

WYBRANE FIZYKOCHEMICZNE ASPEKTY ULTRADŹWIEKOWEJ OBRÓBKI CELULOZY I HOLOCELULOZY DREWNA BUKOWEGO

Włodzimierz Prądzynski¹, Dušan Chovanec², Adam Wójciak¹

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu¹
Katedra Nauki o Drewnie, Uniwersytet Techniczny w Zvoleniu²

Preparaty celulozy i holocelulozy pozyskane z drewna bukowego poddano obróbce w polu ultradźwiękowym niskiej częstotliwości. Nadźwiękawiane preparaty analizowano metodą spektroskopii w podczerwieni oraz za pomocą mikroskopu skaningowego. Stwierdzono, że pod wpływem ultradźwięków celuloza ulega mniejszej degradacji niż hemicelulozowa frakcja holocelulozy.

WPROWADZENIE

Zagadnienie wpływu pola ultradźwiękowego na surowce włókniste stało się przedmiotem licznych prac badawczych, zarówno o charakterze poznawczym jak i stosowanym. W większości opracowań szczególną uwagę zwrócono na polepszenie papierotwórczych właściwości mas włóknistych [1, 3, 4, 14]. W mniejszym stopniu analizowano zmiany fizyko-chemiczne zachodzące we włóknach celulozowych [5, 6]. Brak jest natomiast wyczerpujących danych dotyczących zjawisk zachodzących na powierzchni nadźwiękawianych włókien. Analiza tych procesów ma szczególne znaczenie ze względu na występowanie podczas wysokoenergetycznej obróbki ultradźwiękowej (powyżej 30 W/cm²) specyficznego zjawiska - kawitacji. Procesy kawitacyjne występują ze szczególną intensywnością na granicy faz. Towarzyszące kawitacji fale udarowe, zdolne do rozrywania wiązań chemicznych, mogą być przyczyną znacznej degradacji nadźwiękawianych włókien.

Praktyczne znaczenie metod tzw. wysokoczęstotliwej obróbki mas włóknistych oraz perspektywy rozwoju technik generowania fal hydroakustycznych, stwarzających nadzieję na wielkoprzemysłowe wykorzystanie procesów kawi-

tacyjnych, zachęcają do kontynuacji badań nad zastosowaniem metod akustycznych w technologii celulozy i papieru.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki doświadczeń prowadzonych w Instytucie Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu oraz Katedrze Nauki o Drewnie Uniwersytetu Technicznego we Zvoleniu w ramach wspólnego tematu badawczego pt. Badania zmian zachodzących w fizyko-chemicznej strukturze drewna i jego składnikach pod wpływem wysokoenergetycznej obróbki ultradźwiękowej.

MATERIAŁ, METODYKA BADAWCZA

Do badań użyto pozyskane z drewna buka (*Fagus silvatica* L.) preparaty: celulozy Kürschnera-Hofera oraz holocelulozy otrzymanej za pomocą chlorynu sodowego [13]. Próbkę nadźwiękawiano za pomocą dezintegratora ultradźwiękowego typu UDM-10, produkcji Zakładów Doświadczalnych Technopan w Warszawie. Aparat ten, wyposażony w przetwornik magnetostrykcyjny, zasilany z generatora mocy falą ciągłą o częstotliwości 21 kHz, umożliwia płynną regulację amplitudy drgań końcówki roboczej w zakresie od 5 do 50 μm .

Nadźwiękawianie prowadzono w wodzie w termostatowanym naczyniu szklanym (293 K) w czasie 1 godz. przy amplitudzie drgań 32 μm . Objętość przestrzeni doświadczalnej wynosiła 75 cm^3 . Po obróbce ultradźwiękowej preparaty odsączano na tyglu G-3, suszono w cieplarni (311⁰ K), a następnie poddawano badaniom spektroskopowym. Preparaty (1,5 mg) pastylkowano ze spektralnie czystym KBr (300mg), po czym analizowano w spektrometrze Philips Analytical PU 9800 FTIR w zakresie 4000-400 cm^{-1} .

Nadźwiękawiane preparaty oraz próby odniesienia poddano również badaniom na mikroskopie skaningowym TESLA BS 300, o zdolności rozdzielczej 12 nm.

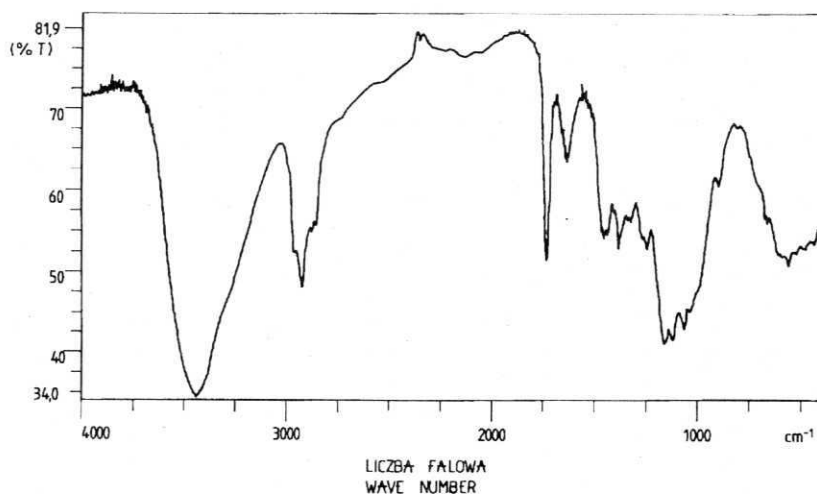
ANALIZA WYNIKÓW

Badania spektroskopowe w podczerwieni umożliwiły sformułowanie wstępnych ocen dotyczących zmian zachodzących w krystalicznych i amorficznych obszarach preparatów celulozy i holocelulozy. Szczególnie pomocna wydaje się analiza dwóch specyficznych pasm absorpcyjnych;

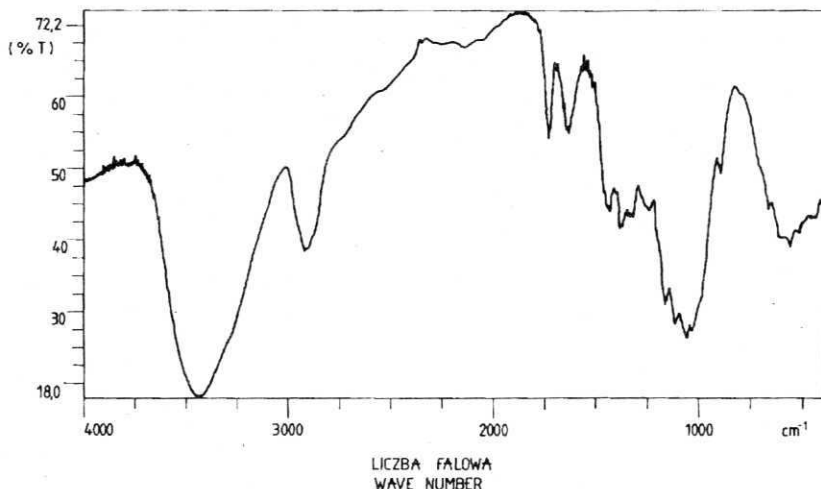
- 1385 cm^{-1} : charakteryzujące drgania deformacyjne grup CH_2 , oraz drgania walencyjne grup CH , występujących w strukturach -CC-H;
- 895 cm^{-1} : charakteryzujące drgania wokół atomu C, związane z amorficznymi obszarami w preparatach;

Widma celulozy nienadźwiękawianej (rys.1) i nadźwiękawianej (rys.2) prawie nie różnią się między sobą, co wskazuje na stosunkowo dużą odporność uporządkowanej strukturalnie celulozy na działanie wysokoenergetycznego pola ultradźwiękowego. W celulozie, jak w każdym biopolimerze, istnieje

pewna ilość pasm, które nie poddają się łatwej interpretacji. Wynika to z nakładania się pasm różnych form izomerycznych zanieczyszczeń hemicelulozowych oraz między-i wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań samej celulozy.



Rys. 1. Widmo w podczerwieni celulozy przed obróbką ultradźwiękową
Fig. 1. Infrared spectrum of cellulose before ultrasonic treatment

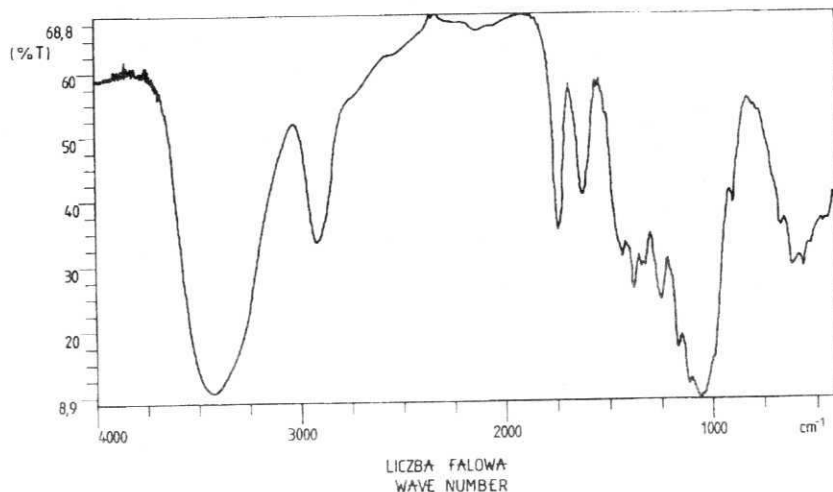


Rys. 2. Widmo w podczerwieni celulozy po obróbce ultradźwiękową
Fig. 2. Infrared spectrum of cellulose after ultrasonic treatment

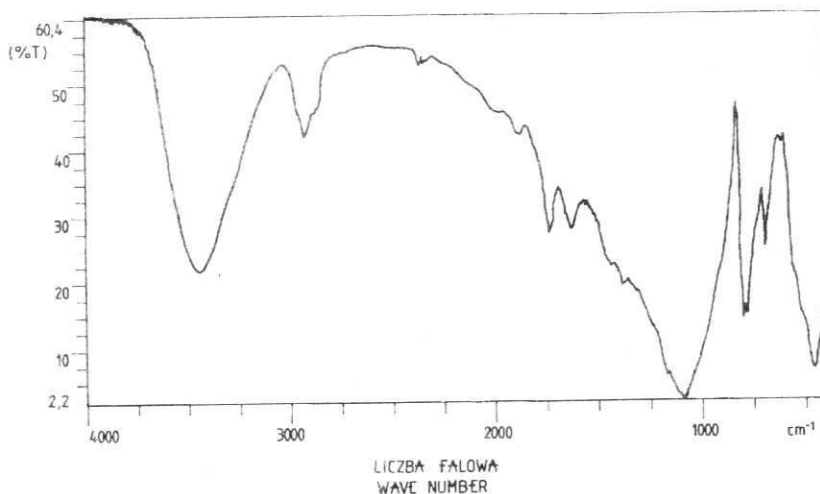
Analizując wartości transmitancji przedstawione na widmach należy zwrócić uwagę na obniżenie transmitancji w paśmie 897 cm^{-1} , które należy łączyć ze zjawiskami częściowej utraty krystaliczności celulozy i wzrostem obszarów nieuporządkowanych. Taki kierunek zmian sugeruje również wzrost transmitancji w okolicy 1385 cm^{-1} , chociaż może się tu zaznaczyć wpływ innych grup

atomów, np. drgań deformacyjnych wiązań C-H. Znamienny jest także wzrost transmitancji w paśmie 1750 cm^{-1} , który można wiązać z utratą grup C=O resztkowych hemiceluloz, ale także z ubytkiem grup karboksylowych celulozy.

Widmo holocelulozy poddanej obróbce ultradźwiękowej (rys.4) różni się znacznie od kontrolnego (rys.3). Pod wpływem nadźwiękowania wzrosła transmitancja pasma absorpcyjnego w okolicach 1375 cm^{-1} , z 19,35% do 25,7%. Zmiana intensywności absorpcji w tym paśmie jest związana ze zmniejszeniem udziału obszarów krystalicznych holocelulozy. Pojawiło się na widmie (rys.4)



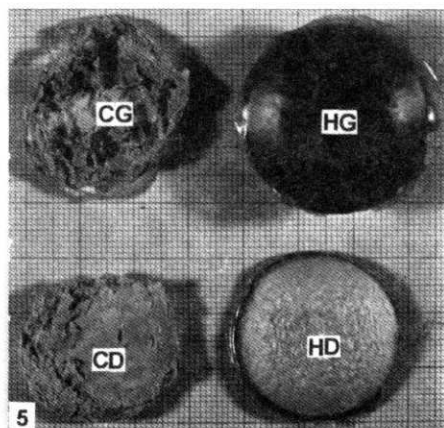
Rys. 3. Widmo w podczerwieni holocelulozy przed obróbką ultradźwiękową
Fig. 3. Infrared spectrum of holocellulose before ultrasonic treatment



Rys. 4. Widmo w podczerwieni holocelulozy po obróbce ultradźwiękową
Fig. 4. Infrared spectrum of holocellulose after ultrasonic treatment

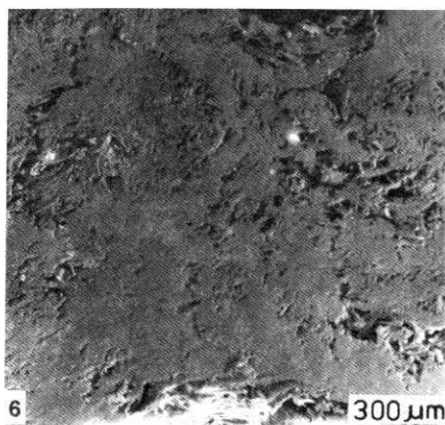
pasma 897 cm^{-1} , charakteryzujące części amorficzne preparatu, które na widmie kontrolnym jest niewidoczne. Wydaje się, iż efekty towarzyszące wysokoenergetycznej obróbce ultradźwiękowej (m.in. fale uderowe, zjawiska termiczne, powstawanie H_2O_2 i O_3) spowodowały degradację nie tylko amorficznych, ale i krystalicznych frakcji preparatu, czego wynikiem jest wzrost obszarów nieuporządkowanych.

Istotne znaczenie dla oceny zmian morfologicznych nadźwiękowanego preparatu celulozy i holocelulozy mają wyniki badań przeprowadzonych za pomocą mikroskopu skaningowego.



Rys. 5. Widok górnej (G) i dolnej (D) powierzchni nadźwiękowanych preparatów celulozy (C) i holocelulozy

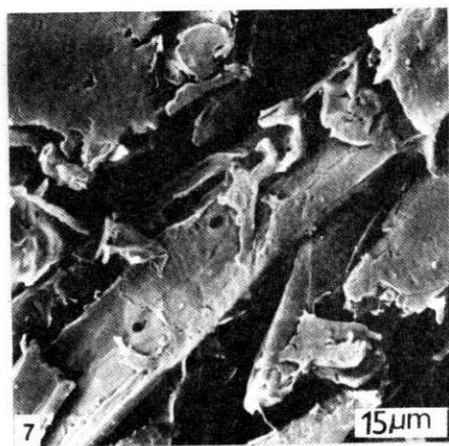
Fig. 5. General view of the upper (G) and undersurface (D) of the sonicated cellulose (C) and holocellulose



Rys. 6. Przekrój poprzeczny nadźwiękowanego preparatu celulozy

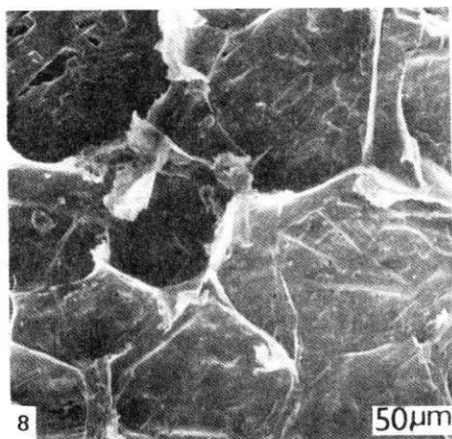
Fig. 6. Cross cut of the cellulose

Próbki kontrolne badanych preparatów, poddane analizie mikroskopowej, przedstawiają typową dla drewna mało zróżnicowaną strukturę. Po obróbce ultradźwiękowej zaobserwowano istotne różnice w wyglądzie makroskopowym celulozy i holocelulozy (rys. 5). Nadźwiękowane preparaty, po odsączeniu, utworzyły niejednorodną włóknistą masę, w której można wyróżnić dwie warstwy - górną (G) i dolną (D). Celuloza w porównaniu z holocelulozą odznacza się bardziej zwartą strukturą zarówno górnej (CG), tak i dolnej warstwy (CD). Analiza mikroskopowa przekroju próbki (rys. 6), wykazała przewagę frakcji amorficznej nad strukturą włóknistą. Wykonane przy dużym powiększeniu zdjęcie górnej powierzchni celulozy (rys. 7) dokumentuje rozpad warstwy pierwotnej ściany komórkowej oraz uwolnienie powierzchniowych warstw włókien. Zjawisko to nie zachodzi w formie izolacji związków fibryl, ale przybiera postać odłupywania płatów z powierzchni włókien. Na zdjęciu przedstawiającym dolną powierzchnię nadźwiękowanej celulozy zaobserwowano uwolnienie amorficznych fragmentów wciskających się w pory tygła (rys. 8). Obserwacje prowadzone przy dużym powiększeniu wykazały, iż frakcja amorficzna zakrywa częściowo zachowaną w preparacie strukturę elementów ana-



Rys. 7. Górna powierzchnia nadźwiękawianej celulozy

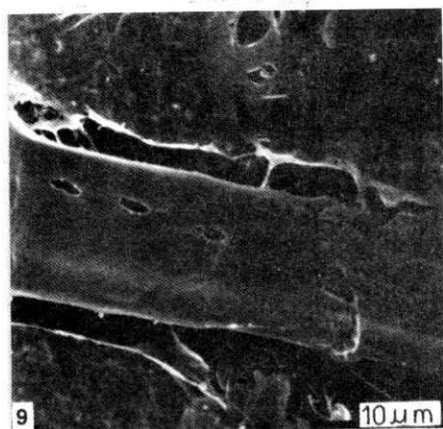
Fig 7. Uppersurface of the sonicated cellulose



Rys. 8. Dolna powierzchnia nadźwiękawianej celulozy

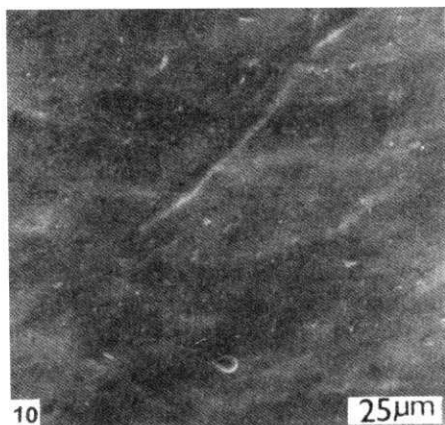
Fig. 8. Undersurface of the sonicated cellulose

tomicznych (rys.9). Należy przypuszczać, że frakcja ta powstała w wyniku degradacji nieuporządkowanej części celulozy oraz depolimeryzacji krystalicznych frakcji hemiceluloz zawartych w nadźwiękawianym preparacie.



Rys. 9. Widok częściowo zachowanych elementów anatomicznych w nadźwiękawianym preparacie celulozy

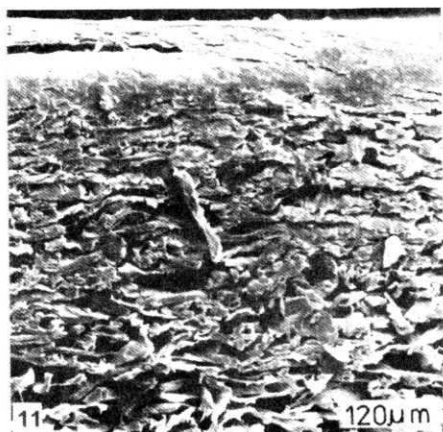
Fig. 9. View of partially preserved anatomical elements in the sonicated cellulose.



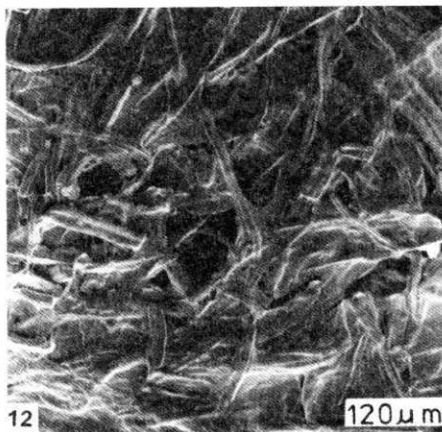
Rys. 10. Górna powierzchnia nadźwiękawianej holocelulozy

Fig. 10. Uppersurface of the sonicated holocellulose

Po odsączeniu nadźwiękawianych preparatów holocelulozy, w próbce powstały dwie zróżnicowane makroskopowo warstwy. Górna powierzchnia przedstawia ciągłą, przezroczystą warstwę o grubości od 60 do 120 μm. Przezroczysta błona ma gładką powierzchnię, jest homogeniczna i amorficzna (rys. 10, 11). Przy dużych powiększeniach lokalnie obserwowano fragmenty elemen-



Rys. 11. Przekrój poprzeczny nadźwiękawianego preparatu celulozy
Fig. 11. Cross cut of the cellulose



Rys. 12. Przekrój poprzeczny nadźwiękawianego preparatu holocelulozy
Fig. 12. Cross cut of the holocellulose

tów anatomicznych. Znacznie grubsza dolna warstwa holocelulozy jest wyraźnie bardziej porowata w porównaniu z podobną próbką celulozy (rys. 11). Nie zaobserwowano jednak zjawiska wciskania się frakcji amorficznej do porów filtru po operacji sączenia preparatu. Na powierzchni dolnej warstwy holocelulozy, elementy komórkowe są wyraźnie widoczne, zlepione jedynie cienką amorficzną błoną (rys. 5 - DH; rys. 12). Zróżnicowanie w rozmieszczeniu frakcji amorficznej w nadźwiękawianych preparatach celulozy i holocelulozy sugeruje odmienne pochodzenie obydwu frakcji.

Na podstawie wyników badań (podczerwień, mikroskopia skaningowa) należy sądzić, iż obróbka ultradźwiękowa holocelulozy spowodowała degradację przede wszystkim hemicelulozowych składników preparatu, nie powodując jednocześnie znaczących zmian w części celulozowej.

WNIOSKI

Efekty obróbki ultradźwiękowej celulozy i holocelulozy wykazały zależność od zróżnicowanej struktury tych biopolimerów. Celuloza podlegała w mniejszym stopniu degradacji w porównaniu z hemicelulozowym składnikiem holocelulozy. Dominującym efektem ultradźwiękowej obróbki holocelulozy była izolacja układu niecelulozowego od celulozy.

Praca wpłynęła do Redakcji w listopadzie 1994

LITERATURA

1. Dolgin S. T.: Wlijanie ultrazvuka na wnutriennuju powierzchnost cellulozy. Leningradskij Technologiczieskij Institut Cielulozno-Bumażnoj Promyszliennosti, 1973, 30, 45-48.
2. Dziurzyński A., Kasprzyk H.: Infrared Spectroscopic Studies of Holocellulose and Lignin from Debarked Wood. Folia Forestalia Polonica, seria B, 1992, 23, 5-12.

3. Gralen N., Berg S.: Treatment of Wood with Ultrasonic Waves. *J. Polym.Sci.*, 1951, 6, 503-505.
4. Iwasaki T., Lindberg B., Meier H.: The Effect of Ultrasonic Treatment on Individual Wood Fibres, *Svensk Papperstidn*, 1962, 65: 795-816.
5. Laine J.E., Goring D.A.J.: Influence of Ultrasonic Irradiation on the Properties of Cellulosic Fibres. *Cell.Chem.Technol.*, 1977, 11: 561-567.
6. Melzer I.: Vplyv intenzívnych ultrazvukových vln na proces destrukcie celulozy, *Zborník Vedeckých Prac VŠLD Zvolen*, 1966, 87:63-68.
7. Pecina H.: Ocena przydatności badań spektroskopowych w podczerwieni do określania zmian struktury chemicznej drewna poddanego obróbce termicznej. *Roczniki AR Poznań*, 1983, 163: 63-74.
8. Prądyński W., Gawęcki T.: Wpływ ultradźwięków wysokiej częstotliwości na intensyfikację procesu hydrolizy drewna. *Roczniki AR Poznań*, 1979, 81:81-89.
9. Prądyński W.: Wpływ oddziaływania ultradźwięków na drewno i zawartość w nim ligniny. *Zeszyty Naukowe ATR Bydgoszcz* 1985, 115: 25-35.
10. Prądyński W., Wójciak A., Chovanec D.: Vplyv nízkočrekvencnej ultrazvukovej energie na anatomicku strukturu dreva. *Papir a celuloza*, 1993, 48(1):2-6.
11. Prądyński W., Wójciak A., Chovanec D.: The Influence of Low Frequency Ultrasonic. Field on Beech and Willow. Part one; neutral medium. *Drevarsky vyskum*, 1993, 4:19-27.
12. Prądyński W., Chovanec D., Wójciak A.: Zmeny v strukture polysacharidov vplyvom ultrazvuku. *Papir a celuloza*, 1994, 49(1): 2-6.
13. Prosiński S.: *Chemia drewna*. PWRL Warszawa, 1984.
14. Szwarcsztajn E., Przybysz K.: Badania nad zmianami zachodzącymi we włóknach i drobne i frakcji traktowanej ultradźwiękami o *Przegląd Papierniczy*, 1970, 10: 331-333.
15. Wójciak A., Prądyński W., Chovanec D.: Investigations of Influence of Low Frequency Ultrasonic Irradiation on the Changes of Pinewood Compositions. *Proc .Int. Scien. Conf. Forest-Wood-Ecology*, TU Zvolen, 1992, v.4: 121-131.
16. Wójciak A., Prądyński W., Chovanec D.: The Effect of High Energy Ultrasonic Treatment on Wood and its Components. *Roczniki AR Poznań*, 1993, 25 :21-33.

SOME PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF ULTRASONIC TREATMENT OF BEECHWOOD CELLULOSE AND HOLOCELLULOSE

Summary

The investigations of the influence of high energy ultrasonic treatment on cellulose and holocellulose were carried out. The samples were sonicated during one hour in low frequency field (21 kHz) at wave amplitude of 32 μ m. Infrared spectroscopic studies and SEM analysis were carried on. It was found that the effects of ultrasonic irradiation depend on the biopolymer structure. The predominant phenomenon after ultrasonic treatment was separation of the non-cellulosic part of holocellulose. The cellulose proved to be resistant to ultrasonic action.

Adresy autorów:

Prof. dr hab. Włodzimierz Prądyński
Dr inż. Adam Wójciak
Akademia Rolnicza w Poznaniu
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
60-627 Poznań, ul. Wojska Polskiego 38/42

Prof. Ing. Dušan Chovanec, Dr. Sc.
Technická Univerzita vo Zvolene
Katedra nauky o dreve
960 53 Zvolen, ul. Masarykova 24
Slovakia