

Erfassung und Charakterisierung der bei der Herstellung graphischer Recyclingpapiere mit dem Altpapierstoff eingetragenen Stärke

B. Borchers, U. Heider

Zusammenfassung

Zur Erzielung spezifischer Qualitätseigenschaften von Papier und Karton sowie zur Gewährleistung eines effizienten Herstellungsprozesses werden sowohl in der Stoffsuspension als auch auf der Papieroberfläche eine Vielzahl von Additiven eingesetzt. Teilweise besitzen diese anionische Oberflächenladungen. Bei der Aufarbeitung von Altpapiersammelware werden diese Produkte bei den Verfahrensschritten Desintegration, Sortierung und Bleiche von den Faserstoffen abgelöst. Werden sie nicht aus dem Kreislaufwassersystem der Papiererzeugungsanlage ausgeschleust oder erneut im Faservlies mittels Additiven fixiert, reichern sie sich im Kreislauf an, verursachen Ausschuss und belasten die Abwasserreinigungsanlagen. Stärke bzw. deren Derivate sind die Gruppe von Additiven, die bei der Herstellung von Papier und Karton nach den Füllstoffen mengenmäßig an dritter Stelle stehen. Da diese Produkte leicht von Mikroorganismen metabolisiert werden, sind sie der Hauptverursacher für Schleim, Ablagerungen und Füllstoffanhäufungen.

Ziel des vorliegenden Projektes war es, die Bedingungen für die Stärkeablösung und -fixierung bei der Papierherstellung zu quantifizieren. Im Fokus stand dabei der Aufbereitungsprozess von Altpapiersammelware für die Herstellung von graphischen Papieren, da für diese Sorten Faserstoffe von hoher Reinheit und Homogenität benötigt werden. Die Stärkedesorption von oberflächengeleimtem graphischem Papier während des Deinking-Prozesses war daher Gegenstand vorliegender experimenteller Untersuchungen.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben AiF 13910 BR wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Summary

Modern paper and board manufacturing makes use of a number of additives that are predominantly anionic in character in form of either stock or surface application in order to obtain the desired product quality and to guarantee an efficient production process. These products are released from wastepaper during the disintegration, sorting and bleaching stages of the recycling process and - provided that they are not readsorbed in the fibre mat by fixing agents - are accumulated in the water circuits of the papermaking facilities where they result in deposits and problems with water recycling. Starch and its derivatives constitute the third-largest fraction of additives. Since starch is easily metabolised by microorganisms, it is the main culprit for deposits, slime and filler accumulation. This research project focussed on a quantification of starch release and re-introduction during the paper manufacturing process. Particular emphasis is placed on the wastepaper recycling process for the production of graphic paper, because special requirements with regard to the purity and the homogeneity of pulps have to be met for such applications. The pulps are not only subject to high pH, temperatures and shear forces, but are also exposed to peroxides. As a stock additive, starch is mainly used in the form of cationic or anionic derivatives. By contrast, the surface application of starch for the production of paper and board is performed mainly using degraded, native products. As a result, this study was dedicated to starch desorption from surface-sized paper during the deinking process.

Acknowledgement

The AiF 13910 BR research project was sponsored by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warmly gratitude for this support.

1 Einleitung

Die mengenmäßig wichtigsten Produktionsadditive für die Papierwirtschaft nach den Faser- und Füllstoffen sind Stärkeprodukte. Ein Anteil von etwa 70 % der Stärke wird im Rahmen der Oberflächenbehandlung von Papier insbesondere zur Produktion von Wellpappenpapieren sowie bei holzfreien und holzhaltigen Druckpapieren eingesetzt. Das Ziel des Stärkeinsatzes im Sektor graphische Papiere ist eine Erhöhung der Festigkeits- und Steifigkeitswerte in allen drei Ebenen. Darüber hinaus wird durch eine verbesserte Bedruckbarkeit und die Verringerung des Staubens erreicht. Die Wirkung basiert sowohl auf der Adsorption an Faser- und Füllstoffoberflächen als auch auf der Bildung von Oberflächenfilmen. Weiterhin dienen Stärken als Cobinder zur Bindung von Pigmentstrichen.

Stärke als nachwachsender Rohstoff ist in nativer und chemisch modifizierter Form die ökologische und ökonomische Alternative zu synthetischen Papieradditiven auf der Basis fossiler Rohstoffe. Sowohl die wachsenden Qualitätsanforderungen an die Erzeugnisse der Papierindustrie (Gefügefestigkeit, Schnittstaubminimierung, Planlage, Steifigkeit, etc.) als auch die zunehmende Verarbeitung von Altpapier sind Ursachen für den steigenden Anteil von Additiven. Zwecks maximaler Fixierung wird die Stärke in manchen Fällen nicht nur an einer Stelle dem Papierstoff zugefügt, sondern durch alternierende Dosierungen an aufeinander folgenden Stellen in der Stoffaufbereitung. Das begrenzte Festigkeitspotenzial der Recyclingfaserstoffe wird dadurch weitgehend kompensiert.

Aus der Vielzahl bekannter Stärkederivate werden für den Masseinsatz bei der Papierherstellung kationische Stärken favorisiert, da sie nahezu vollständig an den Bestandteilen der Stoffsuspension adsorbiert werden und damit gewährleisten, dass der Anteil ungebundener Stärke im Wasserkreislauf der Papiermaschine minimal ist. Nichtadsorbierte Stärke verbleibt im Kreislauf der Papiermaschine und gelangt so letztlich ins Abwasser. Sie ist darüber hinaus ein idealer Nährstoff für Mikroorganismen, deren ungehemmtes Wachstum nicht nur zu Qualitätsproblemen im Papier führt sondern auch Produktionsausfälle verursacht.

Zur Oberflächenbehandlung von Papier eingesetzte thermooxidativ oder enzymatisch abgebaute Stärken werden dagegen verfahrensbedingt komplett am/im Papier fixiert und führen daher zu keiner direkten Belastung des Abwassersystems.

Ausgehend von den verfahrenstechnischen Bedingungen im Recyclingprozess kann angenommen werden, dass sich Stärkeprodukte je nach Derivatisierungsart und -grad vom Altpapier ablösen lassen. Da mit hoher Sicherheit Folgereaktionen dieser "abgelösten" Stärkederivate mit synthetischen Additiven und anderen Stoffbestandteilen ablaufen, sind quantitative Aussagen über das Verhalten der Stärke bei der Stofflösung, -aufbereitung, -reinigung und der Blattbildung die unbedingte Voraussetzung für eine effiziente Herstellung von Papier auf der Basis von Recyclingfaserstoffen.

Forschungsbedarf besteht nicht nur aufgrund des unbekanntem Ablöseverhaltens der Stärkeprodukte während der Stoffaufbereitung sondern auch aus den folgenden Reaktionen der Stärke mit Prozessadditiven und Bleichchemikalien.

Deinkingware

In der Altpapiersortenliste des VDP [1] ist die Deinkingware wie folgt deklariert: "Sortiertes graphisches Papier aus haushaltsnaher Erfassung, Zeitungen und Illustrierte mit einem Min-

destanteil von jeweils 40 %. Der prozentuale Anteil von nicht deinkbarem Papier sollte im Laufe der Zeit auf 1,5 % reduziert werden.“ Zeitungen und Zeitschriften sind eine wesentliche Altpapierkomponente bei der Herstellung graphischer Papiere.

Der Deinkingprozess

Entscheidende technische Voraussetzung zur Gewinnung von Papierfaserstoffen für die Herstellung von Zeitungsdruckpapieren und anderen graphischen Papieren aus diesem Rohstoff Altpapier ist die weitgehende Entfernung der Druckfarben. Die für diesen Prozess geeigneten Altpapiere werden dementsprechend im Fachjargon auch als "Deinkingware" bezeichnet. Der jährliche Verbrauch an diesen Rohstoffen beträgt allein in der ostdeutschen Papierindustrie etwa 900.000 t [5].

Das Deinking von Faserstoffen aus grafischen Altpapieren ist Stand der Technik und erfolgt in der Regel nach dem in Abbildung 2 dargestellten Prozessschema:

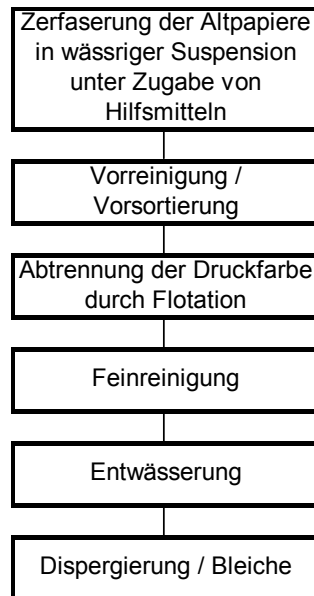


Abbildung 1: Wesentliche Prozessstufen bei der Abtrennung von Druckfarben aus Altpapiersuspensionen mittels Flotation [6]

Bei der Druckfarbenablösung wird schon bei der Altpapierzerfaserung Natronlauge zur Einstellung der Flottenalkalität und Wasserglas als Puffer- und Dispergiermittel zugegeben. Dadurch wird einerseits die Faserquellung gefördert und andererseits das Alkydharz der Druckfarbenbinder teilverseift. Dies sind Voraussetzungen für eine effektive Druckfarbenablösung. Als Hilfsmittel für die Realisierung des Druckfarbenaustrages werden meist Seifen eingesetzt, die eine alkalische Einstellung des Stoffsystems im Bereich von pH 8,5 bis 11 erfordern [7,8]. Die Prozesstemperaturen für die Zerfaserung der Altpapiere liegen - je nach Grad der Kreislaufschließung - zwischen 40 und 60 °C. Die beiden sich anschließenden Prozesse Dispergierung und Bleiche werden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Disperger in industriellen Deinkinganlagen zur Ablösung der Druckfarbenpartikel von den Faserstoffen werden bei Feststoffgehalten von ~ 30 % betrieben. Die extreme Scherung und Temperaturen von > 85 °C führen nicht nur zu einer Ablösung der Druckfarbenreste von den Faserstoffen sondern forcieren auch gleichzeitig die Ablösung von Stärke von den Faseroberflächen. Stärke und deren Derivate nehmen Wasser auf und beginnen zu quellen. Die Geschwindigkeit der Quellung/Lösung wird durch die Parameter Stärkederivat, Suspensionsseigenschaften und Schergefälle determiniert. Native Kartoffelstärke beginnt im Bereich von 55,5 °C bis 60,5°C zu quellen und verkleistert im Bereich von 65,6 °C bis 70,5 °C [9]. Da derivatisierte Stärken zudem erniedrigte Gelierpunkte zeigen, sollten die vorstehend genannten Temperaturen ausreichend für die Stärkeablösung sein [10]. Die in der Tabelle 1 aufgezeigten Prozessbedingungen sind in idealer Weise für die Stärkeablösung vom Faserstoff geeignet [11].

Tabelle 1: Dispersions- und Bleichbedingungen im Deinkingprozess

Stoffdichte [%]		Temperatur [°C]	pH
Dispergierung	15 - 35	70 - 95	~ 8
Peroxid-Bleiche	15 - 35	50 - 80	9 - 10,5

Die oben genannten charakteristischen Bedingungen im Deinkingprozess erfordern im Zusammenhang mit der sich ändernden Zusammensetzung der Altpapieranteile im Rohstoffmix verstärkte Aufmerksamkeit durch die anwendungsorientierte Forschung.

Der Zusammenhang zwischen dem steigenden Anteil gestrichener Papiere in der Deinkingware und Produktionsstörungen beruht auf den Wechselwirkungen zwischen dem alkalischen Milieu und den hohen Prozesstemperaturen einerseits und den in den Papierstrichen enthaltenen anionischen Bindemitteln andererseits. Die dargestellten Prozessbedingungen führen in Kombination mit mechanischen Kraffteinwirkungen beim Durchlaufen der verschiedenen Anlagen der Stoffaufbereitung zur Bildung eines hohen Störstoffpotenzials aus diesen Strichbindern. Diese Produkte führen aufgrund unterschiedlicher Ladungen zu Ausfällungen (Symplexe) mit hydrophoben Eigenschaften. Die Folge davon sind Ablagerungen auf Sieben, Filzen und Walzen in der Nass- und Trockenpartie der Papiermaschinen, welche zu Bahnabrissen, zusätzlich erforderlichen Reinigungsstillständen und erhöhten Verbrauch an Sieb- und Filzbespannungen und somit zu erheblichen wirtschaftlichen Verlusten führen[12].

Des Weiteren tragen die gelösten oder kolloidal gelösten Stoffe zu einer erheblichen CSB-Belastung (Chemischer Sauerstoff Bedarf) der Kreislaufwässer bei [13,14].

Tabelle 2: Herkunft modifizierter Stärken im Altpapier

Stärkederivat	Herkunft
Kationisch	Masse
thermooxidativ bzw. enzymatisch abgebaut	Oberflächenleimung, Strich
oxidativ abgebaut	Masse (Dualsystem), Strich

Tabelle 2 spezifiziert die Herkunftsmöglichkeiten von Stärkeprodukten, die während der Faserstoffaufbereitungsprozesse von den eingetragenen Altpapieren abgelöst werden. Produkte die mittels Oberflächenbehandlung auf das Papier aufgetragen wurden, finden sich sicher leichter in der Flotte wieder als die Additive, die im Rahmen eines Massezusatzes direkt adsorptiv auf der Faser gebunden wurden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird angenommen, dass sich bei der Adsorption kationischer Additive auf der Substratoberfläche Faserstoff die Moleküle von Polyelektrolyt- und Substratketten durchdringen und eine gemeinsame Schicht ausbilden. Die Bindung auf dem Faserstoffsubstrat kann einerseits direkt durch freigelegte Cellulosefibrillen oder aufliegende freie gequollene Hemicellulosen erfolgen. Eine schichtweise, oberflächliche Auflage des zugesetzten Additivs ist eher unwahrscheinlich. Der anschließende Trockenprozess des Papiers mit allen Zusatzstoffen in der Trockenpartie der Papiermaschine führt durch die Ausbildung stabiler Wasserstoffbrücken zu einer weiteren Fixierung des Additivs auf der Faseroberfläche. Die rasche Ablösung abgebauter niedrigviskoser Stärkederivate von der Papieroberfläche ist daher eher wahrscheinlich.

Faserstoffbleiche

Zur Erzeugung qualitativ hochwertiger graphischer Erzeugnisse muss der deinkte Faserstoff anschließend gebleicht werden. Dies erfolgt effektiv mittels Wasserstoffperoxid bei Stoffdichten im Bereich von 15 bis 30 % und Temperaturen von 60–85 °C im alkalischen pH-Bereich. Unter diesen Bedingungen werden natürlich auch abgelöste Stärkeprodukte in der Flotte

oxidativ modifiziert. Es ist bekannt, dass sogar anwesender Luftsauerstoff bei erhöhten Temperaturen zu einem radikalischen Molmassenabbau führt. Aus früheren experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass in Gegenwart von Sauerstoff ein Stärkeabbau zu niedrigviskosen Produkten auftritt [15]. Dieser Effekt läuft natürlich während des Bleichprozesses in gesteigerter Intensität ab und führt zu anionisch modifizierten Stärkeprodukten, die

- aufgrund der gebildeten COOH Gruppen leicht löslich sind,
- zwangsläufig zu einem erhöhten Fixiermittelverbrauch führen und
- den zur Festigkeitssteigerung vorgesehenen Zusatz von verkleisterter kationischer Stärke zur Faserstoffsuspension durch Symplexbildung minimieren.

Einfluss von Mikroorganismen und Enzymen auf die Stärkedesorption

Frühere experimentelle Laboruntersuchungen zeigten, dass kationische Stärkederivate nach kurzer Inkubationszeit in einer aeroben Labor-Abwasserbehandlungsanlage metabolisiert werden. Ein Amylaseeinsatz beschleunigt den Desorptionsprozess von oberflächlich aufgetragener Stärke [16]. Die desorbierte Stärkemenge im getrockneten Blatt wurde quantitativ über den Summenparameter TOC bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass durch den Einsatz einer handelsüblichen Amylase die Stärkedesorption massiv gesteigert wird [16].

2 Zielstellung

Das Ziel der Untersuchungen sind quantitative Aussagen über die Stärkedesorption bei der Aufbereitung von Deinkingware und eine Einschätzung möglicher Folgereaktionen der abgelösten Stärke bei der Bleiche. Die Metabolisierung der eingetragenen Stärke durch kreislauf-typische Mikroorganismen wird durch die Einbeziehung eines realen Kreislaufwassers aus einer Deinkinganlage quantifiziert.

3 Materialien und Methoden

Im Rahmen eines früheren Projektes wurden unterschiedliche Methoden und Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Stärke im Papier untersucht und verglichen. Der Abschlussbericht ist auf der Homepage der Papiertechnischen Stiftung abrufbar [17]. Ablaufende Reaktionen und experimentelle Einzelheiten sind hier zu finden. Die quantitative Bestimmung der Stärkeprodukte im Papier erfolgte nach dem enzymatischen Abbau der Stärke mit einer handelsüblichen Amyloglucosidase zu Glucose. Die Glucosekonzentration wurde mit einem Glucosesensor bestimmt und diente zur Berechnung des Stärkegehaltes.

3.1 Materialien

3.1.1 Stärke

Zur Erfassung eines möglichst breiten Produktspektrums wurden unterschiedliche Stärkeprodukte in die Untersuchungen einbezogen. In jedem Falle wurden Stärken verwendet, die in Papierfabriken verarbeitet werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Charakteristik ausgewählter technischer Stärkeprodukte

Stärkeart	Modifizierung	TS [%]
Kartoffel	nativ	87,70
Kartoffel	kationisch (DS 0,037)	86,90
Kartoffel	anionisch	89,47
Mais	anionisch	88,75
Kartoffel	anionisch	81,50
Weizen	nativ	88,84
Mais	nativ	88,58

3.1.2 Enzyme

Folgende Enzyme kamen zum Einsatz:

- Amyloglucosidase (7800 U/g, [Roche Diagnostics, Mannheim], stabil < 90°C, pH-Optimum 4,6-4,8)
- Pullulanase (1000 U/g, [Sigma-Aldrich], stabil <60°, optimal 40°C, pH-Optimum 4,5-5,5).

Vor Gebrauch wurde die benötigte Menge immer frisch angesetzt:

Enzymlösung I: 4 mg Amyloglucosidase mit dest. Wasser auf 1ml aufgefüllt

Enzymlösung II: 8 mg Amyloglucosidase mit dest. Wasser auf 1ml aufgefüllt

Enzymlösung III: 4 mg Pullulanase mit dest. Wasser auf 1ml aufgefüllt

3.1.3 Faserstoffe

3.1.3.1 Primärfaserstoff

Für die Laborblattbildungen wurde ein TCF-Zellstoff (total chlorine free, 70 : 30 = Kiefer : Fichte, Weißgrad 90 %) herangezogen (Mahlgrad: 42 SR, Trockengehalt = 23,6 %).

3.1.3.2 Recyclingpapiere

Aus einer Papierfabrik, die graphische Papiere aus Recyclingfaserstoffen herstellt, wurden folgende Papiere bezogen:

- Massegeleimtes Papier, 80 g/m² ohne Stärkeauftrag und
- Massegeleimtes Papier, 80 g/m² mit einem Oberflächenauftrag von enzymatisch abgebauter Stärke.

Beide Proben basierten auf dem gleichen Rohpapier. Die Papiere wurden in einen Dokumentenvernichter zu < 3 mm breiten Streifen zerkleinert.

3.2 Methoden

3.2.1 Trockensubstanzgehalt

Zur Bestimmung diente die thermogravimetrisch arbeitende Waage MA40 der Firma Sartorius.

3.2.2 Thermische Stärkeverkleisterung

Eine exakt eingewogene Stärkemenge wurde in destilliertem Wasser kalt dispergiert und in einer leistungsstarken Mikrowelle bei maximaler Leistung (900 W) unter regelmäßigem Rühren von Hand zum Kochen gebracht und anschließend 10 Minuten bei 180 W temperiert. Nach Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur, wurde der Verdunstungsverlust durch destilliertes Wasser wieder ergänzt.

3.2.3 Laborblattbildung

Verfahren 1 – Blattbildner / Prüfblätter

Für die Prüfblattherstellung wurden die aufbereiteten Faserstoffsuspensionen im Laborblattbildner („System Rapid-Köthen“) nach DIN 54 358 T1 zu Papieren mit einer flächenbezogenen Masse von 80±2 g/m² verarbeitet. Die Trocknung der Blätter erfolgte unter Vakuum (968 mbar) während 7 Minuten.

Verfahren 2 – Büchnertrichter / Filterpapier

Die Fasersuspension wird auf einem Büchnertrichter (\varnothing 125 mm) mittels nassfestem, asche-freiem Filterpapier und Vakuum entwässert und anschließend quantitativ vom Filter getrennt. Bedarfsweise werden verdünnte Additivilösungen auf den feuchten Filterkuchen so aufgebracht, dass eine möglichst homogene Verteilung über die ganze Fläche gewährleistet ist. Das feuchte Papiervlies wird nach dem Trocknen an Luft während 7 Minuten im Trockner des Prüfblattbildners temperiert.

Verfahren 3 – Büchnertrichter / Blattbildungssieb

Blattbildung erfolgt analog zum Verfahren 2. An Stelle des Filterpapiers kommt jedoch ein zugeschnittenes Blattbildungssieb (100 μ m Maschenweite) zum Einsatz.

3.2.4 Alkalischer Aufschluss + enzymatische Hydrolyse – Methode 1

3.2.4.1 Methode 1 in Stärkelösungen

2 ml 1 %-ige Stärkelösung, 2 ml 2 n NaOH und 2 ml dest.H₂O werden gemischt und im Kühlschrank bei 8 °C 4 h temperiert. Nach der Neutralisation mit 2 ml 2 n HCl wird der pH mit dem Acetatpuffer I auf einen Wert von 4,6 eingestellt. Nach dem Zusatz von 1 ml Enzym-lösung I wird 1 h bei 60 °C temperiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und die Glucose quanti-tativ bestimmt.

3.2.4.2 Methode 1 im Papierblatt

2,4g Probematerial wird zerkleinert und in eine 50 ml-Laborflasche überführt. Das zerklei-nernte Papierblatt wird anschließend analog 3.2.4.1 behandelt.

3.2.5 Enzymatischer Aufschluss

Variante 1: Amyloglucosidase

Exakt x ml 1%-ige Stärkelösung (x = 0,5; 1; 2; 4; 7) werden mit 9 ml dest.H₂O gemischt und auf den pH-Wert von 4,6-4,8 mit Acetatpuffer I eingestellt. Nach Zusatz von 1 ml Enzym-lösung I wird 1 h bei 60 °C temperiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und die Glucose quanti-tativ bestimmt.

Die Variante 1 wird auch im Papierblatt angewendet. Dabei werden 2,4g Probenmaterial zerkleinert und in eine 50 ml-Laborflasche überführt. Anschließend wird mit dem Stoff, wie oben in Variante 1 beschrieben, verfahren.

Variante 2: (Amyloglucosidase + Pullulanase)

2 ml 1%-ige Stärkelösung werden mit 9 ml dest.H₂O gemischt und mit dem Acetatpuffer I auf den pH-Wert von 4,6-4,8 eingestellt. Nach Zusatz von je 1 ml Enzym-lösung I und Enzym-lösung III wird zuerst 20 min bei 40 °C temperiert und anschließend 40 min. bei 60°C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Glucosegehalt bestimmt.

Variante 3: (Amyloglucosidase, doppelte Konzentration)

2 ml 1%ige Stärkelösung werden mit 9 ml dest.H₂O gemischt und mittels Acetatpuffer I auf den pH-Wert von 4,6-4,8 eingestellt. Nach dem Zusatz von 1 ml Enzym-lösung II wird 1 h bei 60°C temperiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Glucosegehalt bestimmt.

3.3 Quantitative Glucosebestimmung

Es wurde ein amperometrischer Glucosesensor Super GL Easy [Dr. Müller Gerätebau GmbH] eingesetzt.

3.4 Wiederfindungsrate

Bei der Glucosebildung aus Stärke (formal eine Polyanhydroglucose) werden pro Glucoseeinheit äquivalente Mengen Wasser aufgenommen. Über das Molmassenverhältnis wird aus der Glucosekonzentration der Probe der Stärkegehalt berechnet. Die gemessene Glucosemenge, mit dem Faktor 0,9 multipliziert ergibt die „IST-Menge“ Stärke in der Probe.

$$M_{\text{Glucose}} (180\text{g/mol}) : M_{\text{Anhydroglucose}} (162\text{g/mol}) = 1 : 0,90$$

Die zudosierte Stärkemenge entspricht dem „SOLL-Wert“. Der Quotient aus „IST-Wert“ und „SOLL-Wert“ multipliziert mit dem Faktor 100 führt zur Wiederfindungsrate in Prozent.

4 Ergebnisse

4.1 Validierung von Verfahren zur Stärkeablösung von unterschiedlichen Faserstoffen

Für die quantitative Gehaltsbestimmung von „Stärke und ihren Abbauprodukten einschließlich Glucose („Stärke“) gibt es eine EU-Vorschrift [18]. Hier erfolgt die Lösung der Stärke aus der Untersuchungsmatrix mit 0,5 n NaOH bei einer Haltezeit von 30 min bei 60°C. Anschließend wird die Stärke mit 10 mg Amyloglucosidase (6 U/mg) bei einem pH-Wert von 4,6 – 4,8 während 30 min in Glucose überführt und biochemisch bestimmt (Boehringer).

Mit Rücksicht auf Veränderungen der Stärke im stark alkalischen pH-Bereich haben wir auf die Temperatur von 60 °C verzichtet und die Lösung der Stärke bei Kühlschranktemperatur vorgenommen [19]. Da die Stärkemenge einen Einfluss auf die Wiederfindungsrate hat, enthielt bei allen folgenden Untersuchungen jede Probe Stärke in einer Menge von 20 – 21 mg o.tro. Die Bestimmung der Wiederfindungsrate erfolgte nach zwei Methoden (Abschn. 3.2.4 und Abschn. 3.2.5/Variante 1).

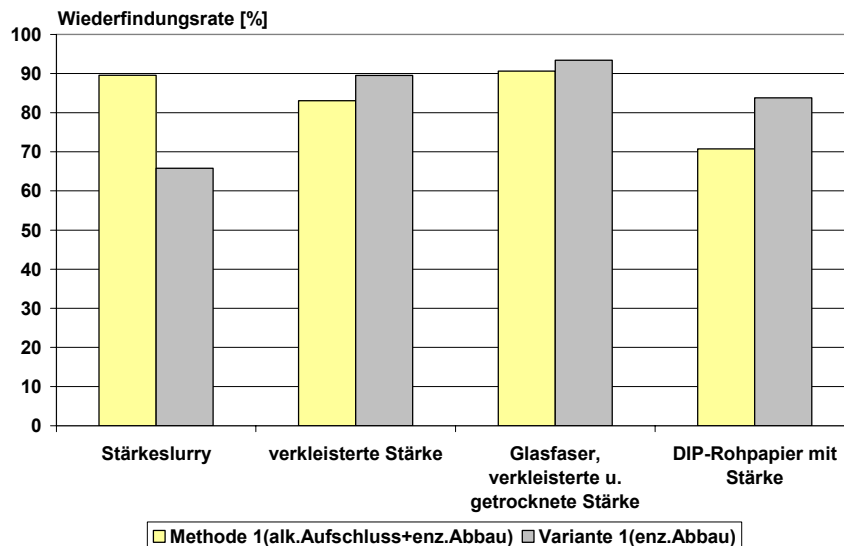


Abbildung 2: Einfluss der Stärkeapplikation auf die Wiederfindungsrate (native Kartoffelstärke, Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen)

Abbildung 2 zeigt den Einfluss der Applikationsform auf die Wiederfindungsrate der Stärke. In jedem Fall wurde eine bekannte Menge Kartoffelstärke in Lösung bzw. auf einer Fasermatrix vorgelegt. Die quantitative Bestimmung der Stärke erfolgte nach den angegebenen Verfahren. Bei einer einfachen Aufschlammung von nativer Kartoffelstärke in Wasser bewirkt die Einführung einer alkalischen Verkleisterungsstufe vor der enzymatischen Hydrolyse eine viel höhere Wiederfindungs-/Reaktionsrate (erster Balkenblock, 90 %) als die Variante ohne alkalische Verkleisterung (66 %). Während bei der alkalisch verkleisterten Stärke zu Reakti-

onsbeginn sofort die gesamte Menge enzymatisch verfügbar ist, kann im Falle der partikulären Stärke der enzymatische Abbau lediglich schichtweise von der Teilchenoberfläche her erfolgen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit würde hier zu höheren Umsätzen führen. Am zweiten Balkenblock zeigt sich, dass ein Alkalizusatz zu einer schon verkleisterten Stärke vor der enzymatischen Hydrolyse eher negativ auf die Wiederfindungsrate wirkt. Obwohl die Alkalibehandlung im Kühlschrank vorgenommen wurde, zeigt sich doch ein Effizienzverlust. Zurückgeführt werden könnte dieser auf Kondensationsreaktionen am Makromolekül Stärke im stark alkalischen pH-Bereich und die hohen Salzkonzentrationen, die eine volle Entfaltung des Stärkemoleküls bzw. des Enzyms behindern. Wird eine verkleisterte Kartoffelstärke als verdünnte Lösung auf einem feuchten Glasfiltervlies oberflächlich verteilt und getrocknet, liegt die Stärke anschließend fein verteilt mit einer hohen spezifischen Oberfläche auf der Fasermatrix vor (dritter Balkenblock in der Abbildung 2). Beim anschließenden Hydrolyseschritt werden daher in jedem Fall hohe Umsätze nachgewiesen. Die Applikation einer verkleisterten Stärkelösung auf einem Laborblatt aus deinkten Faserstoffen mit anschließender Trocknung führt, verglichen mit dem Glasfaservlies, zu einer Verminderung der Wiederfindungsrate. Da die oberflächlich glatten Glasfasern mit Sicherheit keine aktive Bindung zur aufgetragenen Stärke entwickeln, ist der Verlust der Wiederfindungsrate in diesem Fall auf Bindungskräfte zwischen der Fasermatrix und der gelösten Stärke zurückzuführen. Der alleinige Einsatz der Amyloglucosidase führt hier zur effizientesten Spaltung der Stärke zu Glucose.

Zur Erhöhung der Sicherheit bei der Verfahrensauswahl wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der Drei- bzw. Vierfachbestimmungen zur Anwendung kamen. Die Darstellung in Abbildung 3 zeigt, dass, bis auf eine einzige Ausnahme, die Werte nach der Methode 1 mit der alkalischen Vorbehandlung stets geringer ausfallen, als die nach Variante 1. Im Mittel liegen die Werte um 7 Prozentpunkte niedriger. **Die Ergebnisse weisen aus, dass die Variante 1 die besseren Ergebnisse liefert. Auf Grund dieser Tatsache und der einfacheren Handhabung der Variante 1 – technisch und zeitlich – wurde dieses Verfahren bei den weiteren Untersuchungen bevorzugt angewendet.**

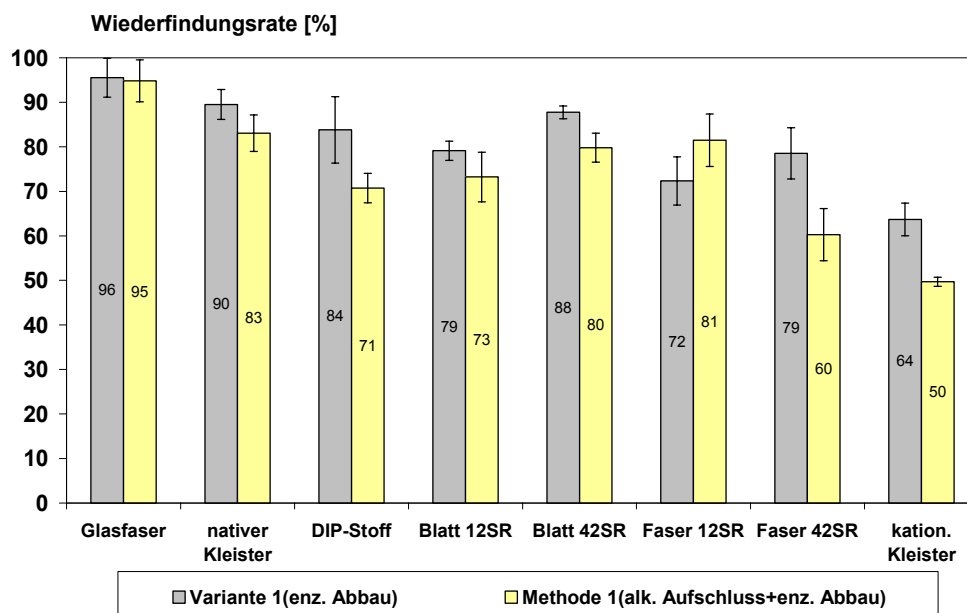


Abbildung 3: Stärkewiederfindungsraten (WFR) beider Verfahren

Die höchsten Wiederfindungsraten wurden bei der Stärkeablösung und –hydrolyse vom getrockneten Glasfaserpad bestimmt. Sie liegen sogar leicht über den Werten, die für die Reaktion in der originären Kleisterlösung gefunden wurden. Beim Vergleich der Ergebnisse, die mit dem alleinigen enzymatischen Abbau (Variante 1) erzielt wurden, zeigt sich, dass die

Versuche, bei denen die Stärkelösung auf das trockene Papier aufgetragen und anschließend getrocknet wurde, insgesamt höhere Wiederfindungsraten aufweisen als die Varianten, bei denen die Stärke im nassen Vlies mit anschließender Trocknung fixiert wurde. Erwartungsgemäß sind die Wiederfindungsraten bei kationisch modifizierten Stärken geringer. Die mit der Derivatisierung verbundenen Änderungen in der Molekülstruktur behindern die Wirksamkeit der Amyloglucosidase [20]. Da in keinem Falle eine 100 %-ige Wiederfindungsrate nachgewiesen werden konnte, wurde in einer Untersuchung Stärke direkt aus frischen Kartoffeln gewonnen und ohne Trocknung verwendet. Die Wiederfindungsrate betrug 78 % bei Stärkeeinwaagen von etwa 20 mg. Ursache dafür sind Folgereaktionen der Glucose (siehe Abschnitt 4.3).

4.2 Bestimmung von Wiederfindungsraten unterschiedlicher Stärken

Zum Vergleich unterschiedlicher Stärkeprodukte bezüglich ihrer Wiederfindungsraten wurden jeweils 1 %-ige Lösungen in der Mikrowelle verkleistert. Mit einem Faserstoff wurden, wie in Abschnitt 3.2 unter Laborblattbildung Verfahren 2 beschrieben, Prüfblätter hergestellt. Eine definierte Menge ($20 \pm 0,5$ mg) der verkleisterten Stärken wurde möglichst flächig auf den noch feuchten Filterkuchen aufgetropft und nach erfolgter Lufttrocknung im Blattbildner nachgetrocknet. Die Stärke wurde mit Amyloglucosidase (Variante 1) bestimmt und die Wiederfindungsraten entsprechend Abschnitt 3.4 berechnet (siehe Tabelle 4). In allen Fällen sind Mehrfachbestimmungen Grundlage der Angaben.

Tabelle 4: Wiederfindungsraten (WFR) unterschiedlicher Stärkeprodukte

Stärkeart	Modifikation	WFR [%]
Kartoffelstärke	Nativ	87,15
Weizenstärke	Nativ	73,87
Maisstärke	Nativ	73,24
Kartoffelstärke	Kationisch	55,11
Kartoffelstärke	schwach anionisch	71,32
Kartoffelstärke	stark anionisch	41,74
Maisstärke	schwach anionisch	68,24

Es zeigt sich, dass native Stärken die höchsten Wiederfindungsraten aufweisen. Nicht nur kationische Derivatisierungen verringern die enzymatische Abbaubarkeit sondern auch Produkte mit anionischen Ladungseigenschaften. Die Höhe der Modifizierung beeinflusst zudem die enzymatische Reaktionsfähigkeit. Für jedes Stärkeprodukt sind daher experimentell die Wiederfindungsraten zu bestimmen. Bei der Berechnung des Stärkegehaltes von nativer Kartoffelstärke kann der Faktor 87,15 herangezogen werden.

Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass gleiche Wiederfindungsraten sowohl unter Anwendung des oben beschriebenen Auftragsverfahrens als auch mit den reinen Stärkelösungen bestimmt wurden.

4.3 Einfluss der Stärkemenge auf die Wiederfindungsrate

Untersuchungen im Schrifttum zeigen, dass die Wiederfindungsrate abhängig von der Stärkemenge in der zu untersuchenden Probe ist [21,22]. Es wird empfohlen, dass die nachzuweisende Stärkemenge in einer Probe ca. 10 mg betragen sollte. Das Enzym Amyloglucosidase repolymerisiert in einer Nebenreaktion gebildete Glucosemoleküle zu Maltose und Isomaltose [22]. Hohe Glucose-Konzentrationen und lange Reaktionszeiten führen zu einem Glucoseverlust und täuschen somit einen niedrigeren Stärkegehalt in der Untersuchungsmatrix vor.

Drei unterschiedlich modifizierte Stärkeprodukte für die Herstellung von Papier wurden als 1 % ige Slurrys mittels Mikrowelle verkleistert (native, kationische und anionische Kartoffelstärke). Mit diesen Stammlösungen wurde gemäß Variante 1 verfahren und die Wiederfindungsrate bestimmt.

Beispielgebend werden die Ergebnisse für die native Kartoffelstärke in der Abbildung 4 dargestellt. **Die Wiederfindungsrate nimmt linear mit steigender Stärkemenge ab.**

Gleiche Ergebnisse wurden auch für die beiden anderen Produkte ermittelt. Abbildung 5 dokumentiert eine vergleichende Darstellung für die drei untersuchten Produkte.

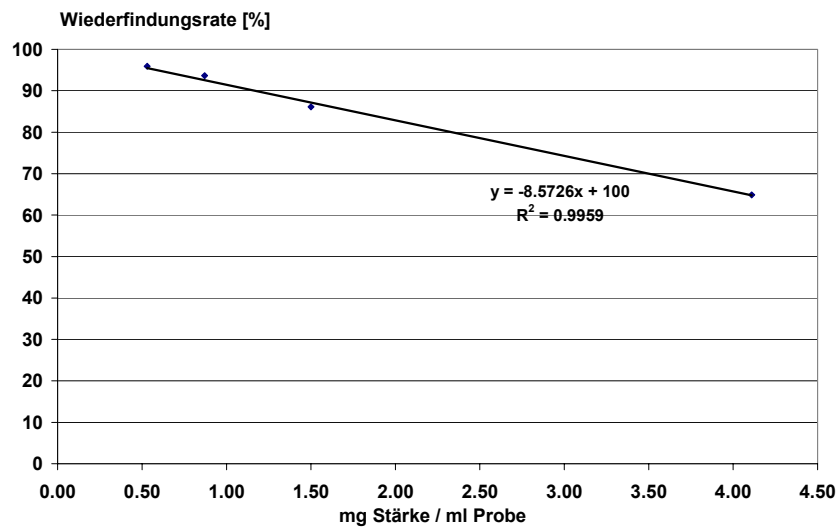


Abbildung 4: Native Stärke – Wiederfindungsrate als Funktion der Stärkemenge (Dreifachbestimmungen)

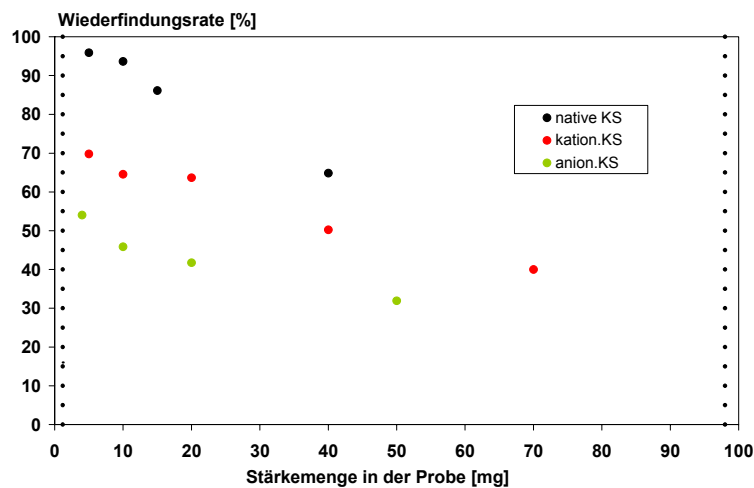


Abbildung 5: Wiederfindungsraten als Funktion der Stärkemenge für verschiedene Produkte

4.4 Einsatz einer Enzymkombination zur Stärkehydrolyse

Es wurde versucht, die Wiederfindungsrate gelöster Stärkeprodukte durch eine Enzymkombination zu erhöhen. Eine native und eine kationische Kartoffelstärke wurden sowohl allein mit einer Amyloglucosidase als auch in Kombination mit einer Pullulanase hydrolysiert. Es wurde wie im Abschn. 3.2.5 Variante 2 verfahren und die Wiederfindungsraten bestimmt.

Die Ergebnisse in der Abbildung 6 weisen aus, dass ein Zusatz von Pullulanase keinen wesentlichen Vorteil bewirkt. Auf Grund des zweiten Reaktionsschrittes wird die Messung aufwändiger.

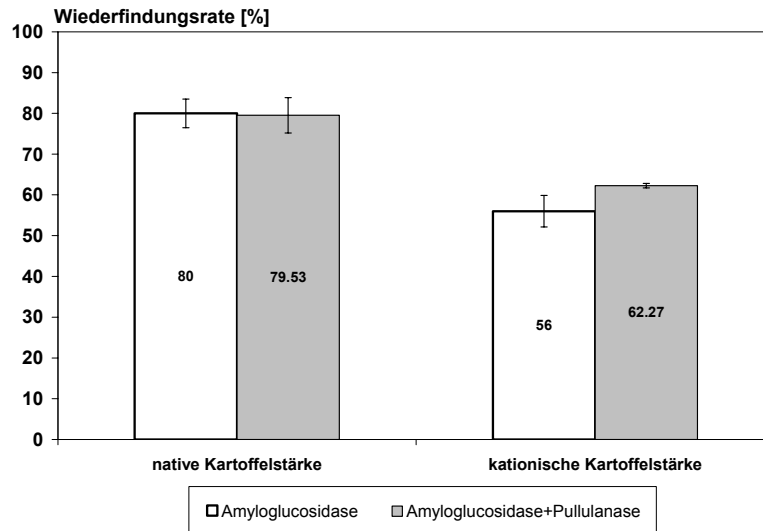


Abbildung 6: Einfluss einer Enzymkombination auf die Wiederfindungsrate

4.5 Stärkeablösung von Papier bei unterschiedlichen Auftragsmengen

Auf Laborpapierblättern (Blattgewicht 2,4 g) wurden 10 mg bzw. 20 mg otro verkleisterter Stärkelösung aus nativer Kartoffelstärke bzw. kationischer Kartoffelstärke (DS 0,037) von Hand mittels Rakel verteilt. Die Nachtrocknung der lufttrockenen Blätter erfolgte im Vakuumtrockner (7 min; 94 °C). Es wurde darauf geachtet, dass bei der enzymatischen Hydrolyse gleiche Stärkekonzentrationen in der Probe vorlagen (Verdünnung).

Es wurde nachgewiesen, dass die ermittelten Wiederfindungsraten keine signifikanten Unterschiede bezogen auf die Stärkeauftragsmenge zeigten (Abbildung 7).

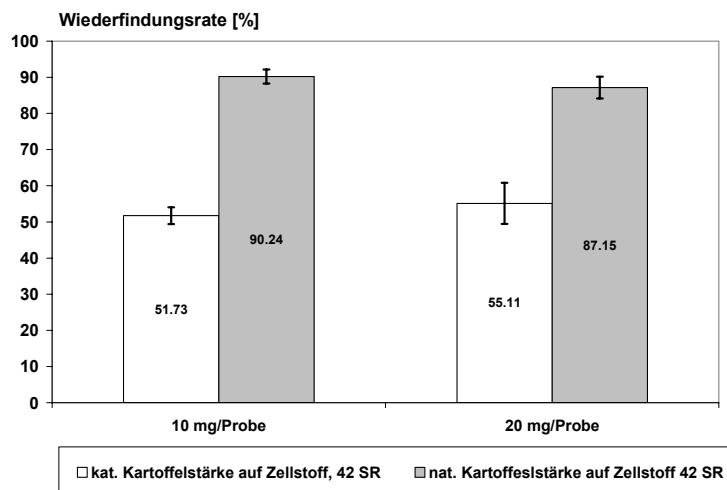


Abbildung 7: Einfluss des Stärkegehaltes einer Probe auf die Stärkewiederfindungsrate

4.6 Einfluss der Blatttrocknung auf den Nachweis kationischer Stärke im Papierblatt

2,4 g otro Zellstoff (Abschnitt 3.1.3.1) wurde in Wasser aufgeschlagen und über einem Schwarzband-Filter mittels Büchnertrichter entwässert. Auf das feuchte Vlies wurden 10 mg otro verkleisterte kationische Kartoffelstärke (DS 0,037) von Hand aufgetragen. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wurden sowohl die ungetrockneten Vliese als auch die im Vakuumtrockner bei 94 °C getrockneten Papiere bezüglich ihres Stärkegehaltes analysiert (Variante 1 im Papierblatt).

Tabelle 5: Einfluss der Trocknung auf die Wiederfindungsrate

	Einzelwerte Wiederfindungsrate [%]					Mittelwert
	1	2	3	4	5	
Ungetrocknetes Zellstoffvlies	50,98	58,13	57,30	58,96	-	56,34
Getrocknetes Zellstoffvlies	54,51	49,29	50,52	53,91	50,41	51,73

Die Trocknung der Zellstoffblätter führt zu einer festeren Bindung der kationisch modifizierten Stärke im Papiervlies. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen führt sie zu einer Verminderung der Wiederfindungsrate von ~ 5 % (Tabelle 5).

4.7 Stärkebilanz

4.7.1 Native Kartoffelstärke ohne Fixiermittel

Zu 2,4 g otro Zellstoff (Abschnitt 3.1.3.1) in 650 ml Wasser wurden ca. 21 mg verkleisterte native Kartoffelstärke (Mikrowelle) gegeben. Während der Adsorptionszeit von 160 min wurde gelegentlich umgerührt. Nach der Adsorptionszeit wurde über ein Schwarzbandfilter filtriert und der Stärkegehalt im Faserstoffkuchen und Filterblatt bestimmt. Eine Trocknung erfolgte nicht. Die Stärkemenge im Filtrat wurde berechnet (Tabelle 6).

Tabelle 6: Stärkebilanz – Kartoffelstärke an Zellstoff

Ansatz	im Ansatz [mg]	im Filter [mg]	im Filterkuchen [mg]	im Filtrat* [mg]	Stärke am Faserstoff [%]
1	21,17	3,555	9,909	7,706	46,81
2	22,07	2,934	9,333	9,803	42,29
3	20,67	2,178	10,791	7,701	52,21
Mittelwert	21,30	2,89	10,01	8,40	47,10

* berechnet

Unter den gewählten experimentellen Bedingungen (Zusatz von 0,88 % nativer Kartoffelstärke bei einer Stoffdichte von 0,37 %) wurden nur 47,1 % der Stärke im Faservlies zurückgehalten. Dieser Wert entspricht durchaus denen, die auch in der Literatur zu finden sind.

4.7.2 Native Kartoffelstärke mit Fixiermittel

Die Retention von nativer verkleisteter Stärke am Faserstoff lässt sich durch Polyethylenimin steigern. Es ist bekannt, dass die Wirkung von Polyethylenimin vom pH-Wert abhängt [23]. Je nach Vernetzung und Substitutionsgrad liegt der isoelektrische Punkt bei einem pH-Wert > 10. Im sauren pH-Bereich steigt die kationische Wirksamkeit, da hier eine Protonierung des Stickstoffatoms erfolgt. Die Wirkung des Polyethyleniminproduktes auf die Stärke-

retention im Papier wurde mit einem Versuchsplanungsprogramm bezüglich der beiden Einflussfaktoren pH-Wert und Menge untersucht.

Eine 1 %-ige Slurry aus nativer Kartoffelstärke wurde in der Mikrowelle verkleistert. Die Faserstoffsuspension mit einer Stoffdichte von 3 % wurde vor dem Zusatz der verkleisterten Stärke und der verdünnten Polyethyleniminlösung auf die entsprechenden pH-Werte mit Essigsäure bzw. Natronlauge eingestellt. Nach dem Stärkezusatz von 1 %, bezogen auf die Faserstoffmenge, blieb die Probe 15 min zur Gleichgewichtseinstellung stehen und wurde gelegentlich von Hand gemischt. Exakt 20 s vor der Blattbildung auf dem Büchnertrichter (16 cm Ø, Blattbildungssieb Abschnitt „Laborblattbildung“) wurde unter Rühren die Polyethyleniminlösung in der entsprechenden Menge zugegeben und filtriert. Die Stärkegehalte wurden sowohl in den feuchten als auch in den getrockneten Faserkuchen (7 min, Vakuum, 94 °C) bestimmt. In jedem Falle wurden vier Parallelbestimmungen durchgeführt und eventuelle Ausreißer nach DIXON eliminiert. Der Zentralwert für das Versuchsplanungsmodell wurde 6fach bestimmt.

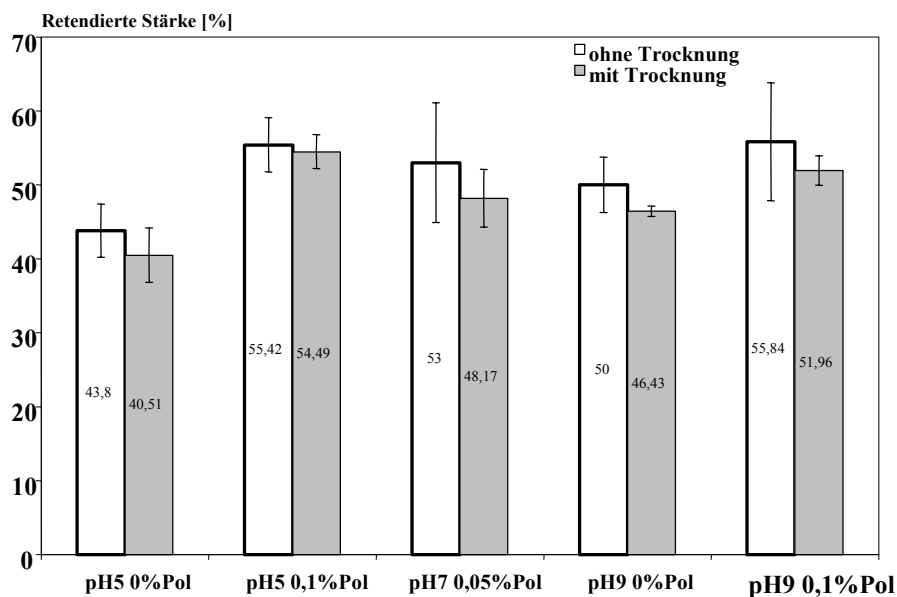


Abbildung 8: Einfluss von pH-Wert und Fixiermittelzusatz auf die Stärkeretention an Zellstoff (SR 42), ungetrocknete und getrocknete „Papiere“

pH = pH-Wert in der Suspension,

Pol = Polyethyleniminzusatz, bezogen auf den Faserstoffanteil

Die Ergebnisse in Abbildung 8 zeigen, dass die Menge der retendierten Stärke bei den Varianten ohne eine Trocknung des Faserfilterkuchens stets um wenige Prozentwerte höher ausfallen als bei den getrockneten Filterkuchen. Beim Trocknungsprozess wird die Stärke fester im Faservlies über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. **Die Stärkeretention wird weiterhin durch den Fixiermittelzusatz im Faservlies erhöht.** Unter Beachtung der Standardabweichungen wird unter den gewählten Versuchsbedingungen die höchste Stärkeretention bei einem pH-Wert von 5 und einem 0,1 %-igen Polyethyleniminzusatz erreicht.

Mit den vorstehenden Messwerten wurden in einem Programm zur statistischen Versuchsplanung (MODDE, Umetrics, Schweden) die Koeffizienten bestimmt (Abbildung 9). **Ein statistisch signifikanter Einfluss des pH-Wertes konnte nicht nachgewiesen werden. Wechselwirkungsfaktoren zwischen pH-Wert und dem Polyelektrolytzusatz waren ebenfalls nicht signifikant. Einen signifikanten Einfluss zeigte dagegen der Zusatz des Fixiermittels.** Den Aussagen wurde eine statistische Sicherheit von 95 % zu Grunde gelegt.

Die Ergebnisse für die Varianten, bei denen die Faserstoffkuchen nicht getrocknet wurden, sind für den Polyelektrolytzusatz noch signifikant, aber schwächer als im Fall der getrockneten Blätter.

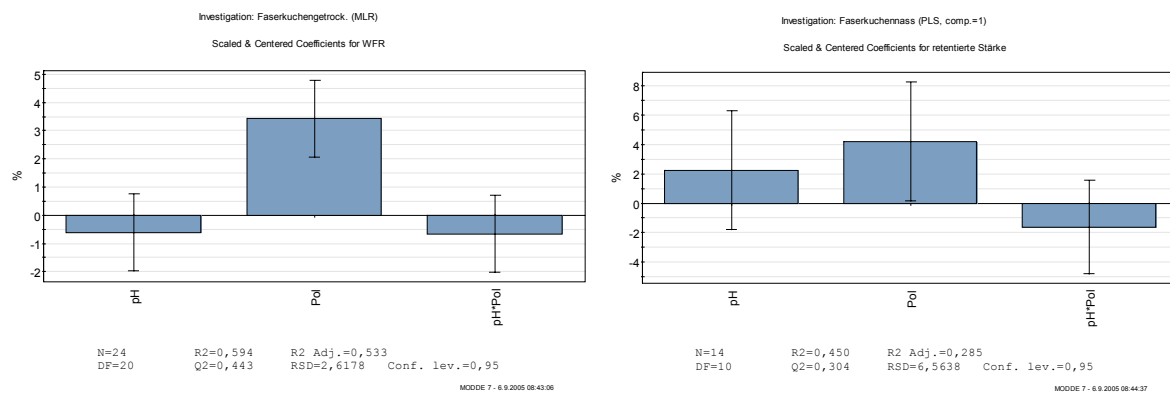


Abbildung 9: Koeffizientenplot: Stärkeretention in Abhängigkeit von pH-Wert und Fixiermittelzusatz, getrocknete (links) und ungetrocknete (rechts) Filterblätter

4.8 Einfluss verfahrenstechnischer Parameter auf die Ablösung der Stärke

4.8.1 Untersuchungen in Leitungswasser

Von den in graphischen Recyclingpapieren enthaltenen Stärkeprodukten entfallen etwa 0,6 - 0,8 % auf meist kationisch modifizierte Produkte, die bei der Herstellung der Papiere der Stoff suspension zugegeben wurden. Der verbleibende Rest kann entweder mittels Oberflächenauftrag in Form einer Leimpresenbehandlung oder von Pigmentstrichen aufgebracht werden.

Das Ziel der Untersuchungen ist, quantitative Aussagen über den Stärkeanteil zu erhalten, der mit dem verarbeiteten Altpapier in das Kreislaufsystem der Papiererzeugungsanlage eingeschleust wird und auf Grund seiner mikrobiologischen Abbaubarkeit zu Produktionsschwierigkeiten führt. Es soll weiterhin geprüft werden ob die abgelöste Stärke erneut im Papier fixiert werden kann und so zur Festigkeitssteigerung beiträgt.

Die Wirkung der beiden verfahrenstechnischen Parameter Temperatur und pH-Wert auf den Ablöseprozess der Stärke wird hier modellhaft geprüft. Die Versuche wurden mit Originalfaserstoffen aus einer Papierfabrik und Leitungswasser als Suspensionsmedium durchgeführt. Die Eckwerte für die untersuchten Parameter entsprechen denen, die in der Papierfabrik vor Ort im Stoffkreislauf bestimmt wurden. Alle Versuche wurden dreifach besetzt, der Zentrumsversuch dagegen sechsfach.

Folgende Muster wurden aus der laufenden Produktion am Tambour entnommen:

Papiermuster	Stärkegehalt
Papier ohne Oberflächenleimung	kationische Stärke,
Oberflächengeleimtes Papier	kationische Stärke+abgebaute native Stärke

Von beiden in der Papierfabrik verwendeten Stärkeprodukten wurden die Wiederfindungsraten bestimmt. Da die Stärkeauflage auf dem Recyclingfaserstoff nach Stoffdispergierung und Flotation natürlich unbekannt ist, wurde bei den Berechnungen angenommen, dass es sich um eine kationische Massestärke handelt, die ähnliche Eigenschaften aufweist wie die in der Papierfabrik verwendete.

Der Stärkegehalt in dem Papier ohne Oberflächenleimung wurde zu $6,11 \pm 0,58$ mg Stärke/g Papier bestimmt. Das oberflächengeleimte Papier enthielt eine Gesamtstärkemenge von 31,24 mg Stärke/g Papier.

Versuchsdurchführung: Je 20 g otro der trocken zerkleinerten Papierabfälle (Abmaße max. 5×5 mm²) wurden langsam in ca. 113 ml Leitungswasser im Aufnahmebehälter einer Teig-rührmaschine (Hobart-Mixer) eingetragen. Die 15 %-ige Stoffsusension wurde während 30 min desintegriert. Nach dieser Phase wurde die Stoffprobe mit Leitungswasser auf eine Stoffdichte von 3% verdünnt, der pH auf den geforderten Wert eingestellt (NaOH, Essigsäure) und die Suspension in ein doppelwandiges temperierbares Rührgefäß überführt (1.000 min⁻¹). Nach 1 Stunde wurde der Faserstoff mittels Siebkorbzentrifuge von der Flotte getrennt und die Stärke im feuchten Faserstoff unter Berücksichtigung des Trockengehaltes bestimmt (Variante 1 im Papierblatt). Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse.

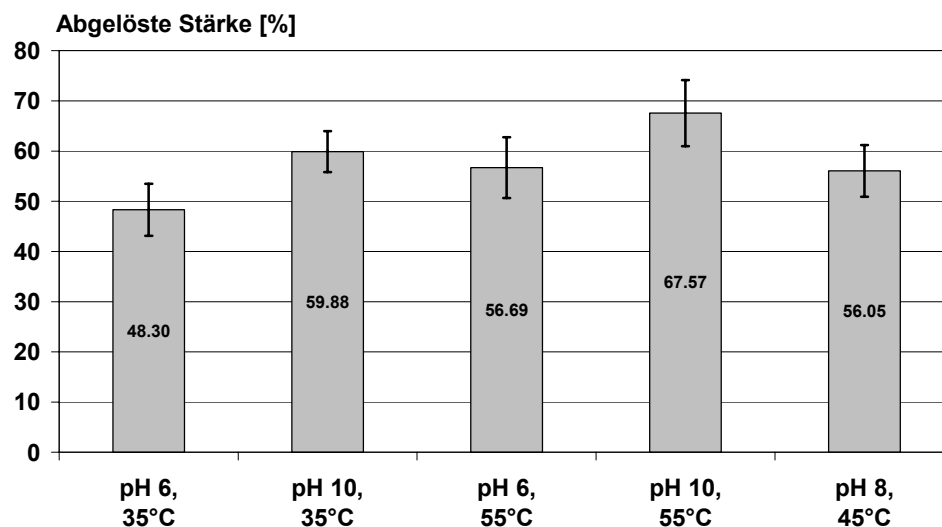


Abbildung 10: Stärkedesorption - grafisches Papier

Je nach den Versuchsbedingungen werden 50 bis 70 % der im und auf dem Papier enthaltenen Stärke abgelöst und gelangen in das Kreislaufwasser. Ein pH-Wert von 10 bei einer Kreislauftemperatur von 55 °C führt zu einer fast 70 %-igen Stärkeablösung. Die Verschiebung des pH-Werts in den alkalischen Bereich begünstigt schon allein die Desorption auf Grund der stärkeren Faserquellung.

Wird dieser Faserstoff anschließend einer Peroxid-Bleiche bei > 85 °C unter alkalischen Bedingungen im Hochstoffdichtebereich (Stoffdichte > 30 %) unterworfen, muss davon ausgegangen werden, dass über 90 % (!) der anfänglichen Stärkeauflage abgelöst wurden.

Eine statistische Auswertung liefert die Wirkung der Einflussparameter Temperatur und pH-Wert auf die Stärkeablösung. **Die Erhöhung des pH-Wertes steigert die Stärkeablösung vom Papier in höherem Maße als die Temperatur im Versuchsraum. Der Wechselwirkungsfaktor „pH*Temp“ ist bedeutungslos. Beide Parameter wirken unbeeinflusst voneinander.** Die mathematische Gleichung für die Stärkedesorption vom Faserstoff wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$Y = 57,69 + 4,86 \cdot a + 3,31 \cdot b + 0 \cdot c$$

Faktoren: a = pH-Wert
 b = Temperatur
 c = Wechselwirkung von pH-Wert und Temperatur

und dem Ergebnis $Y = \text{Stärkeablösung}$

Abbildung 11 zeigt graphisch den Einfluss der Wirkfaktoren im Konfidenzintervall für eine statistische Sicherheit von 95 % und die Abbildung 12 stellt das Modell insgesamt dar. Die angegebene Gleichung ist nicht normiert sondern kann sofort zur Berechnung der abgelösten Stärkemenge in mg Stärke/g Papier unter den genannten Versuchsbedingungen herangezogen werden.

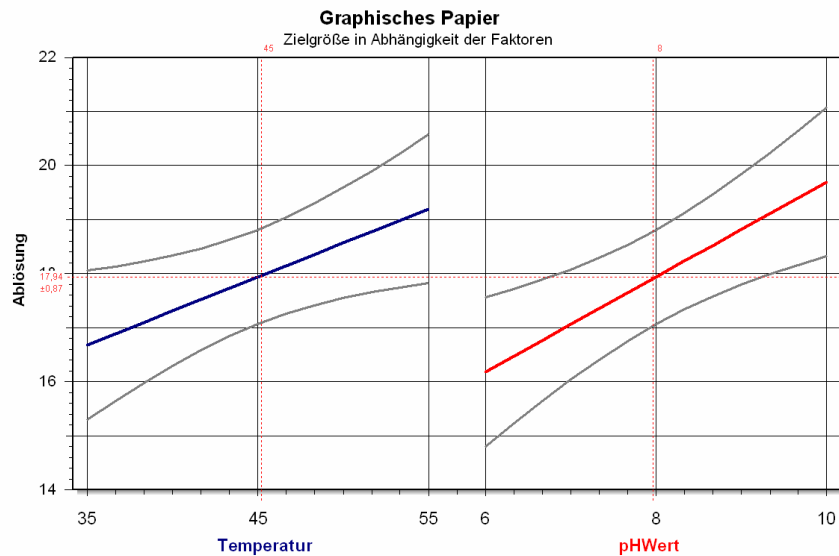


Abbildung 11: Darstellung der Wirkfaktoren auf die Stärkeablösung in mg abgelösten Stärke/ g Papier mit einem anfänglichen Gesamtstärkegehalt von 31,24 mg Stärke/g

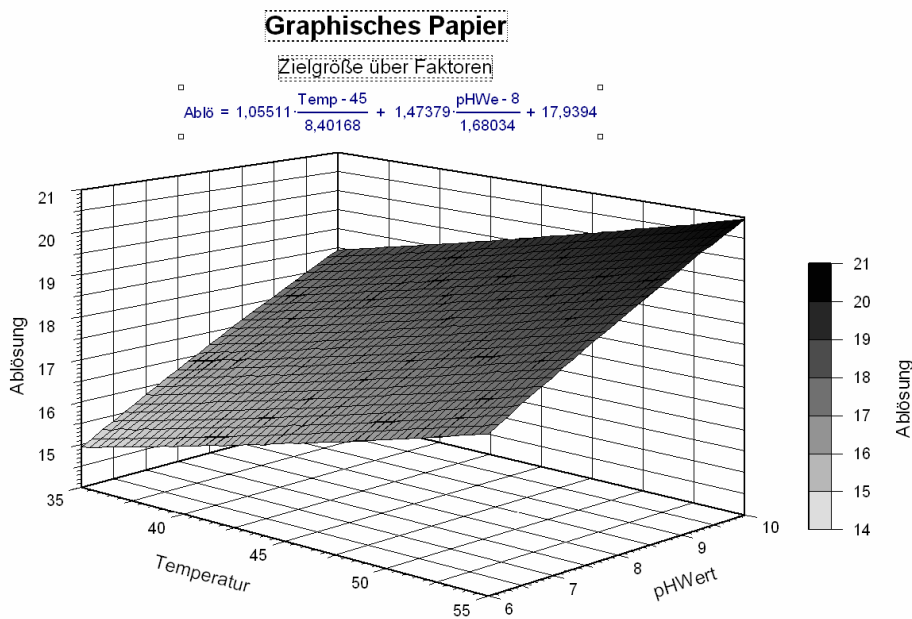


Abbildung 12 Lineares Modell – Desorption von Stärke bei der Verarbeitung von Recyclingfaserstoffen zu graphischen Papieren

4.8.2 Experimentelle Untersuchungen in Originalstoffsuspensionen

Nicht nur die Adsorption und die Reaktion von Additiven mit Stoffkomponenten wird durch Suspensionsbestandteile in entscheidender Art und Weise beeinflusst sondern auch Desorptionsprozesse bei der Aufbereitung und Sortierung der Recyclingfaserstoffe. Hohe Ionenstärken wirken beispielsweise auf hydrophile Komponenten wie die Stärke entquellend und be-

hindern so die Ablösung von der Faserstoffoberfläche. Sie führen im Gegenteil zu einer Oberflächenfixierung.

Im Gegensatz zu den vorstehenden Untersuchungen wurden daher die folgenden Analysen stets in frischen realen Stoff Suspensionen vorgenommen. Zum Einsatz kam das Kreislaufwasser aus der Stoffaufbereitung einer Papierfabrik, die graphische Papiere aus Recyclingfaserstoffen herstellt. Die Wasserprobe wurde am Banddruckfilter (BDF) entnommen. Das Siebwasser des Banddruckfilters wird im Betrieb als Kreislaufwasser wieder zurück zur Stoffaufbereitung geführt.

Tabelle 7 listet einige Kreislaufwasserparameter auf.

Tabelle 7: Kreislaufwasserparameter

Parameter	Original-Filtrat Banddruckfilter	Erhitztes Filtrat
pH	6,4	7,45
El. Leitfähigkeit [mS cm ⁻¹]	4,1	4,58
Glucose [mg/l]	0	0
Stärke [mg/l]	0	0

Die Parameter Glucose und Stärke wurden nach dem gleichen Verfahren geprüft, das auch zur Stärkebestimmung im Papier dient.

4.8.2.1 Biologische Aktivität des Kreislaufwassers - Respirometrische Messungen

Im Vordergrund standen Untersuchungen über die Wirkung der Suspensionsbestandteile auf die Ablösung der Stärke vom Faserstoff und der Einfluss von Mikroorganismen und deren extrazelluläre Enzyme. Um diese Aktivitäten von den Effekten der Stoff Suspension zu trennen, wurden die Versuche nicht nur mit dem Original-Kreislaufwasser durchgeführt sondern auch mit einem durch Erhitzen sterilisierten Kreislaufwasser.

Die Bewertung der biologischen Aktivität erfolgte durch respirometrische Messungen mit dem RespiroGraph [24]. Dem Banddruckfilterablauf wurden keine frischen Mikroorganismen (Belebtschlamm etc.) zugesetzt. Die vorgestellten Ergebnisse in der Abbildung 13 weisen daher auch nur relativ geringe Zehrungsraten gegenüber Belebtschlamm enthaltenen Ansätzen aus. Bei den vorgestellten Messungen konnten lediglich kreislauftypische Mikroorganismen wirksam werden, die Wirksamkeit wurde an Hand des Sauerstoffverbrauchs in den Probengefäßen beurteilt. **Während die Mikroorganismen in den Originalwasserproben sofort mit der Veratmung biologischer Materie beginnen, dauert die Reaktivierung der biologischen Aktivität über die Auskeimung mehr oder weniger hitzeresistenter Sporen in der abgekochten Probe ca. 20 h. Bei den Untersuchungen mit biologisch deaktiviertem Kreislaufwasser wurde daher die benötigte Menge immer kurz vor Gebrauch abgekocht und wieder gekühlt.**

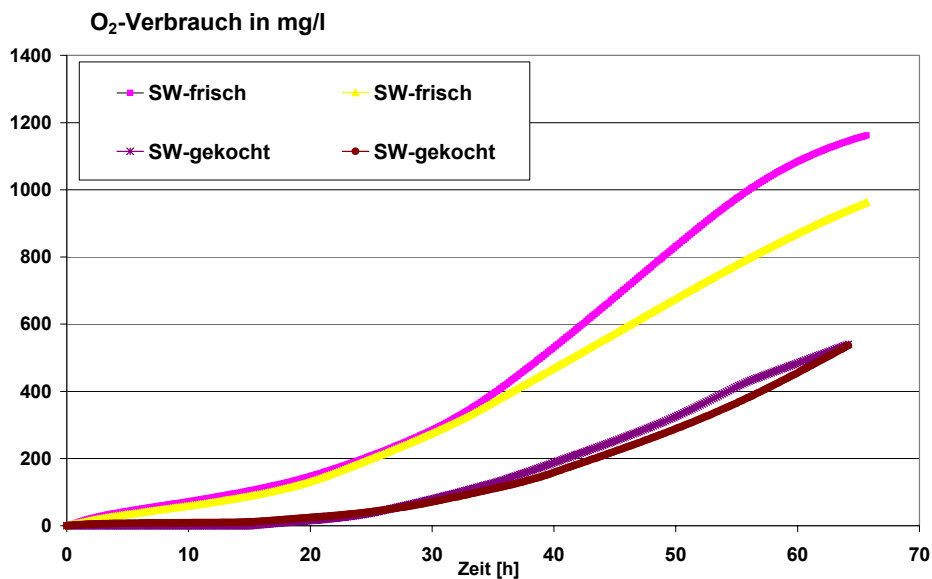


Abbildung 13: Vergleich der Sauerstoffzehrungen von Originalkreislaufwasser und erhitztem Kreislaufwasser (Probenmenge 200 ml)

4.8.2.2 Stärkeablösung in realem Kreislaufwasser – Versuche zur Fixierung der abgelösten Stärkeprodukte

Die Untersuchungen wurden in Leitungswasser, Original-Kreislaufwasser und in einer vorher erhitzten Kreislaufwasserprobe durchgeführt. 100 g zerkleinertes Papier mit einem Oberflächenauftrag von nativer Kartoffelstärke wurden in 560 ml der entsprechenden Wasserprobe (Stoffdichte 15 %) mittels Hobart-Knetter desintegriert. Der Faserstoff wurde anschließend separat mit

- Leitungswasser,
- Original-Kreislaufwasser bzw.
- abgekochtem Kreislaufwasser

auf eine Stoffdichte von 3 % eingestellt. Die Einstellungen für den Desorptionsschritt wurden wie folgt gewählt:

pH-Wert: 10, Drehzahl: 500 min⁻¹, Temperatur: 45 °C, Reaktionszeit: 60 min.

1100 g der Stoffsuspension (= 33 g otro Faserstoff) wurden in das Aufschlag- und Verteilgerät überführt, mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 7,0 bis 7,3 eingestellt und mit Leitungswasser auf ein Volumen von 2 l verdünnt. Nach der Probenahme für die PCD-Titration wurden zur Fixierung abgelöster Substanzen folgende Additive zugesetzt:

Fixiermittel	Zusatz [%], otro, bezogen auf die Faserstoffmenge
Ohne Additiv	0
Polyethylenimin	0,2
PAC:	0,4

Zur Bewertung der Additivwirkung wurde nach 5 min erneut eine Probe für die PCD-Titration gezogen und anschließend mit Leitungswasser auf ein Volumen von 10 l aufgefüllt. Die Prüfblattherstellung erfolgte nach DIN EN ISO 5269-2. Nach Klimatisierung der Prüfblätter im Normklima wurden die Papiere bezüglich ihrer physikalischen Qualitätsparameter und dem

Stärkegehalt untersucht. In der Tabelle 8 wird die Wirkung der beiden Fixiermittel in den unterschiedlichen Stoffsystemen verglichen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Störstoffbestimmungen nach der Desorption

Dispersionsmedium	Fixiermittel	PCD-Titration [Verbrauch ml 0,001 n Poly-DADMAC]
Leitungswasser	ohne Additiv	0,99
	Polyethylenimin	0,85
	PAC	0,72
Original-Kreislaufwasser	ohne Additiv	3,2
	Polyethylenimin	2,6
	PAC	2,5
Abgekochtes Kreislaufwasser	ohne Additiv	4,2
	Polyethylenimin	3,7
	PAC	3,9

Der Störstoffgehalt ist in der mit Leitungswasser aufbereiteten Stoffsuspension am geringsten. Die Absolutmenge in dieser Variante erreicht aber immerhin ein Drittel der Menge, die in den Varianten mit dem Kreislaufwasser bestimmt wurden. Die Messungen in der Tabelle 8 zeigen weiter, dass mit der kurzzeitigen Erhitzung des Kreislaufwassers eine Erhöhung der Störstoffmenge verbunden ist.

Die Ergebnisse in der Tabelle 9 resultieren aus Dreifachbestimmungen. **Die Festigkeitsparameter Reißlänge und Berstdruck zeigen keine statistisch signifikanten Unterschiede bezüglich einer Stärkefixierung im Papier. Werden die Messwerte für den Berstdruck unabhängig von den Varianten nach steigenden Werten sortiert und zusammen mit den Stärkegehalten in einem x-y-Diagramm aufgetragen (Abbildung 14), so zeigt sich, dass Stärkegehalt und Festigkeit bis auf eine Ausnahme einander proportional sind. Die Ergebnisse in der Tabelle 11 zeigen weiter, dass nur bei den Versuchen in Leitungswasser Festigkeitssteigerungen bezüglich Reißlänge und Berstfestigkeit nachweisbar sind.** Vom Papier desorbierte Stoffe werden zumindest beim Einsatz des Polyethylenimins fixiert und führen zu einer Erhöhung der Blattfestigkeit. Der Additivzusatz führt nur bei dieser Variante zu einer Steigerung des Stärkegehaltes im Papier. **Dagegen führt die Fixiermittelzugabe bei den Kreislaufwasser-Varianten zu einer Verringerung der Stärkegehalte im Prüfblatt.**

Tabelle 9: Papierprüfwerte: Fixierung desorbierter Stoffe im Papiervlies

Variante	Fixiermittel	m_A [g/m ²]	Reißlänge [m]	Berstdruck [kPa]	Füllstoff 525 °C [%]	Stärke [mg/g]
Leitungswasser	-	80,10	4.700	211	8,39	11,00
	PEI	80,16	4.900	214	8,17	12,61
	PAC	80,30	4.700	208	8,77	12,29
Kreislaufwasser	-	78,85	4.200	187	9,21	9,65
	PEI	77,92	4.250	182	8,96	8,74
	PAC	79,79	3.950	177	8,10	6,80
Abgekochtes Kreislaufwasser	-	79,94	4.100	192	8,88	11,48
	PEI	80,03	4.050	189	9,80	10,66
	PAC	79,5	4.000	184	8,32	9,91

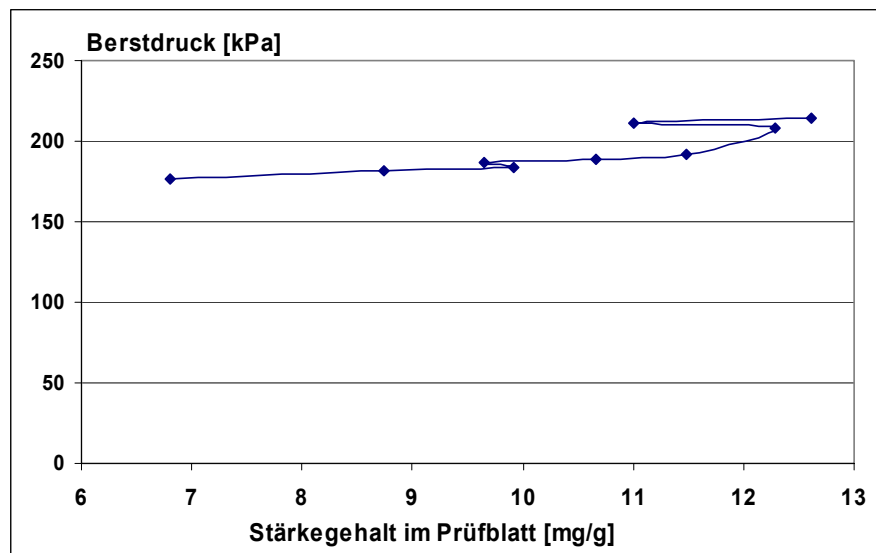


Abbildung 14: Einfluss des Stärkegehaltes auf den Berstdruck der Prüfblätter

Begründet wird dies mit dem hohen Störstoffgehalt der Kreislaufwasserproben. Neben der hohen Salzbelastung und der abgelösten Oberflächenstärke kommen dafür folgende Produktgruppen in Frage:

Tabelle 10: Additive im Recyclingkreislauf

Additiv	Einsatzzweck
Dispergiermittel	AP-Aufbereitung, Pigmentdispergierung,
Flockungsmittel	Entwässerung, Retention
Optische Aufheller	Weißtöner
Latices	Strichbinder
Wasserglas	Deinking
Tenside	Deinking

Latices und Aufheller besitzen in der Regel sehr hohe anionische Potentiale, sie werden daher von Fixiermitteln effizienter im Faservlies gebunden als nur schwach geladene abgebaute Oberflächenstärken. Da es sich im vorliegenden Fall nur um eine enzymatisch abgebaute native Kartoffelstärke zur Oberflächenleimung handelte, war nur eine unvollkommene Retention im Faservlies durch die kationischen Fixiermittel möglich. Obwohl in den Prüfblättern der Variante „Original-Kreislaufwasser“ die geringsten Stärkegehalte bestimmt wurden, werden höhere Papierfestigkeiten bestimmt als bei der Variante mit dem erhitzten Kreislaufwasser. Während der niedrige Stärkegehalt mit der Mikroorganismenaktivität des biologisch aktiven Kreislaufwasser begründet werden kann, wird angenommen, dass desorbierte Additive und aktive Feinstoffe in der Flotte in fein verteilter Form vorliegen, die nach einer Fixierung im Papiervlies zur Festigkeitsentwicklung beitragen. Beide Kreislaufwasservarianten enthalten genügend „Störstoffe“, die bei einem Additivzusatz im Faservlies festigkeitssteigernd wirken können.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Variante mit dem sterilisierten Kreislaufwasser. Durch den Erhitzungsprozess werden nicht nur die Mikroorganismen und extracelluläre Enzyme denaturiert sondern bei diesen Temperaturen koagulieren leicht auch organische Substanzen wie beispielsweise Latices (Ausfällungen). Diese reißen zudem auf ihrer Oberfläche adsorbierte hydrophobe Substanzen mit und werden so zusammen inaktiviert und damit wirkungslos. Festigkeitssteigernder aktiver Faserfeinstoff verliert durch die Erhitzung sein Wasserrückhaltevermögen und wirkt dadurch eher wie ein Füllstoff festigkeitsvermindernd. Anorganische Salze (Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} usw.) werden durch die Temperaturerhöhung nicht verändert, verhindern die räumliche Entfaltung der Polyelektrolyte und behindern so die Adsorption der Stärke an den Faserstoffen. Insgesamt können damit die niedrigen Festigkeiten bei der letzten Variante begründet werden.

4.8.2.3 Einfluss einer Peroxidbleiche auf die Stärkedesorption in realem Kreislaufwasser

Ein graphisches Papier mit kationischer Massestärke und enzymatisch abgebauter nativer Kartoffelstärke auf der Oberfläche wurde im Hobart-Knetter mit originalem Kreislaufwasser bei einer Stoffdichte von 10 % dispergiert und auf einen pH-Wert von 10,4 mit Natronlauge eingestellt. In einem Polyethylenbeutel wurde dem Faserstoff Wasserstoffperoxid in einer Menge von 2 %, bezogen auf den Faserstoff, dosiert und 60 min bei 70°C unter Kneten des Beutels von Hand gebleicht. Anschließend wurde mittels Siebkorbzentrifuge der Faserstoff von der Bleichflotte getrennt und im Filtrat die Störstoffkonzentration nach Einstellung des pH-Wertes auf 6,8 mittels PCD-Titration bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 enthalten.

Tabelle 11: Ergebnisse der Faserstoffbleiche mit Wasserstoffperoxid

Versuch	Vergleich	
	(ohne H_2O_2)	Peroxidbleiche (mit H_2O_2)
pH-Wert vor der Bleiche	10,4	10,4
pH-Wert nach der Bleiche	8,7	8,0
PCD [ml 0,001 n PolyD]	6,5	7,5
Stärke im Faserstoff [mg/g]	17,8	15,6

Eine vergleichende Stärkebestimmung im Filtrat erfolgte nicht, da in der peroxidhaltigen Variante keine Stärkebestimmung möglich war. Der biochemische Glucosenachweis im Sensor erfolgte über die Sauerstoffbildung aus Glucose durch Glucoseoxidase (Abschnitt 3.3). Da das Restperoxid in der Bleichflotte durch einfaches Aufkochen des Filtrates nicht zerstört werden konnte, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Die Stärkebestimmungen in den abzentrifugierten Faserstoffen weisen aus, dass durch die Oxidation mit dem Wasserstoffperoxid der Stärkegehalt auf den Faserstoffen verringert wird. Der Stärkegehalt in der verarbeiteten Papierprobe betrug 28 mg Stärke/g. Während ohne Peroxid nur 36,4 % der ursprünglichen Stärkemenge abgelöst wurden, steigt dieser Anteil unter den gleichen Verfahrensbedingungen bei einem Peroxidzusatz auf 44,2 %.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Peroxideinsatz eine Absenkung des pH-Wertes gegenüber der peroxidfreien Variante gemessen wird. Die Bildung oxidierten Substanzen mit COOH Gruppen ist dafür verantwortlich. Dies zeigt sich auch im Anstieg der Störstoffbestandteile, die mittels der PCD-Titration nachgewiesen werden. Die mit der Peroxidbleiche erreichte Steigerung der Stärkedesorption führt zu erhöhter Belastung im Wasserkreislauf, da nicht nur bioverfügbare Kohlenhydrate freigesetzt sondern zusätzlich noch Reaktionsprodukte gebildet werden, die einen erhöhten Fixiermittelverbrauch bedingen.

4.8.2.4 Amyloglucosidasebehandlung – Einfluss auf das Festigkeitspotential des Faserstoffs

Die vorhergehenden Untersuchungen zeigen, dass in einer Faserstoffsuspension mit einem biologisch aktiven Original-Kreislaufwasser der Stärkegehalt im Faserstoff vermindert wird. Es sollte untersucht werden, ob eine gezielte enzymatische Reinigung der Faseroberfläche von oberflächlich aufliegender Stärke zur Reaktivierung des ursprünglichen Faserstofffestigkeitspotenzials führt. Zudem wurde angenommen, dass Additive, die zusammen mit der Stärke auf der Faseroberfläche fixiert sind, ebenfalls entfernt werden.

Eine spezifisch wirkende handelsübliche Amyloglucosidase wurde unter optimalen Bedingungen zur Ablösung der Stärke vom Faserstoff benutzt. 30 g zerkleinertes graphisches oberflächengeleimtes Papier wurden dazu von Hand in einem Polyethylenbeutel mit 150 ml Leitungswasser verknetet, auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt und mit 45 mg Amyloglucosidase in 15 ml Wasser versetzt. Eine parallel angesetzte Probe wurde unter identischen Bedingungen vorbereitet, enthielt aber kein Enzym. Beide Faserstoffproben wurden während 60 min bei 60 °C unter gelegentlichem Durchkneten temperiert. Da die Versuchsbedingungen in der enzymhaltigen Variante exakt denen entsprachen, die auch bei der enzymatischen Bestimmung der Stärke angewendet werden, konnte hier der Glucosegehalt sofort bestimmt werden. Im Falle der enzymfreien Variante wurde feuchter Faserstoff in einer Menge von 2 g otro dem Beutel entnommen und entsprechend den Bedingungen zur Stärkebestimmung behandelt und gemessen. Da keine Abtrennung enzymatisch abgelöster Stärkebestandteile der Flotte vorgenommen wurde, muss der Stärkegehalt in beiden Proben gleich sein. Die Hauptmasse der beiden Faserstoffproben wurde auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und zu Prüfblättern entsprechend DIN EN ISO 5269-2 verarbeitet. Die Prüfergebnisse sind in der Tabelle 12 enthalten.

Tabelle 12: Einfluss einer Enzymbehandlung auf die Festigkeitseigenschaften des Faserstoffs

Versuch	ohne Enzym	Einsatz von Amyloglucosidase
Flächenbezogene Masse [mA]	81,2	80,6
Reißlänge [m]	3550	3450
Berstdruck [kPa]	174	152
Stärkegehalt im Faserstoff [mg/g]	27,2	27,8

Der Vergleich zeigt, dass eine Reaktivierung der Faserstoffe nicht erreicht wird. Der Verlust der Stärke bei der Variante mit dem Enzymeinsatz führt zu einer Verminderung der Papierfestigkeitswerte. Dabei ist der Verlust beim Parameter Berstdruck höher.

5 Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass Masse- und Oberflächenstärken bei der Aufarbeitung von Altpapier zu Recyclingfaserstoffen desorbiert werden. Die Ablösung der Stärke wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Kreislauftemperatur,
- pH-Wert,
- Scherung,
- Salzgehalt und
- Mikroorganismen einschließlich extrazellulärer Enzyme.

Es gelang nicht, die Stärke vollkommen von den Faserstoffen abzulösen. Es wird angenommen, dass ein Teil der Stärke mit den Cellulosefibrillen unter Bildung von Wasserstoffbrücken fest auf der Faseroberfläche fixiert ist. Es muss weiter angenommen werden, dass Stärke und Additive nicht schichtweise auf den Faserstoffoberflächen angeordnet sind, sondern sich gegenseitig durchdringen. Damit wird eine 100 %-ige Ablösung von Stärke unmöglich.

Die Fixierung abgelöster Stärkeprodukte mit kationischen Additiven auf den Faserstoffen zur Festigkeitssteigerung gelang nur bei der Versuchsdurchführung in Leitungswasser. Beim Arbeiten mit belastetem realem Kreislaufwasser wurde in keinem Fall eine Stärkefixierung beim Zusatz von Fixiermitteln beobachtet. Ursache dafür sind zum einen hohe Salzgehalte, die eine volle Entfaltung der Polyelektrolyte verhindern und zudem die Faserstoffoberfläche belegen und zum anderen anwesende Störstoffe mit hoch geladenen anionischen Gruppen, die eine höhere Reaktionsaffinität zu den kationischen Additiven entwickeln als Stärken mit geringer Ladung.

Festigkeitssteigerungen waren ebenfalls nicht nachweisbar. Im Gegenteil, das reale Kreislaufwasser mit aktiven Mikroorganismen führte zu Papieren mit dem geringsten Stärkegehalt. Es wird angenommen, dass nicht nur die gelöste Stärke sondern auch die Oberflächenstärke metabolisiert wird.

Probleme bei der Papierherstellung treten auf, da die abgelösten Stärkederivate nicht oder nur begrenzt im Faservlies fixiert werden können. Sie bleiben im Kreislaufwasser und belasten Kreisläufe und Abwasseranlagen.

Basierend auf den Ergebnissen wird vorgeschlagen:

- In Abhängigkeit vom Sortenprogramm sollten solche Bedingungen bei der Faserstoffaufbereitung und Sortierung gewählt werden, die eine Ablösung der Stärke von den Faserstoffen nach Möglichkeit vermeiden oder zumindest begrenzen. Bei Papieren im graphischen Bereich sind die optischen Anforderungen jedoch so hoch, dass hier nur ein begrenzter Spielraum zur Verfügung steht.
- Ein gezielter Biozideinsatz verringert die Stärkedesorption und verhindert damit eine intensive Ablösung, die zu übermäßigen Kreislaufbelastungen führt.
- Dispergerstufen mit hohen Temperaturen und gleichzeitigem Peroxideinsatz führen zu Faserstoffen mit geringer Mikroorganismenbelastung. Ein Massezusatz von Stärke zur Festigkeitssteigerung im Konstantteil einer Papiermaschine ist daher in einem solchen Kreislaufwasser in nur geringerem Maße dem hydrolytischen Angriff von Mikroorganismen ausgesetzt als in einem belasteten. Der geringere Molmassenabbau garantiert hier eine höhere Bindekräfte der Stärke.

Ansprechpartner

Dr. rer. nat. Rüdiger Schweiß

Tel 03529 / 551-622

r.schweiss@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS

Pirnaer Straße 37

01809 Heidenau

Internet: www.ptspaper.de

Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 1: Wesentliche Prozessstufen bei der Abtrennung von Druckfarben aus Altpapiersuspensionen mittels Flotation
- Abbildung 2: Einfluss der Stärkeapplikation auf die Wiederfindungsrate (native Kartoffelstärke, Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen)
- Abbildung 3: Stärkewiederfindungsraten (WFR) beider Verfahren
- Abbildung 4: Native Stärke – Wiederfindungsrate als Funktion der Stärkemenge (Dreifachbestimmungen)
- Abbildung 5: Wiederfindungsraten als Funktion der Stärkemenge für verschiedene Produkte
- Abbildung 6: Einfluss einer Enzymkombination auf die Wiederfindungsrate
- Abbildung 7: Einfluss des Stärkegehaltes einer Probe auf die Stärkewiederfindungsrate
- Abbildung 8: Einfluss von pH-Wert und Fixiermittelzusatz auf die Stärkeretention an Zellstoff (42 SR), ungetrocknete und getrocknete „Papiere“
- Abbildung 9: Koeffizientenplot: Stärkeretention in Abhängigkeit von pH-Wert und Fixiermittelzusatz, getrocknete (links) und ungetrocknete (rechts) Filterblätter
- Abbildung 10: Stärkedesorption - grafisches Papier
- Abbildung 11: Darstellung der Wirkfaktoren auf die Stärkeablösung in mg abgelösten Stärke/g Papier mit einem anfänglichen Gesamtstärkegehalt von 31,24 mg Stärke/g
- Abbildung 12: Lineares Modell – Desorption von Stärke bei der Verarbeitung von Recyclingfaserstoffen zu graphischen Papieren
- Abbildung 13: Vergleich der Sauerstoffzehrungen von Originalkreislaufwasser und erhitztem Kreislaufwasser (Probenmenge 200 ml)
- Abbildung 14: Einfluss des Stärkegehaltes auf den Berstdruck der Prüfblätter

Verzeichnis der Tabellen

- Tabelle 1: Dispersions- und Bleichbedingungen im Deinkingprozess
- Tabelle 2: Herkunft modifizierter Stärken im Altpapier
- Tabelle 3: Charakteristik ausgewählter technischer Stärkeprodukte
- Tabelle 4: Wiederfindungsraten (WFR) unterschiedlicher Stärkeprodukte
- Tabelle 5: Einfluss der Trocknung auf die Wiederfindungsrate
- Tabelle 6: Stärkebilanz – Kartoffelstärke an Zellstoff
- Tabelle 7: Kreislaufwasserparameter
- Tabelle 8: Ergebnisse der Störstoffbestimmungen nach der Desorption
- Tabelle 9: Papierprüfwerte: Fixierung desorbierter Stoffe im Papiervlies
- Tabelle 10: Additive im Recyclingkreislauf
- Tabelle 11: Ergebnisse der Faserstoffbleiche mit Wasserstoffperoxid
- Tabelle 12: Einfluss einer Enzymbehandlung auf die Festigkeitseigenschaften des Faserstoffs

Literatur

- [1] N.N.
Liste der deutschen Standardsorten und ihre Qualitäten
Verband Deutscher Papierfabriken
Juni 2000
- [2] N.N.
Verband Deutscher Papierfabriken
Interne Unterlagen 1999
- [3] FRANK, E.
Einsatz pflanzlicher Öle im Offsetdruck
Coating 26, 358 - 360 (1993), Nr. 10
- [4] N.N.
Zeitungsdruckfarben auf Pflanzenölbasis und ihre Verdruckbarkeitseigenschaften
IFRA Special Report 1.5
Darmstadt: IFRA (INCA-FIEJ Research Association) 1991
- [5] N.N.
Papier '99, Ein Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie
Verband Deutscher Papierfabriken (VDP), Bonn 1999
- [6] STRUNZ A. u. BORCHERS B.
Steigerung der Produktivität von Anlagen zur Herstellung von deinkten Altpapierfaserstoffen (DIP) durch Eliminierung von Strichbindern
PTS-Forschungsbericht 28/02

- [7] HORNFECK K.
Flotationhilfsmittel und deren Einfluss auf den Deinking-Prozess
Wochenblatt für Papierfabrikation 110, 542 - 545 (1982), Nr. 15
- [8] HORACEK R.G. u. JARREHULT B.
Chemical Application Expands in Washing/Flotation Deinking Systems
Pulp and Paper USA 63, 97 - 100 (1989), Nr. 3
- [9] AUHORN W.
Das Störstoff-Problem bei der Verringerung der spezifischen Abwassermenge
Wochenblatt für Papierfabrikation 112, 37 - 48 (1984), Nr. 2
- [10] SEIDEMANN J.
Stärke-Atlas, Lit.-Nr.: 5, S. 46
Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, 1966
- [11] WOLF M.
Der Einsatz von Stärke bei der Herstellung von Wellpappen-Rohpapieren und Karton
auf der Basis Altpapier
Wochenblatt für Papierfabrikation 121, 213 - 217 (1993), Nr.: 6
- [12] FRIBERG T.
Cost impact of stickies
Progress in Pulp and Paper recycling 6, 70 - 72 (1996), November 1996
- [13] BRUN J., DELAGOUTTE T. und BLANCO A.
Identifizierung und Quantifizierung der hauptsächlichen Quellen für gelöstes und kolloi-
dales Material im Altpapier
2nd CTP/PTS Packaging Paper & Board Recycling International Symposium. Tome II.
Sympos. 11.27.-11.29.2001, Grenoble Centre Technique du Papier (CTP)
München: Papiertechnische Stiftung (PTS), 2001, (1-12)
- [14] LAPIN V. V., A. I. SMOLJAKOV u. N. D. KUDRINA
Verschmutzungen in einem Altpapierstoff aus 100 % Altpapier: Der Einfluss auf den
Mahlgrad und die Festigkeit des Papiers und Kartons
Celluloza, Bumaga, Karton 3, 32 -24 (2001), Nr.: 7
- [15] FIEHN G. u. BACH B.
Viskositätssteuerung des Stärkeeinsatzes in der Papiererzeugung durch Nutzung von
Sauerstoff
München: 1998, PTS-Forschungsbericht PTS-FB 15/98
- [16] RITTER K. u. BORCHERS B.
Optimierung des Recyclingprozesses von Papier durch erhöhten Stärkeeinsatz bei der
Papierherstellung und Stärkeabbau bei der Altpapieraufbereitung
München: 1993, AIF-Forschungsbericht 178 D.1
- [17] BORCHERS B. u. MÖLLER E.
Quantifizierung der Retention von Stärke am Faserstoff als Voraussetzung für die Op-
timierung des Stärkeeinsatzes bei der Papierherstellung
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement/psfile/file/50/AiF_130244_0dbed2e38282.pdf

- [18] N.N.
Methode zur Bestimmung des Gehalts in Gewichtshundertteilen an Stärke und ihren Abbauprodukten einschließlich Glucose
Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften
Consleg: 1987R4154 – 18/02/1998
- [19] RADOSTA S.
Fraunhofer Gesellschaft, Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm
Privatmitteilung
- [20] TÜTING W. u. P. MISCHNICK P.
Einsatz von Enzymen in der Analytik von Stärkederivaten
Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, 7. Symposium 2001, Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, Band 18
Hrsg.: BMVEL und der FNR, Landwirtschaftsverlag GmbH Münster, S. 528-534
- [21] BUTTI L., BECKER A. u. GLITTENBERG D.
Eine neue Methode für die quantitative Stärkebestimmung im Papier
Das Papier 54, T 49 - T 53 (2000), Nr. 4

- [22] GUZMAN-MALDONADO u. PAREDES-LOPEZ
Amylolytic Enzymes and Products Derived From Starch: a Review
Critical Reviews Food Science and Nutrition 35, 373 - 403(1995), Nr. 5
- [23] KÖTH M.
Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen
Dissertation, TU Darmstadt (2001)
- [24] HÜSTER R.
Bildung von schleimigen Ablagerungen in Wasserkreisläufen von Papierfabriken
In: 2. Papierchemikalien Symposium der BK Giulini Chemie GmbH & Co. OHG
Deidesheim: 04.011.1999