

U vodi topivi polisaharidi bijeljene kraft celuloze borovine

WATER-SOLUBLE POLYSACCHARIDES OF BLEACHED KRAFT (PINE) PULP

Mr **Salah S. Awad El-Karim**, dipl. ing.
Istraživački odjel kemije i tehnologije celuloze
KHARTOUM, SUDAN

UDK 630*861

Prispjelo 15. prosinca 1986.
Prihvaćeno: 15. travnja 1987.

Izvorni znanstveni rad

S a ž e t a k

Upotrijebljena su dva tipa izolacije hemiceluloze za ekstrakciju polisaharida topivih u vodi iz bijeljene kraft sulfatne celuloze iz četinjača. Prvi tip je kemijska metoda u kojoj je upotrijebljena 8%-tna otopina NaOH, a drugi tip je mehanička metoda u kojoj se izolacija topivih ugljikohidrata vrši za vrijeme mljevenja.

Provedene mikroanalize pokazuju da su ekstrahirane tvari uglavnom ugljikohidrati. Analiza sastava u vodi topivih polisaharida pokazala je da je glavna komponenta ksilan.

ključne riječi: celuloza — polisaharidi — monosaharidi — ekstrakcija — mljevenje — borovina

S u m m a r y

Two types of hemicellulose isolation have been used to extract water-soluble polysaccharide from bleached kraft softwood (pine) pulp. The first is a chemical method in which sodium hydroxide (8%) is used, and the second is a mechanical method in which carbohydrate, which is dissolved during beating, is isolated.

Micro analysis investigations have shown that the extracted material is mainly carbohydrate.

Composition analyses on water-soluble polysaccharides extracts have shown that xylan is the predominant component.

Key words: pulp — polysaccharide — monosaccharide — extraction — beating — pine-wood

Dio I.

ISTRAŽIVANJE SASTAVA IZOLIRANIH TVARI

1. UVOD

Nesumnjivo je velika važnost za određivanje utjecaja u vodi topivih polisaharida na svojstva celuloze i papira upravo u istraživanju stupnja topivosti, sastava i molekularnih svojstava. Zato je potrebno, u prvom redu, izolirati topive polisaharide iz drva i celuloze.

Razne metode koje su upotrebljavane za ekstrakciju u vodi topivih polisaharida mogu se podijeliti u dvije glavne grupe: kemijska i mehanička ekstrakcija.

1.1. Kemijska ekstrakcija

U ovoj se metodi obično upotrebljavaju različita otapala, kao npr. natrij-hidroksid, kalij-hidroksid, tekući amonijak, dimetil-sulfoksid, vruća voda i dr. Zapaža se da se rezultati analiza topivih polisaharida, koji su objavljeni u mnogobrojnim radovima, međusobno razlikuju, a što je u uskoj vezi s primijenjenom metodom.

Adams [1] je ekstrahirao hemiceluloze iz holoceluloze bukovine vrućom vodom i našao je da

je: D-ksiloza 72%, D-galaktoza 11% i uronske kiseline 13,2% ekstrahiranih polisaharida.

Akhtar [2] je istraživao ksilane iz holoceluloze esparto-trave pomoću natrij-hidroksida, dimetil-sulfoksida i vruće vode.

Cafferty, Glaudmans i Coalson [3] izolirali su hemiceluloze tretiranjem holoceluloze breze i bora etilaminom ili amonij-hidroksidom, a zatim 2%-tnom otopinom kalij-hidroksida ili dime-til-sulfoksidom.

1.2. Mehanička ekstrakcija

Ova vrsta ekstrakcije hemiceluloze može se jedino odvijati razvlaknjavanjem i mljevenjem celuloze, premda se otapanje ugljikohidrata vrši i za vrijeme kvašenja.

Sjöström i Hägglund [6] izolirali su ugljikohidrate, koji su otopljeni za vrijeme razvlaknjavanja i mljevenja, filtriranjem mase vlakana kroz Büchnerov lijevak. Kvantitativno određivanje otopljenih ugljikohidrata izvršeno je kolorimetrijskom metodom [5] i gravimetrijski. Nađeno je 0,3 do 0,6% ukupno otopljenih ugljikohidrata u odnosu na masu celuloze. Otapanje ugljikohidrata odvija se u prvoj fazi mljevenja, a iz sastava monosaharida vidljivo je da su zastupljeni ksilani.

Lindstrom, Ljunggren, de Ruvo i Soremärk [4] također su istraživali otapanje

ugljikohidrata i lignina za vrijeme mljevenja kraft-celuloze. Mljevenje je provedeno s celulozom koja je imala iskorištenje na drvnoj tvari 47,5 do 66%. Nađeno je da je najveće otapanje organske tvari bilo u celulozi s iskorištenjem od 52,8%.

Isti autori istraživali su utjecaj elektrolita i pH faktora na otapanje ugljikohidrata za vrijeme mljevenja.

2. METODA RADA

U ovom radu upotrijebljene su dvije metode za ekstrakciju polisaharida iz bijeljene kraft-celuloze 8%-tnom otopinom NaOH (kemijska metoda) i direktna ekstrakcija mljevenjem celuloze (mehanička metoda).

2.1. Ekstrakcija 8%-tnom otopinom NaOH

100 g zrako-suhe bijeljene kraft borove celuloze pomiješano je s 1,5 l 8%-tne otopine NaOH u staklenoj čaši od 5 l. Smjesa je razvlaknjena miješalicom pri 3000 okretaja i ostavljena preko noći. Suspenzija je ponovno razvlaknjena i filtrirana, radi uklanjanja finih vlakana, preko taloga vlakana na lijevku i zatim je dodano preko lijevka 500 ml 8%-tne otopine NaOH. Otopina je podvrhuta dijalizaciji za vrijeme od 48 sati da se ukloni NaOH i sve ostale nečistoće.

Radi daljeg čišćenja polisaharida otopina je tretirana 4%-tnim NaOH, a zatim je dodana svježa Fehlingova otopina radi stvaranja kompleksa bakra. Kompleks bakra odijeljen je filtracijom. Talogu je dodana kloridna kiselina (1 M), izvršena dijalizacija kroz 48 sati i centrifugiranje radi separacije u vodi netopive frakcije. Otopina sa u vodi topivim polisaharidima filtrira se kroz stakleni filter papir radi potpunog uklanjanja frakcije u vodi netopivih polisaharida. Volumen filtrata reduciran je u rotavaporu i konačno sušen smrzavanjem.

2.2. Mehanička ekstrakcija

2.2.1. Ekstrakcija u vodi topivih polisaharida za vrijeme mljevenja u Medway mlinu

120 g zrako-suhe bijeljenje celuloze iz četinjača usitnjeno je i dodano 3,5 l destilirane vode. Suspenzija je ostavljena preko noći i zatim razvlaknjena u miješalici. Celuloza je stavljena u Medway-mlin i mljevena 3 min bez opterećenja, a zatim 5 min uz opterećenje od 2 kg. Suspenzija je zatim odmah filtrirana kroz Büchnerov lijevak. Filtrat je 3 puta filtriran kroz stakleni filter-papir. Čvrsta otopina u vodi topivih polisaharida uparena je u rotavaporu pri 30°C i sušena smrzavanjem.

2.2.2. Ekstrakcija u vodi topivih polisaharida za vrijeme mljevenja u Valley mlinu

360 g zrako-suhe bijeljene celuloze iz četinjača usitnjeno je i tretirano s 10 l destilirane vode.

Celuloza je zatim mljevena 25 min u Weverk-dezintegratoru, i tada je suspenzija razrijeđena na volumen od 23 l. Suspenzija je kružila kroz Valley-mlin 5 min bez opterećenja, a zatim 1 sat pod opterećenjem od 5500 g. Topivi ugljikohidrati izolirani su filtracijom, evaporacijom i sušeni smrzavanjem kao u Medway postupku.

2.3. Određivanje koncentracije ugljikohidrata

Otopine različitih koncentracija ugljikohidrata pripremljene su otapanjem vagnute količine u vodi topivih polisaharida u destiliranoj vodi i zatim razrjeđivanjem ove otopine.

2 ml svake otopine pipetirano je u odmjernu tikvicu od 25 ml i dodano 5 ml fenola, a zatim sulfatna koncentrirana kiselina kap po kap uz miješanje da se spriječi burna reakcija. Otopina se ohladi na sobnu temperaturu i dopuni novim dodatkom kiseline. Otopina se dobro promiješa i zatim na spektrofotometru Pye-Unicam SP-600 pri 490 nm odredi apsorpcija.

2.4. Određivanje monosaharida u vodi topivih polisaharida

Sastav pojedinih monosaharida u vodi topivih polisaharida, ekstrahiranih iz bijeljene kraft borove celuloze, određen je standardnim postupkom [8]. Monosaharidi glukoza, manoz, ksiloza i arabinosa uzeti su kao standardi. Priprema standarda je izvršena prema postupku u literaturi [8], uz izuzeće tretmana 72%-tnom sulfatnom kiselinom. Smjesa monosaharida pripremljena je od 25 mg pojedinog monosaharida.

Kvantitetno određivanje izvršeno je na plinskom kromatografu Pye-Unicam, model G. C. D. s dvostrukim plamen ionizacijskim detektorom. Upotrijebljena je kapilarna kolona 40 m dužine, promjera 0,3 mm s nosačem metilfenilsiloksan polimerom. Odnos toka dušika i vodika bio je 5 odnosno 50 ml/min.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

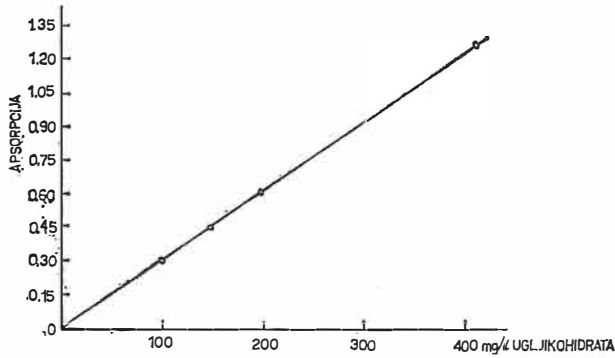
3.1. Elementarna analiza polisaharida topivih u vodi

Prije analize polisaharidi, sušeni smrzavanjem iz različitih tipova ekstrakcije, držani su najmanje 48 sati iznad P₂O₅.

ELEMENTARNA ANALIZA U VODI TOPIVIH POLISAHARIDA

Tablica I

Vrsta ekstrakcije	C ^o %	H ^o %	S ^o %	Cl ^o %	Pepeo
					%
8%-tna NaOH	40	6,5	0,5	0,5	3,6
Medway mljevenje	38,2	5,9	—	—	6,2
Valley mljevenje	37,2	5,4	—	—	9,9



Slika 1. Kalibracijska krivulja za vodeni ekstrakt iz Medway mljevenja

Fig. 1 — Calibration Curve for water extract from Medway beating

Rezultati pokazuju da su sva tri ekstrakta pretežno sastavljeni od ugljikohidrata, jer ugljikohidrati teoretski sadrže 40% ugljika. Ekstrakti dobiveni Medway i Valley-mljevenjem pokazuju smanjenje sadržaja ugljika i vodika u odnosu na ekstrakt natrij-hidroksidom, što je vjerojatno posljedica povećanja sadržaja pepela u uzorcima dobivenim mljevenjem. Relativno visok postotak pepela u tim ekstraktima najvjerojatnije potječe od anorganskih soli iz prethodnih procesa kuhanja i bijeljenja celuloze.

Prisutnost malih količina sumpora i klora u ekstraktu s NaOH upućuje ili na prisutnu malu količinu lignina ili prisutnost SO_4^{2-} i Cl^- u vodi upotrijebljenoj za dijalizu.

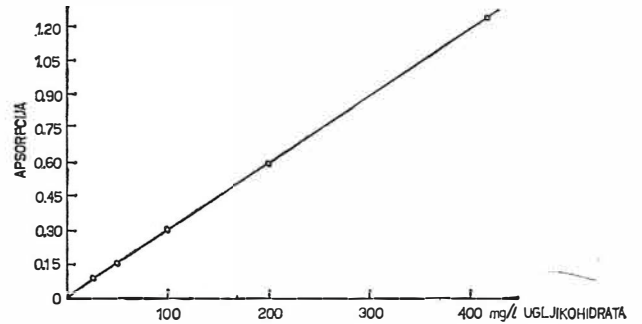
3.2. Hidroliza u vodi topivih polisaharida

U vodi topivi polisaharidi, sušeni smrzavanjem, hidrolizirani su razrijeđenom kiselinom, a monosaharidi reducirani u alditole natrij-borohidridom. Alditoli su zatim acilirani anhidridom octene kiseline i piridinom i separirani plinsko-tekućinskom kromatografijom. Kao standardi upotrijebljeni su D(+) glukoza, D(+) manozna, D(+) ksiloza i L(-) arabinoza.

Monosaharidi su miješani u količinama od po 25 mg i zatim pretvoreni u alditol acetate. Plinski kromatogram je dao dobro odijeljene pikove, osobito za ksilozu i arabinozu. Retencijska vremena odijeljenih pikova smjese standarda bila su u skladu s retencijskim vremenima pojedinih standarda, što je vidljivo iz tablice II.

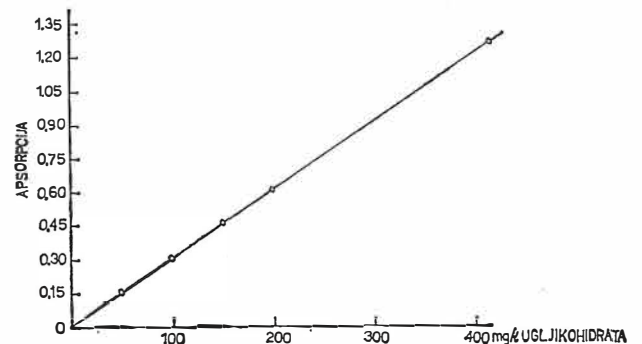
Plinsko-kromatografsko istraživanje svih alditol acetata u vodi topivih polisaharida, ekstrahiranih ili 8%-tnom otopinom NaOH ili mljevenjem, pokazuje da je ksilan glavna komponenta otopljenih ugljikohidrata.

Prisutnost malih količina arabinoze pokazuje da su otopljeni ugljikohidrati bili tipa arabo-ksilana.



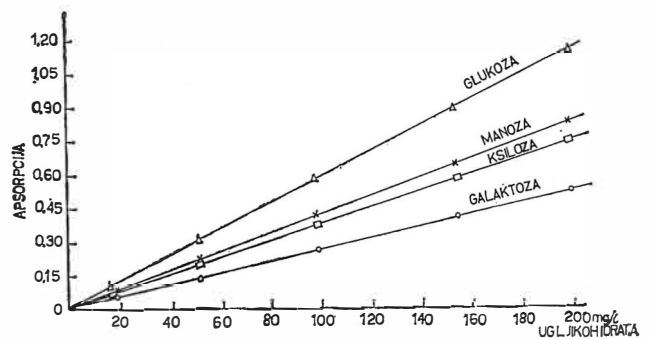
Slika 2. Kalibracijska krivulja za vodeni ekstrakt iz Valley mljevenja

Fig. 2 — Calibration Curve for water extract from Valley beating



Slika 3. Kalibracijska krivulja za vodeni ekstrakt s 8% NaOH

Fig. 3 — Calibration Curve for water extract (extracted by 8% NaOH)



Slika 4. Kalibracijska krivulja za čiste monosaharide

Fig. 4 — Calibration Curve for different monosaccharides

Ovi rezultati su u skladu s rezultatima drugih istraživača [4,5], koji su također našli da su ksilani dominantni polisaharidi ekstrahirani za vrijeme mljevenja. Ova činjenica je neovisna o vrsti celuloze i tehnološkom postupku proizvodnje celuloze.

Sastav monosaharida prirodnog drva bora, iz kojeg je dobivena celuloza, istražena u ovom radu, bio je [10]:

Glukoza	65 %
Galaktoza	6 %
Manoza	12,5%
Ksiloza	13 %
Arabinoza	3,5%,

a ipak su ksilani dominantni u ekstraktu dobivenom mljevenjem.

SASTAV MONOSAHARIDA U VODI TOPIVIH POLISAHARIDA

Tablica II

Uzorak	Monosaharidi	Vrijeme zadržavanja min.	Sadržaj %
Pojedinačni standardi	Glukoza	13,25	100
	Manoza	13,15	100
	Ksiloza	9,1	100
	Arabinoza	8,7	100
Smjesa standarda	+ Glukoza	13,35	25
	+ Manoza	13,0	25
	+ Ksiloza	8,8	25
	— Arabinoza	8,5	25
Medway ekstrakt	Glukoza	—	—
	Manoza	—	86,6
	Ksiloza	9,1	86,6
	Arabinoza	8,8	13,4
Valley ekstrakt	Glukoza	—	—
	Manoza	—	—
	Ksiloza	9,1	87,5
	Arabinoza	8,8	12,5
Natrij — hidroksid ekstrakt	Glukoza	13,3	5,9
	Manoza	—	—
	Ksiloza	9,15	82,6
	Arabinoza	8,8	11,8

Objašnjenje za to moglo bi biti u fenomenu readsorpcije (ili taloženja) topljenih ksilana, što se događa, kao što je poznato, u posljednjem stupnju sulfatnog postupka. U slučaju daljeg mljevenja celuloze, istaloženi ksilani na površini vlakna otapaju se više nego ostali polisaharidi. Činjenica da su ksilani glavna komponenta koja se otapa za vrijeme mljevenja bijeljene kraft-celuloze četinjača također pokazuje da bijeljenje celuloze ne mijenja znatno sastav ugljikohidrata.

Prisutnost malih količina glukana u vodi topivih polisaharida, ekstrahiranih 8%-tnom otopinom NaOH, može se objasniti alkalnom degradacijom celuloze.

3.3. Kvantitativna analiza vodene otopine polisaharida

Standardne otopine ugljikohidrata, osušenih smrzavanjem, pripremljene su s deioniziranom

vodom. Mjerenje apsorpcije različitih koncentracija izvršeno je pri 490 nm po fenolsulfatno kiseloj metodi [7]. Kalibracijske krivulje za svaki ekstrakt prikazane su na slikama 1, 2. i 3. Kao što se moglo i očekivati, krivulje su vrlo slične, što je vjerojatno posljedica činjenice da je sastav ugljikohidrata vrlo sličan za sve tipove ekstrakata. Može se, također, zapaziti da polisaharidi ekstrahirani s NaOH, Medway mljevenjem ili Valley mljevenjem, pokazuju nižu apsorpciju po jedinici koncentracije (niži koeficijent ekstinkcije) nego monosaharidi glukoza, manoza i ksiloza, ali i veći nego galaktoza.

Očekivalo se da će rezultati biti slični rezultatima za ksilozu, ali činjenica da nisu bili slični može biti posljedica prisutnih ostataka anorganskih tvari u ugljikohidratima sušenim smrzavanjem (tablica I). Postoji i mogućnost da prisutni ostaci arabinoze u polisaharidima topivim u vodi daju smanjeni koeficijent ekstinkcije.

4. ZAKLJUČAK

1. Ksilani su dominantna komponenta i u kemijskoj metodi (8%-tnom otopinom NaOH) i u mehaničkoj metodi (mljevenje) izolacije hemiceluloza.

2. Kvantitativna analiza vodene otopine polisaharida u tri ekstrakta (NaOH, Medway i Valley) dala su slične kalibracijske krivulje.

LITERATURA

- [1] Adams, G. A. Canadian Journal of Chemistry, 35 (1957), 556.
- [2] Aktar, F.: The extraction of Water Soluble Xylans from Esparto Grass and their Effects on the Properties of Paper, M. Sc. Thesis, U.M.I.S.T., 62 (1981).
- [3] Cafferty, P. D., Glaudmans, C. P. J., Coalson, R., Marchessault, R. H.: Svensk. Papperstidn., 67 (1964), 845.
- [4] Lindstrom, T., Liunggren, S., De Ruvo, A., Soremarm, CH.: Svensk, Papperstidn., 81 (1978), 397.
- [5] Morris, D. L.: Science, 107 (1948), 254.
- [6] Sjöström, E., Hägglund, P.: Svensk. Papperstidn., 66 (1963), 718.
- [7] Daftary, R. D., Pomerary, Y.: Analytica Chim. Acta, 46 (1959), 143.
- [8] Akher, A. M., Hamilton, K. J., Smith, F. J.: Am. Chem. Soc., 73 (1951), 4961.
- [9] Crowel, E. P., Burnet, B. B.: Anal. Chem., 39 (1967), 121.
- [10] Rydholm, S. A.: Pulping, Processes, Interscience, 1965.

Preveo i obradio:
doc. dr Vladimir Sertić