

# Svojstva eksperimentalnih papira izrađenih iz drvnih vlakana topole (*Populus alba* L.) i smreke (*Picea abies* (L.) Karsten)

---

Šehagić, Mirsad

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:227958>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-27**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU  
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**SVOJSTVA EKSPERIMENTALNIH PAPIRA IZRAĐENIH IZ DRVNIH  
VLAKANA TOPOLE (*Populus alba* L.) I SMREKE (*Picea abies* (L.)  
Karsten)**

**DIPLOMSKI RAD**

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnologija drvnih vlakana i papira

Ispitno povjerenstvo: 1. izv. prof. dr. sc. Nikola Španić

2. prof.dr.sc. Vladimir Jambreko

3. doc. dr. sc. Iva Ištok

Student: Mirsad Šehagić

JMBAG: 0068225729

Broj indeksa: 1308/21

Datum odobrenja teme: 05.05.2023.

Datum predaje rada: 13.09.2023.

Datum obrane rada: 27.09.2023.

**Zagreb, rujan 2023.**

## Dokumentacijska kartica

Naslov	Svojstva eksperimentalnih papira izrađenih iz drvnih vlakana topole ( <i>Populus alba</i> L.) i smreke ( <i>Picea abies</i> (L.) Karsten)
Title	Properties of experimental papers made from wood fibers of poplar ( <i>Populus alba</i> L.) and spruce ( <i>Picea abies</i> (L.) Karsten)
Autor	Mirsad Šehagić
Adresa autora	Stjepana Radića 43D, Slavonski brod
Rad izrađen	Fakultet šumarstva i drvne tehnologije
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentori	Izv. prof. dr. sc. Nikola Španić Izv. prof. dr. sc. Ivana Plazonić, Grafički fakultet
Izradu rada pomogao	-
Godina objave	2023.
Obujam	32 stranice, 24 slike, 7 tablica, 9 navoda literature
Ključne riječi	Drvena vlakna, pulpa, papir, delignifikacija, izbjeljivanje, celuloza, lignin, defibracija
Key words	Wood fibers, pulp, paper, delignification, bleaching, cellulose, lignin, defibration
Sažetak	Bijela topola ( <i>Populus alba</i> L.) i smreka ( <i>Picea abies</i> (L.) Karsten) česte su drvene vrste za proizvodnju celuloze za potrebe papirne industrije. Iako donekle slična, drvena vlakna navedenih vrsta razlikuju se primarno u svojim dimenzijama s naglaskom na njihovu duljinu koja je (literaturno) značajno veća u slučaju smrekovine. Kako je s aspekta proizvodnje papira miješanje duljih i kraćih vlakana više nego poželjno, tako bi kombiniranje ovih dviju sirovina trebalo rezultirati izradom eksperimentalnih papira boljih uporabnih svojstava. No, pritom svakako valja paziti na omjere miješanja duljih i kraćih vlakana kako bi se proizveli papiri optimalnih svojstava. U ovom diplomskom radu, u laboratorijskim se uvjetima provela defibracija, izrada eksperimentalnih papira i njihova analiza. Napravljeno je više serija papira iz pojedinačne vrste i miješanjem vlakana obaju ispitivanih vrsta.

	<b>IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI</b>	<b>OB FŠDT 05 07</b>
		Revizija: 2
		Datum: 29.04.2021.

„Izjavljujem da je moj diplomski rad izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

U Zagrebu, 27.09.2023. godine

---

*vlastoručni potpis*

Mirsad Šehagić

## **PREDGOVOR**

*Ovim putem se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Nikoli Španiću na velikoj pomoći, nesebično prenesenom znanju te stručnim savjetima, strpljenju, trudu i vremenu koji je uložio pri izradi ovog diplomskoga rada. Također se želim zahvaliti izv. prof. dr. sc. Ivani Plazonić s Grafičkog fakulteta na uloženom trudu i vremenu, kao i svim ostalim profesorima na prenesenom znanju tijekom studiranja.*

*Najveća hvala mojoj obitelji i najbližima, koji su uvijek bili uz mene i davali mi podršku tijekom cijelog mog školovanja i omogućili mi ovaj uspjeh. Hvala Vam na bezuvjetnoj podršci, pomoći, strpljenju i povjerenju.*

Mirsad Šehagić

# SADRŽAJ

DOKUMENTACIJSKA KARTICA .....	I
IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI.....	II
PREDGOVOR .....	III
SADRŽAJ .....	IV
POPIS SLIKA.....	V
POPIS TABLICA.....	VI
1. UVOD .....	1
2. PREGLED LITERATURE .....	2
2.1. Razvoj papira i papirne industrije kroz povijest .....	2
2.2. Priprema materijala .....	3
2.3. Izbjeljivanje pulpe.....	7
2.4. Proizvodnja papira .....	8
3. CILJ RADA .....	10
4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA .....	11
4.1. Povijest materijala .....	11
4.2. Metode istraživanja .....	11
4.2.1. Priprema uzoraka za izradu drvnih vlakana .....	11
4.2.2. Bijeli lug .....	14
4.2.3. Proces dobivanja pulpe.....	16
4.2.4. Izbjeljivanje vlakana .....	17
4.2.5. Priprema preparata za mikroskopski pregled.....	19
4.2.6. Priprema papira .....	19
4.2.7. Ispitivanje svojstva papira .....	21
5. REZULTATI.....	24
5.1. Duljina vlakana.....	24
5.2. Bjelina papira .....	25
5.3. Kolorimetrija .....	25
5.4. Debljina papira .....	28
5.5. Gramatura.....	28
5.6. Udio pepela.....	29
6. RASPRAVA.....	30
7. ZAKLJUČAK.....	31
8. LITERATURA.....	32

## POPIS SLIKA

<b>Slika 1.</b> Postupak dodavanja sječke i izgled površine diska .....	5
<b>Slika 2.</b> Stroj za proizvodnju papira .....	9
<b>Slika 3.</b> NPŠO Zalesina .....	11
<b>Slika 4.</b> Mlin za usitnjavanje Retsch SM 400 .....	12
<b>Slika 5.</b> Tresilica sita Retsch AS 200 .....	12
<b>Slika 6.</b> Analizator vlage.....	13
<b>Slika 7.</b> Digitalna vaga KERN ABT 220-4M .....	14
<b>Slika 8.</b> Laboratorijski stabilizator (Autoklav) .....	15
<b>Slika 9.</b> Laboratorijska mini impregnacijska komora.....	16
<b>Slika 10.</b> Razvlaknjivanje sječke kuhinjskim blenderom .....	16
<b>Slika 11.</b> Sušionik INKOLab ST 120 .....	17
<b>Slika 12.</b> Erlenmeyerove tikvice sa sirovinom i mješavinom kemikalija za izbjeljivanje .....	18
<b>Slika 13.</b> Dodatno izbjeljena vlakna na situ i dispergator ULTRA-TURRAX T 18 .....	18
<b>Slika 14.</b> Istraživački mikroskop ZEISS Axis Zoom V16 .....	19
<b>Slika 15.</b> Buchnerov lijevak, vakuumska pumpa i proces vakuumskog filtriranja .....	20
<b>Slika 16.</b> Neuspjeli pokušaj odvajanja filter papira od bugačice s uzorkom i pravilno izrađen papir ....	20
<b>Slika 17.</b> Sušač laboratorijskih listova REGMED TD-RK.....	21
<b>Slika 18.</b> Mjerač bjeline PCE-WNM 100 .....	21
<b>Slika 19.</b> Kolorimetar PCE-CSM 3 .....	22
<b>Slika 20.</b> Uređaj (vaga) za mjerenje gramature i muffolna peć za žarenje .....	23
<b>Slika 21.</b> Mikro snimke vlakana smreke II i smreke I.....	24
<b>Slika 22.</b> Mikro snimke vlakana topole I i topole II.....	24
<b>Slika 23.</b> Eksperimentalni papir izrađen iz vlakana uzorka smreka I.....	27
<b>Slika 24.</b> Eksperimentalni papir izrađen iz vlakana uzorka topola IKA.....	27

## POPIS TABLICA

<b>Tablica 1.</b> Rezultati analize udjela vode u drvu .....	13
<b>Tablica 2.</b> Rezultati mjerenja duljina drvnih vlakana .....	24
<b>Tablica 3.</b> Rezultati mjerenja bjeline dobivenog papira .....	25
<b>Tablica 4.</b> Rezultati mjerenja boje kolorimetrom .....	32
<b>Tablica 5.</b> Rezultati mjerenja debljine papira.....	34
<b>Tablica 6.</b> Rezultati mjerenja gramature papira.....	34
<b>Tablica 7.</b> Rezultati mjerenja udjela pepela.....	35



## 1. UVOD

Industrija celuloze i papira kapitalno je intenzivna i ima koristi od ekonomije razmjera, što znači da je isplativije raditi velike proizvodnje celuloze i papira. Najsuvremenija tvornica kemijske celuloze ima kapacitet od 900.000 tona godišnje (1,2 milijarde USD), dok moderna tvornica novinskog papira ima kapacitet 300.000 tona godišnje (700 milijuna USD). Ovaj trend pogoduje regijama u kojima drveće raste vrlo brzo, potrebna površina zemljišta je uvelike smanjena, a smanjeni su i troškovi prijevoza. Drvo je glavni izvor vlakana za proizvodnju papira, od kojih se velik dio dobiva iz ostataka drvne industrije. Velika većina proizvoda od papira izrađena je od celuloznih vlakana, pri čemu se skup vlakana naziva pulpa. Upotreba vlakana u poljoprivredi još uvijek je skromna, oko 10% proizvodnje celuloze iz usjeva kao što su kenaf, konoplja i lan, ili ostataka kao što su rižina i pšenična slama ili pamučne krpe. Danas se reciklirani papir koristi u puno većoj mjeri i čini približno 42% svih proizvoda od papira i kartona. Granice njegove upotrebe nisu jasno definirane, ali čini se da iznosi oko 50% potrošnje, što je razina koja je već dosegnuta u Japanu. Ponovna uporaba starog papira ograničena je jednostavnošću i cijenom prikupljanja te brojem puta koliko se vlakna mogu reciklirati (oko 5-7 puta na temelju trenutne tehnologije). U praksi su veliki gradovi najuspješniji izvori recikliranog papira.

Statistički podaci o svjetskoj proizvodnji celuloze prikupljaju se u tri glavne kategorije: mehanička, polukemijska i kemijska celuloza. Klasifikacija se temelji na postupku koji se koristi za odvajanje vlakana. Glavne industrijske aktivnosti su mehanička i kemijska proizvodnja celuloze, pri čemu se većina potonje proizvodi kraft postupkom. Dobivanje pulpa opisuje procese kojima se drvo pretvara u vlakna ili isključivo u mješavinu vlakana i ostataka vlakana. Iako je proizvodnja papira tehnički složena, načelno je jednostavna. Papir se proizvodi širenjem sloja celuloznih vlakana u suspenziji preko površine fleksibilnog žičanog sita kako bi se oblikovala mokra papirnata traka koja se, nakon prešanja da bi se uklonila voda i skrutila vlaknasta matrica, suši da bi se formirao papir. Proizvodnja celuloze i proizvodnja papira energetski su intenzivni procesi. Mehanička proizvodnja celuloze zahtijeva velike količine električne energije. U kemijskoj proizvodnji celuloze uglavnom se koriste toplinska energija i kemikalije.

## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Razvoj papira i papirne industrije kroz povijest

Uloga papira kroz povijest čovječanstva je bila vrlo bitna, od papirusa koji se koristio u antičkom Egiptu i Grčkoj te u drugim tadašnjim mediteranskim zemljama, do današnjega digitalnog doba, kada je grafički papir u konstantnom padu proizvodnje od 2010. godine, ali je zato upotreba kartona uvelike porasla radi online poslovanja i dostava.

Papirus se pravio od biljke „*Cyperus papyrus*“ i smatra se pretečom današnjih papira. Prvi stvarni proces proizvodnje papira zabilježen je u Kini, za vrijeme dinastije Han u 3. stoljeću. Tadašnji dvorski službenih Ts'ai Lun izumio je proces pravljenja papira koristeći tekstil koji je bio spreman za otpad, kao sirovinu za izradu papira. Za vrijeme vladajuće dinastije izumili su više vrsta papira, poput papira sa specijalnim karakteristikama površine, premazanog papira i obojanoga papira. Daljnja napredovanja donijela su papir otporan na insekte i korištenje bambusa kao sirovine primjenom delignifikacije kuhanjem. Uloga papira uvelike je pomogla ubrzanom razvoju tadašnje Kine, te su čak imali i problem s time što nisu mogli zadovoljiti potražnje za papirom tadašnje vladajuće administracije. Papir u Europu prvi put dolazi tek u 11. stoljeću, s Arapima koji su tada osvojili Siciliju i Španjolsku, no tada se došlo do zaključka kako je papir inferioran materijal u usporedbi s pergamentom koji se tada koristio u Europi. Car Svetog Rimskog Carstva Frederick II je svojevremeno i zabranio korištenje papira u javnim dokumentima, zbog toga što je papir bio atraktivan izvor hrane insektima. Sredinom 13. stoljeća u gradu Fabriano u Italiji počinje proizvodnja papira koristeći životinjsku želatinu i pamučna vlakna, te nastaje papirna revolucija korištenja pamučnih vlakana. Razlog tomu je što su pomoću hidrauličnih mlinova mehanizirali mljevenje tkanine i time značajno skratili vrijeme potrebno za dobivanje pulpa te što su životinjsku želatinu i druge aditive premazali preko papira kako bi odbili insekte. Počeli su proizvoditi i različite vrste i formate papira te su izumili takozvani „watermarking“, odnosno vodeni žig.

Industrijska proizvodnja papira započela je u 19. stoljeću s ekspanzijom novina i prvih najprodavanijih novela, što je zahtijevalo veliku količinu jeftine celuloze. Louis Nicolas Robert 1797. godine, napravio je prvi Fourdrinier stroj koji je bio u mogućnosti proizvesti 60 centimetara dug papir. Kako je potražnja za papirom premašivala proizvodnju papira, tražio se alternativni proizvod za izradu, poput pulpa od drva. Razvojem novih proizvodnih tehnika ekstrakcije vlakana iz drva, cijena papira značajno je pala i papir uskoro postaje produkt masovnog korištenja. Samo u Britaniji proizvodnja papira narasla je od 1861. do 1900. godine za 575%. Krajem 19. stoljeća papir se počeo koristiti i u druge svrhe, poput toaletnog i kuhinjskog papira te za igračke i dekoracije interijera.

Uloga papira i dalje je značajna u našem dobu, jer ga koristimo svakodnevno u raznim situacijama. Globalna proizvodnja papira i kartona godišnje iznosi preko 400 miliona tona, a najbrže rastuća potražnja je za papirnatim omotima i kutijama zbog

online kupovine. Tako je 2018. godine proizvedeno 256 miliona tona papirnatih omota i kutija i 115 miliona tona grafičkog papira te 48 miliona tona papira za druge upotrebe. Dvije najveće proizvodne industrije papira po državama su Sjedinjene Američke Države (SAD) i Kina. Dok je u SAD-u pad proizvodnje papira u posljednjem desetljeću, u Kini proizvodnja neprestano raste i dosegla je svoj maksimum 2020. godine sa 117 miliona tona proizvedenog papira. Taj podatak je gotovo dvostruko veći od proizvodnje papira u SAD-u iste godine. Njemačka je najveći proizvođač papira u Europi s godišnjom proizvodnjom iz 2018. godine od 23 miliona tona papira.

Proizvodnja papira ima i bitan ekološki značaj, između 2 i 2.5 tone drva te 30 do 40 kubika vode potrebno je za proizvodnju jedne tone papira. Štoviše za proizvodnju papira potrebna je električna energija i metan, za pogon strojeva u raznim produkcijskim fazama te zagađujući kemijski aditivi. Stoga je bitno kada god je moguće izabrati održive i reciklirane papire, kako bi se smanjio ekološki učinak pri proizvodnji.

## 2.2. Priprema materijala

Proizvodnja pulpa i papira počinje pripremom sirovina, što uključuje skidanje kore (okoravanje) (kada se drvo koristi kao sirovina), sjeckanje, prosijavanje sječke, obradu i skladištenje sječke te druge procese. Okoravanje bi se trebalo izvršiti kako bi se osiguralo da je pulpa čista od kore i prljavštine. Obično se koriste mehaničke i hidrauličke metode uklanjanja kore. Bubanj za skidanje kore je najčešći oblik mehaničkog skidanja kore. Kora se skida s trupaca trenjem koje stvara rotacija bubnja dok se trupci trljaju jedno o drugo. Kod mokrih bubnja, voda se dodaje u čelični dio bubnja kako bi pomogla olabaviti koru. Nakon skidanja kore, debla ili dijelovi debla (oblice), se drobe na komadiće prikladne za daljnje procese proizvodnje pulpa.

## 2.3. Mehanički proces dobivanja celuloze

Postoji nekoliko vrsta sjekača u upotrebi pri proizvodnji pulpa, a najčešći je disk sa zamašnjakom i nizom noževa radijalno raspoređenih po površini. Sirovina se obično dovede na jednu stranu rotirajućeg diska pod optimalnim kutom od 45 stupnjeva, ali se također može dovesti i vodoravno na disk ukoliko je on postavljen pod odgovarajućim kutom. Sječka se zatim može skladištiti u velikim hrpama tri ili više mjeseca. Skladištenje drvene sječke često se koristi uglavnom zato što je drvena sječka ekonomičnija za rukovanje od oblica. Neki su nedostaci očiti, kao što je otpuhivanje finih sječki i onečišćenje zraka, ali tek je nedavno kvantificiran značajan gubitak drvene tvari disanjem, kemijskim reakcijama i mikroorganizmima. Sada je poznato da je tipičan gubitak od 1% drvene mase mjesečno. Sječku treba skladištiti po principu prvi ušao/prvi izašao kako bi se spriječila kontaminacija svježije sječke starom; hrpa u obliku prstena omogućuje potpuno odvajanje "stare" i "nove" sječke. Hrpe se moraju okretati mehaničkim uređajima kako bi se spriječilo pregrijavanje i samozapaljenje. Optimalno rukovanje drvnom sječkom dijelom ovisi o zahtjevima proizvodnje pulpa. Budući da je gubitak ekstraktivnih tvari velik tijekom prva dva

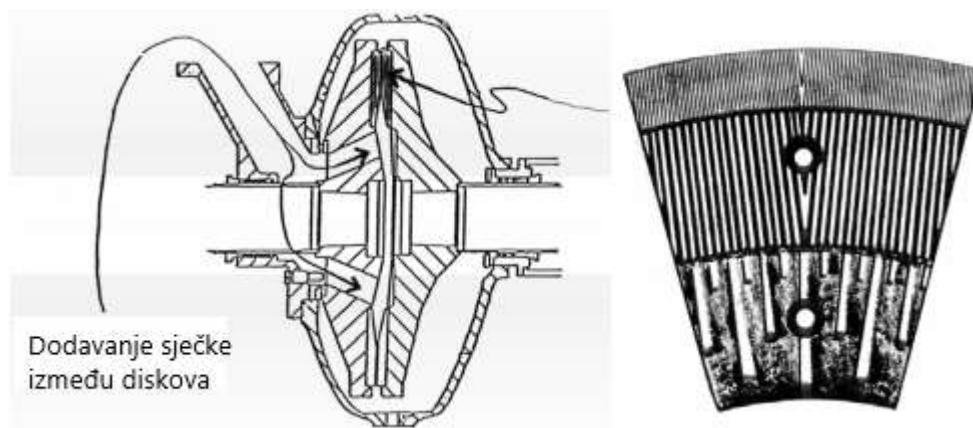
mjeseca skladištenja na otvorenom, sva sječka za kuhanje sulfitom mora se uskladištiti (kako bi se smanjili problemi sa smolom). Ako je obnavljanje nusproizvoda važno (kao u nekim procesima proizvodnje kraft celuloze), svježe sječke trebaju izbjegavati skladištenje gdje god je to moguće kako bi se povećao prinos. Drvna sječka ima svoje standarde kvalitete. Specifikacije sječke temelje se na veličini sita i određenom stupnju dodatka za koru. Iver je općenito dug od 12 do 32 mm i debljine od 2 do 10 mm. Sječka četinjače od 25 milimetara ima otprilike 8 vlakana duljih od 3.5 milimetra od kojih će 2 biti odsječena. Tehnike usitnjavanja kompromitirane su činjenicom da rezanje dugih strugotina (što je dobro za duljinu vlakana) zahtijeva rezanje debelih strugotina (što sprječava prodor kemikalija i impregnaciju). Osim toga, debljina varira ovisno o tome gdje se površina loma odluči kretati, primjerice oko 10% sječke je manje od 2 mm, 40% 2-4 mm, 40% 4-6 mm i 10% više od 6 mm. Listače s kraćim vlaknima sijeku se na kraće i tanje ivere (Bajpai, 2010).

Celulozna pulpa proizvodi se iz sječke kemijskim i mehaničkim putem. U proizvodnji celuloze za papir i karton koriste se mehaničke (uključujući termomehaničke), kemijsko-mehaničke i kemijske metode. Mehaničko dobivanje pulpe razdvaja vlakna jedno od drugih, mehaničkom energijom koja djeluje na matricu drva. Tada dolazi do postupnog kidanja veza između vlakana i oslobađanja snopova vlakana, pojedinačnih vlakana i fragmenata vlakana. Mješavina vlakana i dijelova vlakana je ta koja mehaničkoj pulpi daje povoljna svojstva tiskanja. Kod mehaničke proizvodnje celuloze, cilj je sačuvati glavninu lignina kako bi se postigao visok prinos s prihvatljivim svojstvima čvrstoće i svjetline. Mehanička celuloza ima nisku otpornost na starenje, što je čini sklonom gubitku boje. Sječka manje veličine nepovoljno utječe na obradu i kvalitetu pulpe. Prihvatljive veličine sječke obično se odvajaju od finih i velikih komada prolaskom kroz vibrirajuća sita. Prevelika sječka se ponovno drobi te prolazi postupak sortiranja putem vibrirajuća sita. Optimiziranje procesa prosijavanja može dovesti do proizvodnje visokokvalitetne celuloze i poboljšati ekološki učinak tvornice smanjenjem onečišćenja. Međutim, kako bi se postigla optimalna učinkovitost prosijavanja, potrebno je povećati potrošnju sirovina. Kvaliteta sječke mjeri se ujednačenošću veličine (tj. duljine i debljine) i relativnom odsutnošću "kontaminanta". Svi fragmenti duljine 10-30 mm i debljine 2-5 mm obično se smatraju visokokvalitetnim. Kontaminanti uključuju preveliku sječku, zdepastu sječku (prolazi kroz sito od 9.5 mm), sitne čestice (sito od 4.5 mm), koru i trulo drvo (Bajpai, 2015).

## 2.4. Tehnologija drvenjače

U ovoj vrsti mehaničke proizvodnje celuloze, sječka se dovodi u defibrator koji se sastoji od dvije disk ploče okrenute jedna prema drugoj sa izbočinama na svakoj ploči. Ploče se međusobno okreću, a kao rezultat toga dolazi do križanja izbočina, što uzrokuje mehaničko djelovanje pri rafiniranju. Sječka se dovodi u "oko" stroja za rafiniranje i teče radijalno prema van kroz razmak između ploča. Tijekom prolaska kroz uređaj za rafiniranje, sječka se drobi u male komadiće, a zatim u pojedinačna

vlakna. Vlakna se zatim dalje razvijaju uklanjanjem vanjskih dijelova stanične stijenke čineći ih fleksibilnijima.



**Slika 1.** Postupak dodavanja sječke i izgled površine diska (Izvor: fibrelab.ubc.ca; pristupljeno 23.09.2023.)

Dobivena vlakna i snopovi vlakana se zatim namotavaju na izbočine. Križanje izbočina dodatno ih razbija i razvija pojedinačna vlakna. Da bi se izvršili ovi zadaci, uzorak izbočina na pločama za pročišćavanje varira u radijalnom smjeru. Na primjer, na unutarnjem radijusu, gdje se odvija najveći dio drobljenja, nalazi se dio s grubim izbočinama za drobljenje. Zatim slijedi srednji i fini dijelovi izbočina. Ovdje se odvija najveći dio razvoja vlakana. Dok prelaze izbočinu, vlakna se "drže" na rubu izbočine silama reakcije zbog pritiska suprotne izbočine koja se kreće. Ponovljenim udarcima nasuprotnih izbočina, vlaknasta stijenka počinje se raspadati. Vanjski dio stijenke postaje fibriliran kako se slojevi mikrofibrila ljušte, značajno povećavajući površinu vlakana. Unutarnja stijenka postaje slojevita, što povećava fleksibilnost vlakana. Povećana površina i konformabilnost povećavaju područje vezivanja i čvrstoću u oblikovanju papira, što rezultira puno jačim papirom s većom vlačnom čvrstoćom. Rafiniranje troši mnogo energije te proizvodi vrlo veliku količinu pare, što zahtijeva stalno dodavanje vode za razrjeđivanje kako bi se održala željena konzistencija, koja u slučaju rafinirane pulpe iznosi oko 30%. Proizvodnja pare doseže maksimum u nekoj radijalnoj točki, a od te točke para može teći radijalno prema unutra i prema van. Ako je unutarnji protok pare prevelik, može se dogoditi da sječka ne može ući u defibrator zbog "povratnog udara" (fibrelab.ubc.ca; pristupljeno 23.09.2023.).

## 2.5. Delignifikacija drva

Kemijsko dobivanje pulpe danas se koristi za većinu komercijalno proizvedenih papira u svijetu. Tradicionalno, uključuje potpuni kemijski tretman koji ima za cilj ukloniti necelulozne komponente drva, ostavljajući celulozna vlakna netaknutima. U praksi, odvajanje komponenti nikada nije u potpunosti postignuto. Tijekom procesa delignifikacije gube se polisaharidi drva, pri čemu je celuloza među polisaharidima najmanje podložna razgradnji. Način gubitka ugljikohidrata ovisi o procesu. Tehnički, brzina uklanjanja lignina trebala bi biti veća od stope gubitka ugljikohidrata. Pojam selektivnost koristi se za opisivanje preferencijalnog uklanjanja lignina, zahtijevajući

processe za proizvodnju pulpe s visokom selektivnošću. Za dobivanje kvantitativnih podataka o sadržaju lignina u staničnoj stijenci koriste se različite tehnike, poput mjerenja ultraljubičaste apsorpcije. Rezultati takvih mjerenja nam ukazuju da u ranim fazama kraft i sulfitnog dobivanja pulpa, sekundarna stijenka se brže delignificira od središnje lamele. Međutim, prema kraju delignifikacije, stope uklanjanja lignina su slične. Zadovoljavajući kompromisi se postižu s procesima koji omogućuju uporabu između 45 i 55% drvene mase. Kemijska pulpa se proizvodi kuhanjem (razgradnjom) sirovina korištenjem kraft (sulfatnog) i sulfitnog procesa. Kraft (sulfatni) proces je najdominantniji proces kemijske proizvodnje celuloze u svijetu. Pojam "sulfat" izveden je iz kemikalije natrij sulfat koja se dodaje u ciklusu regeneracije kako bi se nadomjestili kemijski gubici. U postupku kraft celuloze, aktivne kemikalije za kuhanje (bijela tekućina) su natrijev hidroksid i natrijev sulfid. Kraft postupak je primjenjiv na sve vrste drva, ali njegov kemijski sastav sa sobom nosi potencijalni problem neugodnih mirisa. U sulfitnom procesu, razne kemikalije se koriste za napad i uklanjanje lignina. Sulfitni postupak karakterizira velika fleksibilnost u usporedbi s kraft postupkom, koji je vrlo ujednačena metoda koja se može provesti samo s vrlo alkalnom tekućinom za kuhanje (Bajpai, 2018). U načelu, cijeli raspon pH može se koristiti za sulfitnu celulozu mijenjanjem doze i sastava kemikalija. Dakle, korištenje sulfitne celuloze omogućuje proizvodnju mnogo različitih vrsta i kvaliteta celuloze za širok raspon primjena (Pipić, 2018).

### **2.5.1. Kraft proces**

Preostali lignin iz krafta je visoko kondenziran, manje reaktivan i teže ga je otopiti od lignina koji se uklanja ranije tijekom kuhanja. To znači da je uklanjanje lignina manje selektivno i stoga je gubitak ugljikohidrata veći kada se pokuša napraviti celulozu ispod određenog kappa broja, na primjer kappa broja od 25-30 kod konvencionalne proizvodnje celuloze mekog drva. Na kraju tradicionalnog kuhanja u pulpi ostaje oko 10% lignina, više od 50% hemiceluloze i oko 85% celuloze. Kraft pulpa je tamna unatoč uklanjanju većeg dijela lignina zbog aktivacije kromofornih skupina u preostalom ligninu. Oni se otapaju ili mijenjaju tijekom izbjeljivanja. Dobivanje pulpa putem kraft metode je manje učinkovito (1-2% manji prinosi) od sulfitne metode dobivanja pulpa, jer je delignifikacija znatno selektivnija kod sulfitne metode. Kraft pulpa se može delignificirati na niži kappa broj bez nepotrebnog gubitka ugljikohidrata postupkom poznatim kao produljena delignifikacija. U tom se slučaju lužina dodaje u dvije ili više faza tako da se tijekom kuhanja održava prilično stalna koncentracija lužine. Proces je važan jer smanjuje količinu izbjeljivanja koja je potrebna kasnije i smanjuje utjecaj izbjeljivanja na okoliš. U prošlosti je bilo uobičajeno tretirati izbjeljivanje, koje uključuje daljnje uklanjanje lignina, samo kao produžetak delignifikacije, a kappa broj pri kojem počinje izbjeljivanje bila je čisto ekonomska odluka. Međutim, organoklorini nastaju kao nusproizvod izbjeljivanja celuloze molekularnim klorom, a srodne tvari uključuju male količine nepoželjnih polikloriranih spojeva. Za smanjenje količine organoklorinskih spojeva i dioksina može se koristiti niz strategija. Najizravniji pristup je smanjiti kappa broj (sadržaj lignina) u pulpi prije nego ona uđe u postrojenje za izbjeljivanje. To objašnjava interes za

produženu delignifikaciju i procese proizvodnje pulpe s veoma niskim kappa brojem, koji ne zahtijevaju izbjeljivanje klorom i zašto je izbjeljivanje kisikom sada gotovo obavezno za kraft pulpu. Tehnički gledano, kisik radije delignifikuje nego izbjeljuje celulozu, iako utječe na posvjetljivanje pulpe. Međutim, glavni učinak izbjeljivanja kisikom je smanjenje kappa broja celuloze. Sada je standardna industrijska praksa da produljena delignifikacija smanjuje kappa broj konvencionalne kraft celuloze mekog drva s 30 na 15, dok delignifikacija kisikom nakon produljene delignifikacije smanjuje kappa broj na oko 9. Prednosti modificiranih procesa kuhanja i delignifikacije kisikom postaju očite kada nalazimo da se količina klora potrebna za izbjeljivanje može smanjiti na trećinu količine koja se prethodno koristila. Smanjeni utjecaj postrojenja za izbjeljivanje na okoliš je značajan (Bajpai, 2018).

### 2.5.2. Sulfitni proces

Celuloza proizvedena sulfitnim procesima manje je čvrsta od kraft celuloze, ali su njezina druga svojstva za izradu papira odgovarajuća. Svjetle su boje i lako se izbjeljuju. Mogu se proizvoditi u širokom rasponu te se mogu koristiti u proizvodima gdje su dobra svojstva lijepljenja važnija od čvrstoće na trganje, npr. za fine papire za pisanje. Konvencionalni postupci delignifikacije sulfitom koriste vodene otopine sumpornog dioksida pri različitim pH vrijednostima. Otopine sulfita razlikuju se po sadržaju sumpornog dioksida, bisulfitnih i sulfitnih iona. Pri niskoj pH vrijednosti između 1 i 2, sulfitna tekućina sadrži oko 50% sumporne kiseline ili bisulfitnih iona, pri pH vrijednosti između 4 i 5 sadrži oko 100% bisulfitnih iona, a pri pH vrijednosti između 8 i 10 gotovo je u potpunosti sastavljena od sulfitnih iona. Ako uzmemo u obzir kemijski naboj, pH i relativne količine bisulfitnih i sulfitnih iona najviše utječu na metodu delignifikacije. U izvornom postupku sa sulfitnom kiselinom, kalcij je korišten kao baza jer je bio jeftin, a potrošene kemikalije su zbrinute kao otpad, no to više nije prihvatljivo (Bajpai, 2015). Današnja postrojenja kod sulfitnih kiselina koriste natrij kao bazu i imaju odgovarajuće sustave obnove. Sulfitne kiseline i bisulfiti imaju dosta slične reakcijske mehanizme. Pri približnoj vrijednosti od pH 4,  $\alpha$ -hidroksilne i  $\alpha$ -eterske skupine se sulfoniraju s vodenim sumpornim dioksidom ili bisulfitnim ionima u ranoj fazi kuhanja. Reakcija sulfoniranja odvija se neovisno o tome je li fenolna skupina slobodna ili eterificirana. Iako je samo 6 do 8%  $\alpha$ -aril eterskih veza prisutno u ligninu, njihovo cijepanje i sulfonacija rezultira značajnom fragmentacijom lignina. Nakon što je početno sulfoniranje završeno, temperatura se podiže do konačne temperature kuhanja, kada ioni vodika brzo hidroliziraju eterske veze u ligninu. U tim uvjetima dolazi do daljnje sulfonacije i lignin se razgrađuje u male čestice topive u vodi (Bajpai, 2018).

## 2.6. Izbjeljivanje pulpe

Osnovni cilj izbjeljivanja je što selektivnije uklanjanje zaostalog lignina iz pulpe bez degradacije ugljikohidrata pulpe, posebice celuloze, što bi rezultiralo smanjenjem čvrstoće pulpe. Izbjeljivanje celuloze odvija se u nekoliko koraka pomoću kemikalija za izbjeljivanje kao što su plinoviti klor, klor dioksid, trioksid, dioksid, vodikov peroksid. Tijekom bijeljenja, komponente drva, posebno lignin, se razgrađuju, jako

mijenjaju, kloriraju i na kraju otapaju u otpadnoj vodi. Zbog prisutnosti kromofornih polimernih derivata lignina, efluent iz procesa izbjeljivanja je tamnosmeđe boje. Količina kloriranih organskih tvari proizvedenih tijekom izbjeljivanja celuloze varira ovisno o vrsti drva, Kappa broju pulpe, redoslijedu izbjeljivanja i korištenim uvjetima. Onečišćenje iz postrojenja za izbjeljivanje celuloze drva listača općenito je manje nego iz postrojenja za izbjeljivanje celuloze četinjača (Bajpai, 2010).

Mehanička dobivena celuloza se izbjeljuje postupcima koji čuvaju lignin, ali uklanjaju većinu skupina boja. Većina mehaničkih vrsta celuloze može se izbijeliti do svjetline od 75-80%, što je prikladno za nepremazane i premazane papire. Glavni postupci izbjeljivanja mehaničke celuloze su redukcijsko izbjeljivanje s natrijevim ditionitom (hidrosulfitom) i oksidativno izbjeljivanje s peroksidom u alkalnim uvjetima. Svjetlina pulpe može se povećati za 8 do 12 jedinica svjetline pomoću natrijevog ditionita ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) i izbjeljivanja srednjeg intenziteta. Glavno ograničenje s ditionitom je da se smanjuje korisnost kako se kemijski naboj povećava iznad 1% kod pulpe. Peroksid je učinkovito sredstvo za izbjeljivanje pri visokim razinama kemijskog naboja, dok ditionit nije. Kako bi se postiglo 80% ili više svjetline, potrebno je koristiti 4 do 5% suhog celuloznog peroksida, kelatnih agensa za uklanjanje metalnih kontaminanata i visoko konzistentno izbjeljivanje ( $> 80\text{ }^\circ\text{C}$ ; 30 min). Moderno izbjeljivanje peroksidom zahtijeva kapitalnu i učinkovitu upotrebu kemikalija, uključujući njihovo recikliranje unutar sustava, kako bi se iskoristio potencijal zaostalih izbjeljivača. Izbjeljivanje peroksidom odvija se u alkalnim uvjetima.

Kod kemijskog procesa dobivanja celuloze tradicionalno, u prvoj fazi, molekularni klor je korišten za napad na lignin, a jarko obojene čestice kloriranog lignina ekstrahirane su iz pulpe pomoću lužine. Molekularni klor, idealna je kemikalija za delignifikaciju jer je ekonomična i ima razumnu selektivnost te može ukloniti 75-90% preostalog lignina u jednom koraku. Međutim, zbog svojih neželjenih učinaka - otpadne vode pune klorida, koja je korozivna, i mali nusproizvod kloriranih organskih spojeva - molekularni klor se u potpunosti prestao koristiti u nekim zemljama, ali tamo gdje se još uvijek koristi, često je u kombinaciji s klor dioksidom čiji je ekološki učinak približno 2,6 puta manji. Danas se više od 75% celuloze izbjeljuje bez molekularnog klora te su opisani kao „bez elementarnog klora“ (ECF). Samo oko 6% bijeljene celuloze potpuno je bez klora (TCF), a koristi se samo kisik, ozon, peroksidi ili perkiseline. Učinkovitost različitih koraka izbjeljivanja može se izraziti u smislu oksidacijske moći u odnosu na klor. Opća želja je smanjiti utjecaj izbjeljivanja na okoliš. To se postiže kombinacijom produljene delignifikacije, delignifikacije kisikom i veće upotrebe klor dioksida u usporedbi s klorom (koristi se manje klora za istu razinu delignifikacije) ili postupcima izbjeljivanja bez klora (Bajpai, 2018).

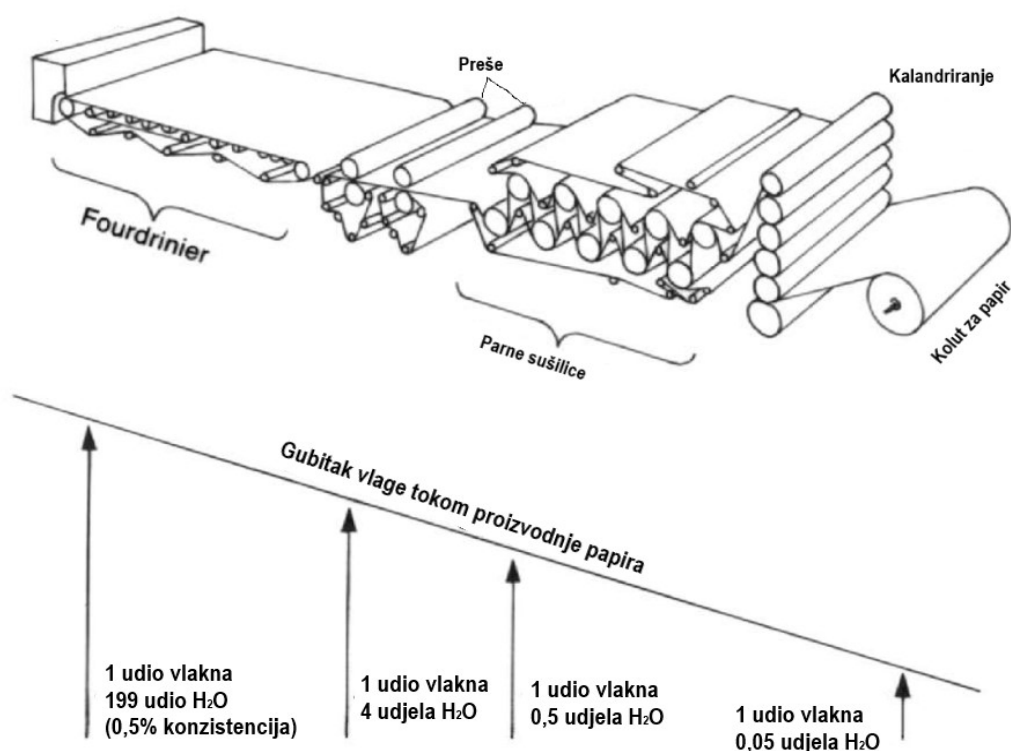
## 2.7. Proizvodnja papira

Stvarni proces proizvodnje papira sastoji se od dva osnovna procesa: suhog i mokrog. U mokrom postupku, očišćena i izbijeljena celuloza se oblikuje u mokre listove papira. U suhom postupku ti se mokri listovi suše i na papir se nanose različiti površinski tretmani. Tradicionalni Fourdrinierov stroj još uvijek se široko koristi, ali su



ga na mnogim vrstama papira zamijenili strojevi za oblikovanje s razmakom i hibridni strojevi za oblikovanje.

U početku procesa priprema se vrlo razrijeđena suspenzija vlakana u vodi i izlijeva na oblik pokretnog žičanog sita gdje je drenaža vode ograničena. Vlakna su ravnomjerno raspoređena po žici u dijelu za oblikovanje i tek tada vlaknasti tepih počinje teći niz žicu kako bi se formirao jednolični tepih. Velika većina vode uklanja se do kraja žice te se mokro vlakno zatim uklanja sa žice. Više vode uklanja se stiskanjem između upijajućeg filca dok prolazi kroz valjke. Zbog djelovanja valjaka voda napušta tepih i skuplja se u filcu. Na kraju, vlaknasti tepih se drži na zagrijanim valjcima za sušenje i suši pod opterećenjem prije nego što se namota na velike valjke (Walker, 2006 ).



**Slika 2.** Stroj za proizvodnju papira (nije u mjerilu) (Izvor: Walker, 2006)

### **3. CILJ RADA**

Osnovni cilj ovoga rada je priprema pulpe i eksperimentalnog papira, izrađenoga od sirovine topole i smreke. Pri izvođenju eksperimentalnog dijela diplomskog rada, istražiti će se duljina vlakana pojedine vrste drva, utjecaj vlakana na svjetlinu i debljinu izrađenoga papira, utjecaj različitih načina dobivanja drvnih vlakana na svjetlinu papira, izmjeriti gramaturu papira, bjelinu papira te izvršiti kolorimetriju i odrediti sadržaj pepela. Svi rezultati biti će uspoređeni i prodiskutirani u nastavku diplomskoga rada.

## 4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

### 4.1. Povijest materijala

U ovom radu koriste se uzorci topole (*Populus alba* L.) i smreke (*Picea abies* (L.) Karsten) koji potječu s hrvatskih područja. Smreka je iz Gorskog kotra s nastavno-pokusnog šumskog objekta Zalesina te dolazi iz gospodarske jedinice Sungerski lug. Navedena gospodarska jedinica se većinom prostire jugozapadnom stranom sungerske doline. U sloju drveća u sungerskom lugu prevladavaju jela, smreka i bukva. Topola potiče iz Čakovca.



Slika 3. NPŠO Zalesina (Izvor: sumfak.unizg.hr)

### 4.2. Metode istraživanja

#### 4.2.1. Priprema uzoraka za izradu drvnih vlakana

Najprije se sirovina koja je bila u obliku diskova izuzetih iz oborenih stabala pomoću motorne pile lančanice ručnim dlijetom usitnila na manju nedefiniranu dimenziju. Zatim se takva grubo usitnjena sirovina dodatno usitnila korištenjem reznog mlina Retsch SM 400. Mlin za rezanje SM 400 prikladan je za primarno rezanje velikih komada uzoraka veličine do 170 x 220 mm te ima volumen komore za mljevenje od 7,5 litara. Mlin u sebi sadrži ciklonski separator te je iz tog razloga pogodan za materijale koji su lagani i toplinsko senzitivni. Također moguće je dobiti dobru finalnu finoću ivera, od 1 do 20 mm, ovisno o potrebi.



**Slika 4.** Mlin za usitnjavanje Retsch SM 400 (Izvor: retsch.com)

Nakon što su uzorci prošli postupak usitnjavanja u mlinu, dobivena sječka se razvrstala po dimenzijama primjenom tresilice sita Retsch AS 200. Njenom primjenom uz uporabu sita otvora oka od 4,5 – 2,33 – 1 mm separirale su se pojedine frakcije usitnjene sječke, a za daljnji laboratorijski rad koristila se sječka koja je ostala u situ od 2,33 milimetara. Amplituda titranja pod kojom se obavljao proces separacije sječke iznosila je 90, a vrijeme prosijavanja je bilo 2 minute.



**Slika 5.** Tresilica sita Retsch AS 200

Poslije separacije, 1g sječke se stavlja u analizator vlage. Analizator vlage DAB 100-3IR je uređaj njemačkog proizvođača KERN. Maksimalna masa koja se može mjeriti pomoću uređaja je 110g s točnošću od 0,001g. Temperatura koju postižu infracrveni grijači je do 200°C i sječka se unutar uređaja nalazi dok se udio vode u drvu ne stabilizira, odnosno dok uređaj ne vrati povratnu informaciju kako je proces gotov. U slučaju ovoga diplomskoga rada to je iznosilo oko 2 minute po 1g sječke za obje vrste drva. Šest uzoraka topole i smreke se koristilo pri ispitivanju sadržaja vode u drvu, ali se početne rezultate jedne i druge vrste drva zanemaruju zbog velikih odstupanja, tako da se u konačnici dobilo 5 rezultata i izračunala se njihova srednja vrijednost.



**Slika 6.** Analizator vlage

**Tablica 1.** Rezultati analize udjela vode u drvu

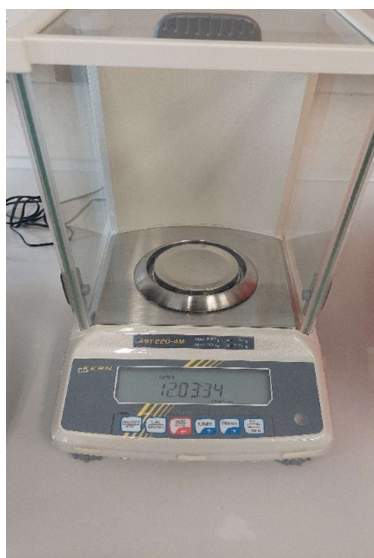
Udio vode u drvu - 1g smreka (%)		
1.	9,49	Srednja vrijednost 9,51
2.	9,46	
3.	9,50	
4.	9,54	
5.	9,57	
Udio vode u drvu - 1g topola (%)		
1.	9,09	Srednja vrijednost 8,79
2.	8,96	
3.	8,92	
4.	8,47	
5.	8,50	

Iz tablice 1. vidljivo je da je smreka imala nešto veći sadržaj vode u drvu. Ovaj nam je podatak bio ulazni parametar za proračun dodatka bijelog luga (smjese kemikalija) za kuhanje sječke.



#### 4.2.2. Bijeli lug

Usporedno s pripremanjem sirovine, pripremala se i otopina bijelog luga. Bijeli lug pripremljen je miješanjem natrijeva-hidroksida, natrijeva-karbonata i natrijeva-sulfida. Takva smjesa kemikalija koristi se sulfatnome postupku kuhanja sječke. Prvo se mjerila masa natrijeva-hidroksida (NaOH), koji je bijela neprozirna kristalno kruta higroskopska tvar, na digitalnoj vagi njemačkog proizvođača KERN modela ABT 220-4M. Vaga mjeri maksimalnu masu od 220g s točnošću od 0,1mg.



Slika 7. Digitalna vaga KERN ABT 220-4M

Nakon što se izmjerilo 107,25 g natrijeva-hidroksida polako ga se dodaje u 400 ml destilirane vode, uz konstantno miješanje, kako bi se sve granule rastopile. Tijekom otapanja natrijeva-hidroksida, izmjerila se masa i drugoga kemijskog spoja. Natrijev-karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) je bezbojan do bijelo kruti kristal, lako topiv u vodi, a otopina je jako lužnata. Izmjerenih 20,35 g natrijeva-karbonata dodalo se u destiliranu vodu, no tek kada se natrijev-hidroksid u potpunosti rastopio. Naposljetku je u smjesu kemikalija dodan natrijev-sulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) koji je anorganski kemijski spoj žute boje i intenzivnog mirisa te je ekstremno higroskopsan. Masa dodanog natrijeva-sulfida iznosila je 30,46 g. Vodena otopina dobivena kombinacijom navedenih kemikalija imala je 20 % aktivnih alkali i 22,1 % sulfidnosti. Hidromodul kod kuhanja sječke primjenom ovih kemikalija bio je 1:5. U nastavku teksta prikazan je proračun potrebnih kemikalija za kuhanje sječke, posebno za svaku vrstu drva.

**SMREKA (95,3% suhe tvari)**

100g=95,3g apsolutno suhog drva

200g=190,6 a.s.d.

$$V_{BL} = \frac{\text{masa suhog drva} \times \text{aktivni alkali}}{\text{snaga luga}}$$

$$V_{BL} = \frac{190,6 \times 0,2}{114,17} = 0,33388 \times 1000 = 333,88\text{ml} \approx 340\text{ml}$$

Bijeli lug = 157,6g suhe tvari => 842,2g vode

$$842,4 + (4,7 \times 2) = 851,8g \text{ vode (kemikalije+drvo)}$$

$$\frac{842,4}{1000} \times 333,88 = 281,26g \text{ (Bijeli lug)} + 9,4g \text{ (drvo)} = 290,66g \text{ (sustav)}$$

$$200 \times 5 = 1000g \text{ (1000ml medija)}$$

$$200g \text{ drva} + 333,88ml \text{ luga} + (1000 - 290,66) \text{ vode} \Rightarrow \text{ide u reakciju}$$

TOPOLA (95,7% s.t.)

$$200g = 191,4g \text{ a.s.d.}$$

$$V_{BL} = \frac{191,4 \times 0,2}{114,17} \times 1000 = 335,28ml \approx 335ml$$

$$842,4 + (4,3 \times 2) = 851g \text{ vode}$$

$$\frac{842,4}{1000} \times 335,28 = 282,43g \text{ (B.L)} + 8,6 \text{ (drvo)} = 291,03g \text{ (sustav)}$$

$$200g \text{ drva} + 335,28ml \text{ luga} + 708,97ml \text{ vode} \Rightarrow \text{ide u reakciju}$$

Paralelno s pripremom bijelog luga, primjenom laboratorijskog sterilizatora (autoklav) napravljena je predhidroliza sječke. Sječka pojedine vrste drva u čaši od 2000 ml, uz dodatak 1200 ml destilirane vode stavljena je u autoklav i kuhana na temperaturi od 121 °C kroz 2 sata, kako bi se izdvojile sve nečistoće iz sječke i otopile vodotopive komponente iz drva (dio ekstraktivnih tvari i vodotopivih hemiceluloza).



**Slika 8.** Laboratorijski stabilizator (Autoklav) (Izvor: Katalog opreme Šumarskog fakulteta, 2014)

Po završetku predhidrolize i nakon pripreme bijelog luga, sječka u čašama od 2000 ml u koje je uz sječku dodana proračunata količina bijelog luga i vode, stavljene su u laboratorijsku mini impregnacijsku komoru. Komora zagrijava mješavinu drva, luga i vode na  $170 \pm 2^\circ\text{C}$ . Impregnacija se vrši minimalno 90 minuta do određene temperature, a zatim se još kuha 75 minuta na određenoj temperaturi.

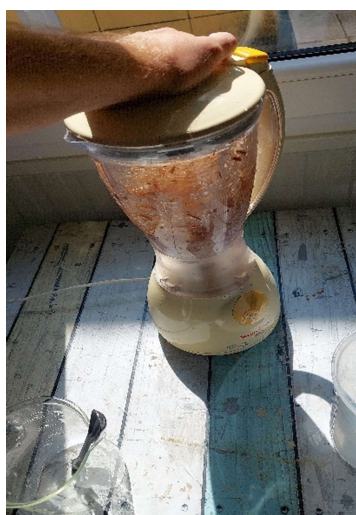


**Slika 4.** Laboratorijska mini impregnacijska komora (Izvor: Katalog opreme Šumarskog fakulteta, 2014)

Završetkom postupka impregnacije i kuhanja, potrebno je sječku isprati u velikim količinama vode, a to se učinilo s dvije posude od 25 litara vode u koje je na 24 sata potopljena kuhana sječka iz obje vrste drva. Procesima impregnacije i kuhanja iz drva se izdvojio fenolni dio (prvenstveno lignin) koji je prešao u tzv. crni lug, a koji je opet ispiranjem odvojen, pravilno odložen i zbrinut od strane za to angažirane tvrtke.

#### **4.2.3. Proces dobivanja pulpe**

Nakon navedena 24 sata, sječka se ponovno ispiri vodom i priprema za razvlaknjivanje. Svaki od uzoraka se dijelio na četiri nova uzorka od 50 g. Inicijalno razvlaknjivanje obavljeno je primjenom kuhinjskog blendera u kojeg se dodalo 1250 ml vode i 50 g uzorka, a sam proces razvlaknjivanja završio je kada su se dobila individualna vlakna, koja nisu u snopovima.



**Slika 5.** Razvlaknjivanje sječke kuhinjskim blenderom

Po završetku razvlaknjivanja dobivena drvena vlakna odvojena su od vode primjenom vrlo finog polipropilenskog sita. Dobivena vlakna iz individualnih



postupaka razvlaknjivanja po vrsti, opet su pomiješana i zatim se na sitima stavljaju u sušionik na 24 sata. Temperatura u sušioniku bila je 45 °C. Pritom je korišten sušionik proizvođača INKOLab iz Hrvatske, a model koji se koristio je ST 120 koji ima prisilno strujanje zraka.



**Slika 6.** Sušionik INKOLab ST 120 (Izvor: Abaz,2013)

Drugi proces dobivanja pulpe se izvodio pomoću IKA MultiDrive control mlina, opremljenim MultiDrive BT250.5 komorom za mljevenje i zvjezdastim nožem 250.2. Uzorci mase 20 g razvlaknjeni su u 200 ml destilirane vode, u dva ciklusa usitnjavanja po dvije minute. Ista oprema i isti proces korišteni su za obje vrste drva. Usporedbom rezultata usitnjavanja kuhinjskim blenderom i IKA mlinom lako je zaključiti kako potonje navedena opcija rezultira finijim vlaknima, gotovo bez ikakvih snopova i nečistoća.

#### **4.2.4. Izbjeljivanje vlakana**

Završetkom postupka sušenja, kreće se u proces izbjeljivanja vlakana pomoću mješavine octene kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i 30 % vodikovog peroksida  $\text{H}_2\text{O}_2$  u volumnom omjeru 1:1. Osušene uzorke u formi grubog vlaknastog tepiha najprije je trebalo iskidati u manje komade koji su zatim stavljeni u Erlenmeyerovu tikvicu u koju se ulilo 300 ml mješavine kemikalija. Sve se promiješalo staklenim štapićem i ostavljeno 24 sata na sobnoj temperaturi. Octena kiselina je organska kiselina, bistra i bezbojna tekućina vrlo oštrog i intenzivnog mirisa. Vodikov peroksid je vrlo snažno oksidacijsko sredstvo i bezbojna gusta tekućina koji je u koncentriranom stanju (iznad 65 %) vrlo nestabilna i eksplozivna. Vodikov peroksid u ovom nam je slučaju djelovao kao medij za izbjeljivanje, a octena kiselina za regulaciju pH vrijednosti i dodatnu delignifikaciju prethodno kuhanih i razvlaknjenih vrsta drva. Dodatkom smjese kemikalija za izbjeljivanje gotovo odmah je došlo do pojave žutog obojenja (slika 12), što sugerira na prisustvo dosta hemiceluloza i lignina u ranije kuhanoj sječki, i koji se u procesu izbjeljivanja degradiraju i prelaze u otopinu.



**Slika 7.** Erlenmeyerove tikvice sa sirovinom i mješavinom kemikalija za izbjeljivanje

Kada je vremenski rok izbjeljivanja završio, dobivena izbjeljena vlakna se ispiru vodom nekoliko puta, najviše iz razloga kako bi se riješili neugodnoga mirisa octene kiseline. Za neutralizaciju zaostalih kemikalija korišten je natrijev-karbonat dodan u Erlenmeyerove tikvice s uzorkom i 200 ml vode. Nakon toga drvena vlakna isprana su s većom količinom vode i prebačena u 250 ml staklene boce. Kako su se u procesu ispiranja i neutralizacije vlakna ponovno povezala u veće snopove, napravljena je dodatna homogenizacija uzoraka, primjenom dispergatora ULTRA-TURRAX T 18 njemačkoga proizvođača IKA, koji ima raspon podešavanja brzine vrtnje od 3500 do 24000 okretaja po minuti te se koristi za volumene od 10 do 1500 ml. Proces disperzije dispergatorom trajao je jednu minutu, nakon čega su uzorci u bočicama zatvoreni plastičnim čepom i ostavljeni na hladnom, do primjene za proizvodnju papira. Po istom su se postupku pripremila drvena vlakna dobivena primarnim razvlaknjivanjem na kuhinjskom blenderu (uzorci oznake Smreka I i Topola II) i IKA mlinu (uzorci oznake Smreka IKA i Topola IKA). Naknadno je napravljeno dodatno izbjeljivanje i mehaničko rafiniranje (primjenom blendera i disperatora) dijela već izbjeljene sirovine dobivene primjenom kuhinjskog blendera, po istom postupku i to su uzorci oznaka Smreka I i Topola II (slika 13). Ta su vlakna vizualno bila finija i većeg stupnja bjeline.

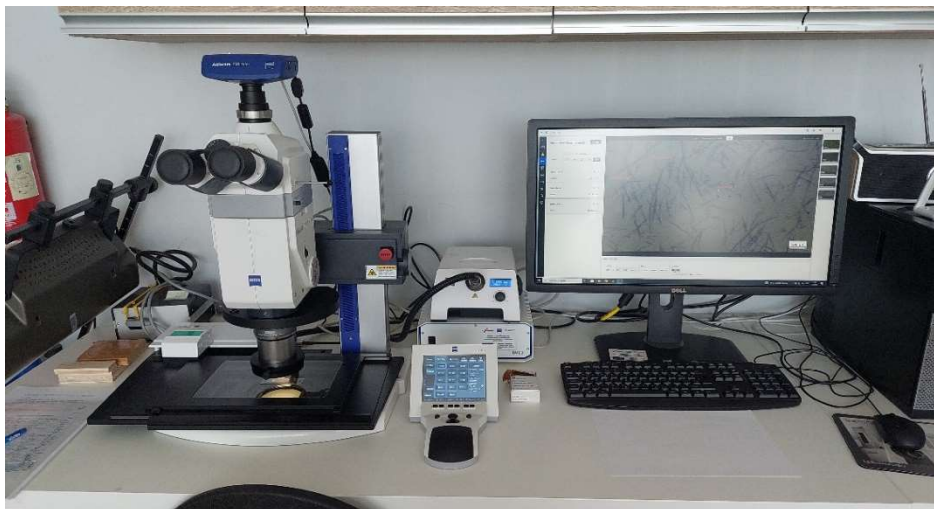


**Slika 8.** Dodatno izbjeljena vlakna na situ i dispergator ULTRA-TURRAX T 18

#### 4.2.5. Priprema mikroskopskih preparata i rad na mikroskopu

Iz bočica u kojima su pohranjena vlakna (svih šest uzoraka), kapalicom se izdvojila manja količina disperzije vlakana u vodi i prebacila u staklenu vialu u koju se dodalo 10 kapi toluidin plavo bojila koncentracije 0,01 %. Razlog tomu je dobivanje boljeg kontrasta vlakana pri mikroskopskoj analizi, jer je toluidin bojilo za polisaharide i ne boji ostale komponente drva. Viala su zatvorene plastičnim čepom i zatim su povremeno protresene kako bi se toluidin bolje raširio. Nakon izvjesnog vremena kapalicom se izdvojilo nekoliko vlakana u što je moguće manjim snopovima. Položena su na predmetna stakalca i lagano raspoređena kapalicom. Stakalca su zatim stavljena na grijač kako bi u kratkom vremenu ispario višak vode i etanola. Tada su u kuteve predmetnog stakalca stavljene manje kapi par glicerola ( $C_3H_8O_3$ ) kojim se pokrivno stakalce zalijepilo za predmetno s uzorkom.

Za dobivanje mikroskopskih slika korišten je istraživački mikroskop njemačkog proizvođača ZEISS, model Axio Zoom.V16. Mikroskop je direktno spojen s računalom na kojemu se nalazi program Zen CORE software koji omogućuje izravni prijenos slike s digitalne kamere na mikroskopu te ima mogućnost raspona povećanja od 10,5x do 420x. Pravilno mjerenje duljine vlakana osigurano je odabirom jedne točke gledišta (jedne snimke) unutar koje se nalazilo nekoliko desetaka izmjerenih vlakana. Kada to nije bilo moguće pomaknula se točka gledišta i napravila nova snimka. Isti se postupak ponavljao do trenutka kada je izmjereno dovoljno vlakana. Prilikom mikroskopskog pregleda zapisivana je duljina vlakana, kako bi se kasnije rezultati mogli uspoređivati.

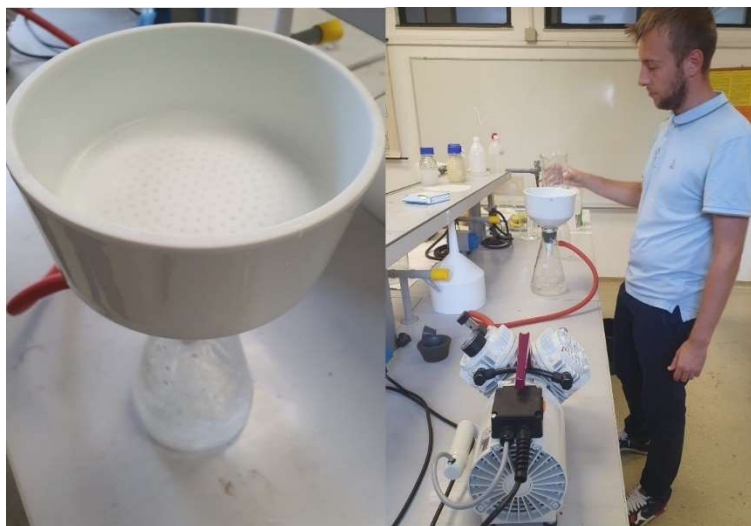


Slika 9. Istraživački mikroskop ZEISS Axis Zoom.V16

#### 4.2.6. Izrada papira

Uzorci mase 60 g iz bočica za pohranu prebačeni su u staklenu čašu u koju je dodano 500 ml vode. Smjesu u čaši zatim je kratko promiješana i vakuumski filtrirana. Vakuumska filtracija vrši se pomoću vakuumske pumpe, Büchnerovog lijevka, filter papira i boce za odsisavanje. Filtar papir stavio se na dno Büchnerovog lijevka, lagano natopio vodom kako bi bolje prionuo uz dno i rubove lijevka, a zatim

se preko njega prelila naglo prelila smjesa vode i vlakana. Ovaj je proces napravljen naglo, kako u čaši ne bi zaostala vlakna, a s ciljem naglog odvodnjavanja korištena je vakuum pumpa. Po završetku procesa filtracije i formiranja lista papira, filter papir s uzorkom pažljivo je odvojen od Büchnerovog lijevka s pincetom. Ovaj proces bio je identičan za sve uzorke iz jednog tipa sirovine (6 papira iz 6 tipova sirovine). U slučaju kombinacija vlakana iz Smreke I i II sa vlaknima Topole I i II vagalo se po 30 g vlakana iz pojedine vrste drva (ukupno 30 + 30 g), uz ponavljanje svih navedenih faza izrade papira.



**Slika 10.** Büchnerov lijevak, vakuumaska pumpa i proces vakuumskog filtriranja

Odvojeni filter papir s uzorkom tada se postavio na bugačicu, s uzorkom između filter papira i bugačice te se na površinu takvog složaja izvršio pritisak pomoću valjka čime je ostvaren transfer formiranog lista papira s filter papira na bugačicu. Bugačica je papir za upijanje vlage koji se najčešće koristi za uklanjanje vlage prilikom restauracije papira. Nakon što je bugačica upila vodu pincetom se naglo odvojio filter papir od formiranog lista papira, kako se uzorak ne bi počeo raspadati. Bugačica s uzorkom poklopila se adekvatnim pokrovom i postavila u sušač laboratorijskih listova.



**Slika 11.** Neuspjeli pokušaj odvajanja filter papira od bugačice s uzorkom (lijevo) i pravilno izrađen papir (desno)



Sušač laboratorijskih listova brazilskoga proizvođača REGMED model TD-RK ima promjer djela za sušenje 200 mm, temperaturu u rasponu od 90 do 94 °C s  $\pm 4$  °C točnosti održavanje temperature te vremenski raspon sušenja od 0 do 99 minuta. Za potrebe proizvodnje papira koristila se temperatura od 96 °C kroz 7 minuta.



**Slika 17.** Sušač laboratorijskih listova REGMED TD-RK

Završetkom procesa sušenja dobio se eksperimentalni papir (slika 16), kojega je tada bilo potrebno analizirati odnosno ispitati mu svojstva.

#### **4.2.7. Ispitivanje svojstva papira**

Dobivanjem eksperimentalnog papira, vrijeme je za njegovo ispitivanje. Prvo ispitivanje koje se provelo bilo je određivanje bjelina papira. Bjelina papira se izražava brojučano bez mjernih jedinica. Uređaj koji se koristio za mjerenje dolazi od njemačkog proizvođača PCE, a naziv modela je PCE-WNM 100. Uređaj se prvo kalibrirao, a nakon kalibracije svaki od dobivenih uzoraka se mjerio na 10 različitih pozicija, kako bi se dobila što točnija vrijednost.



**Slika 18.** Mjerač bjeline PCE-WNM 100

Završetkom mjerenja bjeline, pristupilo se kolorimetrijskom mjerenju. Kolorimetrija brojčano izražava razliku dviju boja, kalibracijskog etalona koji je u ovom slučaju filter papir i papira kojemu se vrši mjerenje. Koristio se kolorimetar proizvođača PCE model PCE-CSM 3, u kojemu se može birati način ispitivanja koristeći različite prostore boja u CIE sustavu. CIE prostori boja su prostori koji se zasnivaju na izjednačenju boja, uključuju osnovne norme i postupke mjerenja boja i neovisni su o prostoru boja uređaja pa tako preciznije opisuju boju. U ovom radu korištena je funkcija CIE L\* a\* b\* koju nudi uređaj. L\* a\* b\* sustav je koordinatni sustav s tri osi. Os L\* je središnja os koja prolazi kroz ishodište a\* i b\* osi, ona nam određuje svjetlinu uzorka, odnosno ukoliko je L\* iznosa 100 imamo idealnu bijelu svjetlinu i suprotno ukoliko je iznos 0 imamo idealnu crnu. Osi a\* i b\* tvore ravninu obojenih tonova, a kut koji tvori vektor te dvije ravnine označava ton, ukoliko kut vektora naginje prema a\* osi odnosno 0° ton boje će biti crven, a ukoliko naginje prema b\* osi odnosno 90° ton boje biti će žut.



**Slika 19.** Kolorimetar PCE-CSM 3

Sljedeći proces ispitivanja bio je mjerenje debljina papira, za što je korišten mikrometar s dvije paralelne plohe promjera 13 mm; proizvođača INSIZE. S obzirom na to da su papiri proizvedeni laboratorijskim putem, preko Büchnerovog lijevka, očekivane su i velike varijacije njegove debljine. Ovdje su također mjerenja napravljena na 10 različitih pozicija, s naglaskom da je sedam pozicija uzeto s rubova eksperimentalnog papira, a tri pozicije iz sredine papira

Kada se izvršilo mjerenje debljine, eksperimentalni papiri su se „giljotinom“ za papir izrezali na uzorke dimenzije 50x50 mm potrebne za određivanje gramature papira. Gramatura je masa 1 m<sup>2</sup> papira ili kartona izražena u gramima te je mjerna jedinica g/m<sup>2</sup>. Uzorci koji se mjere probiju se iglom, kako bi se mogli objesiti na kukicu uređaja (vage) za određivanje gramature i pustiti ih da slobodno vise. Nakon toga se očita vrijednost sa skale uređaja. Prije mjerenja uređaj je potrebno dovesti u ravnotežu s nulom točkom. Mjerenje gramature papira napravljeno je na tri uzorka po izrađenom papiru.



**Slika 20.** Uređaj (vaga) za mjerenje gramature (lijevo) i Muffolna peć za žarenje (desno)

Naposljetku, iz uzoraka krojenih za određivanje gramature papira pripremljeni su uzorci za određivanje udjela pepela. Udio pepela u papiru određen je u žarenjem uzoraka mase 0,5 g u Muffolnoj peći zagrijanoj na 900 °C. Uzorci su žareni u prethodno žarenim i izvaganim keramičkim lončićima. U izvagane lončiće stavljen je uzorak papira izrezan na sitne komadiće, i uzorci su stavljeni u hladnu Muffolnu peć, koja se postepeno zagrijavala do navedene temperature, na kojoj su se uzorci žarili kroz 4 sata. Napravljena su dva mjerenja po izrađenom eksperimentalnom papiru.

## 5. REZULTATI

### 5.1. Duljina vlakana

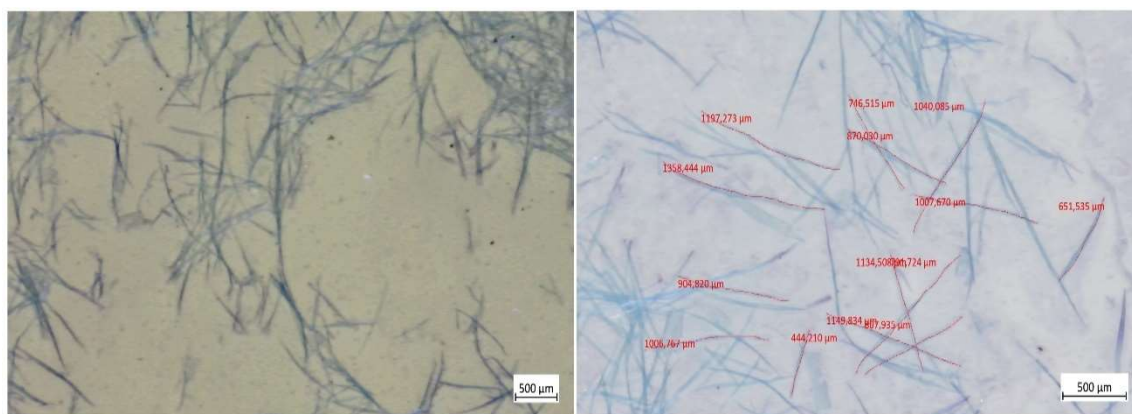
U tablici 2. navedeni su podaci mjerenja duljine vlakana uzoraka smreke i topole (I i II), iz koje je vidljivo da smreka ima više nego dvostruko dulja vlakanca u odnosu na topolu, ali isto tako je i standardna devijacija duljine vlakana puno veća kod smrekovih uzoraka. Također standardna devijacija u oba slučaja drugog načina razvlaknjivanja (Smreka II i Topola II) manja je nego kod prvog načina. Razlog tomu je sasvim sigurno dodatni proces izbjeljivanja i rafinacije vlakana procesom dodatnog razvlaknjivanja blenderom i homogenizatorom.

**Tablica 2.** Rezultati mjerenja duljine drvnih vlakana uzorka smreke i topole

Duljina vlakana - smreka I. ( $\mu\text{m}$ ) n = 40				Duljina vlakana - topola I. ( $\mu\text{m}$ ) n = 40			
Min.	605,94	X	1755,52	Min.	466,31	X	924,0438
Max.	4796,266	$\sigma$	1094,088	Max.	1893,959	$\sigma$	272,4923
Duljina vlakana - topola II. ( $\mu\text{m}$ ) n = 40				Duljina vlakana - smreka II. ( $\mu\text{m}$ ) n = 40			
Min.	444,21	X	881,8197	Min.	904,932	X	2336,925
Max.	1358,44	$\sigma$	230,8432	Max.	5066,203	$\sigma$	1087,344



**Slika 21.** Mikroskopske snimke vlakana uzoraka Smreka II i Smreka I



**Slika 22.** Mikroskopske snimke vlakana uzoraka Topola I i Topola II



Prema slikama 21. i 22. jasno je vidljivo kako su vlakna bolje raspodjeljena u individualna ili u manje snopove u slučaju dodatnog izbjeljivanja i rafinacije. Također kontrast je isto bolji kod drugog seta uzorka kod obje vrste drva, osim nekih ekstremno dugih vlakana kod smreke kod prvog seta.

## 5.2. Bjelina papira

Bjelina papira kod smreke bi trebala biti nešto manja nego kod topole. Razlog tomu je činjenica da je drvo bijele topola već u startu svjetlije od drva smreke, jer sadrži manje ekstraktivnih tvari, kromofora i ne sadrži toliko lignina. Usporedno s filter papirom dobiveni eksperimentalni papiri su imali nižu bjelinu (tablica 6). Posljedica je to premalog stupnja izbjeljivanja i procesa rafiniranja. Pogledamo li uzorke topole i smreke, vidimo da se kod uzoraka IKA i uzoraka iz drugog postupka delignifikacije razlikuju od vlakana pripremljenih na blenderu u prvoj fazi. Rezultat uzoraka Topola IKA ima nižu srednju vrijednost i niže minimalne i maksimalne vrijednosti od Topole II, dok uzorak Smreka IKA ima više vrijednosti od svih dobivenih za vlakna iz smreke. Jedina konstanta su Topola I i Smreka I, koje su očigledno manje bjeline od ostalih uzoraka. Postupak rafiniranja daje bolje rezultate bjeline, ali bi se tu istraživanja trebala dalje nastaviti kako bi sa sigurnošću to mogli dokazati.

**Tablica 3.** Rezultati mjerenja bjeline eksperimentalnih papira

Bjelina dobivenoga papira n = 10							
Topola IKA		Topola I		Smreka IKA		Smreka I	
X	74,26	X	61,11	X	71,29	X	60,25
$\sigma$	0,562	$\sigma$	1,595	$\sigma$	0,853	$\sigma$	1,505
Min	73,20	Min	66,10	Min	70,30	Min	57,7
Max	75,00	Max	70,90	Max	72,80	Max	63,3
Topola II		Smreka II		Topola I + Smreka I		Topola II + Smreka II	
X	74,87	X	65,93	X	64,14	X	67,26
$\sigma$	0,666	$\sigma$	0,832	$\sigma$	0,561	$\sigma$	1,533
Min	74,10	Min	64,5	Min	63,3	Min	63,70
Max	76,40	Max	67,3	Max	65,1	Max	69,80
Filter papir (crna vrpca)							
X	85,08						
$\sigma$	0,275						
Min	84,60						
Max	85,50						

## 5.3. Kolorimetrija

Kolorimetar koji je kalibriran na filter papir, automatski izbacuje rezultate no za potrebu rada oni su uvršteni u tablicu kako bi se mogli lakše usporediti. Rezultate ovih mjerenja želimo dobiti što sličnije onima koji su na filter papiru.

**Tablica 4.** Rezultati mjerenja boje kolorimetrom

Kolorimetrija n = 10									
Topola I					Smreka I				
	X	$\sigma$	Min	Max		X	$\sigma$	Min	Max
L*	91,45	0,323	90,77	91,95	L*	90,57	0,217	90,20	90,88
a*	0,25	0,146	0,10	0,61	a*	-0,51	0,059	-0,59	-0,41
b*	4,50	1,362	3,06	7,57	b*	12,27	1,727	9,24	15,19
$\Delta L^*$	-1,68	0,323	-2,36	-1,18	$\Delta L^*$	-2,56	0,217	-2,93	-2,25
$\Delta a^*$	0,24	0,146	0,09	0,60	$\Delta a^*$	-0,52	0,059	-0,60	-0,42
$\Delta b^*$	6,32	1,362	4,88	9,39	$\Delta b^*$	14,09	1,727	11,06	17,01
Topola II					Smreka II				
	X	$\sigma$	Min	Max		X	$\sigma$	Min	Max
L*	91,80	0,158	91,47	92,12	L*	90,15	0,214	89,72	90,56
a*	0,22	0,095	0,09	0,44	a*	0,11	0,156	-0,08	0,42
b*	2,25	1,155	0,50	4,97	b*	9,05	1,560	6,63	11,86
$\Delta L^*$	-1,33	0,158	-1,66	-1,01	$\Delta L^*$	-2,98	0,214	-3,41	-2,57
$\Delta a^*$	0,21	0,355	0,08	0,43	$\Delta a^*$	0,10	0,156	-0,09	0,41
$\Delta b^*$	4,07	1,155	2,32	6,79	$\Delta b^*$	10,87	1,560	8,45	13,68
Topola IKA					Smreka IKA				
	X	$\sigma$	Min	Max		X	$\sigma$	Min	Max
L*	92,24	0,254	91,97	92,75	L*	92,01	0,128	91,84	92,29
a*	-0,19	0,053	-0,30	-0,11	a*	-0,53	0,095	-0,69	-0,41
b*	-1,15	0,776	-1,92	0,70	b*	2,19	0,880	0,85	3,42
$\Delta L^*$	-0,89	0,254	-1,16	-0,38	$\Delta L^*$	-1,12	0,128	-1,29	-0,84
$\Delta a^*$	-0,20	0,053	-0,31	-0,12	$\Delta a^*$	-0,54	0,095	-0,70	-0,42
$\Delta b^*$	0,67	0,776	-0,10	2,52	$\Delta b^*$	4,01	0,880	2,67	5,24
Topola I + Smreka I					Topola II + Smreka II				
	X	$\sigma$	Min	Max		X	$\sigma$	Min	Max
L*	91,06	0,528	89,75	91,85	L*	91,09	0,292	90,47	91,46
a*	0,16	0,096	0,06	0,35	a*	0,12	0,085	0,02	0,34
b*	9,44	0,705	8,34	10,51	b*	6,69	1,005	5,57	9,19
$\Delta L^*$	-2,07	0,528	-3,38	-1,28	$\Delta L^*$	-2,04	0,292	-2,66	-1,67
$\Delta a^*$	0,15	0,096	0,05	0,34	$\Delta a^*$	0,11	0,085	0,01	0,33
$\Delta b^*$	11,26	0,705	10,16	12,33	$\Delta b^*$	8,51	1,005	7,39	11,01

Kod svjetline papira nema ekstremnih odstupanja, niti između uzoraka a niti od filter papira. Nešto manju svjetlinu ima kombinacija uzoraka Topola I + Smreka I, a i standardna devijacija je tu najveća. Rješenje tog problema se može izvesti tako da se smrekina vlakna više rafiniraju, kako bi se dobila individualna vlakna, a i bolji način vršenja pritiska kada se uzorak nalazi na bugaćici bi mogao biti koristan. Kako se valjkom nije mogao obuhvatiti cijeli uzorak odjednom, vrlo vjerojatno je došlo do izvjesnog raslojavanja vlakana u sredini i nakupljanja snopova na krajevima. Dodatno

je ovakva formacija eksperimentalnog lista papira rezultat korištenje vakuuma pumpe i Büchnerova lijevka, odnosno samog procesa izrade lista papira. Još uzevši u obzir da smreka ima duga vlakna i tamnija je općenito, ukoliko se nakupi u snopovima vidjeti će se razlika u svjetlini i golim okom. Ton boje eksperimentalnih papira je drastično drukčiji od filter papira. Ponovno smreka tu dolazi do izražaja gdje je  $b^*$  komponenta višestruko iznad etalona filter papira. Najznačajnija razlika je kod uzorka Smreka I gdje papir na očigled ima žuti ton boje.



**Slika 23.** Eksperimentalni papir izrađen iz vlakana uzorka Smreka I

Standardna devijacija  $b^*$  komponente najveća je u primjerima prvog načina razvlaknjivanja što znači da bi se vlakanca trebala bolje rafinirati. Papir Topola I ima istu situaciju kao i Smreka I s povišenom komponentom  $b^*$  i velikom standardnom devijacijom što nam potvrđuje činjenicu o nedovoljnom razvlaknjivanju. Papir iz vlakana topole dobivene razvlaknjivanjem na IKA mlinu ima najbolje rezultate u svim komponentama, dok papir iz vlakana smreka dobivenih istim postupkom ima komponente  $L^*$  i  $a^*$  približne onima od filter papira, ali uz značajno odstupanje komponente  $b^*$  u odnosu na filter papir.



**Slika 24.** Eksperimentalni papir izrađen iz vlakana uzorka Topola IKA

## 5.4. Debljina papira

Tablica 5. Rezultati mjerenja debljine papira

Debljina papira ( $\mu\text{m}$ ) n = 10							
Topola I		Smreka I		Topola II		Smreka II	
X	0,123	X	0,136	X	0,12	X	0,140
$\sigma$	0,0305	$\sigma$	0,0120	$\sigma$	0,021	$\sigma$	0,0074
Min	0,083	Min	0,120	Min	0,09	Min	0,128
Max	0,184	Max	0,163	Max	0,15	Max	0,152
Topola IKA		Smreka IKA		Topola I + Smreka I		Topola II + Smreka II	
X	0,112	X	0,126	X	0,189	X	0,152
$\sigma$	0,0338		0,0076	$\sigma$	0,0374		0,0226
Min	0,054	Min	0,114	Min	0,152	Min	0,126
Max	0,172	Max	0,141	Max	0,263	Max	0,195

Prema dobivenim podacima možemo zaključiti da debljina papira također ovisi o duljini vlakana. Pogledamo li IKA postupak vidimo kako je srednja vrijednost debljine papira niža od ostalih. Najveća debljina papira zabilježena je u kombinaciji topole i smreke, zbog već navedenih razloga (pritisak pri valjanju i metoda izrade papira). Kratka vlakna topole ostaju u sredini a duga vlakna smreke se povlače prema rubovima papira. Zamjećujemo to s padom debljine papira u njegovoj sredini, jer je prvih sedam mjerenja rubnih a preostala tri iz sredine papira. Visoka standardna devijacija topole dolazi iz istog razloga kao i kombinacija topole i smreke.

## 5.5. Gramatura

Tablica 6. Rezultati mjerenja gramature papira

Masa papira - Smreka IKA ( $\text{g}/\text{m}^2$ )			Masa papira - Smreka I ( $\text{g}/\text{m}^2$ )		
1.	81	X	1.	84	X
2.	89	87,33	2.	81	81,00
3.	92		3.	78	
Masa papira - Topola I ( $\text{g}/\text{m}^2$ )			Masa papira - Topola IKA ( $\text{g}/\text{m}^2$ )		
1.	99	X	1.	67	X
2.	60	77,67	2.	44	57,33
3.	74		3.	61	
Masa papira - Top II + Smr II ( $\text{g}/\text{m}^2$ )			Masa papira - Top I + Smr I ( $\text{g}/\text{m}^2$ )		
1.	88	X	1.	116	X
2.	85	85,33	2.	104	104,33
3.	83		3.	93	
Masa papira - Smreka II ( $\text{g}/\text{m}^2$ )			Masa papira - Topola II ( $\text{g}/\text{m}^2$ )		
1.	80	X	1.	74	X
2.	72	79,33	2.	71	81,33
3.	86		3.	99	

Iz rezultata navedenih u tablici 6. vidljivo je da papiri iz vlakana smreke imaju značajno veću masu od onih iz topole. Rezultati imaju odnos vezan uz debljinu papira tako da možemo primijetiti da kod papira iz vlakana topole proizvedenih procesom I, prvi mjereni papir značajno odstupa u gramaturi od ostala dva. Prvi mjereni papir uzorka Topole I imao je debljinu od 0,117  $\mu\text{m}$  i težio je 99  $\text{g}/\text{m}^2$ . Drugi je debljine 0,083  $\mu\text{m}$  i imao 60  $\text{g}/\text{m}^2$ , dok treći ima debljinu 0,097  $\mu\text{m}$  i 74  $\text{g}/\text{m}^2$ . S obzirom na to da su se vlakna kod smreke bolje rasporedila po površini, manje su varijacije u izmjerenim masama papira.

## 5.6. Udio pepela

Tablica 7. Rezultati mjerenja udjela pepela

Udio pepela (%)	
Filtar papir	0,01
Topola I	0,13
Smreka I	0,10
Topola II	0,12
Smreka II	0,09
Topola IKA	0,13
Smreka IKA	0,11
Topola I + Smreka I	0,16
Topola II + Smreka II	0,15

Filtar papir (crna vrpca) imao je udio pepela manji od 0,01 %. Eksperimentalni papiri su imali viši udio pepela od filter papira, ali su između sebe bili relativno slični. Najviši udio pepela su imale kombinacije topole i smreke od 0,16 % i 0,15 %. Uzorci Topola IKA i Topola I imali su identičan udio pepela od 0,13 %, a uzorak Topola II imao je udio za 0,01 % manji. Uzorci smreke su se razlikovali za po 0,01 %, najviši udio pepela imao je uzorak Smreka IKA od 0,11 %, zatim Smreka I od 0,10 % i Smreka II od 0,09%. Ono što se može zaključiti je da topola ima malo veći udio pepela od smreke, te da njihove kombinacije imaju najveći udio pepela. Također ukoliko su vlakna kraća i bolje razvlaknjena udio pepela je veći.

## 6. RASPRAVA

Ovim diplomskim radom ispitan je nastanak eksperimentalnog papira. U prvoj fazi diplomskog rada cilj je bio usitniti sirovinu topolovine i smrekovine i prosijati ih na frakcije kako bismo došli do drvnog ivera pogodnog za daljnje istraživanje. Pitanja koje si možemo postaviti je: kako utječe vrsta drva na izrađeni papir, koliko je potrebna fina rafinacija vlakana, i ima li utjecaja na svojstva proizvedenih papira?

Nakon dostizanja željene frakcije drvnog ivera, kemijskim procesom su drvena vlakna izbjeljena. Kod izbjeljivanja imamo problem zagađivanja okoliša i odlaganja kemijski opasnog otpada. Kako smanjiti zagađivanje okoliša pri izbjeljivanju papira, a uspješno izbijeliti vlakna?

U drugoj fazi rada slijedila je priprema proizvodnje eksperimentalnog papira. Ovdje se da raspraviti o načinu proizvodnje, odnosno o prijenosu i pritisku uzorka s filter papira na bugaćicu.

Nakon pripreme i proizvodnje eksperimentalnog papira, u trećoj fazi rada, vršila su se istraživanja svojstava dobivenih eksperimentalnih papira. Usporedba rezultata dviju korištenih sirovina može dovesti do daljnjih istraživanja i međusobnih usporedbi.

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu na temelju dobivenih rezultata i ispitivanja možemo donijeti sljedeće zaključke:

- Vrsta drva uvelike utječe na optička svojstva papira. Tako je u ovome slučaju papir iz vlakana smreka dosta tamniji što se može vidjeti iz rezultata mjerenja kolorimetrom i uređajem za mjerenje bjeline papira,
- Način izrade vlakana je izrazito bitan za ispitana svojstva, jer što je bolja razvlaknjivanje, finoća vlakana je bolja, a time i gramatura i debljina papira, koje uvelike ovise i o rasporedu drvnih vlakana po površini,
- Postupak izbjeljivanja jako je bitan jer nam neuspjeli pokušaj izbjeljivanja varikinom kazuje da drvena vlakna nije lako izbijeliti. Stoga se u ovom procesu moraju koristiti prilično jake kemikalije, uz pažnju i težnju k ekološki prihvatljivijim postupcima izbjeljivanja, a sve kako bi se izbjegla daljnja zagađivanja okoliša,
- Pri proizvodnji papira potrebno ga je cjelokupnog prešati istovremeno, kako ne bi došlo do nakupljanja vlakana po rubovima papira te zbog toga imati papir neujednačene debljine i boje. Posebice ako se za njegovu proizvodnju koristi sirovina vidljivo različite boje, tona i različitih duljina vlakana.

## 8. LITERATURA

1. Abaz, A., 2013: Komparacija metoda ubrzanog starenja pločastih materijala. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb
2. Bajpai, P., 2010: Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper, John Wiley & Sons, Inc.
3. Bajpai, P., 2015: Pulp and paper industry chemicals, Amsterdam; Oxford; Waltham: Elsevier.
4. Bajpai, P., 2018: Biotechnology for pulp and paper processing. Second edition. Singapur: Springer.
5. Jirouš, Rajković. V.: Presentacije za predmet Tehnološki procesi površinske obrade drva, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, Zagreb, akad.god. 2022/2023.
6. Pipić, T., 2018: Usporedba tehnoloških procesa delignifikacije drva, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb.
7. Walker, F. C. J., 2006: Primary wood processing principles and practice. Second edition. Dordrecht: Springer.
8. \*\*\* Španić, N.: Predlošci za vježbe iz kolegija Tehnologija drvnih vlakana i papira, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, Zagreb, akad.god. 2022/2023.
9. \*\*\* <https://www.fibrelab.ubc.ca/files/2013/01/Topic-3.2-Mechanical-Pulping-RefinerPulps.pdf>