

# Zhodnotenie vlákninových zvyškov repných rezkov v papieri

VALUATION OF SUGAR BEET PULP FIBROUS RESIDUES IN PAPER

Mária Fišerová, Juraj Gigac, Štefan Boháček – Výskumný ústav papiera a celulózy, a. s., Bratislava  
Michal Rosenberg – Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Bratislava

Vysladené repné rezky sú cennou biotechnologickou surovinou pokiaľ nie sú počas technologického spracovania rekombinované. Ich frakcionáciou sa získavajú látky so zvýšenou pridanou hodnotou. Repné rezky sú tiež bohatým zdrojom vlákniny využiteľnej v papierenskom priemysle. Polysacharidy buniekových stien vysladených repných rezkov sú zdrojom pektínu, hemicelulózy, vlákniny a definovaných látok v podobe nutraceutík. COUGHLAN (1) uvádza zloženie lignocelulózovej frakcie sušených repných rezkov ako 22–30 % celulózy, 24–32 % hemicelulózy (najmä arabinany), 24–32 % pektínových látok a 3–4 % lignínu.

Repné rezky sú charakteristické vysokým obsahom pektínových látok, ktoré sa významne odlišujú od iných potravinárskych zdrojov pektínu (jablčné a citrusové výlisky). Základná kostra  $\alpha$ -(1,4) viazanej kyseliny galakturónovej tvorí dlhé lineárne reťazce pektínu, ktoré sa miestami vetvia a vytvárajú zhluky, kde sa vyskytuje (1,2) viazaná ramnóza a cez ňu pripojené postranné reťazce tvorené hlavne (1,5) viazanými  $\alpha$ -arabinami s vetveniami v pozícii 3, (1,4), viazané  $\beta$ -galaktany nízkeho stupňa polymerizácie a vysoko vetvené (1–3,6) viazané galaktany (2). Repný pektín možno na základe fyzikálno-chemických vlastností zaradiť do skupiny látok označovaných ako rastlinné slizy a gumeny, ktoré sa často využívajú pri výrobe papiera ako povrchovo účinné látky aniónovej povahy. Účinok týchto látok je dosť špecifický a závisí od charakteru látky, druhu vlákniny ako aj pridávaného množstva. Priaznivý účinok pektínu na pevnostné vlastnosti sulfátovej buničiny bol potvrdený pri jeho aplikácii do papiera (3, 4).

Repné rezky sú atraktívne tým, že majú zo všetkých ľahko dostupných prírodných odpadových materiálov najvyšší obsah L-arabinózy, ktorý je minimálne dvojnásobný v porovnaní s alternatívnymi zdrojmi. Preto sa repné rezky využívajú na prípravu L-arabinózy, pričom sa zároveň získa vlákninový zvyšok s vysokým obsahom celulózy a zvyškom pektínu. Obsah L-arabinózy v repných rezkoch sa podľa niektorých autorov blíži až k 20 %. Hydrolýzou repných rezkov je možné uvoľniť L-arabinózu z matrice, pričom intenzita hydrolýzy je volená s cieľom efektívneho uvoľnenia L-arabinózy (i vo forme arabinanov), ale pri minimálnom porušení základnej matrice. Tento fakt je veľmi dôležitý, pretože vyšší obsah sprievodných látok (sacharidy, pektíny, proteíny) znemožňuje izoláciu L-arabinózy (5).

Známy je spôsob výroby papiera s prídavkom mikronizovaných suchých repných rezkov (6). V závode Cartiera Favina v Taliansku sa vyrába papier z recyklovaných vlákien s prídavkom mikronizovaných suchých repných rezkov (7). V laboratórnych pokusoch bol študovaný vplyv prídavku repných rezkov predpravených za sucha a za mokra na vlastnosti

suspenzie a papiera z recyklovaných vlákien ako aj možnosť ich využitia pri výrobe dutinkového kartónu (8). Repné rezky mleté za mokra sú vhodné ako prostriedok pre zvýšenie pevnostných vlastností papiera a ako čiastočná náhrada recyklovaných vlákien a polobuničiny pri výrobe flutingu a testlineru (9).

Cieľom práce je porovnať vplyv modifikácie repných rezkov pri kyslej a enzýmovej hydrolýze a ich zanášky v zmesi s recyklovanými vláknami na vlastnosti suspenzie a laboratórnych hárkov bez a s aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému.

## Materiály a metódy

*Recyklované vlákna* (38 °SR) boli pripravené zo zberových papierov nasledovných tried podľa EN 643: 50 % zberových zmiešaných papierov z vlnitej lepenky a 50 % starých debien z vlnitej lepenky. Zberové papiere sa rozvlákňovali 3 min v laboratórnom zariadení Escher Wys.

*Pôvodné repné rezky* (PRR) boli pripravené z extrudovaných, sušených (90 % sušina) repných rezkov s veľkosťou častíc 1–6 mm. Repné rezky sa 2 h namáčali vo vode a následne rozvlákňovali v laboratórnom mixéri s otupenými nožmi pri 4 000 ot/min. Rozvláknené pôvodné repné rezky obsahovali častice s veľkosťou 0,01–1,5 mm.

*Chemicky modifikované repné rezky* (CHMRR) boli pripravené z extrudovaných, sušených repných rezkov kyslou hydrolýzou (HCl) pri miernych podmienkach (pH 3,5) za prítomnosti chelatonu 3, teplote 80–82 °C a reakčnom čase 1 h. Získala sa vláknina s výťažkom 87 %, ktorá sa rozvlákňovala v laboratórnom mixéri s otupenými nožmi pri 4 000 ot/min. Rozvláknené chemicky modifikované repné rezky obsahovali častice s veľkosťou 0,01–1,5 mm. Z hydrolyzátu sa po zahutnení vyzrážal pektín etanolom.

*Enzymaticky modifikované repné rezky* (EMRR) boli pripravené z extrudovaných, sušených repných rezkov enzýmovou hydrolýzou s použitím komerčných enzýmových preparátov Rohament (celulóza) a Gammapect Plus (pektináza), pri pH 4,5, teplote 40–48 °C a reakčnom čase 8 h. Získala sa vláknina s výťažkom 68 %, ktorá sa rozvlákňovala v laboratórnom mixéri s otupenými nožmi pri 4 000 ot/min. Rozvláknené enzymaticky modifikované repné rezky obsahovali častice s veľkosťou 0,01 až 1,5 mm. Z hydrolyzátu sa po zahutnení a vyzrážaní pektínu etanolom izolovala L-arabinóza.

*Retenčný a odvodňovací systém* (ROS) obsahoval: 3 % kryštalického síranu hlinitého (pH 4,6), 0,06 % kationického polyakrylamidu (Organopol 6480) and 0,02 % anionického polyakrylamidu (Labufloc A 157) od firmy Ciba.

Doba odvodnenia sa stanovila podľa ISO 5267-1 a *bodnota retencie vody* (WRV) podľa Tappi metódy UM 256. *Laboratórne bárky* ( $127 \text{ g/m}^2$ ) z recyklovaných vlákien a ich zmesi so zanáškou 5, 10, 20 a 40 % pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov sa pripravili podľa ISO 5269-2. *Index pevnosti v pretrhnutí* papiera sa stanovil podľa ISO 1924 a *index pevnosti v prietlaku* podľa ISO 2758. *Vnútoraná väzbová pevnosť* sa stanovila podľa metódy T 506 wd-83 a *tubosť* sa stanovila ako odolnosť proti ohnutiu s použitím dvojbodovej metódy s  $15^\circ$  uhlom ohybu pri 25 mm vzdialenosti upínacej svorky a britu podľa metódy T 556 pm-95. *Porozita* sa stanovila ako odpor proti prieniku vzduchu podľa ISO 5636-5.

*Chemická spotreba kyslíka* ( $\text{CHSK}_c$ ) sa vo filtrátoch zo zmesi recyklovaných vlákien so zanáškami (0–40 %) pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov stanovila podľa normy STN ISO 6060.

*Biologická spotreba kyslíka* ( $\text{BSK}_5$ ) sa vo filtrátoch zo zmesi recyklovaných vlákien so zanáškami (0–40 %) pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov stanovila podľa normy STN EN 1819-1.

## Výsledky a diskusia

### Vplyv modifikácie a zanášky repných rezkov na vlastnosti suspenzie a papiera

Rýchlosť odvodnenia suspenzie na site papierenského stroja má významný vplyv na produkciu papiera, preto sa prešetril vplyv zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov na dobu odvodnenia recyklovaných vlákien (obr. 1.). So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa doba odvodnenia zvyšovala, viac so zanáškou enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov. Pri 10% zanáške repných rezkov sa doba odvodnenia zmesi zvýšila o 7 % až 87 %. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov sa doba odvodnenia zvýšila o 14 %, chemicky modifikovaných repných rezkov o 153 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov o 215 %. Keďže zvýšenie doby odvodnenia znižuje výkon papierenského stroja je nutné použiť nižšie zanášky enzymaticky a chemicky modifikovaných rep-

ných rezkov. Rovnakú dobu odvodnenia (40 s) ako zmes so 40% zanáškou pôvodných repných rezkov mali zmesi s 5% zanáškou chemicky, resp. 2,5% zanáškou enzymaticky modifikovaných repných rezkov.

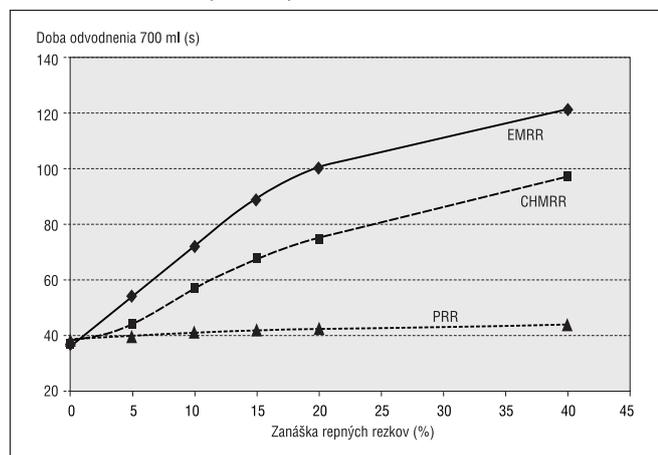
Z našich predchádzajúcich prác (8 a 9) vyplynulo, že rozvláknené repné rezky zvyšujú hodnotu retencie vody zmesi s vlákninami. So zvyšovaním hodnoty retencie vody klesá sušina pásu papiera pri vstupe do sušiacej časti papierenského stroja v dôsledku čoho sa zvyšuje spotreba energie pri sušení a znižuje sa jeho výkon. Pokles sušiny o 1 % predstavuje zníženie výkonu papierenského stroja o 3–4 %.

Na obr. 2. je zmena hodnoty retencie vody zmesi recyklovaných vlákien so zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov. So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa hodnota retencie vody zvyšovala, viac so zanáškou enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov. Pri 10% zanáške repných rezkov sa hodnota retencie vody zvýšila o 12 % až 18 %. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov sa hodnota retencie vody zvýšila o 68 %, chemicky modifikovaných repných rezkov o 72 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov o 78 %. Rovnakú hodnotu retencie vody (128 %) ako zmes s 10% zanáškou pôvodných repných rezkov mali zmesi s 9% zanáškou chemicky, resp. 7% zanáškou enzymaticky modifikovaných repných rezkov.

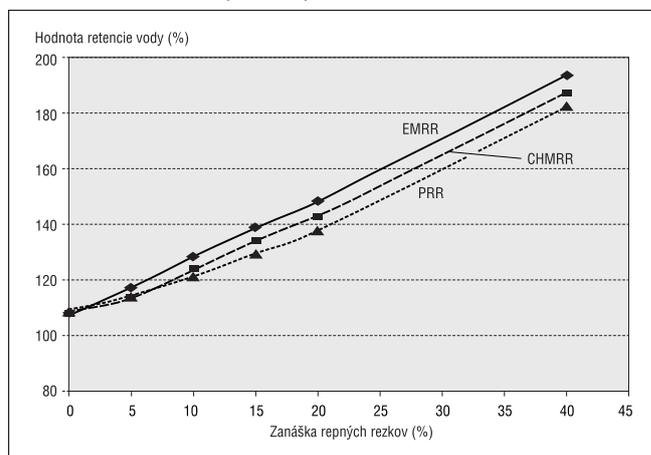
Pevnostné vlastnosti papiera závisia od vlákninového zloženia zmesi, preto sa prešetril vplyv zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov na index pretrhnutia, index prietlaku a odolnosť proti ohnutiu laboratórnych hárkov z recyklovaných vlákien (obr. 3. až 5.).

Na obr. 3. je zmena indexu pretrhnutia laboratórnych hárkov z recyklovaných vlákien so zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov. So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa index pretrhnutia zvyšoval, viac so zanáškou enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov. Pri 10% zanáške repných rezkov sa index pretrhnutia laboratórnych hárkov zvýšil o 5 % až 25 %. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov v zmesi sa index pretrhnutia laboratórnych hárkov zvýšil o 11,5 %, chemicky modifikovaných repných rezkov o 29,4 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov o 41,7 %.

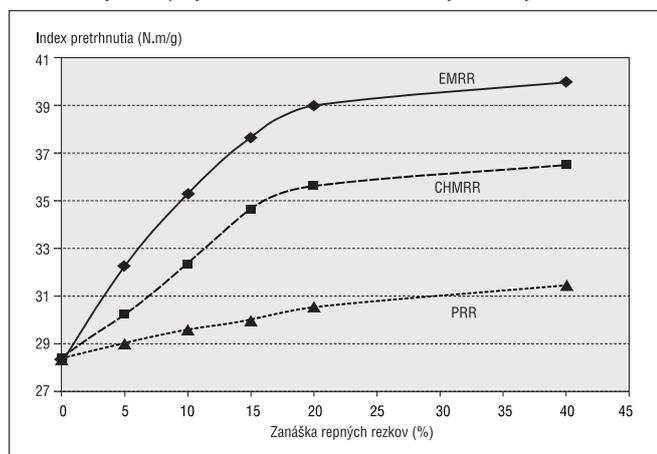
Obr. 1. Závislosť doby odvodnenia od zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami



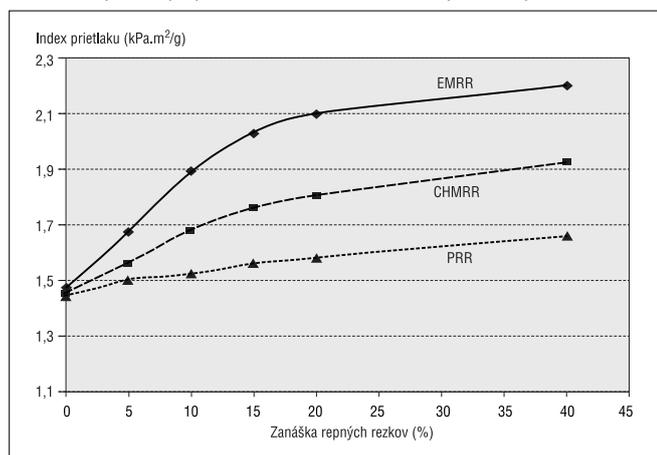
Obr. 2. Závislosť hodnoty retencie vody od zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami



Obr. 3. Závislost indexu pretrhnutia laboratórných hárkov od zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami



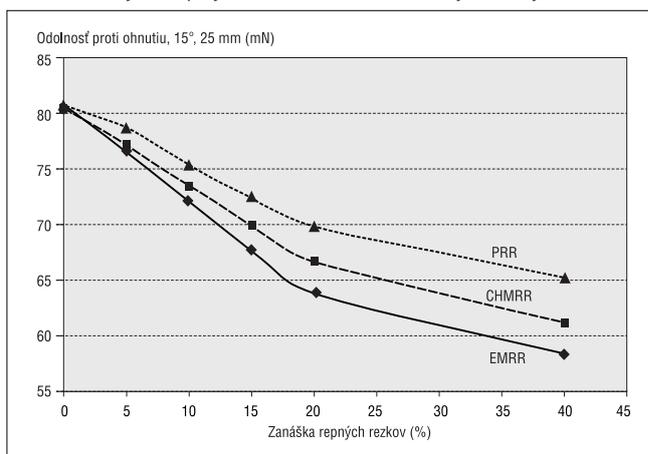
Obr. 4. Závislost indexu prietlaku laboratórných hárkov od zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami



Na obr. 4. je zmena indexu prietlaku laboratórných hárkov z recyklovaných vlákien so zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov. So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa index prietlaku zvyšoval, viac so zanáškou enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov. Pri 10% zanáške repných rezkov sa index prietlaku papiera zvýšil o 3,5 % až 15,4 %. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa index prietlaku laboratórných hárkov zvýšil o 14,3 %, chemicky modifikovaných repných rezkov o 32,7 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov o 51,7 %.

Na obr. 5. je zmena odolnosti proti ohnutiu laboratórných hárkov z recyklovaných vlákien so zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov. So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa odolnosť proti ohnutiu znižovala, viac so zanáškou enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov. Pri 10% zanáške repných rezkov poklesla odolnosť proti ohnutiu laboratórných hárkov o 6,8 % až 10,9 %. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov v zmesi poklesla odolnosť proti ohnutiu

Obr. 5. Závislosť odolnosti proti ohnutiu laboratórných hárkov od zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami



o 19,3 %, chemicky modifikovaných repných rezkov o 24,3 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov o 27,7 %.

Porozita je dôležitou fyzikálnou vlastnosťou niektorých druhov papierov, ktorá sa stanovuje ako odpor papiera proti prieniku vzduchu. Vyššia hodnota znamená, že hárok papiera je menej pórovitý. Pri rovnakých podmienkach má na porozitu papiera vplyv predovšetkým polomer pórov, ktorý klesá so zvyšovaním stupňa mletia a obsahom plnív. Na obr. 6. je zmena odporu proti prieniku vzduchu laboratórných hárkov z recyklovaných vlákien so zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov. So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa zvyšoval odpor proti prieniku vzduchu laboratórných hárkov, viac so zanáškou enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov. Pri 10% zanáške repných rezkov sa odpor proti prieniku vzduchu papiera zvýšil o 59 % až 170 %. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa zvýšil odpor proti prieniku vzduchu 7,4-násobne, chemicky modifikovaných repných rezkov 8,7-násobne a enzymaticky modifikovaných repných rezkov 11-násobne.

Výsledky ukázali, že rozvláknené pôvodné, chemicky a enzymaticky modifikované repné rezky možno využiť pri výrobe papiera z recyklovaných vlákien, ktoré zvyšujú pevnostné vlastnosti. Výhodou použitia chemicky modifikovaných repných rezkov je, že sú vedľajším produktom pri izolácii pektínu z repných rezkov pri mierne kyslých podmienkach. Enzymaticky modifikované repné rezky, ktoré sú vedľajším produktom pri izolácii L-arabinozy po pôsobení enzýmov. Využitím vlákniového zvyšku po kyslej, resp. enzymovej hydrolyze repných rezkov v papierenskom priemysle sa dosiahne vyššie zhodnotenie repných rezkov a úspora drevných vlákien.

Účinok repných rezkov na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov z recyklovaných vlákien sa zvyšuje v poradí pôvodné, chemicky a enzymaticky modifikované repné rezky. Enzymaticky modifikované repné rezky mali najviac rozvolnenú štruktúru (stupeň hydrolyzy 32 %) a obsahovali najviac alfa-celulózy (29,5 %). Chemicky modifikované repné rezky mali menej rozvolnenú štruktúru (stupeň hydrolyzy 13 %) a obsahovali menej alfa-celulózy (23 %). Účinok hydromechanických síl pri rozvláknovaní sa najmenej prejavil na vlastnostiach pôvodných rezkov, ktorých štruktúra bola najmenej prístupná a obsahovali najmenej alfa-celulózy (18,2 %).

Vzhľadom nato, že so zanáškou repných rezkov sa zhoršila odvodniteľnosť suspenzie, zvýšila hodnota retencie vody, poklesla odolnosť proti ohnutiu a porozita laboratórných hárkov, optimálna zanáška pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami je 15–20 %, chemicky modifikovaných repných rezkov 10–15 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov 5–10 %.

#### Vplyv retenčného a odvodňovacieho systému

Ako bolo konštatované vyššie, so zvyšovaním zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa doba odvodnenia významne zvyšovala. Z uvedeného dôvodu sa venovala pozornosť zlepšeniu odvodniteľnosti. Na základe laboratórných pokusov bol pre zmesi recyklovaných vlákien so zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov vybraný optimálny retenčný a odvodňovací systém. Retenčný a odvodňovací systém, pozostávajúci z kationového koagulantu síranu hlinitého, kationového a aniónového flokulantu na báze polyakrylamidu, zlepšil odvodniteľnosť, porozitu, pevnosť a formáciu laboratórných hárkov z recyklovaných vlákien so zanáškou repných rezkov (10).

Vplyv retenčného a odvodňovacieho systému na dobu odvodnenia a vnútornú väzbovú pevnosť laboratórných hárkov zo zmesi recyklovaných vlákien s pôvodnými, chemicky a enzymaticky modifikovanými repnými rezkami je prezentovaný na obr. 7. Obrázok ilustruje, že aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému sa významne znížila doba odvodnenia zmesi recyklovaných vlákien s repnými rezkami. Pri rovnakej zanáške pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa dosiahla vyššia vnútorná väzbová pevnosť s prídavkom chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov. Vnútorná väzbová pevnosť, ktorá charakterizuje energiu potrebnú na zrušenie väzieb medzi vláknami, sa so zvyšovaním zanášky repných rezkov zvýšila najviac zo sledovaných pevnostných vlastností. Pri optimálnej zanáške pôvodných repných rezkov sa vnútorná väzbová pevnosť zvýšila o 20–34 %, chemicky modifikovaných repných rezkov o 27–41 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov o 21,5–40 %. Pri aplikácii retenčného a odvodňovacieho systému bola pri rovnakej zanáške repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami vnútorná väzbová pevnosť vyššia o 10,3–12,5 %. Pozitívny vplyv na vnútornú väzbovú pevnosť laboratórných hárkov mala retencia jemného podielu.

Z uvedeného vyplýva, že enzymaticky modifikované repné rezky vytvárajú viac medzivláknitých väzieb s drevnými vláknami ako chemicky modifikované repné rezky, resp. pôvodné repné rezky.

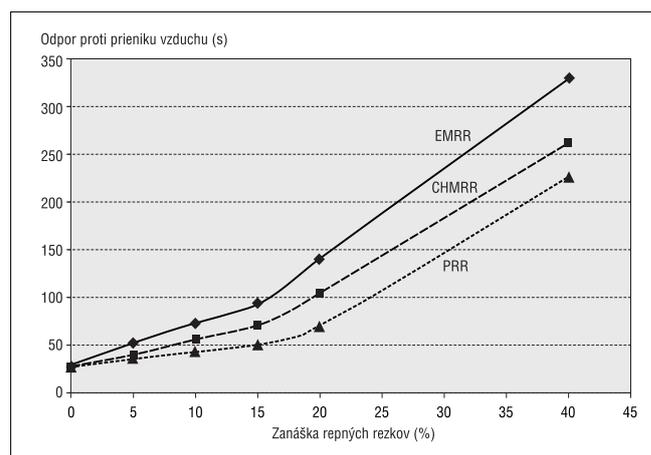
Pri aplikácii retenčného a odvodňovacieho systému mali zmesi recyklovaných vlákien s chemicky a enzymaticky modifikovanými repnými rezkami len o málo vyššiu dobu odvodnenia ako so zanáškou pôvodných repných rezkov. Retenčný a odvodňovací systém zlepšil odvodniteľnosť zmesi recyklovaných vlákien s pôvodnými, chemicky a enzymaticky modifikovanými repnými rezkami. Doba odvodnenia zmesi so 40% zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov bola nižšia ako doba odvodnenia recyklovaných vlákien bez aplikácie retenčného a odvodňovacieho systému.

Prešetril sa vplyv retenčného a odvodňovacieho systému na zníženie CHSK a BSK<sub>5</sub> vo filtrátoch zo zmesi recyklovaných

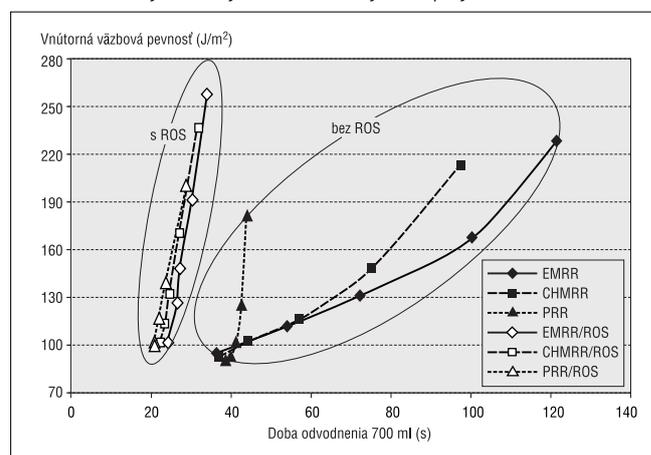
vlákien s pôvodnými, chemicky a enzymaticky modifikovanými repnými rezkami (obr. 8. až obr. 10.). Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému sa významne znížilo CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov zmesi recyklovaných vlákien s pôvodnými repnými rezkami (obr. 8.). V dôsledku toho možno s približne 15% zanáškou pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami dosiahnuť CHSK a BSK<sub>5</sub> na úrovni filtrátu z recyklovaných vlákien. Pri 40% zanáške pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami pokleslo pri aplikácii retenčného a odvodňovacieho systému CHSK o 41 % a BSK<sub>5</sub> o 31 %.

Na obr. 9. je zmena CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov z recyklovaných vlákien so zanáškou chemicky modifikovaných repných rezkov bez a s použitím retenčného a odvodňovacieho systému. Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému sa významne znížilo CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov zmesi. V dôsledku toho možno s približne 15% zanáškou chemicky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami dosiahnuť CHSK a BSK<sub>5</sub> na úrovni filtrátu z recyklovaných vlákien. Pri 40 % zanáške chemicky modifikovaných repných rezkov v zmesi

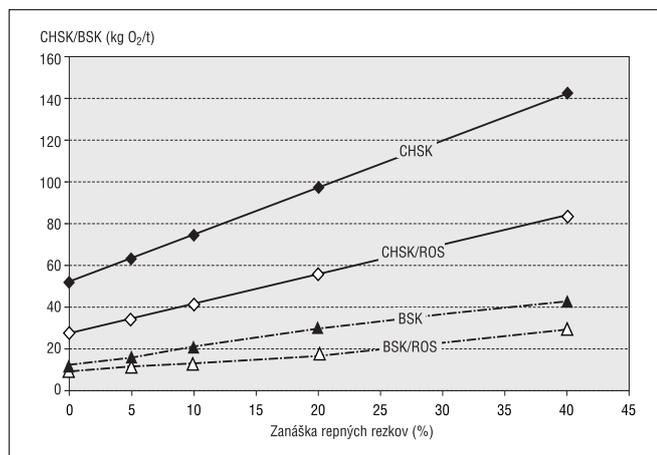
Obr. 6. Závislosť odporu proti prieniku vzduchu laboratórných hárkov od zanášky pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami



Obr. 7. Závislosť vnútornej väzbovej pevnosti laboratórných hárkov od doby odvodnenia zmesi recyklovaných vlákien s 0, 5, 10, 20 a 40% zanáškou pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov



Obr. 8. Závislost' CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov od zanášky pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami bez a s aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému

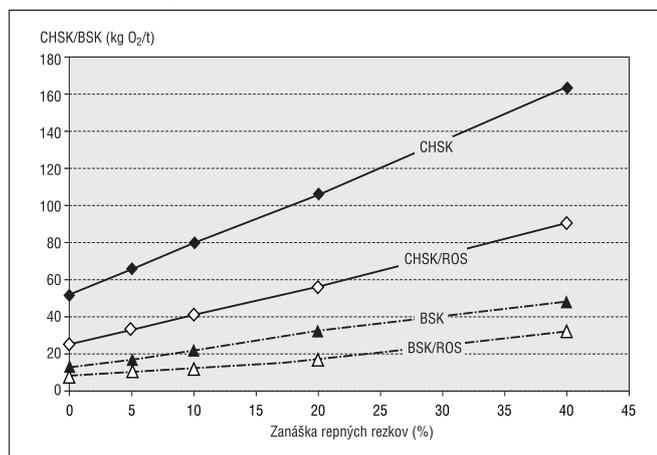


s recyklovanými vláknami pokleslo aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému CHSK o 44 % a BSK<sub>5</sub> o 32,5 %.

Na obr. 10. je zmena CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov z recyklovaných vláknien so zanáškou enzymaticky modifikovaných repných rezkov bez a s prídavkom retenčného a odvodňovacieho systému. Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému sa významne znížilo CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov zmesi. V dôsledku toho možno s približne 15% zanáškou enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami dosiahnuť CHSK a BSK<sub>5</sub> na úrovni filtrátu z recyklovaných vláknien. Pri 40 % zanáške enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami pokleslo pri aplikácii retenčného a odvodňovacieho systému CHSK o 46 % a BSK<sub>5</sub> o 34 %.

So zvyšovaním zanášky repných rezkov sa významne zvýšilo CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátu z recyklovaných vláknien, pričom najviac so zanáškou enzymaticky modifikovaných repných rezkov. Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému sa znížilo CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov zmesi recyklovaných vláknien s repnými rezkami, viac s prídavkom enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov.

Obr. 9. Závislost' CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov od zanášky chemicky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami bez a s aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému



## Záver

So zvyšovaním zanášky rozvláknovaných pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa zvyšovali index pretrhnutia, index prietlaku a vnútorná väzbová pevnosť laboratórných hárkov, ale aj doba odvodnenia a hodnota retencie vody. Odolnosť proti ohnutiu a porozita laboratórných hárkov z recyklovaných vláknien sa znižovali. Pri rovnakej zanáške repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa najviac zvýšila vnútorná väzbová pevnosť. Účinok repných rezkov na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov z recyklovaných vláknien sa zvyšoval v poradí pôvodné, chemicky a enzymaticky modifikované repné rezky.

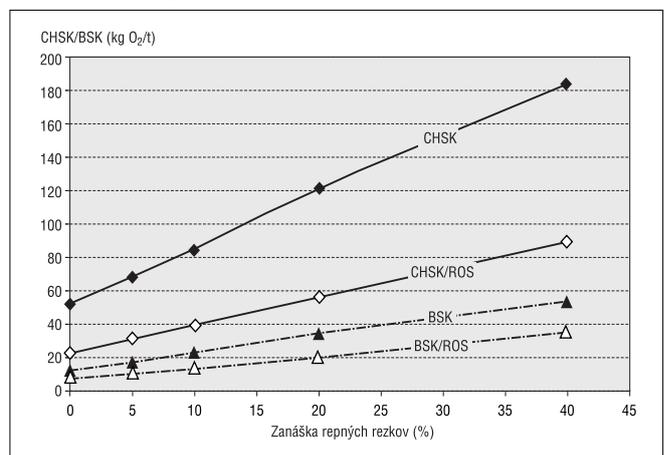
Použitie enzymaticky a chemicky modifikovaných repných rezkov na zvýšenie pevnostných vlastností recyklovaných vláknien je výhodné z ekonomického a ekologického hľadiska, nakoľko sa využije vlákninový zvyšok z výroby L-arabinózy a pektínu. Rozdiely v účinku repných rezkov na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov z recyklovaných vláknien súvisia so štruktúrou a chemickým zložením repných rezkov, ktoré sú ovplyvnené podmienkami chemickej a enzymovej hydrolyzy.

Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému možno negatívny účinok repných rezkov na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov čiastočne eliminovať a dosiahnuť významné zníženie CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov zmesi recyklovaných vláknien s pôvodnými, chemicky a enzymaticky modifikovanými repnými rezkami.

Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému možno zvýšiť zanášku repných rezkov o 5% v zmesi s recyklovanými vláknami bez negatívneho vplyvu na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov. Optimálna zanáška pôvodných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami je v tomto prípade 20–25 %, chemicky modifikovaných repných rezkov 15–20 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov 10–15 %.

*Táto práca bola podporovaná Slovenskou agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-99-007405.*

Obr. 10. Závislost' CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov od zanášky enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami bez a s aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému



## Súhrn

Vlákninové zvyšky repných rezkov po kyslej a enzymovej hydrolyze možno využiť na zvýšenie väzbového potenciálu a čiastočnú náhradu recyklovaných vlákien. Porovnal sa vplyv rozvláknených pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov z recyklovaných vlákien. So zvyšovaním zanášky repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami sa doba odvodnenia, hodnota retencie vody, index pretrhnutia, index prietlaku a vnútorná väzbová pevnosť zvyšovali, odolnosť proti ohnutiu a porozita sa znižovali. Účinnok repných rezkov na vlastnosti suspenzie a laboratórných hárkov sa zvyšoval v poradí pôvodné, chemicky a enzymaticky modifikované repné rezky. Optimálna zanáška pôvodných repných rezkov je 15–20 %, chemicky modifikovaných repných rezkov 10–15 % a enzymaticky modifikovaných repných rezkov 5–10 %. Retenčný a odvodňovací systém znížil doba odvodnenia, CHSK a BSK<sub>5</sub> filtrátov zmesí recyklovaných vlákien s pôvodnými, chemicky a enzymaticky modifikovanými repnými rezkami a zvýšil vnútornú väzbovú pevnosť laboratórných hárkov. Aplikáciou retenčného a odvodňovacieho systému možno zvýšiť optimálnu zanášku pôvodných, chemicky a enzymaticky modifikovaných repných rezkov v zmesi s recyklovanými vláknami približne o 5 %.

**Kľúčové slová:** repné rezky, kyslá hydrolyza, enzymová hydrolyza, vlákninové zvyšky, recyklované vlákna, pevnostné vlastnosti, CHSK, BSK<sub>5</sub>.

## Literatúra

1. COUGHLAN M. P. ET AL.: Saccharification of agricultural residues by combined cellulolytic and pectinolytic enzyme systems. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 15, 1985, s. 447–458.
2. DE VRIES R. P. ET AL.: Synergy between enzymes from *Aspergillus* involved in the degradation of plant cell wall polysaccharides. *Carbohydrate Research*, 2000 (327), s. 401–410.
3. MADĚROVÁ M., MIŠOVEC P., KRKOŠKA P.: Modification of rheological properties of paper stock from sulphate pulps by pectin. *Papír a celulóza*, 18, 1973 (7-8), s. V37–V40.
4. FIŠEROVÁ M., GIGAC J., BOHÁČEK Š.: Use of sugar beet pulp in paper production. *Listy cukrov. a řep.*, 123, 2007 (12), s. 383–385.
5. SLUGEŇ D., ROSENBERG M., MAGDOLEN P.: Alternatives of sugar beet pulp use. *Listy cukrov. a řep.*, 121, 2005 (9/10), s. 268–276.
6. VACCARI G., NICOLUCCI C., MANTOVANI G.: Process for manufacturing paper from sugar beet pulp and paper thus obtained. *European Patent EP644293*, 1994-09-17.
7. MONAGATO A., STRAGLIOTTO F.: Paper making: from seaweed to agricultural-food industrie's residual materials. *Earth Summit 15*, New York, 23-27 June 1997.
8. FIŠEROVÁ M., GIGAC J., BOHÁČEK Š.: Application of pre-treated sugar beet pulp in paper manufacture. *Cellulose Chem. Technol.*, 41, 2007 (4-6), s. 285–291.
9. FIŠEROVÁ M., GIGAC J., BUTAŠ R.: Influence of sugar beet pulp on bond strength and structure of paper. *Wood Research* 52, 2007 (3), s. 59–74.
10. GIGAC J., FIŠEROVÁ M.: Influence of wet-end retention systems on drainability air permeance and formation. *Appita Journal* (in press), 2008.

## Fišerová M., Gigac J., Boháček Š., Rosenberg M.: Valuation of sugar beet pulp fibrous residues in paper

Fibrous residues from acidic and enzymatic hydrolysis of sugar beet pulp can be applied to increase bonding potential and partial replacement of recovered fibres. The authors investigated the influence of original, chemically and enzymatically modified sugar beet pulp on fibre suspension and laboratory handsheets properties from recovered fibres. With increasing content of sugar beet pulp in a mixture with recovered fibres, drainage time, water retention value, tensile index, burst index and internal bond strength increased, bending resistance and porosity decreased. The effect of sugar beet pulp on fibre suspension and laboratory handsheets properties increased in the sequence original, chemically and enzymatically modified sugar beet pulp. Optimum input of original sugar beet pulp is 15–20 %, of chemically modified sugar beet pulp 10–15 % and of enzymatically modified sugar beet pulp 5–10 %. The retention and drainage system improved drainage, reduced COD and BOD<sub>5</sub> of filtrates from a mixture of recovered fibres with addition of original, chemically and enzymatically modified sugar beet pulp and increased internal bond strength of laboratory handsheets. By applying a retention and drainage system, it is possible to increase optimal input of original, chemically and enzymatically modified sugar beet pulp in a mixture with recovered fibres approximately by 5 %.

**Key words:** beet pulp, acidic hydrolysis, enzymic hydrolysis, fibrous residues, recovered fibres, strength properties, CHSK, BSK<sub>5</sub>.

## Kontaktná adresa – Contact address:

Ing. Mária Fišerová, PhD., Výskumný ústav papiera a celulózy a. s., Úsek výskumu vláknin, Lamačská cesta 3, 841 04 Bratislava, Slovensko, e-mail: fiserova@vupc.sk

## ROZHLEDY

### Zhao Z. G. et al. Současné stanovení deseti významných fenolových kyselin ve třtině metodou RP-HPLC (Simultaneous determination of ten major phenolic acids in sugarcane by a reversed phase HPLC method)

V článku autoři podrobně popisují chromatografickou metodu, kterou bylo stanoveno množství fenolových kyselin v produktech a meziproduktech při zpracování třtiny. Cílem bylo získat některé z těchto látek po izolaci jako surovinu k syntéze jiných produktů.

Fenolové kyseliny, resp. jejich estery, se též podílejí na typické vůni třtinového cukru a na jeho finální barvě.

V bagase byl nalezen nejvyšší obsah kyseliny ferulové (119,7 mg.kg<sup>-1</sup>), dále pak kyseliny kumarové (67,9 mg.kg<sup>-1</sup>), protocatechuové (42,3 mg.kg<sup>-1</sup>), gallové (38,6 mg.kg<sup>-1</sup>), p-hydroxybenzoové (34,8 mg.kg<sup>-1</sup>), kávové (29,9 mg.kg<sup>-1</sup>), vanillové (27,7 mg.kg<sup>-1</sup>), chlorogenové (27,5 mg.kg<sup>-1</sup>), syringové (21,2 mg.kg<sup>-1</sup>) a kyseliny sinapové (8,0 mg.kg<sup>-1</sup>).

V surové šťávě (S = 16,5 %) se obsah fenolových kyselin pohyboval převážně v desetinách miligramů v 1 litru: od kyseliny sinapové (0,42 mg.l<sup>-1</sup>) ke kyselině ferulové (1,13 mg.l<sup>-1</sup>).

V rozsekané třtině bylo nalezeno nejvíce kyseliny ferulové (37,3 mg.kg<sup>-1</sup>) a nejméně kyseliny pyrokatechuové (4,4 mg.kg<sup>-1</sup>).

*Zuckerind.*, 133, 2008, č.8, s. 503–506.

Číž