e.g. deep eutectic solvents. Efficient coumarins extraction was achieved using choline chloride/lactic acid (1 : 3) deep eutectic solvent/water (75 : 25), as extraction agents. For isolation, cleaning and preconcentration of target substances from primary fractions, sorbent based on molecularly imprinted polymer was used. The extraction recovery was more than 70 %.

Keywords: Liquid extraction, Deep eutectic solvents, Coumarins, Plants.

1. Introduction

Phytochemicals are a part of a broad and diverse group of chemical compounds, classified according to their chemical structures and functional properties. Polyphenols, terpenes and other substances comprise a huge group. Obtaining of phytochemicals from plant materials, natural renewable resources and processing waste matter is currently a much studied area of research. The goal is to isolate the target substance or substances selectively, and removed or eliminated undesirable substances.

Deep eutectic solvents (DESs) are alternative solvents for extraction techniques, which provide many advantages such as, involatility, low toxicity, miscibility with water, biocompatibility and biodegradability, low price and they are also easily prepared with a broad scale of polarities. DES is a mixture of two or more compounds with the overall melting point lower than that of the individual constituents. DES consists of a quaternary ammonium salt as the hydrogen bond acceptor and the hydrogen bond donor, which bonded together by the hydrogen bonds. There are many combinations of compounds with donor-acceptor properties which may comprise eutectic systems. One component is usually an organic or inorganic compound (salt) and the other is a mono- or di- saccharide alcohol, aminoacid, di- or tri- alkanol or choline derivative. [1, 2]

For isolation, purification and preconcentration of target substances from primary fractions of extracts selective sorbents are used. Sorbents based on molecularly imprinted polymers (MIPs) are synthetic tailor-made materials with a pre-defined

selectivity for a target analyte (template) or closely related compounds for which they were designed. These materials are obtained by polymerising functional and cross-linking monomers around a template molecule, which lead to a highly cross-linked three-dimensional network polymer. [3, 4]

The work is focused on the selection of suitable DES composition for the extraction of coumarins from plant material. Results were compared with MIP based solid phase extraction (MIP-SPE) and extraction with conventional solvents. HPLC-UV method was applied for determination of coumarins.

2. Experimental

Choline chloride / lactic acid DESs (molar ratios 1 : 2 – 1 : 5) were prepared under continuous stirring of mixtures at 60 °C for 30 min. Coumarins were extracted from dried plant samples using heated assisted extraction with DES and their mixtures with water (10–60 % water, v/v). Stirring and ultrasound assisted solid-liquid extraction with solvents as methanol, water, methanol/water were used, for comparison purposes. Solid phase extraction with MIP sorbent was realised according developed procedure. [3]

The qualitative and quantitative analysis of the extracts were performed using a developed and validated HPLC method. For separation of coumarins, C18 type of columns with gradient elution of mobile phase consisting of 1 % acetic acid and methanol were used. The flow rate was 1 ml·min⁻¹. A diode array spectrophotometric detector (scanning of chromatograms at 280 nm) and fluorescence detector (scanning of chromatograms at excitation wavelength 320 nm and emission wavelength 450 nm) were used. [3]

3. Results

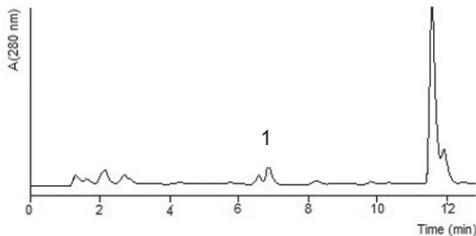
In this work, three methods for extraction and purification of target compounds were tested, i) stirring-assisted and ultrasound-assisted extraction with conventional solvents, ii) heated assisted extraction with DES solvents, iii) solid phase extraction with MIP sorbent. Recoveries of methods were evaluated and compared. The obtained results are as follows:

- i) The results obtained by stirring-assisted extraction with traditional solvents (water, methanol, water/methanol 1/1) were not significantly different from those obtained using ultrasonic extraction.
- ii) DES have been tested as alternative extraction solvent. Effective coumarins extraction (higher than 85 %) was achieved using DES mixtures of choline chloride/lactic acid (1 : 3) mixed with water (75 : 25) as extraction agents. Addition of water to DES solvent caused the change of viscosity and thus influenced mass transfer, processing, handling, etc., during extraction. Higher recoveries of target coumarins were obtained using DES solvents, in comparison with water.
- iii) For preconcentration of coumarins, the extracts were treated by MIP-SPE. The extraction recovery of MIP-SPE was more than 70 % for plant samples. SPE

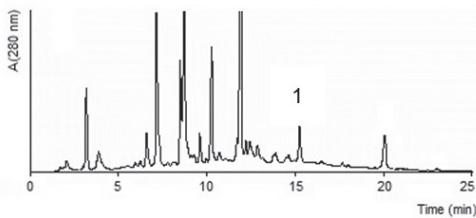
extraction procedure was suitable for isolation and purification of coumarins from the complex matrices.

Figures 1A-C show HPLC chromatograms of lavender extracts obtained by different extraction methods.

A) After DES extraction



B) Without MIP-SPE



C) After MIP-SPE

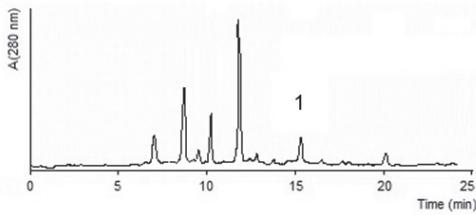


Fig. 1: HPLC chromatograms of lavender extracts. Chromatographic conditions: A) column: Kinetex C18 (100 x 4.6 mm, 5 μ m), mobile phase: 1 % acetic acid / methanol (9 / 1) (A), methanol (B), gradient profile: 0-12 min linear gradient of (B) from 20 to 45 %, 12-12.5 min linear gradient from 45 to 100 % (B), flow rate: 1 ml.min⁻¹, UV detection; B, C) column: LiChrospher 100 (250-4 mm, 5 μ m), mobile phase: 0.3 % acetic acid/methanol (9 / 1) (A), methanol (B), gradient profile: 0-22.5 min linear gradient of (B) from 0 to 36 %, 22.5-24 min linear gradient from 36 to 100 % (B), flow rate: 1 ml.min⁻¹, UV detection; 1) coumarin.

4. Conclusion

In this work, an DESs based extraction method was tested for the extraction of coumarins from plant samples. The use of these more environmentally-friendly extraction mixtures is a convenient alternative to traditional organic solvents. It was found that the composition of the DES and the addition of water to the DES

had the most significant effect on the extraction yield of coumarins. Applicability of the MIP for the selective extraction of coumarins from the macerate of lavender sample shown, that considering on the binding properties, selectivity, kinetics and efficiency of extraction (recovery > 70 %), MIP can be used as sorbent for the extraction of coumarins from plant macerates. The methods can be also used for extraction of coumarins from other types of natural samples.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0174, and VEGA grants 1/0403/19, 1/0412/20.

3. References

1. Jablonský, M., Šima, J. 2019. Deep eutectic solvents in biomass valorization. Bratislava: Spectrum STU. 176 p. ISBN 978-80-227-4911-4.
2. Jablonský, M., Škulcová, A., Malvis, A., Šima, J. 2018. Extraction of value-added compounds from food industry based and agroforest biowastes by deep eutectic solvents. In Journal of biotechnology, Vol. 28, pp. 46–66.
3. Machyňáková, A., Hroboňová, K. 2017. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers as sorbents for selective extraction of coumarins. In Chromatographia, Vol 80, pp. 1015–1024.
4. Hroboňová, K., Machyňáková, A., Čižmárik, J. 2018. Determination of dicoumarol in *Melilotus officinalis* L. by using molecularly imprinted polymer solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography. In Journal of chromatography A, Vol. 1539, pp. 93–102.
5. Machyňáková, A., Hroboňová, K. 2017. Simultaneous determination of coumarin derivatives in natural samples by ultra high performance liquid chromatography. In Journal of Food and Nutrition Research, Vol. 56, No. 2, pp. 179–188.

Impact of temperature during precipitation on properties of lignin

Anton Lisý, Aleš Ház, Richard Nadányi, Lukáš Mareček

Faculty of Chemical and Food technology STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
anton.lisy@stuba.sk

Abstract: Aim of this paper was to perform lignin precipitation with use of dry ice at different temperatures, mostly with aim of conducting precipitation near or below freezing of water. Desired pH was reached by generation of carbon dioxide gas from dry ice and addition of sulphuric acid. Lignin was then neutralized by washing with technical water till neutral pH was reached and dried. Three different kind of precipitation are mentioned in this paper, one near temperature of boiling point of water, other at temperature of freezing point of water and one in between these two. Determination of dry content and ash content was carried by norms. Thermogravimetric analysis was carried out and results compared. There is strong indication that at extreme temperatures (boiling or freezing of water temperature) some factors are not influencing precipitation significantly, compared to in between these temperatures (laboratory or slightly increased). By conducting additional measurement in future, a scale of precipitation temperatures may be created for specific black liquor. This may help to create a lignin of desired properties in industry.

Keywords: Lignin, Temperature, Precipitation, Properties

1. Introduction

The diminishing supplies of fossil resources are a lasting problem. Energy can be replaced or substitute to certain degree by renewable sources. However, topic of resources used to create chemicals or materials is more complicated and complex. Product manufacturing in same quality and quantity, as those today, from renewable resources is nearly impossible at current stage [1]. That is reason for wide areas of research, trying to find source or mean to produce products, that will be renewable and degradable in such a way, that minimal amount of waste will be produced. Ideal way of creating such industry is complex production of materials, chemicals and energy, where output can be modified to suit current needs. One of resources capable to theoretically provide this solution is lignin [2].

Lignin is abundant natural occurring polymer found in plants and algae. As polymer, it consists of cross-linked phenolic compounds, where composition and actual amount of lignin in plant varies, not only between different plants, but also depending on age and conditions in which that specific plant is growing. Lignin is providing mechanical strength and biological protection, to certain degree, to plants.

However, there are different types of fungi, bacteria and other organism capable of sustaining themselves from lignin. So, we can assume it's both renewable and biodegradable biopolymer, that can provide us materials, chemicals and energy [2;3].

Current situation is however completely different. Lignin is considered a waste or a by-product at best in current industry. It is separated from wood during pulping process in pulp mills. Chemical structure of lignin changes during pulping process, and final structure is highly depending on pulping method and separation process. Lignosulphonates, or lignin created during sulphite pulping, already have wide area of applications. There are several other specific pulping methods, like organosolv, able to produce high quality lignin. They are however expensive in terms of initial cost of technology and maintenance [2]. Most of pulp mills operating today are using soda or kraft pulping method, where lignin is separated in solution of chemicals and dissolved organics, known as black liquor. Lignin, dissolved in black liquor, in these pulp mills is burned in chemicals recovery process, generating excessive amount of heat. If some fraction of lignin was isolated, it could provide source of chemicals and materials [4]. Nonetheless, there are several other problems. Quality of this lignin varies depending on plant used in pulping process, season, pulping chemicals furnish and many other factors and variables [3]. If we have enough data and methodology to this process of lignin precipitation, we can then select optimal method to obtain our desired product.

2. Materials and methods

Black liquor used in this work originated from pulping plant using kraft pulping method on deciduous trees, mainly beech. Properties of this black liquor are displayed in Table 1.

Tab. 1: Properties of used black liquor (at temperature of 20 °C).

Sample	Density (kg.m ⁻³)	Dry content (%)	Ash content (%)
Black liquor	1406,4 ±7,4	53,55 ±0,44	50,41 ±0,82

Dry ice (solid carbon dioxide) was provided by SIAD Slovakia spol. s.r.o. and other chemicals were supplied by Centralchem, Ltd. Technical water was used in all experiments, to simulate conditions in industry.

2.1. Isolation of lignin

Lignin isolation was carried out in several different steps, with aim on standardization of procedure, to ease its repeating.

At first a 100 ml of black liquor was poured into beaker. In next step we created difference between samples, by addition of water with different temperatures. Water of laboratory temperature (sample C), water heated to 50 °C (sample M), or boiling water (sample H) was added, in amount of 100 ml. After this step, 50 grams

of dry ice was added, and mixture was stirred. Generation of gas from dry ice was observed and when it stopped, acidification by sulphuric acid was carried out. Sulphuric acid was diluted (~7,5 % w) and 50 ml of this solution was slowly and continuously added. This new solution was mechanically stirred and then 1–2 ml of 74 % sulphuric acid was added. Solution was then diluted in excessive amount of technical water, filter on Büchner funnel and rinsed by technical water till neutral pH was reached. A filtrate was considered waste product and lignin was separated on Büchner funnel. Lignin was then dried on air and later in freeze dryer. Determination of dry content and ash content was carried out by standard NREL/TP-510-42621 and T221 om-12.

2.2. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (later as TGA) of lignin samples was done on Mettler Toledo TGA/DSC 1 instrument. Analysis was performed in oxidizing atmosphere, secured by flow of air (100 ml/min) and reduction atmosphere, secured by flow of nitrogen (50 ml/min). Argon was used as protective gas for scales of instrument. Measurement was separated into three individual segments. First consist of heating to 30 °C for 5 minutes for stabilization of temperature. In following step, a heating rate of 10 °C per minute was selected, till temperature of 800 °C was reached. Upon reaching this temperature, sample was held isothermally for 3 minutes. Thermogravimetric curves were obtained and evaluated with Mettler STARe evaluation software.

3. Results

Measured properties of black liquor are shown in table 1 at chapter two. Properties of lignin isolated from these black liquors (by methods described in chapter 2.1.) are shown in table 2. Dry contents are not included, as they were changing, depending on storage conditions of lignin. In experiments, water content was always calculated and compensated.

Tab. 2: Yield and ash content of obtained lignin.

Sample	Yield (g)	Ash content (%)
Lignin H	4,694	4,57 ± 0,35
Lignin M	4,956	4,29 ± 0,44
Lignin C	5,120	4,58 ± 0,16

Amount of ash in our obtained samples of lignin is in standard values. There are different methods to lower ash content if needed, however for our experiment it was not necessary.

Results of thermogravimetric analysis are shown in figures 1 and 2, where top part of figure represents TG (thermogravimetric) and bottom part represents DTG

(1st derivation of TG) curves. Samples of H lignin are represented by red dashed line, lignin M is represented by a black continuous line and lignin C by blue dotted line.

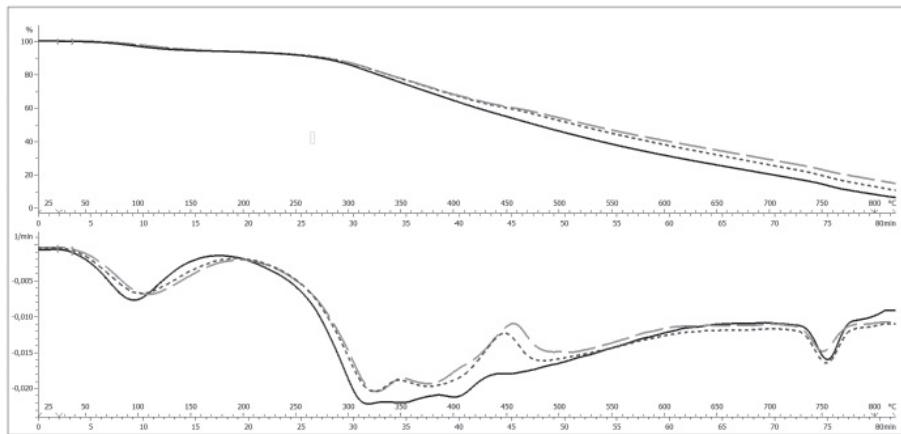


Fig. 1: TG and DTG curves of samples of lignin in oxidizing atmosphere.

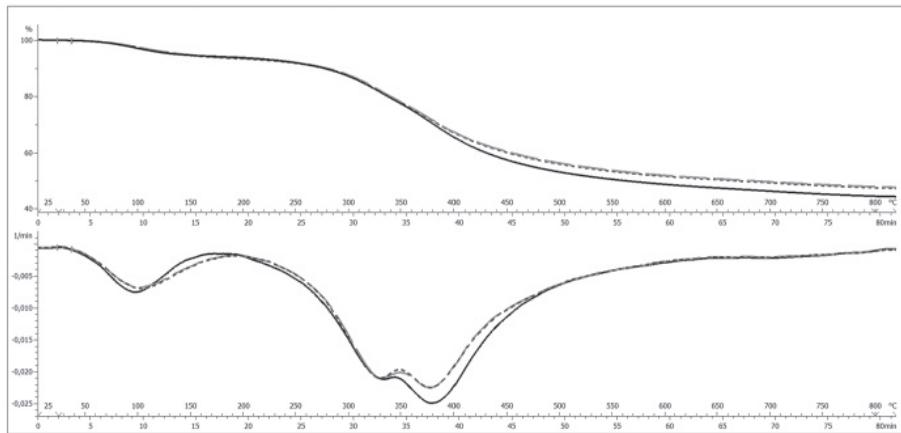


Fig. 2: TG and DTG curves of samples of lignin in reduction atmosphere.

From these graphs we can observe an effect of different temperatures on precipitated lignin. Mostly sample H and C, where there was either higher or lower temperature than normal are showing similar properties in terms of degradation.

Reasoning for this might be also impurities in lignin, however temperature has wide effect on final properties of lignin, during its precipitation. Thus, we can conclude that raising temperature above certain level, or to contrary, bellow certain

level, can lead to lignin of specific quality. This mostly probably indicates that in middle range of temperatures, there are various effects on structure that leads to different results and properties. Higher temperatures during precipitation leads to high amount of ash content, since lot of organic impurities and low molecular fragments of lignin degrade during this process. In this case, choosing lower temperature, or temperature below zero might be beneficial.

Since the quality of black liquor varies, an extensive number of tests must be done, to confirm or disprove statement above. Also, many other factors are also influencing results, for example concentration of liquor or acid, different kind of liquors and acids, rate of acidification, delays, etc. This experiment was however done with aim of obtaining results for one specific black liquor and in that case, we can consider it successful. Partial results for specific source can help us create TG curves for variety of conditions and factors, that helps us in finding optimal conditions for industrial processes and understanding mechanisms of lignin precipitation.

4. Conclusion

Effect of temperature during precipitation of lignin by acidification of black liquor is significant. There are lot of factors influenced directly or indirectly by temperature change. Experiment was aimed at use of dry ice to lower temperature and use carbon dioxide gas as mean of acidification. Comparable results were observed at extreme values (near temperature of boiling water and below freezing of water). In between a lot of other factors are affecting lignin properties. To create an applicable scale of precipitation properties a many more experiments at different conditions are required.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, VEGA grants 1/0403/19 and STU Grant scheme for the Support of Young Researchers under contract No. 1608 and for Support of excellent Teams of Young Researchers No. 1678.

5. References

1. Bendell, J. (2018). [online] Lifeworth.com. Available at: <https://www.lifeworth.com/deep-adaptation.pdf> [Accessed 4 Jan. 2020].
2. Klett, A.S. Purification, Fractionation, and Characterization of Lignin from Kraft Black Liquor for Use as a Renewable Biomaterial. [s.l.]: All Dissertations, 2017.
3. Zhang, Y. et al. Heat Treatment of Industrial Alkaline Lignin and its Potential Application as an Adhesive for Green Wood-Lignin Composites. In ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2017
4. Dobele, G., Domburg, G., Rossinskaya, G., Brežny, R., Thermocatalytic transformations of lignin model compounds. *Thermochimica acta*, 93, 413–416, 1985
5. W.Mu, H. Ben, A. Ragauskas, & Y. Deng, Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review. *BioEnergy Research*, 6(4), 1183–1204, 2013.

Výskum a vzdelávanie pre spracovanie, využitie a ochranu obnoviteľných rastlinných zdrojov

Katarína Vizárová, Radko Tiňo, Štefan Šutý, Michal Jablonský,
Igor Šurina, Aleš Ház, Soňa Malečková, Ida Skotnicová

Department of Wood Pulp and Paper, Institute of Natural and Syntetic Polymers,
Faculty of Chemical and Food Technology,
Slovak University of Technology in Bratislava

Abstract: *The unique position of the industry based on the use of cellulosic resources in terms of sustainability is determined by attributes such as renewability and recyclability. To ensure effective use of the potential of (ligno) cellulosic Bioindustries and maintain competitiveness are essential research and innovation, leading to increased technological efficiency in addition to the continuous reduction of the environmental impact. The research and education activities of the department are in line with the challenges and trends defined at European level, reflecting the current challenges stemming mainly from the need to combat climate change and the orientation of society towards intensifying the use of renewable raw materials. It focuses on the complex processing of plant and waste biomass, with a focus on obtaining value-added products; lignin from pulp waste and extractives from the waste bark. Attention is paid to the development of new processes and separation processing of biomass using ionic liquids (DES). The same attention shall be paid to the research and development of technologies for the protection of materials and objects from natural renewable sources. New knowledge and experience is transformed into education, which ensures the quality and competitiveness of graduates in practice.*

1. Úvod

Oblast' hospodárstva, založená na celulózových zdrojoch, reprezentuje „tradičný“ priemysel, ktorého základnými črtami sú „obnoviteľnosť“ a „recyklateľnosť“. Tieto atribúty predurčujú jeho jedinečné postavenie z hľadiska trvalej udržateľnosti súčasnej spoločnosti v celosvetovom meradle a potenciál na vytvorenie nových trvalo udržateľných príležitostí pre európske obehové hospodárstvo. Avšak pre zabezpečenie efektívneho využitia potenciálu (ligno)celulózového biopriemyslu a zachovanie konkurencieschopnosti sú nevyhnutné výskum a inovácie, vedúce k zvyšovaniu technologickej účinnosti popri neustálom znižovaní vplyvu na životné prostredie. Európsky drevospracujúci a papierenský priemysel je v prvej linii pri vytváraní nízko-uhlíkovej ekonomiky, v ktorej obnoviteľné surovinové zdroje nahradzajú fosílné zdroje, zlepšujú životné prostredie ako aj kvalitu každodenného života. (CEPI Sustainable report). [1]

Východisková pozícia pre zameranie výskumu na Oddelení dreva, celulózy a papiera FCHPT STU v poslednom období, ako aj pre formulovanie projektových

zámerov do obdobia ďalšej dekády (2020-2030) vychádza z výsledkov práce a aktívít, ktorým sa oddelenie venovalo v nedávnej minulosti. Výskumné a vzdelávacie aktivity oddelenia sú v súlade s výzvami a trendmi definovanými na celoeurópskej úrovni, reflektujúc súčasné výzvy vyplývajúce hlavne z potreby boja voči klimatickej zmene a orientácii spoločnosti na zintenzívnenie využívania obnoviteľných surovinových zdrojov, hlavne rastlinnej povahy.

2. Výskum

Výskumné aktivity Oddelenia dreva, celulózy a papiera (ODCP) sú orientované na komplexné spracovanie rastlinnej a odpadovej biomasy, so zameraním na získanie produktov s pridanou hodnotou. Výstupy projektu APVV-0850-11 Biomasa – Zdroj chemikálií a biopalív (2011–2014) nasmerovali ďalší výskum v oblasti spracovania biomasy a získavania chemikálií s pridanou hodnotou. Zatiaľ čo v projekte sa riešila izolácia lignínov z odpadových výluhov (sulfátový, nátronový) a využitie vedľajších produktov a odpadov potravinárskeho priemyslu, nasledujúci projekt s názvom Komplexné využitie extraktívnych zlúčenín kôry (APVV-14-0393) bol zameraný na využitie potenciálu stromovej kôry z priemyselných odpadov spracovania surovín drevárskeho a papierenského priemyslu. Cieľom projektu bolo využitie extraktívnych zlúčenín a ich zhodnotenie na získavanie cenných zlúčenín s vysokou pridanou hodnotou. Súčasne sa rieši náhrada fosílnych zdrojov obnoviteľnými surovinovými zdrojmi. Výsledky projektu rozšírili vedecké poznatky o spôsoby extrakcie látok s pridanou hodnotou zo suroviny, ktorá sa štandardne, či už na Slovensku alebo v zahraničí, prednoste spaľuje alebo kompostuje. Prínosom sú súhrnné informácie o podmienkach extrakcie týchto látok s využitím polárnych, nepolárnych zlúčenín, s využitím rôznych typov extrakčných techník. Výsledky riešenia projektu je možné priamo aplikovať a využiť v procesoch separácie a následnej purifikácie zmesí s obsahom mastných kyselín a fenolických látok pomocou superkritickej extrakcie s CO₂. Poznatky o mikrobiálnej aktivite jednotlivých zložiek extractov je možné využiť pri zvyšovaní odolnosti materiálov, ktoré môžu byť vystavené pôsobeniu mikroorganizmov.

Vzhľadom k potrebe zosúladíť požiadavky chemického priemyslu a životného prostredia, dochádza v posledných desaťročiach k rozvoju tzv. „zelenej chémie“. Hlboko eutektické rozpúšťadlá (DESs), patriace do kategórie zelených rozpúšťadiel sa vyznačujú atraktívnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami ako sú nehorlavosť, zanedbateľný tlak pár nad rozpúšťadlom, nízka miera toxicity, biodegradovateľnosť, recyklovateľnosť a sú kvapalné v širokom rozmedzí teplôt. DESs majú veľký potenciál pri spracovaní lignocelulózových materiálov, ich rozpúšťaní a frakcionácia. V prebiehajúcom projekte APVV 15-0052 – Frakcionácia lignocelulózových surovín s eutektickými rozpúšťadlami (2016–2020), zameranom na spracovanie lignocelulózových surovín s použitím hlboko eutektických rozpúšťadiel sa primárne venujeme ich aplikácii pri post-delignifikačných procesoch. Pri delignifikácii nebielenej buničiny prostredníctvom DESs, účinnosť procesu

dosahuje podobnú úroveň ako účinnosť kyslíkovej delignifikácie, pričom sa pracuje pri nízkych teplotách a atmosférickom tlaku. Navrhli a pripravili sme niekoľko nových trojzložkových eutektických rozpúšťadiel a venovali sa analýze ich fyzikálno-chemických vlastností ako sú viskozita, vodivosť, či hustota a taktiež termických vlastností ako je teplota sklovitoho prechodu alebo tepelná stabilita DESS. Tieto vlastnosti zohrávajú klúčovú úlohu pri aplikácii eutektických rozpúšťadiel v rôznych aplikáciach.

V oblasti výroby papiera a spracovania buničinových vláken na kompozitné účely sa pozornosť venovala primárne využitiu lignocelulózových zdrojov surovín, ktoré sú významným zdrojom biodegradovateľných polymérov pre využitie v biokompozitných materiáloch, a to v rôznej forme. Vlákna, mikrovlákna, nanocelulózu, kryštalickú celulózu a iné deriváty môžeme použiť ako plnivá alebo armovacie prvky v plastoch. Bráni tomu však ich nízka kompatibilita s polyolefínmi alebo aj modernými bioplastami. Tak isto ligninová frakcia má perspektívnu ako komponent bioplastov alebo kompozitných materiálov. Výskum, na ktorom sa podieľa aj ODCP, je zameraný hlavne na modifikáciu celulózových vláken pre ich lepšiu aplikáciu v biokompozitných materiáloch v rámci projektov APVV Nové environmentálne priateľné polymérne materiály z obnoviteľných zdrojov surovín (2015–2018), Elastomérne zmesi a kompozitné materiály pre špeciálne aplikácie (2017–2020).

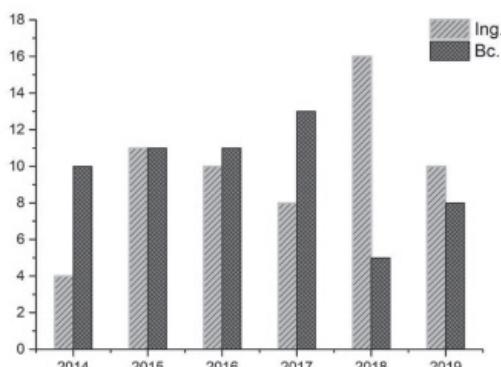
Využitiu nových technológií, s potenciálom fyzikálnochemických modifikácií a povrchových úprav celulózových materiálov, pre ochranu prírodného a kultúrneho dedičstva, bol venovaný projekt APVV-15-0460 Konzervovanie a stabilizácia objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízkoteplotnou plazmou PLASMART (2015–2019). V projekte sa preskúmali možnosti využitia nízkoteplotnej atmosférickej plazmy ako perspektívnych technológií konzervovania (odstraňovanie mikrobiologických, mechanických a chemických nečistôt) objektov dedičstva predovšetkým z prírodných organických materiálov. Vypracovali sa postupy hodnotenia účinnosti plazmových úprav na viaceré materiály objektov dedičstva (papier, pergamen, farebná vrstva na papieri, tradičné fotografické materiály, drevo, organická vrstva na dreve, textilné materiály, kovo-vé nite, lepidlá). Výsledky ukázali, že pre konkrétné prípady dochádza pri správnom nastavení parametrov (atmosféra plazmového výboja, výkon a čas) k pozitívному efektu z hľadiska požadovanej účinnosti konzervačných postupov (de-vitalizácia mikroflóry, ablácia a aktivácia povrchu), popri zefektívnení procesov (skratenie času opracovania), eliminácii dopadov na životné prostredie a zdravie odborných pracovníkov. Boli navrhnuté a vypracované postupy aplikácie plazmy využiteľné v konzervačnej praxi. Táto problematika, so zameraním na pergamnové materiály bola riešená v rámci bilaterálneho projektu SR-Rumunsko Eureka SusPLArt (2017–2019).

Ďalšie medzinárodné aktivity sa realizujú prostredníctvom Cost akcií, zameraných na rozvoj vedecko výskumnnej kooperácie CA17128 LignoCOST – Establishment of a Pan-European Network on the Sustainable Valorisation of Lignin, 2018–2022.

3. Vzdelávanie

Výchovu a vzdelávanie odborníkov pre oblast spracovania a ochrany rastlinných a ostatných prírodných zdrojov a materiálov zabezpečujú pedagogickí a výskumní pracovníci ODCP vo všetkých stupňoch štúdia na FCHPT STU. V bakalárskom študijnom programe Chémia medicínska chémia a materiály, najmä v rámci predmetu Obnoviteľné zdroje a materiály. Následne v inžinierskom štúdiu, v študijnom programe Prírodné a syntetické polymery a module Drevo, celulóza, papier, ako aj v študijnom programe Ochrana materiálov a objektov dedičstva. Popri získavaní poznatkov z charakterizácie obnoviteľných zdrojov, chémie základných zložiek a technológií ich spracovania a ochrany, študenti nadobúdajú komunikačné zručnosti a skúsenosti s prácou v tíme, adaptáciou na aktuálne problémy. Vzdelávanie je nastavené v súlade so súčasnými trendami a koncepciami rozvoja oblasti s ohľadom na environmentálne aspekty a požiadavky efektívnosti. To umožňuje intenzívnu výskumnú činnosť v rámci grantových schém a spolupráca s priemyslom.

Absolventi ODCP sú vzdelávaní na základe súčasnej spoločenskej požiadavky tak, aby sa dokázali uplatniť v drev spracujúcim priemysle, hlavne v celulózovo-papierenskom priemysle. Obr. 1 ilustruje trendy vo počte absolventov za posledných 5 rokov. Aby študenti boli čo najlepšie pripravení, organizujeme pre nich exkurzie do priemyselných podnikov. Ďalšou významnou zložkou výchovy a vzdelania je odborná prax študentov v celulózo-papierenskom priemysle a vo výskumných inštitúciach na Slovensku aj v zahraničí. V posledných rokoch intenzívne spolupracujeme s priemyselnými partnermi, veľmi oceňujeme formuláciu požiadaviek na kvalitu vzdelávania z ich strany. Osvedčila sa spoločná príprava tém záverečných bakalárskych a najmä diplomových prác, s riešením konkrétnych problémov a aktuálnych úloh praxe. Táto kooperácia je veľmi dôležitá pre formovanie absolventov a ich úspešné uplatnenie nielen v priemyselnej praxi. Na základe spoločného projektu s MONDI AG, je pre študentov, ktorí hľadajú uplatnenie v medzinárodnom koncerne k dispozícii riešenie diplomovej práce v spolupráci so zahraničným partnerom.



Obr. 1: Vývoj počtu absolventov prvého (Bc.) a druhého (Ing.) stupňa štúdia v rokoch 2014 – 2019.

Okrem klasického akademického vzdelávania zabezpečujeme podľa požiadaviek praxe aj celoživotné vzdelávanie. ODCP má a ponúka vypracovaný systém vzdelávania operátorov a ďalších pracovníkov v celulózo-papierenskom priemysle. Doteraz absolvovalo takúto formu vzdelávania viac ako 400 zamestnancov z praxe na rôznych pozíciách.

4. Spolupráca s priemyselnými partnermi

Oddelenie dreva, celulózy a papiera je od svojho vzniku inenzívne previazané s priemyslom spracovania dreva a celulózo-papierenským priemyslom. Tieto odvetvia sú podstatnou súčasťou národného hospodárstva stredoeurópskeho regiónu a ich význam kontinuálne narastá. Pevné puto medzi vzdelávacími inštitúciami a priemyselnými partnermi je teda prirodzené a vzájomne potrebné. V ostatnom období sa prehĺbila spolupráca s väčšinou relevantných priemyselných partnerov (Mondi, OP Papírna Olšany, Bukóza, SHP Harmanec, IKEA, Calendula a iné), čo sa prejavuje v spoločnom budovaní koncepcie vzdelávania a výskumu, výskumných a inovačných úlohách, na vypisovaní tém záverečných prác, reflektovaných aktuálne výzvy a požiadavky priemyslu, ako aj reálnou finančnou a materiálovo-technologickou podporou priemyselných partnerov v oblasti vzdelávania na Oddelení dreva, celulózy a papiera FCHPT STU.

Poděkovanie

Táto práca vznikla za podpory Agentúry pre podporu vedy a výskumu, v rámci projektu APVV 18-0155 MUFUSCEM.

5. Literatúra

1. http://sustainability.cepii.org/wp-content/uploads/2018/10/CEPI_Sustainability_report_full_update.pdf (cit. 19. 2. 2020)

WPP PA

Wood, Pulp and Paper Polygrafia Academica 2020

Prílohy/Appendices

Prehľad polygrafie

Peter Blubla

Zväz polygrafie na Slovensku, Račianska 190, 831 06 Bratislava 3; zpns@stonline.sk

Abstrakt: Príspevok sa skladá z troch časťí:

1. Polygrafia v číslach Štatistického úradu SR za roky 2009–2019
2. Trendy v polygrafickom priemysle
3. Hrozí nám kríza reprodukcie pracovnej sily?

Prvá časť sa venuje časovým radom vybraných pomerových ukazovateľov spracovaných v metodike Eurostatu za roky 2009–2019 získaných z oficiálnych údajov Štatistického úradu SR.

Druhá časť sa zaobera všeobecnými tendenciami odvetvia a to:

- pretrváva tlak na ceny polygrafickej produkcie (znižovanie)
- polygrafický trh je závislý od vývozu, slovenský trh je malý
- knižná produkcia, aj v zložitých podmienkach, si udržala svoje postavenie na trhu
- prišlo k navýšeniu cien papiera, lepenky a energií
- pracovná sila je stále drahšia (navýšovanie miezd, min. mzda, poukazy ...)
- pretrváva nedostatok kvalifikovanej pracovnej sily
- mení sa pohľad na digitálnu tlač, predovšetkým v malých tlačiarňach a stredných tlačiarňach (SME)
- vplyv Polygrafia 4.0 je stále citeľnejší
- legislatívny rámec podnikania je stále komplikovaný
- čoraz viac sa prihliada na ekologizáciu polygrafie

Tretia časť sa venuje reprodukcii pracovnej sily, rizikám a východiskám. Ako pokračovať vo vzdelávaní mladej generácie pre polygrafický priemysel.

Material printing towards to real applications

Materiálová tlač smerom k praktickým aplikáciám

Tomas Syrovy^{1,2}, Karel Sima³, Silvan Pretl³, Jan Bourek⁴,
Lucie Syrová¹, Luboš Kubáč⁵

¹Department of Graphic Arts and Photophysics,
University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

²Center of Materials and Nanotechnologies, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Cs. Legii square 565, 53002 Pardubice, Czech Republic

³Department of Technologies and Measurement,
University of West Bohemia, Pilsen, Czech Republic

⁴OTK GROUP, a.s., Kolín, Czech Republic

⁵COC s.r.o., Pardubice, Czech Republic

Abstract: Within the presentation it will be discussed typical research tasks in area of material printing towards to typical real applications. It will be discussed possibilities of printing and coating techniques towards the industrial level of production of functional layers/structures, drawbacks, pitfalls, etc. Within the presentation it will be presented various pilot cases of our industrial research activities. It will be mentioned cases from area of selected hybrid solutions of sensory systems dedicated for wide variety of applications. It will be demonstrated flexible smart labels for monitoring of selected climate parameters within cold chains, logistics, museums, archives or in any other transportation of temperature sensitive goods. There will be discussed some next sensory applications from electrochemistry area, temperature measurements, sensors for medical applications, etc.

Acknowledgement

The research in given topic is also supported the Technology Agency of the Czech Republic under the FLEPRINT, project No. TE01020022, and by the Ministry of Industry and Trade by project FV20548.

Paper and board for Recycling – Research, Consulting and Services – PTS 2020

Dipl.-Ing. Lydia Tempel, Dipl.-Math. Jörg Hempel

Papiertechnische Stiftung, Pirnaer Str. 37, 01809 Heidenau, Germany

Abstract: *The fluctuating quality of paper for recycling is the main disruptive element in the production of recycled fibre pulps for papermaking. The varying composition of papers for recycling results in fluctuating shares of ash and sticky contaminants and inconsistent deinking behavior of graphic papers.*

Varying ash levels have an effect on the strength properties of paper products, and the ratio between newspapers and magazines is a key influence on optical properties like brightness. Single consignments with unwanted components can cause heavy losses in product quality and plant availability. And last but not least will some of the global future trends have an impact on 'paper and board for recycling'.

That's why the management of paper for recycling is one of the main researches of the PTS. We want to introduce some of our current research projects and some technical developments of the PTS for quality measurement of paper for recycling to show you the possible benefit for your production. We also want to invite you to take part at our research projects.

Paper machine clothing – energy savings on paper machine in real time

Ladislav Vargic

Voith Group, Group Division Paper ,
Division Fabric & Roll Systems
ladislav.vargic@voith.com

Abstract: Paper machine clothing (PMC) is range of consumable spare parts on paper machines (PMs). There are in basic – forming fabrics, press felts, sleeves, transfer belts, dryer fabrics. PMC particularly on forming, press and dryer part of PMs are responsible for optimal dewatering and transfer of paper web. Together with functional (suction) rolls and press rolls are directly and in real time responsible for paper machine run ability. To produce high quality of paper is main target for paper makers, but it must be in very close relation with optimal, ideally minimal energy consumption. PMC, mainly press felts and sleeves are sensitive for optimal design, related to the conditions on each PM. Our presentation shows that optimal press felts design and optimal design and quality of polyurethane of sleeves can very positively influence dewatering on PM. Final benefit is lower energy (steam) consumption and higher productivity on the PMs.

Recombinant enzymes for lignin treatment and valorization

Martin Rebroš, Kristína Markošová, Vladimír Krasňan, Zuzana Hegyi

Institute of Biotechnology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia,
martin.rebros@stuba.sk

Abstract: *The tools of molecular biology and biocatalysis these days allows to select genes from wilde type microorganisms and clone them to producers with extremely high potential for recombinant enzyme production. There are several enzymes with high ability to attack lignin and/or its monomers.*

Applications of recombinant enzymes and recombinant whole cells have great potential in applied biocatalysis. Compared to natural processes, recombinant ones are usually more effective since higher enzyme yields result in more active biocatalysts.

The recent focus of our team is the development of enzymes which are suitable for lignin decomposition and for lignin monomers modifications.

Keywords: biocatalysis, recombinant DNA, enzymes, peroxidase

Acknowledgements

This work was funded by The Slovak Research and Development Agency under contract no. APVV-18-0254.

Technologické zmeny v sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu a ich vplyv na ľudské zdroje v kontexte národného projektu „sektorovo riadenými inováciami s efektívnemu trhu práce v slovenskej republike“

Ing. Zuzana Špacírová, Ing. Michal Hrnčiar

Abstrakt: Predkladaná štúdia analyzuje kľúčové inovačné zmeny v priemyselnom sektore celulózo-papierenskej a polygrafickej výroby, ktoré budú ovplyvňovať sektor v horizonte do roku 2030. Súčasťou analýzy je vplyv inovácií na ľudské zdroje – konkrétnie na nižšie kvalifikované pracovné pozície. Hlavným faktorom technologických zmien je robotizácia, automatizácia a digitalizácia priemyslu spojená s nutnou zmenou kvalifikácie pracovníkov a potrebou rozvoja komunikačných, technických a IT zručností.

Kľúčové slová: robotizácia, automatizácia, Industry 4.0, polygrafia; papier

1. ÚVOD

Slovenský celulózo-papierenský priemysel je tradičný priemysel a je založený na obnoviteľnosti a recyklovateľnosti lignocelulózových zdrojov. Vďaka tomu má jedinečné miesto a potenciál na vytvorenie nových trvalo udržateľných príležitostí pre európske obehové hospodárstvo.

Papierenský priemysel je v prvej linii pri vytváraní nízko uhlíkovej ekonomiky, v ktorej obnoviteľné surovinové zdroje nahradzujú fosilné zdroje, zlepšujú životné prostredie, ako aj kvalitu každodenného života. Výrobky sa vyrábajú z obnoviteľných a recyklovateľných zdrojov pochádzajúcich z certifikovaných prírodných lesov. Do roku 2050 sa očakáva premena celulózo-papierenského priemyslu na moderné lignocelulózové biorafinérie, ktoré budú pracovať pomocou prelomových technológií, budú vytvárať nové produkty s vyššou pridanou hodnotou a nahradzať obaly biodegradovateľnými obalmi na báze papiera.

Budúcnosť tohto sektora je úzko spojená s ľudskou pracovnou silou, ktorá je bezpochyby hybným faktorom v každom sektore národného hospodárstva. Inovácie a technologické novinky súvisiace s rozvojom sektora, musia ísť ruka v ruke s rozvojom ľudských zdrojov. Práve inovácie a technologické napredovanie podmienia výraznú zmenu aj v predmetnom sektore, či už v oblasti automatizácie procesov, digitalizácie operácií alebo robotizácií výroby. Všetky inovačné procesy budú vyžadovať aj zmenu vedomostí, zručností a kompetencií nielen zamestnancov sektora, ale aj mladej generácie pripravujúcej sa na výkon povolania.

Národný projekt Sektorovo riadenými inováciami k efektívnejmu trhu práce v Slovenskej republike, realizovaný pod gesciou Ministerstva práce, sociálnych vecí a rodiny SR, si kladie za cieľ najmä monitorovanie potrieb trhu práce v kontexte inovácií a technologických zmien. Medzi najvýznamnejšie aktivity Národného projektu patrí vypracovanie sektorových stratégij rozvoja ľudských zdrojov do roku 2030, v ktorých budú identifikované zanikajúce a vznikajúce zamestnania, určia sa požiadavky na kľúčové budúce kompetencie a výhodnotia sa nedostatkové zamestnania. Sektorové stratégie rozvoja ľudských zdrojov spracováva 24 sektorových rád, ktoré koordinujú špičkových expertov na trh práce a systém celoživotného vzdelávania v Slovenskej republike. Samotná tvorba sektorových stratégij vychádza z jednotnej metodiky, súboru postupov a aktivít napriek všetkými sektorovými radami. Tvorba stratégie pozostáva z piatich cyklov, ktorých vymedzenie je nasledovné:

- Určenie základných premíš, ako všeobecnej predstavy o vývojových tendenciách a smerovaní sektora v horizonte do roku 2030, je súčasťou prvého cyklu. V tejto časti sú zástupcami zamestnávateľov identifikované kľúčové inovačné a technologické zmeny, ktoré budú v horizonte najbližších 10 rokov výrazne ovplyvňovať sektor. Neodmysliteľnou súčasťou premíš je ich spojenie s dopadom na ľudské zdroje, v rámci ktorého sa v stratégii vyjadruje očakávaný vplyv technologických zmien budúce vedomosti, zručnosti a spôsobilosti pracovnej sily.
 - Vypracovanie situačnej analýzy sektora a identifikácia vývojových tendencií je súčasťou druhého cyklu stratégie. Vonkajšou a vnútornou analýzou sektora vrátane zadefinovania sektorovo špecifických ukazovateľov zamestnanosti je možné identifikovať kritické a kľúčové činitele sektora, ktoré sú dôležitým prvkom v predmetnej stratégii.
 - Na základe vyššie spomínaných cyklov je možné naformulovať strategický zámer, ktorý opisuje žiadúci stav, dosiahnuteľný v stanovenom horizonte. Stratégia je formulovaná do činností v oblastiach vzdelávania (od predškolského po vysokoškolské, v nadväznosti na ďalšie vzdelávanie, rekvalifikácie a kompetencie pedagogického personálu), ale taktiež aj do činností v oblasti budúcich procesných a systémových zmien. Určenie postupov a akcií na realizáciu zámerov stratégie je súčasťou štvrtého cyklu stratégie. V tejto časti sú popísané spôsoby, ktorými sa zabezpečí realizácia zámerov stratégie a vytvorí sa tzv. akčný plán. Súčasťou akčného plánu je jednoznačné určenie predmetu opatrenia s časovým termínom a priadenou zodpovednosťou na jeho plnenie.
 - Proces monitoringu strategických akcií a čiastkových cieľov je súčasťou posledného, piateho cyklu stratégie. V tejto časti sa sleduje úroveň plnenia u príslušných zodpovedných osôb a inštitúcií.
- Stratégie rozvoja ľudských zdrojov budú zdrojom námetov a opatrení dôležitých na optimalizáciu systému celoživotného vzdelávania, tak aby bola Slovenská republika konkurencie schopná v rámci pracovného potenciálu v kľúčových sektorech národného hospodárstva. Jedine kvalifikovaná a odborne pripravená pracovná sila dokáže zvládnuť súčasné aj budúce požiadavky trhu práce.

2. SMEROVANIE SEKTORA

Budúce smerovanie sektora vychádza z premíš vývojových tendencií definovaných Sektorovou radou pre celulózo-papierenský a polygrafický priemysel. Premisy sú charakterizované ako všeobecná predstava o tom, kam sektor smeruje a čo chce dosiahnuť v horizonte roku 2030. Všetky premisy vychádzajú z inovačných a technologických zmien a sledujú dôsledky, ktoré sa budú dotýkať a výrazne ovplyvňovať ľudské zdroje v Slovenskej republike. Premisy sú definované spoločne pre obe odvetvia sektora, tak aj pre celulózo-papierenský priemysel aj pre polygrafický priemysel. Nakoľko odvetvia majú svoje osobitosti, ale zároveň je ich výroba úzko spojená je potrebné definovať spoločne na základe prienikov daných odvetví.

Sektorová rada pre celulózo-papierenský a polygrafický priemysel definovala tieto premisy:

1. Digitalizácia výrobných operácií a prepojení prvkov komunikujúcich na spoločnej platforme do Smart Factory,
2. Inovačné technológie pri výrobe biokomponentov používaných ako doplnok súčasných technológií,
3. Ekologizácia vzhľadom na svetové environmentálne výzvy vývojových tendencií, procesov a materiálov v sektore,
4. Automatizácia a robotizácia výrobných procesov a zariadení v sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu.

V súčasnom období priemyselné odvetvia najviac podliehajú vplyvu Industry 4.0, ktorá zlúčuje technológie a odstraňuje hranice medzi biologickými, digitálnymi a fyzickými sférami. Zavedením prvkov Industry 4.0 bude umožnená lepšia komunikácia zariadení, strojov, logistických systémov aj spoločností a tiež bude flexibilnejšie reagovať na prichádzajúce zmeny na trhu. Digitalizácia, robotizácia a automatizácia priemyslu by v mala zabezpečiť pridanú hodnotu pre zákazníkov prostredníctvom adresnej logistiky a riešenia individuálnych požiadaviek zákazníka. Taktiež integrácia obchodných partnerov v rámci nákupu surovín môže eliminovať tvorbu skladových zásob, taktiež zabezpečenie výroby a servisu v krátkom čase. Zjednodušenie a zefektívnenie výroby v polygrafickom aj celulózo-papierenskom priemysle robotizáciou je potrebné najmä na začiatku a na konci výrobného procesu pri manipulácií s materiálom, poloproduktami a hotovými výrobkami (palezitácia a pod.). Pre túto monotónnu činnosť je ideálne nahradenie nižšie výkonných zamestnancov robotickými zariadeniami, pričom pridaná hodnota zamestnancov po ich preškolení môže byť zužitkovaná pri iných procesoch výroby.

Vzhľadom na zvyšujúci sa environmentálny tlak priemyselná výroba čelí významným pokrokom v oblasti používania inovačných udržateľných technológií a vyvíjanie nových materiálov. Postupnou ekologizáciou procesov podľa cieľov udržateľného rozvoja CEPI, ktorej cieľom je dekarbonizácia 80 % fosílnych zdrojov by sa malo vytvoriť o 50 % viac výrobkov s vyššou pridanou hodnotou. V celulózo-papierenskom priemysle preto možno očakávať inovácie v týchto oblastiach:

- nové technológie výroby buničín s nízkym dopadom na životné prostredie,

- papierenské stroje s produkciou pre obalový priemysel na báze recyklovaných vlákien,
- zvyšovanie efektivity recyklácie papiera, zberových a separačných technológií,
- produkcia plne biodegradovateľných obalov,
- produkty na báze buničinových vlákien a celulózy (prášková a mikrokryštaličká celulóza, deriváty celulózy, komponenty biokompozitov, plasty na báze celulózy),
- produkty na báze lignínu ako náhrada fosílnych surovín, biopalivá na báze celulózy,
- znižovanie spotreby energií a vody, neustále znižovanie emisií do ovzdušia.

Pre odvetvia sektora je ekologizácia procesov a inovácie s tým spojené veľkou výzvou, nakoľko už teraz je možné pozorovať pokles výroby tlačových a novinových papierov vzhľadom na rozšírené používanie elektronických médií a táto skutočnosť sa nepriaznivo dotýka polygrafického priemyslu. Naopak, rastie segment hygienických produktov a najväčší potenciál má práve obalový priemysel a trh s kombinovanými biodegradovateľnými obalmi na základe papiera, kartónu a lepenky. Z pohľadu materiálov ide o vývoj degradovateľných obalov so špeciálnymi úpravami za účelom zvýšenia povrchových a mechanických vlastností a zvýšenie recyklovateľnosti vlákien. Procesy vo výrobe budú podliehať optimalizácii aplikáciou umelej inteligencie a Big Data. Dáta získavané ako vstupné a výstupné veličiny a parametre procesov v určitých časových intervaloch budú slúžiť na efektívnu kontrolu a riadenie procesov výrobnej technológie. Optimalizácia sa bude prejavovať v minimalizácii výrobných nákladov, spotreby energie a vody, negatívnych dopadov na životné prostredie a maximalizácii kvality produktu. Ďalším významným krokom bude tlač RFID antén na báze hliníka a striebra alebo lignínu do obalových materiálov, čo bude mať za následok výraznú zmenu v logistike, práce s tovarom a komunikácií so zákazníkom.

2.1. Dopad na ľudské zdroje

Uvedené technologické zmeny budú mať v najbližších rokoch významný vplyv na charakter práce, rozsah vedomostí, zručností a kompetencií ľudských zdrojov. Medzi základnými vyžadovanými vlastnosťami bude schopnosť flexibilne reagovať na zmeny, úlohy a kompetencie, tiež nutnosť zlepšenia komunikačných schopností, zvýšená potreba líderských zručností, tímovej spolupráce a analytického myšlenia. V neposlednom rade bude vysoký dopyt po technických zručnostiach – práca s umelou inteligenciou, schopnosť kooperovať s robotickými zariadeniami, spracovanie a anýza Big Data a pod. Od zamestnancov sa bude vyžadovať, aby mali k informáciám prístup a vedeli ich spracovať.

Tieto zmeny sa nezobídú bez zmeny štruktúry vzdelávania na všetkých úrovniach systému celoživotného vzdelávania. Podstatnou súčasťou bude aj veľký dôraz na ďalšie vzdelávanie dospelých zahŕňajúce inovácie v technológiách. Pri pracovných pozíciah, ktorých hlavnou náplňou sú mechanické úkony a je pravdepodobné, že ich práca bude nahradená prácou robotizačných zariadení a bude potrebné zamestnancov rekvalifikovať na iné pracovné pozície.

Vzhľadom na pribúdajúce požiadavky na technické zručnosti zamestnancov a náhradu mechanických činností majú najväčšiu mieru ohrozenia pracovných miest nízkokvalifikované profesie, v ktorých prevláda predvídateľná opakovaná fyzická činnosť. Medzi tieto ohrozené pracovné pozície patria najmä tie, ktoré patria podľa rozdelenia Štatistickej klasifikácie zamestnaní SK ISCO-08 do hlavnej triedy 8 (Operátori a montéri strojov a zariadení) a hlavnej triedy 9 (Pomocní a nekvalifikovaní zamestnanci). V sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu je osem zamestnaní priradených do týchto nízkokvalifikovaných tried, z toho väčšina patrí do celulózo-papierenskej výroby a iba jedno do poligrafického priemyslu.

Na príklade analýzy údajov týchto deviatich národných štandardov zamestnaní sa dá určiť aký vplyv bude mať zavádzanie inovačných technológií do priemyselnej výroby celulózy, papiera a polygrafických produktov. Na demonštráciu trendov sa uvádzajú parametre sledovania:

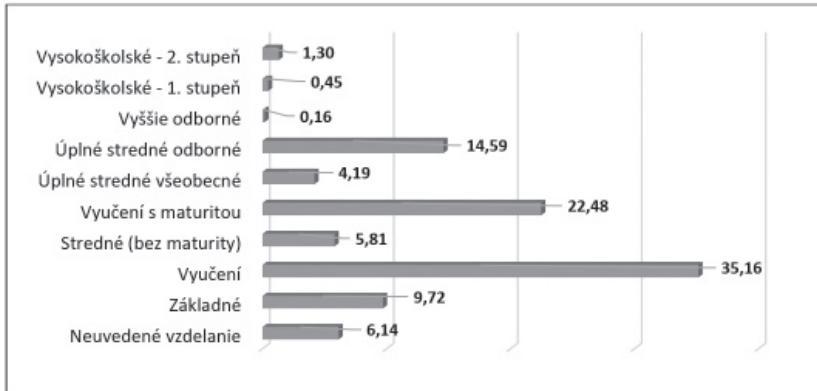
- vzdelanostnej úrovne zamestnancov,
- vekovej štruktúry zamestnancov,
- regionálneho rozloženia miesta výkonu zamestnania.

Tabuľka č.1 uvádza zoznam národných štandardov zamestnaní v hlavnej triede 8 a 9 pre daný sektor národného hospodárstva. Celkovo na týchto nízkokvalifikovaných pozíciách pracuje 2 460 osôb v 77 organizáciách. Graf č. 1 zobrazuje najvyššie dosiahnuté vzdelanie zamestnancov, v ktorom výrazne dominujú vyučení zamestnanci s podielom 35 %. Z pohľadu najohrozenejších skupín vplyvmi Industry 4.0 to budú najmä vyučení zamestnanci s maturitou a zamestnanci s úplným stredným odborným vzdelaním. Tieto tri skupiny tvoria 72 % (približne 1 770 osôb) a v najbližších rokoch budú potrebovať nadobudnúť nové zručnosti pre prácu s robotizačno-manipulačnými zariadeniami prípadne aj úplnú rekvalifikáciu. Najmenej zasiahanutými skupinami budú zamestnanci s vysším odborným a vysokoškolským vzdelaním.

Tab. č. 1: Zoznam národných štandardov zamestnaní celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu v hlavnej triede 8 a 9 s počtom zamestnancov v Slovenskej republike.

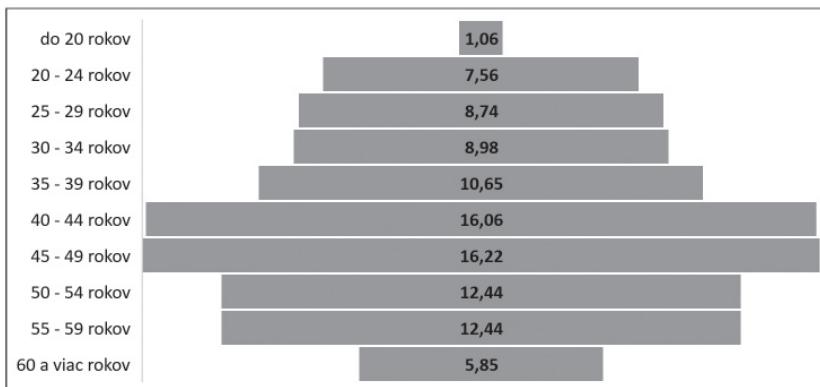
Kód SK ISCO-08	Národný štandard zamestnania	Počet zamestnancov
8143001	Strojník pre výrobu výrobkov z papiera	356
8143002	Operátor linky pre výrobu výrobkov z papiera	745
8171001	Strojník zariadenia na výrobu celulózy	81
8171002	Operátor zariadenia na výrobu celulózy	110
8171003	Strojník zariadenia na výrobu papiera	123
8171004	Operátor zariadenia na výrobu papiera	406
9329006	Pomocný pracovník v celulózo-papierenskej výrobe	178
9329007	Pomocný pracovník v polygrafickej výrobe	461

Zdroj: TREXIMA Bratislava



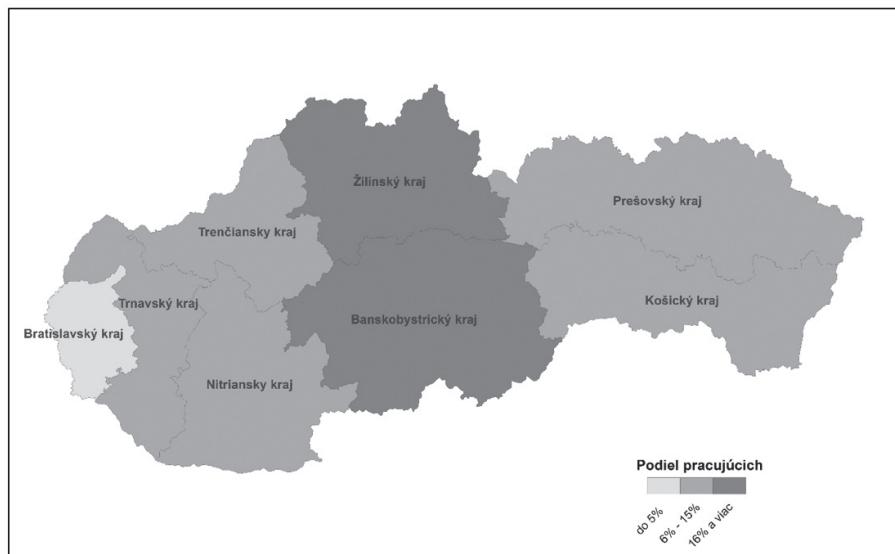
Graf č.1: Štruktúra vzdelanostnej úrovne zamestnancov celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu v hlavnej triede 8 a 9 SK ISCO-08 v sektore. Zdroj: výpočty TREXIMA Bratislava, ISCP (MPSVR SR) 1-04. Obdobie: rok 2019.

Veková štruktúra zamestnancov je v prípade nutnosti adaptácie sa na prichádzajúce zmeny kľúčovým faktorom. Celulózo-papierenský a polygrafický priemysel je vo všeobecnosti charakterizovaný starnutím zamestnancov. Tento trend sa ukazuje aj pri týchto vybraných pozíciach. Približne 63 % zamestnancov má viac ako 40 rokov, avšak predpokladá sa, že väčšina vo veku 40–49 sa dokáže pomerne dobre prispôsobiť nadchádzajúcim inováciám. Kritickým faktorom sektora môže byť najmä 30 % zamestnancov vo veku nad 50 rokov. V prípade vplyvu automatizácie a robotizácie na znížovanie počtu pracovných miest sú práve títo zamestnanci najviac ohrození. V neposlednom rade je potrebné počítať s približne 6 % zamestnancov, ktorí v najbližších rokoch odídu do starobného dôchodku.



Graf č. 2: Veková štruktúra zamestnancov celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu v hlavnej triede 8 a 9 SK ISCO-08. Zdroj: výpočty TREXIMA Bratislava, ISCP (MPSVR SR) 1-04. Obdobie: rok 2019.

Regionálne rozloženie zamestnancov je zobrazené na mape SR, rozdelené podľa podielu pracujúcich v danom kraji. Najviac zamestnancov pracuje v Žilinskom a Banskobystrickom kraji a tvoria spolu takmer 50 %. Naopak, najnižší počet osôb zamestnaných na týchto vybraných pozíciách je v Bratislavskom kraji s podielom iba 1,38 %.



Obr. č. 1: Rozloženie zamestnanosti v celulózo-papierenskom a polygrafickom priemysle v hlavnej triede 8 a 9 SK ISCO-08 podľa samosprávnych krajov SR. Zdroj: výpočty TREXIMA Bratislava, ISCP (MPSVR SR) 1-04. Obdobie: rok 2019.

3. ZÁVER

Zavádzaním nových a rozvojom už existujúcich technológií dochádza k viacerým štruktúrnym zmenám, medzi ktoré patrí aj významná zmena charakteru a obsahu práce. Jedným z hlavných pilierov úspešného zvládnutia inovovaných pravcovných podmienok bude nutnosť vyšej flexibility (zamestnancov aj celých odvetví) a otvorenosti všetkých občanov voči celoživotnému vzdelávaniu. Z predchádzajúceho obdobia sú zamestnanci zvyknutí na rozvíjanie úzko špecializovaných zručností uplatnitelných v jednom sektore, ale s prichádzajúcimi zmenami na trhu práce sa mení aj potreba získavania a zvyšovania interdisciplinárnych kompetencií, ktoré napomôžu efektívnejšej spolupráci jednotlivých sektorov, zvládaniu medzi-sektorových prienikov a zvyšovaniu uplatniteľnosti jedincov v národnom, ako aj medzinárodnom kontexte.

4. LITERATÚRA

1. CEPI. 2016. Future skills for paper industry. [online]. K dispozícii na: <http://www.cepi.org/publication/future-skills-paper-industry>
2. SOĽAVOVÁ, M., BLUBLA, P., ŠUTÝ, Š., BOHÁČEK, Š. 2019. Určenie základných premísek sektora celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu. [e-mail autorovi]. 20.10.2019
3. Magvaši, P. 2019. Stratégia sektorových pracovných povolaní na trhu práce. [Rukopis]. 2019.
4. Realizačný tím SRI. 2019. Metodický manuál na vypracovanie sektorových stratégii rozvoja ľudských zdrojov.
5. TREXIMA Bratislava. (2019a). Informačný systém o cene práce, <https://www.trexima.sk/pre-respondentov/metodicke-pokyny/>.
6. Rievajová, E., Hrnčiar, M. 2019. Vplyv Industry 4.0 na sektor dopravy a súvisiacich služieb v kontexte rozvoja ľudských zdrojov v podmienkach Slovenskej republiky. In Vplyv Industry 4.0 na tvorbu pracovných miest 2019. Trenčín: FSEV TnUAD, 2020, ISBN 978-80-8075-903-2, 464 s. (s. 134–142)
7. Úrad podpredsedu vlády SR pre investície a informatizáciu. (2017). Národný investičný plán Slovenskej republiky na roky 2018–2030 [online]. [cit.2020-01-13]. K dispozícii na: <https://www.vicepremier.gov.sk/sekcie/investicie/narodny-investicny-plan/index.html>

ANDRITZ screen dilution upgrade – how to reduce fiber losses and extend screen maintenance intervals

Mark Leonhardt

ANDRITZ Pulp & Paper

THE ANDRITZ GROUP



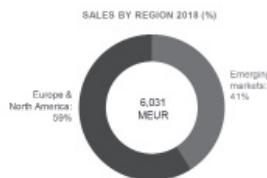
ANDRITZ is a globally leading supplier of plants, equipment, systems and services for hydropower stations, the pulp and paper industry, the metalworking and steel industries, and solid/liquid separation in the municipal and industrial sectors as well as for animal feed and biomass pelletizing.

Global presence

Headquarters in Graz, Austria; over 280 production sites and service/sales companies worldwide

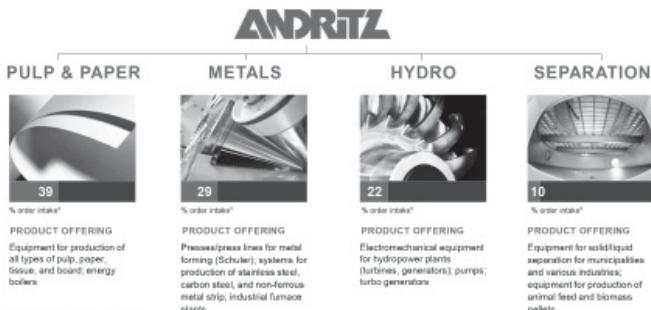
KEY FINANCIAL FIGURES (AS OF NOVEMBER 2019):

	UNIT	Q1-Q3 2019	2018
Order intake	MEUR	5,799.1	6,646.2
Order backlog (as of end of period)	MEUR	8,120.7	7,084.3
Swiss	MEUR	4,752.6	6,031.5
Net income (including non-controlling interests)	MEUR	40.7	219.7
Employees (as of end of period; without apprentices)	-	29,690	29,096



© ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA-MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

ANDRITZ - A WORLD MARKET LEADER WITH FOUR BUSINESS AREAS



© ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA-MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

ANDRITZ FIEDLER, REGENSBURG



About us



ANDRITZ Fiedler, established in 1889, is a global supplier of products and services for the pulp and paper industry, for food processing and a wide range of further industries. Within the ANDRITZ Group ANDRITZ Fiedler is a competence center for both development of innovative solutions and manufacturing of custom-fit spare and wear parts „made in Germany“.

KEY FINANCIAL FIGURES:

	UNIT*	Q1-Q3 2019	2018	2019
Order intake	MEUR	62.3	76.3	29.3
Sales	MEUR	63.1	73.5	28.8
Employees (as of end of period; without apprentices)	-	307	320	292

© ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ – GÖNFIÖNTIÁL

ANDRITZ FIEDLER ENGINEERED WEAR PRODUCTS



For the pulp & paper industry + a wide range of other industrial and architectural applications:



Screening – Screen baskets and rotors

Cleaning – Wear parts and upgrades

Refining – Plates for LC, HC and MDF Refining

Pulping – Pulper plates

Dewatering – Screw press baskets

PerfTec – Wear parts for a range of industries

Wedge wire – Filter candles and false bottoms

© ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ – GÖNFIÖNTIÁL



A

SCREEN DILUTION UPGRADE

Effective dilution to reduce fiber losses

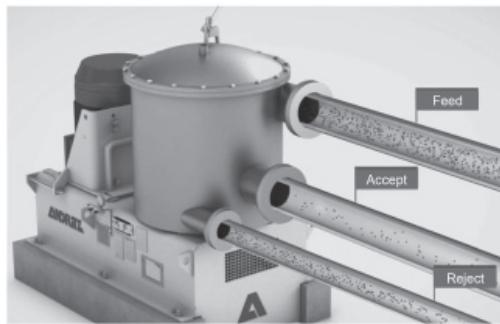
T / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

SCREEN DILUTION UPGRADE

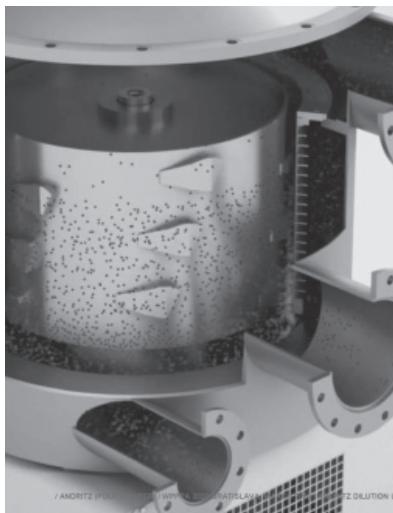
A

The screening process

- Stock tends to thicken from feed to the reject end
- Vortex inside the screen drags material in the center of the rotor



B / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

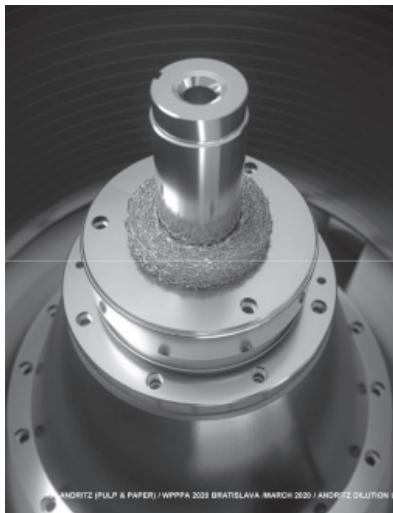


SCREEN DILUTION UPGRADE

Reducing fiber losses

The challenge

- Thickening leads to
 - ▶ high fiber losses
 - ▶ low yield
 - ▶ plugging risk

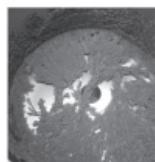


SCREEN DILUTION UPGRADE

Eliminating "bird-nests"

The challenge

- Vortex inside the screen tends to drag plastics and other contaminants into the center of the rotor
- Contaminants can accumulate under the rotor or get wrapped around the shaft
 - ▶ Possible damages of the mechanical seal or even complete bearing unit
 - ▶ Frequent maintenance intervals





11 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPF FA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION U



SCREEN DILUTION UPGRADE

Reducing fiber losses

The solution

- Dilution water is fed into the lower part of the rotor
 - Sealing ring keeps the overpressure for controlled water flow
 - ANDRITZ rotor with specific dilution openings feeds water to the screen room
- Effective dilution already in the screening zone to avoid thickening and reduce fiber losses



12 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPF FA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION U

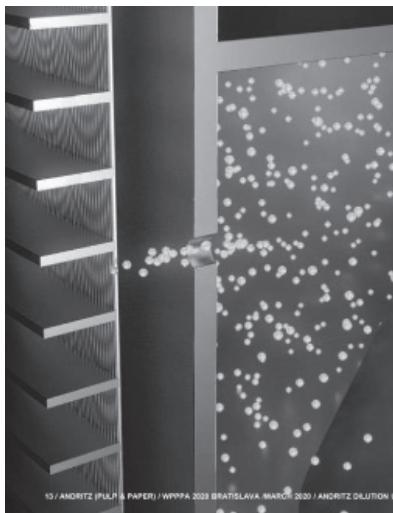


SCREEN DILUTION UPGRADE

Eliminating "bird-nests"

The solution

- The overpressure, created by the dilution upgrade, prevents contaminants entering and accumulating inside the rotor
- Clean rotor interior
► Extended shut-down and cleaning intervals
► Reduced maintenance costs



10 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION U



SCREEN DILUTION UPGRADE

Smart solution optimize your profits

Benefits

- Reduced fiber losses
- Increased yield
- Minimized plugging risk
- No accumulation of contaminants
- Extended maintenance intervals
- Reduced maintenance costs

Each dilution upgrade is optimized individually depending on the application, on the particular screen, and on the process set-up. Dilution concept can be implemented on a completely new bearing unit, or as an upgrade on an existing bearing unit.

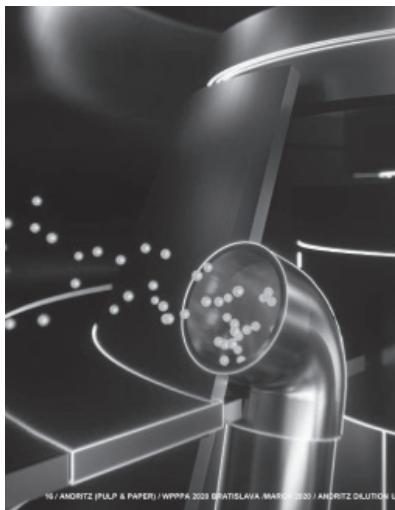
REFERENCE LIST



COUNTRY	SCREEN OEM	MODEL	YEAR	APPLICATION
KO	Voth	OS2	2020	RCF brown
DE	ANDRITZ	F2	2020	Board
DE	Voth	MST08/05	2019	RCF white
DE	Voth	MST08/05	2019	RCF white
FR	Black Clawson (KAD)	BC24	2019	RCF brown
FR	Black Clawson (KAD)	BC12	2019	RCF brown
IT	ANDRITZ	F2	2019	RCF brown
GB	Metso	MS50	2018	Board
GB	Voth	MSN12/10	2018	RCF brown
DE	SEW (Voth)	OS2	2017	RCF white
DE	Voth	MST08/05	2016	RCF brown
US	ANDRITZ	A12	2015	RCF white
US	Bird (Voth)	M400	2015	RCF white
US	Voth	MST05/05	2015	RCF white
GB	Voth	MST08/05	2015	RCF white
GB	Voth	MST05/05	2013	RCF white

15 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - GÖNFIQUEMENTIAL





A

SCREEN DILUTION UPGRADE

Case Study

Mill data	
Mill location	Germany
End product	Magazine paper (LWC, SC)
Mill area / furnish	RCF White / DIP
Main process	Fine screening
Screen position	4 th stage
Screen type	Voith MST08/05
Scope of supply	<ul style="list-style-type: none">Dilution water pipeSealing ringDilution rotor

16 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION U

SCREEN DILUTION UPGRADE

A

Case Study

MST08/05 screen	Before upgrade	After upgrade
Rotor type	OEM	ANDRITZ DRUM 451w
Feed consistency, %	0,92	0,86
Accept consistency, %	0,51	0,61
Reject consistency, %	1,39	0,88
Thickening factor	1,51	1,02
Feed long fiber content, %	48,7	45,7
Reject long fiber content, %	45,6	39,3
Reject flow, l/min	500	500
Reject amount, t/a	3503	2218
Reject reduction, t/a	1285	



Costs of 170 EUR/t (market driven average in Central-Europe) cover fiber savings plus reject disposal

17 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL



YOUR CONTACTS IN GERMANY, CZECH REPUBLIC AND SLOVAKIA



Mark Leonhardt
Product management



Uwe Wolf
Product management



Pavel Krizek
Sales



19 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

GET IN TOUCH

FEEDBACK

screening-service@andritz.com

19 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL



LEGAL DISCLAIMER

This presentation contains valuable, proprietary property belonging to ANDRITZ AG or its affiliates ("the ANDRITZ GROUP"), and no licenses or other intellectual property rights are granted herein, nor shall the contents of this presentation form part of any sales contracts which may be concluded between the ANDRITZ GROUP companies and purchasers of any equipment and/or systems referenced herein. Please be aware that the ANDRITZ GROUP actively and aggressively enforces its intellectual property rights to the fullest extent of applicable law. Any information contained herein (other than publicly available information) shall not be disclosed or reproduced, in whole or in part, electronically or in hard copy, to third parties. No information contained herein shall be used in any way either commercially or for any purpose other than internal viewing, reading, or evaluation of its contents by recipient and the ANDRITZ GROUP disclaims all liability arising from recipient's use or reliance upon such information. Title in and to all intellectual property rights embodied in this presentation, and all information contained therein, is and shall remain with the ANDRITZ GROUP. None of the information contained herein shall be construed as legal, tax, or investment advice, and private counsel, accountants, or other professional advisers should be consulted and relied upon for any such advice.

All copyrightable text and graphics, the selection, arrangement, and presentation of all materials, and the overall design of this presentation are © ANDRITZ GROUP 2019. All rights reserved. No part of this information or materials may be reproduced, retransmitted, displayed, distributed, or modified without the prior written approval of Owner. All trademarks and other names, logos, and icons identifying Owner's goods and services are proprietary marks belonging to the ANDRITZ GROUP. If recipient is in doubt whether permission is needed for any type of use of the contents of this presentation, please contact the ANDRITZ GROUP at welcome@andritz.com.

20 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPPA 2020 BRATISLAVA / MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

Effective and efficient FF development by using Micro-CT and Virtual Weave Generator

Jan Gallik

R&D Forming Fabrics Frankenmarkt, Voithstraße 1, 4890 Frankenmarkt, Austria
Jan.Gallik@voith.com

Abstract: In the 21st century, the industry is challenged by all kinds of savings: energy, time, cost. There are many tools provided by the digital revolution, some have already proved their efficiency. This presentation shows effective and efficient processes used in the development of Forming Fabrics for the paper industry. Voith has actively used 3D modeling tools, such as simulation programs and microCT measurement in recent years and practically digitized Forming Fabric development.

After setting the properties of a desired product, these digital tools predict the impact that virtual woven structures have on the virtual papermaking process. The best virtual structures can be selected for real life development. Small fabric samples are then produced measured by MicroCT and the data is used to confirm virtual structure. This then offers all kinds of further simulation opportunities, for example, flow simulation, contact area development, marking potential etc. to really drill down into the performance of the forming fabric on the paper machine