

Kukuričná vláknina z výroby škrobu ako nedrevná surovina pri výrobe papiera

Andrej PAŽITNÝ^a, Juraj KRIŠTA^a, Vladimír IHNÁT^b

^a Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava 4, Slovenská republika, e-mail: pazitny@vupc.sk

^b Slovenský drevársky výskumný ústav, Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava 4, Slovenská republika

Súhrn

Pozitívnym trendom v rámci viacerých implementačných projektov celulózo-papierenského priemyslu je nahradzovanie drevnej biomasy pri výrobe papiera nedrevnými substrátmi. Jedným z nich je vedľajší produkt škrobárenskej výroby – kukuričná vláknina. Možno ju výhodne kombinovať so sekundárnymi vláknami, pričom kombináciou postupov hydromechanických a chemických úprav zmesi kukuričnej vlákniny a sekundárnych vlákien na báze OCC sa získavajú lepšie mechanické vlastnosti v porovnaní s východiskovými substrátmi. Okrem toho možno mierne zvýšiť aj optické vlastnosti plošných materiálov, resp. papiera. V tomto príspevku sú tiež študované spektrálne vlastnosti pripravených hárkov papiera pripraveného z hydromechanicky a chemicky modifikovanej zmesi kukuričnej vlákniny a OCC. Chemická modifikácia uvedenej zmesi spočíva v postupe podľa nami navrhnutého patentu, a to v striedaní kyslých, zásaditých stupňov s premývacími stupňami pri zvolených rozmedziach dilučných faktorov. Sú hodnotené mikroskopické snímky získané pomocou svetelnej mikroskopie. Mechanické vlastnosti hárkov papiera – odpor papierového hárku proti prieniku vzduchu podľa Gurleyho a pevnosť v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke sú vybrané pre demonštráciu mechanickej pevnosti pripravených hárkov papiera na báze kukuričnej vlákniny a OCC.

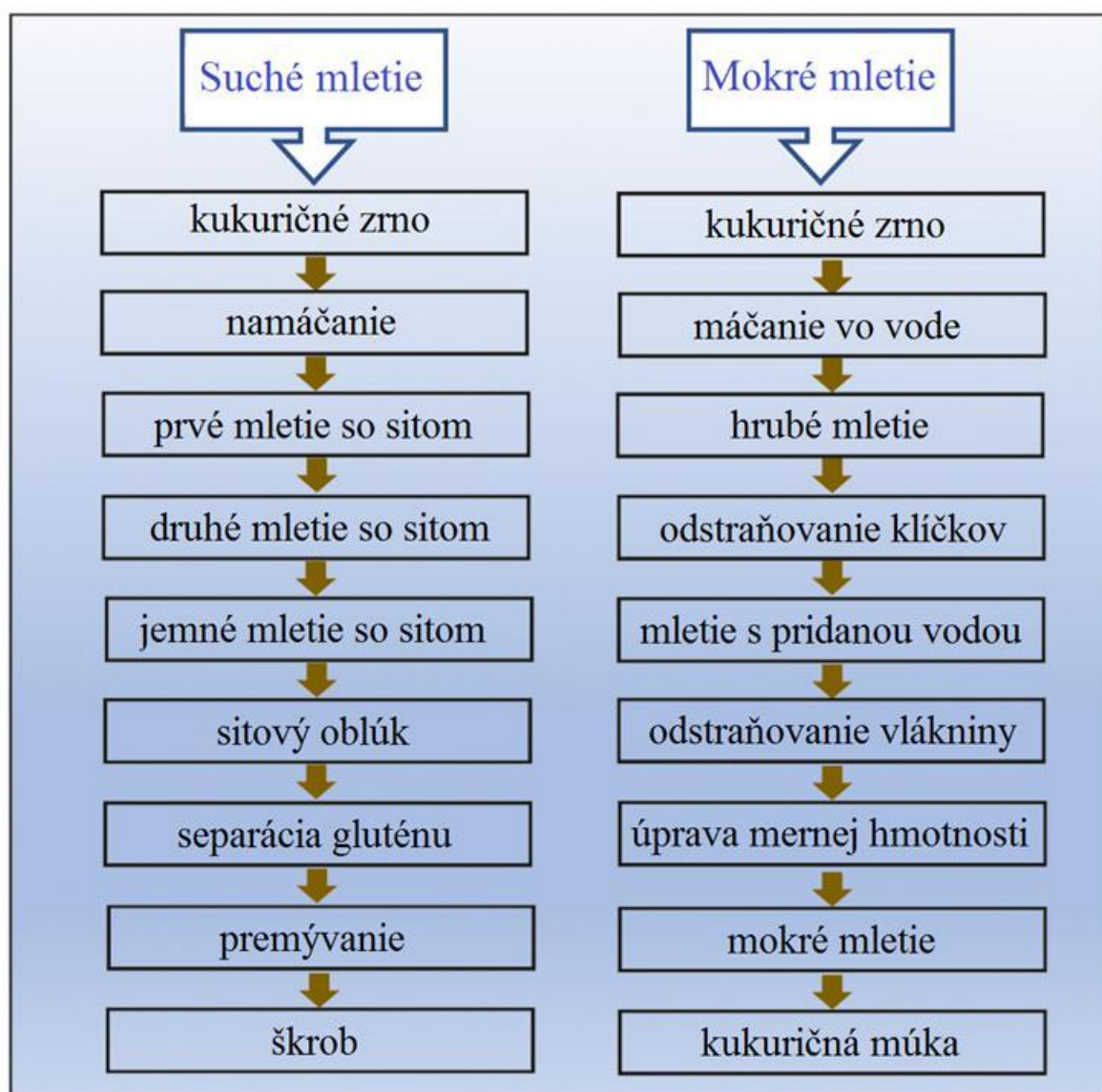
Kľúčové slová: kukuričná vláknina, mechanické vlastnosti, OCC, spektrálne charakteristiky, svetelná mikroskopia, škrobárenská výroba

Úvod

Nedrevné zvyšky po spracovaní v potravinárskom priemysle obsahujú často vysoký obsah vlákniny, ktorú tvorí lignocelulózová sieť na báze holocelulózy a lignínu. Táto hmota má využitie v priemysle na výrobu kŕmnych zmesí s nevyhnutným prídavkom živín, prípadne sa spaľuje. Spaľovať je túto hmotu nutné v prípade, že rastliny ako napríklad kukurica siata sú vystavované nepriaznivým poveternostným podmienkam v nevhodnom období a vznikajú pritom plesne, ktoré produkujú toxíny, známe ako mykotoxíny¹. Pre uvedené dôvody nie je vhodné použiť tieto rastlinné suroviny ani upravené rastlinné substráty do kŕmnych zmesí, keďže často sú na ne kladené prísne požiadavky a obsah mykotoxínov ako aflatoxíny (B1, B2, G1 a G2) a iných typov nežiaducich toxínov sú predmetom legislatívnych limitov². Medzi najčastejšie pestované plodiny na Slovensku aj v Českej republike možno zaradiť práve kukuricu siatu (*Zea mays* L.), ktorá poskytuje viacero ďalších spracovateľských možností s ohľadom na vysoký podiel holocelulózy, a teda jej využitie presahuje spracovanie v rámci potravinárskeho priemyslu. Nové možnosti spracovania sa naskytujú pre kukuričnú vlákninu pochádzajúcu zo škrobárenskej výroby, a to pri výrobe papiera a výrobkov z papiera (napríklad obalov) zo sekundárnych vlákien na báze rozvláknených vlnitých kartónov, tzv. starých obalov z vlnitej lepenky (resp. OCC – anglická skratka pre Old Corrugated Containers) s významným prídavkom kukuričnej vlákniny³. Iným príkladom nedrevnej biomasy je vedľajší produkt prvej generácie – liehovarnický odpad na báze kukuričného zrna alebo kukuričných otrúb, kde sme študovali využitie liehovarnického odpadu ako vedľajšieho produktu pri výrobe bioetanolu prvej generácie a spektrálnu analýzu papierových hárkov pripravených z týchto odpadov^{4, 5}.

Kukuričné zrno v absolútne suchom stave obsahuje spravidla 61 % až 78 % škrobu, zhruba 10 % neškrobových polysacharidov, 6 % až 12 % bielkovín a 3 % až 6 % tukov^{6, 7}. Škrobový materiál sa z

kukuričného zrna získava dvoma technologickými spôsobmi – suchým alebo mokrým mletím⁸. Suché mletie je technologický postup s abrazívnym účinkom na zrno, počas ktorého sa oddeľujú otruby od klíčkov a získa sa suchá mletá kukuričná múka⁹ na rozdiel od mokrého mletia, kde je hlavným produktom najmä škrob. Produkty získané suchým postupom mletia slúžia ako živočíšne krmivo, potraviny a priemyselné materiály¹⁰. Hlavný produkt – škrob je vhodný na výrobu etanolu, fermentačné procesy a iné súvisiace konverzie škrobu. Suché mletie sa v ostatnej dekáde využíva čoraz častejšie v dôsledku rastúceho dopytu po kukuričnej múke využívanej pri výrobe bioetanolu. Metódu suchého aj mokrého mletia vrátane získaných produktov zjednodušene popisuje obrázok 1.



Obrázok 1: Postupy mokrého a suchého mletia kukuričných zrn využívané pri výrobe škrobu

Obrázok 1 ilustruje, že produkty ako kukuričná múka alebo škrob možno získať pomocou technologického spôsobu mokrého, resp. suchého mletia, pričom naznačuje, že výsledné spracovanie vedie k dezintegrovannej hmote, čo prispieva k zníženej energetickej záťaži pri spracovaní prípadných vedľajších produktov. To je výhodné v prípade využitia kukuričnej vlákniny ako vedľajšieho produktu škrobárenskej výroby pri výrobe papiera, kde sa využíva fibrilačné, resp. mokré mletie na papierenskom mlyne, ktoré sa označuje ako hydromechanická úprava budúcej papieroviny.

V priemysle sa okrem hydromechanickej úpravy, resp. fibrilačného mletia lignocelulózového materiálu často aplikuje aj chemická modifikácia materiálov, kde je vhodné striedanie kyslých a zásaditých postupov a zaradenie optimálneho pracieho stupňa¹¹. V nami navrhovanom patente³ ale aj inde v literatúre^{12, 13} sú popísané viaceré postupy, kde sa aplikujú metódy odstránenia lignínu a metódy bielenia, ktoré zlepšujú okrem optických vlastností aj mechanické parametre plošných materiálov. Okrem bielenia vodnými roztokmi oxidu chlórčitého (ClO₂)^{3, 14}, pri ktorom sa odstraňuje značná časť lignínu, sa často využíva peroxidové bielenie^{3, 15}. Peroxid vodíka využívaný v rámci P alebo PO stupňa má však menšiu delignifikačnú a bieliacu kapacitu v porovnaní s ClO₂. Má však niektoré výhody ako nižšie emisie a ľahšiu skladovateľnosť či použitie. Používa sa v alkalických podmienkach. Jeho oxidačná schopnosť je spôsobená hydroperoxidovými iónmi (HOO⁻)¹⁶, ktoré vznikajú reakciou podľa rovnice (1):



Dôležitým medzistupňom, ktorý treba aplikovať pri odstraňovaní lignínu z lignocelulózových materiálov, resp. zvyškov po chemickej úprave, je premývací stupeň. Proces premývania („premyvací stupeň“, resp. „stupeň premývania“), ktorý sa bežne zaraďuje za jednotlivými časťami bieliacej sekvencie, má veľký vplyv na samotné bielenie a na odstránenie kovových iónov, ktoré prejdú do filtrátu. Uvedený proces možno kvantifikovať prostredníctvom hodnoty zriedovacieho, resp. dilučného faktora, ktorý predstavuje hmotnostný prietok premyvacej vody pridanej v rámci premyvacieho stupňa zmenšený o hmotnosť kvapaliny odchádzajúcej s premytou buničinou na hmotnosť suchej buničiny^{17, 18}. Vyšší dilučný faktor vedie k väčšej účinnosti prania v dôsledku zníženia koncentrácie pevných látok¹⁹. Papierové hárky pripravené známymi postupmi³ z vodolátky, teda z vodnej suspenzie lignocelulózových častíc podrobených uvedenej chemickej modifikácii možno podrobiť analýze odporu proti prieniku vzduchu podľa Gurleyho, pevnosti v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke^{3, 20, 21}, prípadne spektrálnym^{5, 22} a mikroskopickým analýzám²³.

Experimentálna časť

Materiál a experimentálne metódy

Testovacie vzorky na báze kukuričnej vlákniny boli dodané z výrobnjej prevádzky v Boleráze (Tate & Lyle Boleraz, s.r.o., SR). Vzorky mali sušinu okolo 42 %. Staré obaly z vlnitej lepenky (OCC) boli získané zo zberných dvorov v Bratislavskom kraji. Ich sušina po úprave rozvláknením na 72 °SR bola 22,1 %. Kyselina dietyléntriámín-pentaoctová (DTPA) bola získaná od spoločnosti E. Merck KG (DE). Peroxid vodíka H₂O₂ bol získaný od spoločnosti Mondi Štětí a.s. (ČR). Obsah H₂O₂ vo vodnom roztoku bol stanovený jodometricky s 0,1 N tiosíranom sodným Na₂S₂O₃ na 459 gramov na liter. Vodný roztok oxidu chlórčitého (ClO₂) s koncentráciou 8 g ClO₂ na liter roztoku bol získaný od spoločnosti Mondi Štětí a.s. (ČR). Pomocné látky ako hydroxid sodný (NaOH), kyselina sírová (H₂SO₄) a heptahydrát síranu horečnatého (MgSO₄·7H₂O) boli získané od spoločnosti Slavus s.r.o. (SR). Kyselina dietyléntriámín-pentaoctová (DTPA) ako chelatačné činidlo bola získaná od spoločnosti E. Merck KG (DE).

Vzorky boli mleté v experimentálnom papierenskom mlyne podľa postupov a pomerov OCC a kukuričnej vlákniny uvedených v nami navrhovanom patente³. Získali sa mleté vzorky, ktoré boli následne podrobené sekvencii chemických úprav – acidifikácii, chelatačnému procesu, peroxidovému bieleniu s prídavkom alkálií, bieleniu roztokom oxidu chlórčitého a peroxidovému bieleniu v alkalickom prostredí. Po každej chemickej úprave bol aplikovaný premyvací stupeň s dilučným faktorom (DF) v rozsahu od 2,5 do 3,5. Bola tiež pripravená vzorka podrobená chemickým úpravám, avšak bez použitia mletia v experimentálnom papierenskom mlyne, teda bez hydromechanickej úpravy. Z vybraných vzoriek vodnej suspenzie lignocelulózových materiálov boli pripravené papierové hárky na báze OCC, zmesi OCC a kukuričnej vlákniny po acidifikácii bez hydromechanickej úpravy, a zmesi OCC a kukuričnej vlákniny po bieliacej sekvencii chemických úprav bez mletia a s mletím. Papierové hárky boli pripravené štandardným postupom na stroji Rapid-Köthen (Frank-PTI, Nemecko) podľa ISO 5269-2 z príslušných vodných suspenzií lignocelulózových častíc.

Belosť pripravených hárkov bola meraná prístrojom ELREPHO (Lorentzen & Wettre, Elrepho 950 ERIC®, Švédsko) pri difúznej modrej reflektancii pri vlnovej dĺžke 457 nm a osvetľovacím médiu C podľa ISO 2469 a ISO 2470. Pre stanovenie priepustnosti vzduchu bola použitá štandardná metóda na stanovenie odporu papierových hárkov proti prieniku vzduchu podľa ISO 5636-5, kde sa využila metóda podľa Gurleyho a merania sa realizovali na densometri Gurley (Lorentzen & Wettre, Švédsko). Pevnosť v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke bola stanovená pomocou testera Z-Span 1000 (Pulmac Inc., Kanada) podľa metódy TAPPI T-531. Spektrálne charakteristiky príslušných papierových hárkov boli stanovené infračerveným spektrometrom Nicolet iS 10 od spoločnosti Thermo Fisher Scientific, Inc. (USA). Každé meranie príslušnej vzorky lignocelulózového materiálu pozostávalo zo 64 skenov v rozsahu vlnočtov od 500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , s rozlíšením 4 cm^{-1} . Pre merania v oblasti MIR (Mid-InfraRed – stredná infračervená oblasť) bolo použité rozšírenie Integrat IRTM od PIKE Technologies. Spektrálne údaje z oblasti MIR zo spektrometra boli zozbierané pomocou softvéru Omnic verzie 9.12.928 od Thermo Fisher Scientific, Inc. (USA). Výstupná premenná – absorbanca je konverzným prevedením reflektancie, resp. logaritmickým vyjadrením prevrátenej hodnoty reflektancie. Zozbierané spektrá hárkov sa analyzovali a vyhodnotili pomocou softvéru TQ Analyst verzie 8.0 od Thermo Fisher Scientific, Inc. (USA). Nastavenie experimentu pre určenie a verifikáciu spektrálnych charakteristík hárkov bolo nasledovné:

Počet skenov vzorky	64
Rozsah vlnočtov	500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}
Rozlíšenie	4 cm^{-1}
Rozostup dátového záznamu	$0,4747\text{ cm}^{-1}$
Formát výstupnej premennej	Absorbancia (Log (1/R))

Mikroskopické analýzy vybraných papierových hárkov sa realizovali prostredníctvom digitálneho mikroskopu Keyence VHX-7100 (Keyence International (Belgicko) NV/SA), kde boli pozorované mikroskopické detaily vzoriek papiera. Pri pozorovaní bolo študované opracovanie a štruktúra vlákien príslušných papierových hárkov pri 1000-násobnom, prípadne 1500-násobnom zväčšení.

Výsledky a diskusia

Vhodnosť kukuričnej vlákniny pri výrobe papiera z pohľadu chemického zloženia

Z pohľadu vhodnosti kukuričnej vlákniny ako lignocelulózového materiálu pre výrobu papiera náš predchádzajúci výskum demonštruje, že podiel holocelulózy je nižší v porovnaní so smrekovou buničinou (tabuľka 1), avšak stále je tento materiál vhodný ako surovina v kombinácii s inými typmi buničín¹⁰. Kukuričná vláknina je vhodná pri výrobe papiera z dôvodu takmer dvojnásobne nižšieho podielu lignínu, ktorý nie je nutné odstraňovať vo veľkej miere, resp. možno voliť miernejšie podmienky pri delignifikácii.

Tabuľka 1: Chemické zloženie kukuričnej vlákniny a ihličnatej buničiny

Analyzovaná látka	Kukuričná vláknina	Ihličnatá buničina**	Skúšobná metóda
	Podiel analyzovanej látky (% hmot./hmot.)***		
Popol	1,67	0,25	ISO 1762
Extraktívne látky	2,91	2,70	ISO 624
*Klasonov lignín	6,84	27,17	Tappi T 222 om-98
Lignín rozpustný v kyseline	8,54	0,19	Tappi UM 250
Celkový lignín	15,38	27,36	-
Holocelulóza	60,10	69,69	metóda podľa Wiseho
Celulóza	19,90	41,90	ISO 692

*Klasonov lignín je korigovaný na obsah popola v Klasonovom ligníne

**Zloženie ihličnatej buničiny bolo korigované na obsah látok v smrekovom dreve

***Merná jednotka je vzťahnutá na absolútne suchú surovinu

Optické vlastnosti papierových hárkov

Testovacie vzorky papiera na báze kukuričnej vlákniny (KV) a OCC pripravené zo suspenzie kukuričnej vlákniny a OCC podrobenej mletiu (1. séria), acidifikácii bez mletia (2. séria), celej bieliacej sekvencii bez predchádzajúceho mletia (3. séria) a so zaradením mletia na papierenskom mlyne (4. séria) boli analyzované na belosť (tabuľka 2).

Tabuľka 2: Belosť papierových hárkov na báze KV a OCC

Analyzovaný hárok	Belosť ISO 2469 a 2470 (%)
OCC+KV (1. séria)	28,38 ± 0,14
OCC+KV (2. séria)	28,48 ± 0,37
OCC+KV (3. séria)	26,92 ± 0,89
OCC+KV (4. séria)	33,08 ± 0,31

Ako ukazuje tabuľka 2, najlepšia belosť bola dosiahnutá v prípade zaradenia celej bieliacej sekvencie aj z hydromechanickej predúpravou, teda v prípade 4. série, čo je zvýšenie belosti o takmer 17 % v porovnaní s 1. sériou, kde nebola aplikovaná žiadna bieliaca sekvencia. Prekvapivo najnižšia belosť bola dosiahnutá v prípade 3. série, kde bola aplikovaná celá bieliaca sekvencia, avšak nebolo použité mletie. Dôvod môže byť ten, že fibrilačné mletie spôsobuje otváranie povrchu vlákna, čo tiež zvyšuje povrchový náboj vlákna²⁴. Ak sa však nepoužije fibrilačné mletie, resp. žiadne mletie ako v prípade 3. série, farebné častice ostávajú medzi vláknami, resp. v rámci vlákien pevne naviazané, preto je obtiažne ich následne extrahovať mimo vlákien len chemickým spôsobom.

Mechanické charakteristiky papierových hárkov

Všetky série papierových hárkov na báze KV a OCC boli taktiež podrobené analýze mechanických charakteristík. Výsledky sumarizuje tabuľka 3.

Tabuľka 3: Mechanické charakteristiky papierových hárkov na báze KV a OCC

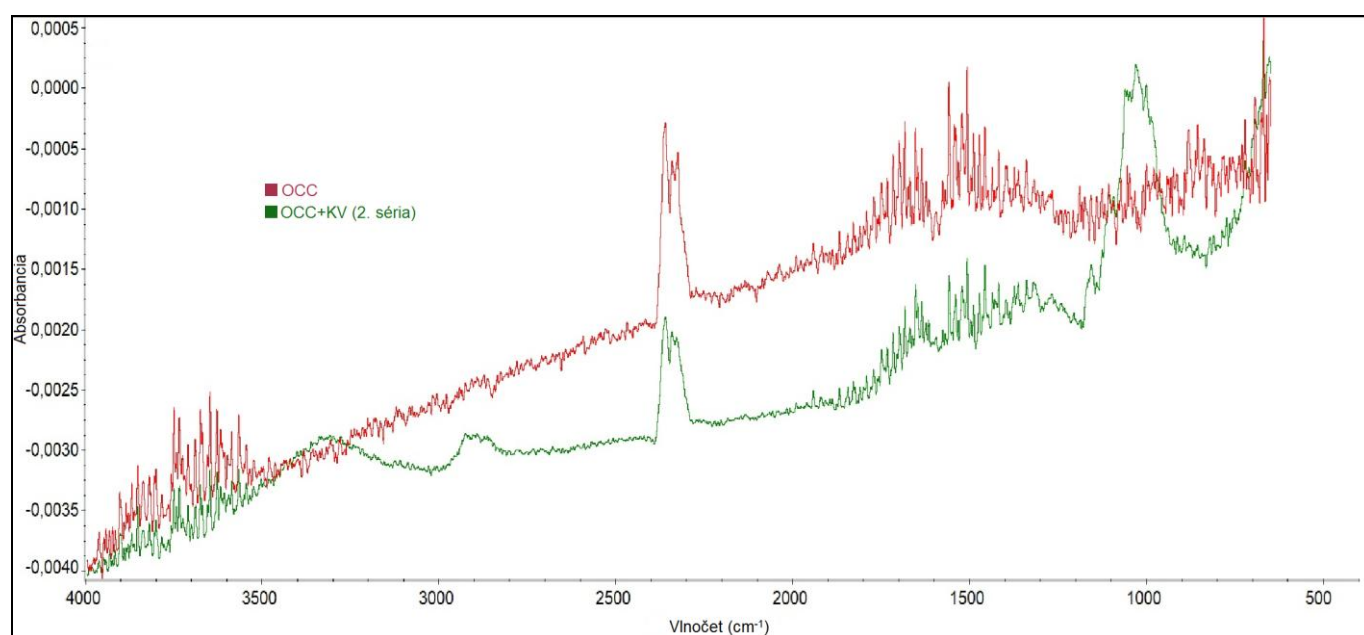
Analyzovaný hárok	Odpor proti prieniku vzduchu podľa Gurleyho (s)	Pevnosť v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke (N.cm ⁻¹)
OCC+KV (1. séria)	-	-
OCC+KV (2. séria)	5,6	33,6
OCC+KV (3. séria)	44,1	41,8
OCC+KV (4. séria)	159,3	54,4

V tabuľke 3 nie sú uvedené údaje pre 1. sériu, nakoľko hárok papiera ostal fixovaný na papierovej chromonáhrade, keďže častice zmesi KV a OCC boli adherované na jej povrchu. Pri meraní belosti však toto neprekáča, preto sú údaje o belosti pre túto sériu uvedené v predchádzajúcej podkapitole. Mechanické charakteristiky by však boli veľmi skreslené, ak by sa merali s chromonáhradou, prípadne jej časťami previazanými s hárkom na báze KV a OCC. Ako ukazujú výsledky, tretia a štvrtá séria, kde je zaradené bielenie majú výrazne lepšie pevnostné charakteristiky v porovnaní s hárkami na báze KV a OCC bez výraznej chemickej úpravy bielením. Najvýznamnejšie zväčšenie mechanických parametrov v porovnaní s 2. sériou, kde sa použila len acidifikácia bez mletia, je v prípade použitia celej bieliacej sekvencie so zaradením hydromechanickej úpravy (4. séria). Odpor proti prieniku vzduchu podľa Gurleyho bol v prípade 4. série 159,3 sekúnd, čo je 30-násobné zväčšenie a pevnosť v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke bola 54,4 N.cm⁻¹, čo je zväčšenie tejto veličiny o takmer 62 % v porovnaní s papierovým hárkom na báze KV a OCC po acidifikácii bez mletia. Potvrdilo sa tiež, že ak zväčšený povrch v dôsledku hydromechanickej úpravy na vlákno vedie k väčšej adsorpčnej kapacite priamo úmerne k zväčšeniu povrchu, tak sa súčasne s otváraním povrchu vlákna zvyšuje povrchový náboj vlákna, ktorý

vplyva pozitivne na napučovanie vlákna a pevnostné vlastnosti papiera²⁴. Sú tiež známe dva dôvody vedúce k zlepšeniu pevnostných charakteristík lignocelulózových materiálov po peroxidovom bielení, ktoré bolo aplikované v nami navrhnujej bieliacej sekvencii. Prvým dôvodom zlepšenia je to, že porušenie lúmenov vlákien je spôsobené delignifikáciou a rozpúšťaním iných zložiek dreva, čím sa zväčšuje kontaktná plocha medzi vláknami²⁵. Sekundárne sa v dôsledku toho posilňuje väzba medzi vláknami, čo zlepšuje mechanické vlastnosti následne vyrobeného papiera^{26, 27}.

Spektrálne charakteristiky papiera

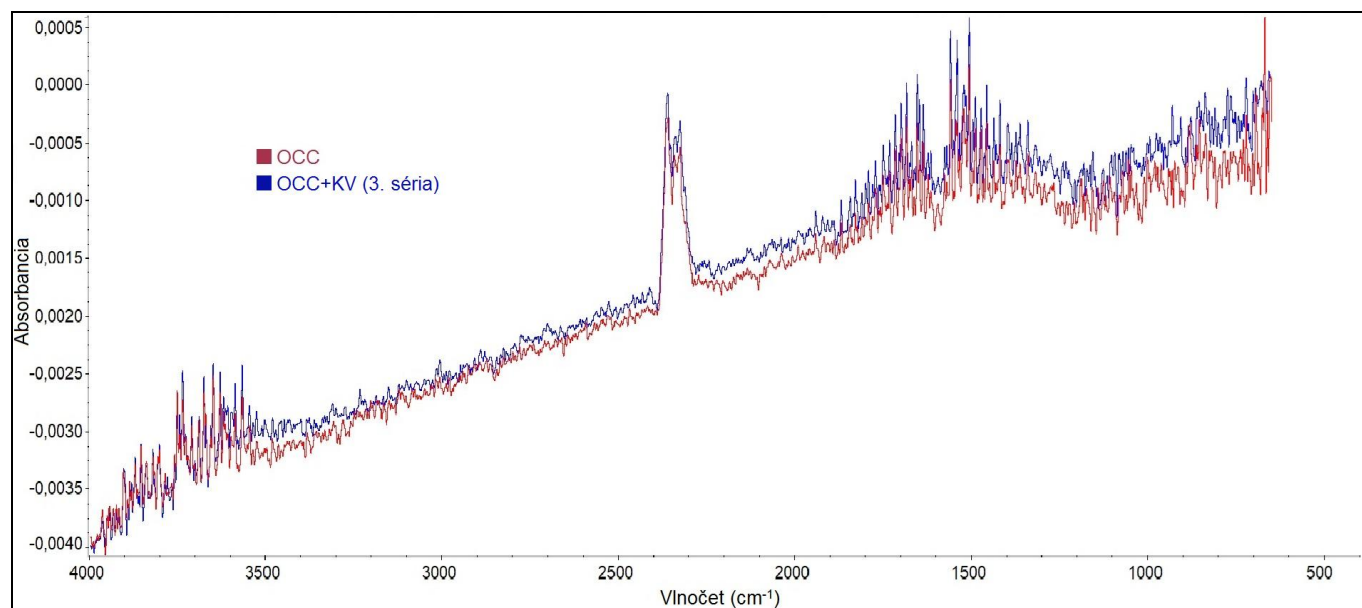
Prípravené série papierových hárkov na báze KV a OCC boli podrobené analýze spektrálnych charakteristík nedeštruktúrnou metódou v oblasti MIR. MIR spektrá hárkov (spojené MIR spektrogramy) boli spracované pomocou Fourierovej transformácie v strednej infračervenej oblasti (FT-MIR). Keďže spektrálne metódy sú veľmi selektívne a citlivé pri vysokých koncentráciách zlúčenín, je možné celulózu, hemicelulózu, lignín a prípadne iné zlúčeniny a v nich obsiahnuté väzby identifikovať s vysokou presnosťou. Výsledná „obaľovacia“ krivka je však zmesou jednotlivých pásov, a preto môžu byť niektoré pásy charakteristické pre určité väzby skryté v pásoch s vyššou absorbančiou⁵. Obrázky 2 až 4 ukazujú chromatogramy papierov na báze kombinácie OCC a kukuričnej vlákniny spracované v rámci 2., 3. a 4. série experimentov. Pre porovnanie bol pridaný ku každému spektrálnemu záznamu aj chromatogram papiera s obsahom 100 % OCC.



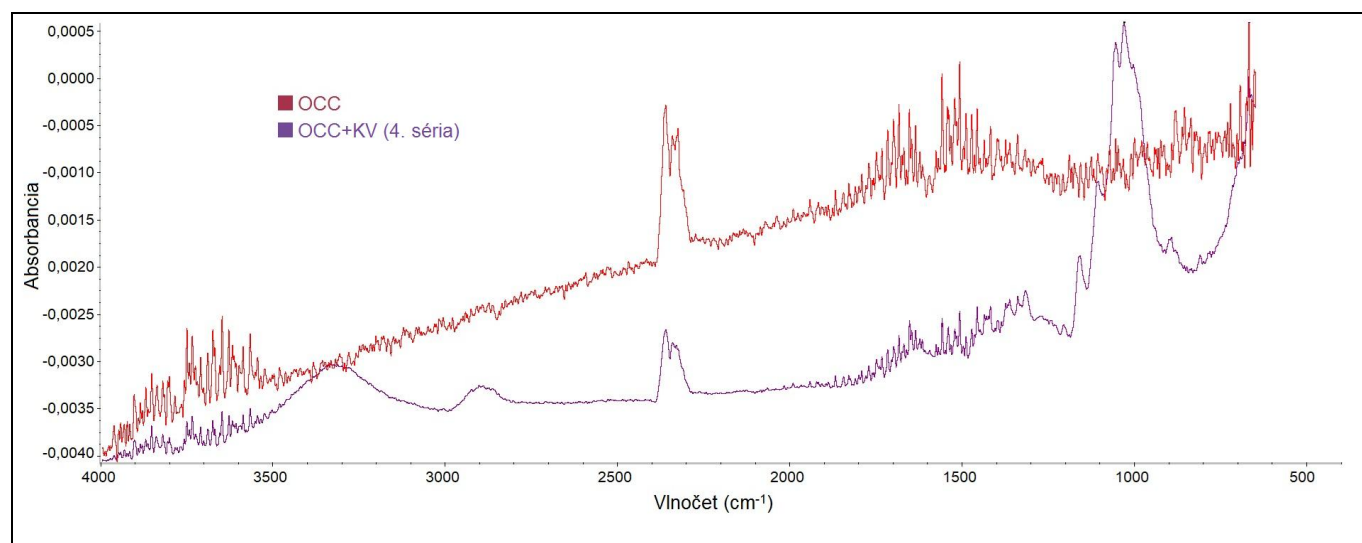
Obrázok 2: FT-MIR spektrá (spojený FT-MIR spektrogram) vzoriek papiera na báze OCC a kukuričnej vlákniny (KV) z 2. série v porovnaní so spektrom 100 % OCC

Pásy v okolí vlnočtu 2840 cm^{-1} sú charakteristické pre valenčné vibrácie $-\text{CH}$ a $-\text{CH}_2$ v molekule celulózy, pričom dané pásy sa odкрývajú v prípade 2. série po acidifikácii bez mletia, ale aj v prípade 4. série, kde bolo aplikované mletie a celá bieliaca sekvencia. Uvedené pásy teda naznačujú prítomnosť molekuly celulózy po hydromechanickom, resp. chemickom spracovaní. Vďaka svojej hydrofilnej povahe vykazujú vlákna pásy pri vlnočte v rozmedzí od 1600 cm^{-1} do 1650 cm^{-1} . Bol pozorovaný aj menší pás zodpovedajúci prítomnosti molekuly lignínu v okolí vlnočtu 1274 cm^{-1} najmä pre vzorku 100 % OCC bez príslušných úprav, čo zodpovedá valenčným vibráciám väzby C–O na arylevej skupine lignínu, ktorá je často označovaná ako väzba aryl-éter $\beta\text{-O-4}$ ²⁸. Asymetrickú valenčnú vibráciu väzieb C–O–C na pyranózovom kruhu celulózy, prípadne hemicelulózy, demonštruje pás pri vlnočte 1160 cm^{-1} , čo naznačuje prítomnosť týchto prírodných látok v hárkoch papiera na báze OCC a kukuričnej vlákniny²⁹.

Prítomnosť pásov v okolí vlnočtu 1465 cm^{-1} naznačuje, že aj napriek aplikácii alkalickéj úpravy s peroxidom vodíka, resp. bieliacej sekvencie sa lignín úplne neodstránil.



Obrázok 3: FT-MIR spektrá (spojený FT-MIR spektrogram) vzoriek papiera na báze OCC a kukuričnej vlákniny (KV) z 3. série v porovnaní so spektrom OCC

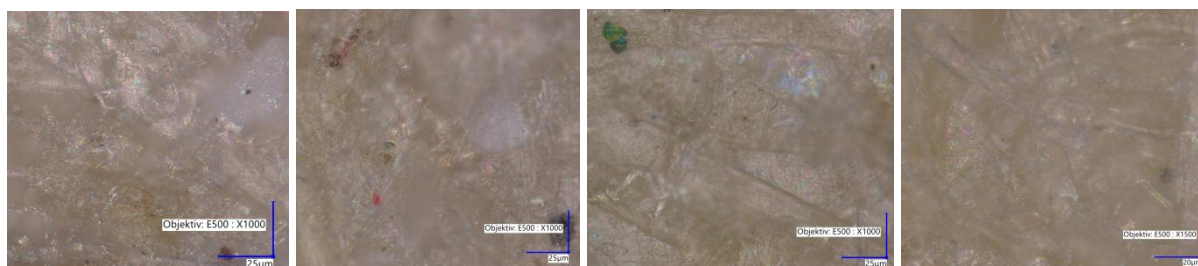


Obrázok 4: FT-MIR spektrá (spojený FT-MIR spektrogram) vzoriek papiera na báze OCC a kukuričnej vlákniny (KV) z 4. série v porovnaní so spektrom OCC

Mikroskopické analýzy vybraných papierových hárkov

Vybrané papierové hárky boli podrobené mikroskopickým analýzám na digitálnom mikroskope Keyence VHX-7100 (Keyence International (Belgicko) NV/SA). V prípade 2. série bez mletia ako hydromechanickej úpravy bolo identifikované menšie opracovanie vlákien a prítomnosť lepičných látok, ktoré sa odstraňujú sčasti pri mletí (Obrázok 5). Z dôvodu prítomnosti lepičných látok, resp. lepičných nečistôt, boli nemeateľné aj niektoré mechanické vlastnosti papierových hárkov. Dokonca mnohé typy lepičných nečistôt negatívne ovplyvňujú pevnosť papiera a mnoho jeho ďalších vlastností³⁰. Mechanické parametre papiera so zvýšeným obsahom lepičných nečistôt boli pritom horšie najmä v porovnaní s

papierom s obsahom hydromechanicky a následne chemicky modifikovanej vlákniny po celej bieliacej sekvencii (4. séria), keďže lepkavé nečistoty boli takmer úplne odstránené kombináciou mletia ako hydromechanickej úpravy a následnej bieliacej sekvencie.



Obrázok 5: Mikroskopické snímky hárkov papiera získané digitálnym mikroskopom s pozorovateľnými artefaktmi lepkavých látok odstránených sčasti hydromechanicou a chemickou úpravou (zľava doprava – 1. séria, 2. séria, 3. séria a 4. séria hárkov papiera)

Záver

Výsledky predloženej štúdie ukazujú, že kukuričnú vlákninu z výroby škrobu možno použiť pri výrobe papiera s prídavkom OCC. Kukuričná vlákna predstavuje nedrevnú surovinu vhodnú pri výrobe najmä obalových druhov papiera, keďže neposkytuje vyššie belosti, hoci boli študované zatiaľ iba kombinácie kukuričnej vlákniny s OCC, kde nie sú vyššie belosti očakávané. Pre využitie uvedenej kombinácie vo výrobe obalových papierov je vhodné monitorovanie mechanických parametrov pripravených papierov. Najvýznamnejšie zväčšenie mechanických parametrov v porovnaní s 2. sériou, kde sa použila len acidifikácia bez mletia, bolo v prípade použitia celej bieliacej sekvencie so zaradením hydromechanickej úpravy v rámci 4. série. Odpor papierových hárkov proti prieniku vzduchu podľa Gurleyho bol v prípade 4. série 159,3 sekúnd, čo je 30-násobné zväčšenie, pričom pevnosť v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke bola $54,4 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$, čo je zväčšenie o takmer 62 % v porovnaní s papierovými hárkami na báze kukuričnej vlákniny a OCC po acidifikácii bez mletia.

Spektrálne charakteristiky papierových hárkov preukázali prítomnosť látok ako sú celulóza a lignín, ktoré boli kvantifikované aj chemicky v pôvodnej surovine v našich predchádzajúcich prácach. Mikroskopická analýza papiera preukázala prítomnosť lepkavých nečistôt v prípade 1. až 3. série, kde boli uvedené nečistoty takmer úplne odstránené po hydromechanickej úprave a celej bieliacej sekvencii v rámci 4. série experimentov. Získané výsledky poskytujú aplikačné možnosti kukuričnej vlákniny v kombinácii s OCC pri výrobe obalových papierov, popri ktorých je možné naviazanie ďalšieho výskumu napríklad na oblasť kombinácie kukuričnej vlákniny s primárnou drevnou vlákninou.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV–23–0651.

Literatúra

1. El-Sayed R.A., Jebur A.B., Kang W., El-Demerdash F.M.: J. Future Foods 2(2), 91 (2022).
2. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 438/2006 Z. z. a 430/2007 Z. z..
3. Pažitný A., Boháček Š., Krišta J., Páteková M.: Spôsob výroby papiera zo sekundárnej vlákniny a obalov kukuričného zrna. Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava. PP 00175 – 2025 (ÚPV SR, 10.12.2025).
4. Pažitný A., Boháček Š., Russ A.: Papír a celulóza 65(11), 336 (2010).
5. Pažitný A., Boháček Š., Russ A.: Wood Res. 56(4), 533 (2011).
6. Watson S.A.: Corn: Chemistry and Technology, 2nd ed., 69 (2003).

7. Sinha A.K., Kumar V., Makkar H.P.S., Boeck G.D., Becker K.: Food Chem. 127(4), 1409 (2011).
- 8 Zhang R., Ma S., Li L., Zhang M., Tian S., Wang D., Liu K., Liu H., Zhu W., Wang X.: Grain Oil Sci. Technol. 4(3), 89 (2021).
9. Kent N.L.: Kent's Technology of Cereals, 4th ed., 421 (2018).
10. Pažitný A., Krišta J., Stankovská M., Ihnát V.: Zborník výskumných prác Centra pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu, 73 (2025).
11. Kayal B., Nasr Y., Zakhem H.E., Bachawati M.E.: Processes 13(2), 368 (2025).
12. Lachenal D., Hamzeh Y., Chirat C., Mortha G.: J. Pulp Pap. Sci. 34(1), 9 (2008).
13. Starrsjö S., Boman M., Sevastyanova O., Lindström M.E., Fiskari J.: Nord. Pulp Pap. Res. J. 36(4), 582 (2021).
14. Nomura M., Quintero A.: Jpn. Tappi J. 74, 802 (2020).
15. Major D., Perrier M., Gendron S., Lupien B.: IFAC Proceedings Volumes 38(1), 1651 (2005).
16. Esteves C.V.G., Sevastyanova O., Östlund S., Brännvall E.: Nord. Pulp Pap. Res. J. 37(4), 593 (2022).
17. Compton R.: TAPPI Pulping Conference (1997).
18. Henderson M.: TAPPI PEERS Conference (2017).
19. Smook G.A.: Handbook for pulp & paper technologists. Third edition, 425 strán (2002).
20. Potůček F., Češek B., Milichovský M.: Cellul. Chem. Technol. 47(5-6), 455 (2013).
21. Jirarotepinyo N., Nguyen J., Cross A., Jameel H., Venditti R.A.: J. Mater. Cycles Waste Manag. 27, 1901 (2025).
22. Canals T., Riba J.R., Cantero R., Cansino J., Domingo D., Iturriaga H.: Talanta 77(2), 751 (2008).
23. Kibirštis E., Kabelkaitė A., Markowski L., Miliūnas V.: Microsc. Res. Tech. 76(9), 890 (2013).
24. Bhardwaj N.K., Duong T.D., Nguyen K.L.: Colloids Surf. A 236(1-3), 39 (2004).
25. Chen Y., Wan J., Ma Y., Dong X., Wang Y., Huang M.: BioResources 10(1), 1857 (2015).
26. Pan G.X.: Holzforschung 58(4), 369 (2004).
27. Li L., Lee S., Lee H.L., Youn H.J.: BioResources 6(1), 721 (2011).
28. Marinović M., Nousiainen P., Dilokpimol A., Kontro J., Moore R., Sipilä J., Vries R.P.D., Mäkelä M.R., Hildén K.: ACS Sustainable Chem. Eng. 6(3), 2878 (2018).
29. Plermjai K., Boonyarattanakalin K., Mekprasart W., Pavasupree S., Phoohinkong W., Pecharapa W.: AIP Conf. Proc. 2010, 020005 (2018).
30. Tayeb A.H., Hubbe M.A., Tayeb P., Pal L., Rojas O.J.: ACS Sustainable Chem. Eng. 5(8), 7211 (2017).

Corn fiber from starch production as a non-wood raw material in paper production

Andrej PAŽITNÝ^a, Juraj KRIŠTA^a, Vladimír IHNÁT^b

^a *Pulp and Paper Research Institute, JSC, Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava 4, Slovak Republic, e-mail: pazitny@vupc.sk*

^b *Slovak Forest Products Research Institute, Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava 4, Slovak Republic*

Summary

A positive trend within several implementation projects of the pulp and paper industry is replacement of wood biomass in paper production with non-wood substrates. One of them is a by-product of starch production – corn fiber. It can be advantageously combined with secondary fiber, while the combination of hydromechanical and chemical treatments of the mixture of corn fiber and secondary fiber based on OCC results in better mechanical properties compared to the starting substrates. In addition, the optical properties of sheet materials, or paper, can be slightly increased. This contribution also studies the spectral properties of prepared sheets of paper made from a hydromechanically and chemically modified mixture of corn fiber and OCC. The chemical modification of the mixture includes procedure according to

our proposed patent, namely in the alternation of acidic stages, stages using bases with washing stages at selected ranges of dilution factors. Microscopic images obtained using light microscopy are evaluated. Mechanical properties of paper sheets – Gurley air permeability of the paper sheet and zero-span tensile strength are selected to demonstrate the mechanical strength of prepared corn fiber and OCC mixture based paper sheets.

Keywords: *Corn Fiber, Mechanical Properties, OCC, Spectral Characteristics, Light Microscopy, Starch Production*