

Slama žitarica kao alternativni izvor vlaknaca u izradi papira za novinski tisak

Plazonić, Ivana

Doctoral thesis / Doktorski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:310272>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-25**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)





University of Zagreb
FACULTY OF GRAPHIC ARTS

Ivana Plazonić

**GRAIN STRAW AS AN ALTERNATIVE
SOURCE OF FIBERS FOR COLDSET
PAPER PRODUCTION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014.



Sveučilište u Zagrebu
GRAFIČKI FAKULTET

IVANA PLAZONIĆ

**SLAMA ŽITARICA KAO ALTERNATIVNI
IZVOR VLAKANACA U IZRADI PAPIRA ZA
NOVINSKI TISAK**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Željka Barbarić-Mikočević

Zagreb, 2014.



University of Zagreb
FACULTY OF GRAPHIC ARTS

Ivana Plazonić

**GRAIN STRAW AS AN ALTERNATIVE
SOURCE OF FIBERS FOR COLDSET
PAPER PRODUCTION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. Željka Barbarić-Mikočević, Ph. D.

Zagreb, 2014.

Želim se zahvaliti svima koji su na bilo koji način omogućili izradu ovog doktorskog rada. Brojnim kolegama, kako na Grafičkom fakultetu tako i Šumarskom fakultetu te Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, koji su mi omogućili korištenje potrebite opreme te svojim znanjem i mišljenjem također pripomogli u eksperimentalnom dijelu rada. Zahvaljujem se i voditeljici kemijskog laboratorija Pan – Tvornici papira Zagreb uz čiju pomoć je ovaj rad i započeo.

Posebno veliku zahvalu dugujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Željki Barbarić-Mikočević, koja me konstruktivnim primjedbama i znanjem usmjeravala tijekom izrade doktorskog rada. Zahvaljujem i izv. prof. dr. sc. Vesni Džimbeg-Malčić, prof. dr. sc. Ljubici Matijašević, te posebice prof. dr. sc. Miroslavu Goji koji su svojim savjetima i znanjem uvelike doprinijeli njegovoj kvaliteti.

Veliko hvala svim dragim ljudima i prijateljima za svaku upućenu riječ potpore, ohrabrenja i vjere u danima kada su one bile od velikog značaja za moj entuzijazam u istraživačkom radu, a takvih dana je bilo...

I na kraju, ali nikako manje važno, od sveg srca zahvaljujem mojim najdražima, sinu Jakovu, mužu Gogi, roditeljima i obitelji na bezuvjetnoj ljubavi, vjeri, razumijevanju i podršci čime su uvelike olakšali moj put ka ostvarenju ovog cilja.

Uspjeli smo!

UDK BROJ: 676.222.034.2

Povjerenstvo za ocjenu doktorske disertacije:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Džimbeg-Malčić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica,
2. izv. prof. dr. sc. Željka Barbarić-Mikočević, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, mentorica,
3. prof. dr. sc. Ljubica Matijašević, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, vanjska članica

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Džimbeg-Malčić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica,
2. izv. prof. dr. sc. Željka Barbarić-Mikočević, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, mentorica,
3. prof. dr. sc. Ljubica Matijašević, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, vanjska članica
4. izv. prof. dr. sc. Mirela Rožić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
5. prof. dr. sc. Miroslav Gojo, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, član
6. doc. dr. sc. Alan Antonović, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, zamjenski vanjski član

Datum obrane doktorske disertacije: 29. travnja 2014.g.

Mjesto obrane doktorske disertacije: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije donijelo je sljedeću odluku:

„Obrabila– jednoglasnom odlukom Povjerenstva“

SAŽETAK

Pronalazak alternativnih izvora primarnih celuloznih vlakana od iznimne je važnosti s obzirom da su različite vrste četinjača i listača postale nedostatna osnovna sirovina u proizvodnji papira. Istraživanja u ovom radu su usmjerena na mogućnost dobivanja nedrvenih celuloznih vlakana iz slame najzastupljenijih ratarskih vrsta u Hrvatskoj, pšenice, ječma i pšenoraži, te njihovoj primjeni u izradi papira za novinski tisak. Papiri te kategorije danas se najvećim dijelom proizvode iz sekundarnih sirovina, iskorištenih tiskovina. Dodatkom primarnih celuloznih vlakana žitarica kao zamjenske sirovine primarnim drvnim vlakancima, pri proizvodnji papira za novinski tisak može se oplemeniti pulpa sekundarnih vlakana koja su tijekom postupaka oporabe kemijski zasićena i istrošena.

U svjetskim razmjerima provedena su mnogobrojna istraživanja pronalaska alternativnih nedrvenih sirovina kao izvora celuloznih vlakana. Prvenstveno se proučava njihova primjena u izradi ambalaže i valovite ljepenke (vanjskog – *liner* sloja i unutarnjeg – *fluting* sloja).

Rezultati analize kemijskog sastava slame pšenice, ječma i pšenoraži ukazuju na dostatnu količinu celuloze u slami ispitivanih žitarica, te malu količinu inkrusta, prvenstveno lignina, anorganskih i akcesornih tvari čime predstavljaju potencijalnu sirovinu za dobivanje celuloznih vlakana. Analizom elemenata, ICP-MS metodom, potvrđuje se kako je s kemijskog aspekta slama pšenoraži najpovoljnija za obradu jer sadrži najmanji udio metala kao željeza, cinka, aluminijska, kroma, nikala, olova te polumetala bora i silicija.

Celulozna su vlakana iz slame žitarica izdvojena alkalnim postupkom obrade na dva načina pri definiranim uvjetima. Laboratorijski listovi novinskog papira načinjeni su iz tržišnog novinskog papira koji se u nekim hrvatskim tiskarama koristi za otiskivanje dnevnih novina veće naklade. Optimalni udio vlakana izdvojenih iz slame žitarica koji je dodavan u suspenziju tržišnog novinskog papira utvrđen je na temelju rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava neatisnutih laboratorijskih listova te najkvalitetnije reprodukcije otisnutih laboratorijskih listova s bojama za novinski tisak. Kvaliteta reprodukcije je praćena ispitivanjem otpornosti prema otiranju.

Znanstveni doprinos disertacije je prilog istraživanjima o mogućnosti korištenja celuloznih vlakana slame žitarica hrvatskog podneblja u proizvodnji novinskog papira.

Ključne riječi: slama žitarica, primarna i sekundarna celulozna vlakana, papiri za novinski tisak, mehanička svojstva papira, kvaliteta reprodukcije

ABSTRACT

Finding alternative sources of virgin cellulose fibers is of great importance considering that the different types of coniferous and deciduous become insufficient raw material for the paper production. The research presented in this research paper focuses on the possibility of obtaining non-wood cellulose fibers from the straw the most abundant species in Croatia, wheat, barley and triticale, and their use in newsprint papermaking. These paper categories, today, are mostly products made from recycled raw materials, especially old publications. Usage of the primary cellulosic fibre isolated from straw instead of primary wood fibres, in the newsprint papermaking process can refine recovered pulp where fibres are shortened and chemically saturated with chemicals during the recovery process.

The numerous researches conducted on a global scale found alternative non-wood raw materials, as a source of cellulose fibres, which were mostly focused on their use in the packaging and corrugated cardboard (liner and fluting papers) production.

The chemical composition analysis results wheat, barley and triticale straw, indicate a sufficient amount of cellulose in grain straw and a small amount of incrusting, mainly lignin, inorganic and accessory substances which are an indication of a potential raw material for the cellulose fibre isolation. By analyzing the elements, ICP - MS method, has confirmed that from chemical aspects the triticale straw is the most favourable as a raw material because it contains the smallest proportion of metals such as iron, zinc, aluminium, chromium, nickel, lead and metalloids boron and silicon.

The cellulose fibres were isolated from grain straw by alkaline procedure in two ways at precisely defined conditions. The laboratory newsprint handsheets were made from market newsprint paper that is used in some Croatian publishing houses for printing a daily newspaper in larger editions. The optimum share of fibres isolated from grain straw added in the market newsprint pulp, which is normally used for cold set offset printing, was determined on the laboratory newsprint sheets basis on the mechanical tests results and the highest reproduction quality of printed laboratory handsheets by the colours for newspaper printing. The reproduction quality was monitored through smearing resistance analysis.

The scientific contribution of the thesis is a research enclosure on the possibility of the cellulose fibre isolated from grain straw in the Croatian region usage in the production of newsprint.

Keywords: grain straw, primary and secondary cellulose fibres, newsprint paper, mechanical properties, reproduction quality

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. SVRHA ISTRAŽIVANJA	2
1.2. PROBLEM	2
1.3. CILJEVI I ZADACI ISTRAŽIVANJA	3
2. OPĆI DIO	4
2.1. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA	5
2.2. CELULOZNA VLAKANCA	9
2.2.1. CELULOZNA VLAKANACA KAO IZVOR ZA PROIZVODNJU PAPIRA	9
2.2.2. DOSTUPNOST SIROVINA ZA PRIMARNA CELULOZNA VLAKANACA	12
2.2.2.1. DRVNE SIROVINE	12
2.2.2.2. NEDRVNE SIROVINE.....	14
2.2.3. KEMIJSKI SASTAV SIROVINA ZA IZDVAJANJE CELULOZNIH VLAKANACA.....	17
2.2.3.1. CELULOZA.....	20
2.2.3.2. HEMICELULOZA.....	22
2.2.3.3. LIGNIN.....	23
2.2.3.4. AKCESORNE (EKSTRAKTIVNE) TVARI	26
2.2.3.5. ANORGANSKE TVARI (PEPEO)	26
2.2.4. IZDVAJANJE CELULOZNIH VLAKANACA IZ SIROVINE	27
2.2.4.1. KISELI POSTUPCI PROIZVODNJE CELULOZE	27
2.2.4.2. ALKALNI POSTUPCI PROIZVODNJE CELULOZE	29
2.3. NOVINE KAO PROIZVOD CELULOZNIH VLAKANACA	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. MATERIJALI I OPREMA	36
3.1.1. SIROVINA ZA IZRADU UZORAKA PAPIRA	36
3.1.2. KEMIKALIJE	38
3.1.3. LABORATORIJSKA OPREMA	38
3.2. METODE RADA	40
3.2.1. IZDVAJANJE CELULOZNIH VLAKANACA IZ SLAME ŽITARICA	40
3.2.1.1. POSTUPAK 1. – TERMIČKA OBRADA U NATRIJEVOJ LUŽINI	40
3.2.1.2. POSTUPAK 2. – TERMIČKA OBARADA U VODI S PREDOBRADOM U NATRIJEVOJ LUŽINI	41
3.2.2. KEMIJSKA ANALIZA SLAME I IZDVOJENIH CELULOZNIH VLAKANACA ŽITARICA	42
3.2.2.1. MAKROELEMENTI, MIKROELEMENTI, METALI I POLUMETALI.....	42
3.2.2.2. ORGANSKE I ANORGANSKE TVARI	44
3.2.3. IZRADA UZORAKA PAPIRA	52
3.2.4. IZRADA OTISKA NA UZORCIMA PAPIRA	55
3.2.5. ANALIZA KVALITETE UZORAKA PAPIRA.....	56
3.2.5.1. ANALIZA KVALITETE NEOTISNUTIH UZORAKA PAPIRA.....	57
3.2.5.2. ANALIZA KVALITETE OTISNUTIH UZORAKA PAPIRA	62
4. REZULTATI	65
4.1. KEMIJSKA ANALIZA SLAME I IZDVOJENIH VLAKANACA	66
4.1.1. MAKROELEMENTI, MIKROELEMENTI, METALI I POLUMETALI.....	66
4.1.2. ANALIZA ORGANSKIH I ANORGANSKIH TVARI SLAME I IZDVOJENIH VLAKANACA ..	76
4.2. UČINKOVITOST OBRADBE SLAME ZA IZDVAJANJE CELULOZNIH VLAKANACA	83
4.3. MIKROSKOPSKE SLIKE VLAKANACA KAO SIROVINE ZA IZRADU UZORAKA PAPIRA.	84

4.4.	KVALITETA UZORAKA PAPIRA	89
4.4.1.	KVALITETA NEOTISNUTIH UZORAKA PAPIRA	89
4.4.2.	KVALITETA OTISNUTIH UZORAKA PAPIRA	123
5.	RASPRAVA.....	130
5.1.	KEMIJSKA ANALIZA SLAME	132
5.2.	UTJECAJ POSTUPAKA OBRADJE SLAME NA KEMIJSKI SASTAV CELULOZNIH VLAKANACA.....	138
5.3.	KVALITETA UZORAKA PAPIRA NAČINJENIH S NEDRVNIM VLAKANCIMA ŽITARICA	146
6.	ZAKLJUČAK.....	159
7.	LITERATURA	165
8.	PRILOZI.....	176

ŽIVOTOPIS

POPIS RADOVA I ZNANSTVENE DJELATNOSTI

1. UVOD

1.1. Svrha istraživanja

Kako su dnevne novine još uvijek većinom tiskani medij koji čitatelja izvještava o dnevnim aktualnostima, potreba za podlogom za njihovo otiskivanje i dalje je vrlo visoka. Zbog svakodnevnog izlaženja novine bi trebale biti jeftine, a time i dostupne većem broju čitatelja. Posljedica toga je lošija kvaliteta sirovinskog sastava tiskovne podloge, a time i otiska. Svakodnevno se povećava svijest o važnosti uporabe iskorištenih papira koje najvećim djelom čine upravo dnevne novine. Novine su zapravo same sebi najvećim dijelom sirovina u proizvodnji tiskovne podloge. Problem sekundarnih vlakana dobivenih reciklacijom starih novina je njihovo skraćivanje sa svakim ciklusom reciklacije te povećanje njihove istrošenosti i kemijskog zasićenja. Stoga se pulpa sekundarnih drvnih vlakana često oplemenjuje primarnim drvnim vlakancima kako bi se postigla potrebna kvaliteta papira, odnosno tiskovne podloge.

U ovom istraživanju izradit će se laboratorijski listovi od tržišnog novinskog papira sačinjenog od sekundarnih drvnih vlakana, koji se kao takav i koristi u industrijskom otiskivanju novina, s različitim udjelima izdvojenih celuloznih vlakana iz slame pšenice, ječma i pšenoraži. Formirani laboratorijski listovi otisnut će se u punom tonu, crnim bojilom za novinsku rotaciju, na tiskarskom stroju za probne otiske. Određivanjem mehaničkih svojstava neotisnutih laboratorijskih listova s definiranim udjelom celuloznih vlakana iz slame, kao i određivanjem kvalitete reprodukcije ispitivanjem otiranja bojila s otisnutih laboratorijskih listova procijenit će se njihova kvaliteta u odnosu na laboratorijske listove načinjene samo iz sekundarnih drvnih vlakana. Također će se dati preporuka o optimalnom udjelu primarnih celuloznih vlakana slame žitarica kako bi se postigla zadovoljavajuća kvaliteta papira za novinski tisak.

1.2. Problem

Cilj reprodukcije novina je izrada otiska zadovoljavajuće kvalitete. Da bi to bilo zadovoljeno potrebno je posvetiti pažnju tiskovnoj podlozi na kojoj se novine reproduciraju kao i tehnicima tiska kojom će se izraditi otisak. Kako na kvalitetu tiskovne podloge utječu brojni čimbenici u proizvodnom procesu izrade papira za novinski tisak, od kojih je najvažnija sirovina celuloznih vlakana, u ovom će se istraživanju ispitati mogućnost izrade laboratorijskog lista novinskog papira iz celuloznih vlakana izdvojenih iz slame žitarica. Pratit će se kvaliteta načinjenog laboratorijskog lista novinskog papira u ovisnosti o žitarici kao ulaznoj sirovini,

načinu obrade sirovine te udjelu celuloznih vlakana slame žitarica u suspenziji za izradu laboratorijskog lista novinskog papira.

1.3. Ciljevi i zadaci istraživanja

Opći cilj doktorskog rada je mogućnost upotrebe slame žitarica hrvatskog podneblja kao sirovine za izradu novinskog papira zadovoljavajuće kvalitete obzirom na mehanička svojstva izrađenog papira i kvalitetu reprodukcije.

U tu svrhu:

- proučit će se elementarni, organski i anorganski sastav slame žitarica kao važan kriterij za odabir sirovine pogodne za dobivanje primarnih celuloznih vlakana;
- izdvojiti će se celulozna vlakna iz slame žitarica na dva načina koji su modificirani oblici alkalnog postupka obrade natrijevom lužinom uz definirane procesne uvjete;
- pratit će se kvaliteta izdvojenih celuloznih vlakana ovisno o načinu obrade određivanjem kemijskog sastava izdvojenih celuloznih vlakana;
- koristit će se izdvojena celulozna vlakna slame žitarica za izradu laboratorijskih listova novinskog papira kojima će se odrediti:
 - mehanička svojstva - određivanjem otpornosti prema kidanju preko prekidne duljine, prekidnog istezanja i indeksa kidanja, otpornosti prema prskanju preko indeksa prskanja, otpornosti prema cijepanju preko indeksa cijepanja,
 - optička svojstva - svjetlina, opacitet, $L^* a^* b^*$ vrijednosti,
 - površinska svojstva - glatkost po Bekk-u,
 - udio anorganskih tvari;
- načinit će se probna otiskivanja laboratorijskih listova crnim bojilom za novinski tisak čija će se kvaliteta reprodukcije procijeniti na temelju otpornosti otisaka prema otiranju, 6 odnosno 24 sata nakon otiskivanja.

Na temelju rezultata provedenog istraživanja dat će se smjernice o mogućnosti primjene vlakana slame žitarica hrvatskog podneblja u proizvodnji papira za novinski tisak.

2. OPĆI DIO

2.1. Dosadašnja istraživanja

Do današnjeg dana brojne studije diljem svijeta analiziraju raspoloživost i prikladnost različitih nedravnih sirovina za proizvodnju celuloze. Samo 6% od ukupne svjetske proizvodnje pulpe je iz nedravnih sirovina i to iz vrsta porodica *Gramineae*, *Leguminosae* i *Malvaceae* [1]. Najistraživanije nedrvne biljne vrste su trave poput *Miscanthus* i *Phalaris* te žitarice, obzirom da su karakteristike njihovih vlakana najbližije drvnim vlakancima listača. U posljednjih nekoliko godina brojni svjetski znanstvenici intenzivno pokušavaju pronaći zamjensku sirovinu bjelogoričnom celuloznom vlakancu u brojnim dostupnim biljnim vrstama karakterističnim za pojedine zemlje diljem svijeta.

U mnogim europskim zemljama s povoljnim agroklimatološkim uvjetima kao npr. Nizozemskoj, Italiji, Njemačkoj, Francuskoj, Španjolskoj, Mađarskoj, Grčkoj pa i Hrvatskoj pažnju znanstvenika plijene ratarske biljne vrste kao moguće zamjene drvnoj sirovini. Kemijski sastav kao i morfološke karakteristike čine slamu potencijalnom nedrvnom sirovinom za papirnu proizvodnju. Udio celuloze i lignina u slami, kao glavnih pokazatelja njenog korištenja u proizvodnji papira, varira ovisno o sorti i klimatskim uvjetima uzgojene biljke [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Među najviše istraživane nusprodukte poljoprivrednih usjeva spada slama pšenice, *Triticum spp*, koja je u istraživanjima obrađivana različitim inačicama alkalnih postupka obrade korištenjem natrijeve lužine s ili bez dodatka natrijeva karbonata, kisika i antrakinona (AQ). Celuloza iz slame pšenice je prikladan polimer za dobivanje celuloznih derivata, na što ukazuju njeni spektri snimljeni infracrvenim spektrofotometarom s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) [11].

Thykesson i suradnici ukazuju kako su celulozna vlakanca nedravnih sirovina, neovisno o načinu obrade (konvencionalna Kraft metoda, etanol-soda, konvencionalna bisulfitna metoda ili obrada etanol-voda), slabija u odnosu na vlakanca breze. Stoga izdvojena nedrvna vlakanca daju lošija mehanička svojstva (osobito otpornost prema kidanju) i to redosljedom: breza (kontrolna vlakanca) – miskantus – slama pšenice – trava *Phalaris arundinacea* L) [12].

Pan i suradnici razvili su alkalno-peroksidnu mehaničku obradu (APMP) slame pšenice za proizvodnju pulpe zadovoljavajuće kvalitete koja kao krajnji produkt daje papire za tiskanje poput novinskog [13]. Ova obrada, koja se inače provodi na drvetu listača poput jasike, obuhvaća predobradu namakanja slame pšenice u vodi, obradu s otopinom vodikova peroksida, natrijeve lužine i natrijeva karbonata, razvlaknjivanje, pročišćavanje i zatim ispiranje. Faza izbjeljivanja je dodana radi postizanja svjetline potrebne za novinski papir.

Obrada vrućom vodom dozvoljava smanjivanje utroška peroksida i povećavanje svjetline pulpe. Za navedeni način obrade poželjni su procesni uvjeti pri nižim temperaturama uz odgovarajuće vrijeme retencije. Takvu pulpu je teško izbjeliti do svjetline više od 60% po ISO standardu, čak i uz dva ciklusa izbjeljivanja temeljena na peroctenoj kiselini. Također su istraživane prednosti i nedostci natrijeve lužine i natrijeva karbonata kao izvora lužnatog medija u APMP obradi slame pšenice. Iako je natrijev karbonat jeftinija kemikalija koja daje bolje maseno iskorištenje pulpe, uočeo je kako je natrijeva lužina učinkovitija za postizanje željene svjetline pulpe jer djeluje kao bolji aktivator vodikovog peroksida [14]. Slama pšenice, koja sadrži mali maseni udio prijelaznih metala mangana i željeza, visoki udio zemnoalkalijskih metala magnezija i kalcija te visoki udio silicija, uvelike se razlikuje od drvene sirovine pa za nju nisu potrebni zahtjevni postupci obrade. Naime, predobrada sirovine kelatnim ili kiselim pranjem je učinkovit način smanjivanja udjela prijelaznih metala čime se značajno povećava postizanje svjetline i smanjivanje potroška peroksida u tu svrhu [13]. Enzimski učinak na APMP obradu slame pšenice proučavali su Zhao i suradnici. Dodatak enzima ksilanaze u fazi obrade s alkalnom otopinom vodikova peroksida poboljšao je APMP proces dobivanja pulpe iz slame pšenice kao i njenu konačnu kvalitetu koja se ogleda u svjetlini, prekidnoj duljini i indeksu prskanja. Ovako dobivena pulpa može se izbjeliti kroz dva ciklusa izbjeljivanja s vodikovim peroksidom i do svjetline od 70,5% po ISO standardu, a prekidna duljina izbjeljene pulpe može dosegnuti do 4470 m [15].

Za proizvodnju valovite ljepenke, Petit-Conil i suradnici su industrijsku polukemijsku pulpu listača i pulpu recikliranih vlakana miješali u različitim omjerima s kemijsko-mehaničkom pulpom slame pšenice. Stoga su na pilot postrojenju proizvodili papire za središnji sloj valovite ljepenke (*fluting*) i vanjski sloj valovite ljepenke (*liner*). Zamjena industrijske pulpe s pulpom slame pšenice imala je povoljan utjecaj na karakteristike papira i poboljšala je osobine potrebne za produkciju valovite ljepenke. Smanjen indeks kidanja kao posljedica dodatka pulpe pšenice, kao mehanička karakteristika, za navedenu kategoriju papira nije od velike važnosti. Nazočnost sitnih vlakana u pulpi slame pšenice smanjuje poroznost papira s povećanjem udjela pulpe iz slame pšenice. Pulpa iz slame pšenice može zamijeniti industrijsku polu kemijsku pulpu listača i/ili pulpu recikliranih vlakana do maksimalno 50% bez smanjenja kvalitete valovite ljepenke kao ambalažnog materijala [16].

Dodatak AQ pri obradi slame pšenice natrijevom lužinom uvelike poboljšava mehanička svojstva pulpe. Tako dobivena pulpa miješana s pulpom stare valovite ljepenke u svim omjerima značajno poboljšava mehanička svojstva papira (otpornost prema savijanju, indeks

prskanja, indeks kidanja), osim otpornosti na cijepanje, u odnosu na papir izrađen samo iz pulpe stare valovite ljepenke [17]. Ključnu ulogu u kemijskoj obradi ima predobrada u vrućoj vodi kojom se i do 5%, poboljšava svjetlina pulpe. Ukoliko je predobrada vrućom vodom kombinirana s izbjeljivanjem pomoću peroksida, u alkalnom mediju moguće je proizvesti pulpe ne samo za izradu kutija, poput složivih kartonskih kutija (eng. *folding boxboards*, FBB), nego i za kvalitetnije papire za pisanje i crtanje. Uredski se papiri mogu izrađivati s vlakancima pšenice u masenom udjelu od 20 do 40%. Daljnjim povećanjem udjela vlakana pšenice značajno se smanjuju njihova mehanička i optička svojstva, a time i učinkovitost otiskivanja. Maksimalno postignuta svjetlina pulpe za uredske papire iznosi 75%. Mehanički pristup obrade dobar je za dobivanje neizbjeljenih vlakana za unutarnji sloj valovite ljepenke [18, 19]. Prema drugom literarnom izvoru u proizvodnji uredskih papira maksimalni udio celuloznih vlakana slame pšenice doseže 10% [20].

Potvrđeno je kako upotreba glicerola u postupku izdvajanja vlakana iz slame pšenice pogoduje procesu delignifikacije. U odnosu na postupak obrade natrijevom lužinom uz dodatak AQ te sulfatni proces, obrada s glicerolom daje značajno veće maseno iskorištenje sirovine, iako su optičke karakteristike dobivene pulpe lošije. Od mehaničkih svojstava upotreba glicerola značajno poboljšava otpornost na cijepanje i prekidnu duljinu, dok se otpornost na prskanje smanjuje [21].

Potrebna mehanička svojstva za izradu ambalaže koja pokazuju vlakna izdvojena iz slame pšenice imaju i vlakna izdvojena iz slame zobi i ječma te kukuruzovine. Ona pokazuju približno jednake mehaničke (indeks kidanja, indeks istezanja, indeks prskanja) i optičke karakteristike (svjetlina), dok vlakna izdvojena iz uljane repice nemaju potrebna mehanička svojstva za izradu ambalažnog materijala [22]. Celulozna vlakna izdvojena iz kukuruzovine nisu konkurentna vlakancima iz slame pšenice kako po masenom iskorištenju tako ni po mehaničkim svojstvima (indeks kidanja, indeks prskanja, vlačna čvrstoća). Tijekom uporabe nedrvenih celuloznih vlakana kukuruzovine tijekom četiri ciklusa reciklacije u usporedbi s vlakancima slame pšenice, pokazala su se nepogodna za reciklaciju [23].

Osim navedenih istraživanja mogućnosti dobivanja vlakana iz slame žitarica, provode se i brojna istraživanja na svjetskom nivou s drugim nedrvenim sirovinama kao što su trava, bambus, trstika, pa čak i listovi banane, ananasa, palmi i vinove loze.

Samoniklo bilje finskih polja i pašnjaka proučavao je Katri Saijonkari-Pahkala. Po kriteriju prinosa, masenog iskorištenja, dostupnosti, te anorganskom sastavu sirovine, kao najpogodnije navodi jednosupnice, a kao biljku najvećeg potencijala vrstu *Phalaris*

arundinacea L. iz porodica trava [24]. *Phalaris arundinacea L.* je vrsta karakteristična za skandinavske zemlje, pa je Michael Finell upravo na njoj proveo brojna istraživanja vezana za kvalitetu, transport, skladištenje, pročišćavanje sirovine, kemijsko razvlaknjivanje, izbjeljivanje i proizvodnju papira [25]. Uočeno je kako su karakteristike vlakanaca biljne sirovine uvelike određena uvjetima rasta biljke (klima, tlo), vremenu žetve, procesima obrade, te frakcioniranju sirovine prije postupka obrade. Sastav tla značajno utječe na anorganski sastav sirovine, pa tako glineno tlo za razliku od humusa producira u sirovini primjetno viši udio anorganskih komponenata [25, 26]. Za obradu *Phalaris arundinacea L.* kao sirovine najpogodnija je Kraft metoda, kojom se postiže niži Kappa broj pulpe u odnosu na soda proces. Dodatkom AQ u soda proces povećava se maseno iskorištenje pulpe. Bolja kvaliteta pulpe se postiže suhim frakcioniranjem tj. pročišćavanjem ulazne sirovine odvajanjem listova. Na taj se način smanjuje udio pepela i sadržaj silicija za 40%. Dobivena pulpa pokazuje znatno bolju sposobnost odvodnje, sadrži manje sitnih čestica (eng. *finer*), dulja su dobivena vlakanca te je neovisno o načinu obrade niži Kappa broj [25, 27]. Upotreba ove biljne vrste kao izvora kratkih vlakanaca moguća je u papirima za printanje i pisanje (eng. *fine paper*) i vanjskom sloju valovite ljepenke, bijelom liner papiru. Vlakanca dobivena iz *Phalaris arundinacea L.* su pokazala usporedive osobine s karakteristikama bjelogoričnog celuloznog vlakna breze [28, 29].

Čičak artičoke, *Cynara Cardunculus L.*, samonikla brzorastuća biljka mnogih regija diljem Europe, Sj. Afrike, Kanarskih otoka i Južne Amerike s visokom produkcijom biomase, je vlaknasta sirovina s obećavajućim rezultatima na području papirne industrije. Pulpa dobivena iz stabljike te biljke pokazuje visoku iskoristivost i dobre osobine čvrstoće [30, 31]. S lakoćom se prevodi u pulpu prihvatljive kvalitete za sve oblike alkalne obrade, kako za klasične sulfatne i soda procese bez i uz dodatak AQ, tako i za nekonvencionalne procese ekološki prihvatljivih metoda (kao što je etanol koja je glavna komponenta autokataliziranog procesa) [32]. AQ je aditiv u procesu dezintegracije koji ima funkciju povećanja stupnja delignifikacije, a najbolje rezultate daje pri masenom udjelu 0,20% u sulfatnom procesu [33]. Ova biljna vrsta se može miješati s drvnim vlakancima i koristiti za proizvodnju vanjskih i unutarnjih slojeva valovite ljepenke.

Vlakanca izdvojena iz bambusa također se smatraju pogodnim u proizvodnji pulpe i papira jer osiguravaju dobra mehanička svojstva, kako zbog svoje duljine (2,65 mm) tako i zbog kemijskog sastava (61,2% celuloze i 26,8% lignina) [34]. Bambus je vrlo važna sirovina u papirnoj industriji Indije, Pakistana, Tajlanda i Kine. Iako vlakanca bambusa sadrže visok

udio α -celuloze (do 94,9%) te izbjeljivanjem mogu doseći svjetlinu od 92,4%, niže su kvalitete i skuplje proizvodnje u usporedbi s vlakancima listača [35].

Među sve popularnije brzorastuće biljke široke primjene, kako za proizvodnju goriva tako i papirnih proizvoda, ubraja se i vrsta trave miskantus, *Miscanthus spp.*, porijeklom iz Japana. Vlakanca miskantusa ojačavaju papire dobivene od recikliranih vlakanaca čime poboljšavaju mehaničke karakteristike papira dobivene od sekundarnih vlakanaca [36].

Stabljika vinove loze kao nusprodukt ratarske proizvodnje zbog niskog sadržaja silicija također se smatra sirovinom vrijednom pažnje u papirnoj industriji. Kao i druge nedrvne sirovine obiluje kalijem i kalcijem. Zanimljivo je da u visokom udjelu sadrži lignin (28,1%), holocelulozu (65,4%) i ekstraktivne tvari (čak 11,3%), dok α -celulozu sadrži u izrazito malom udjelu (35%). Duljina vlakanaca im je svega 0,59 mm. U usporedbi s ostalim jednogodišnjim biljkama to su izrazito kratka vlakanca, ali s aspekta papirne industrije formiraju papire zadovoljavajućih mehaničkih svojstva (indeks cijepanja $5,74 \text{ mN m}^2 \text{ g}^{-1}$, prekidna duljina 3220 m, te indeks prskanja $1,72 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$) [37].

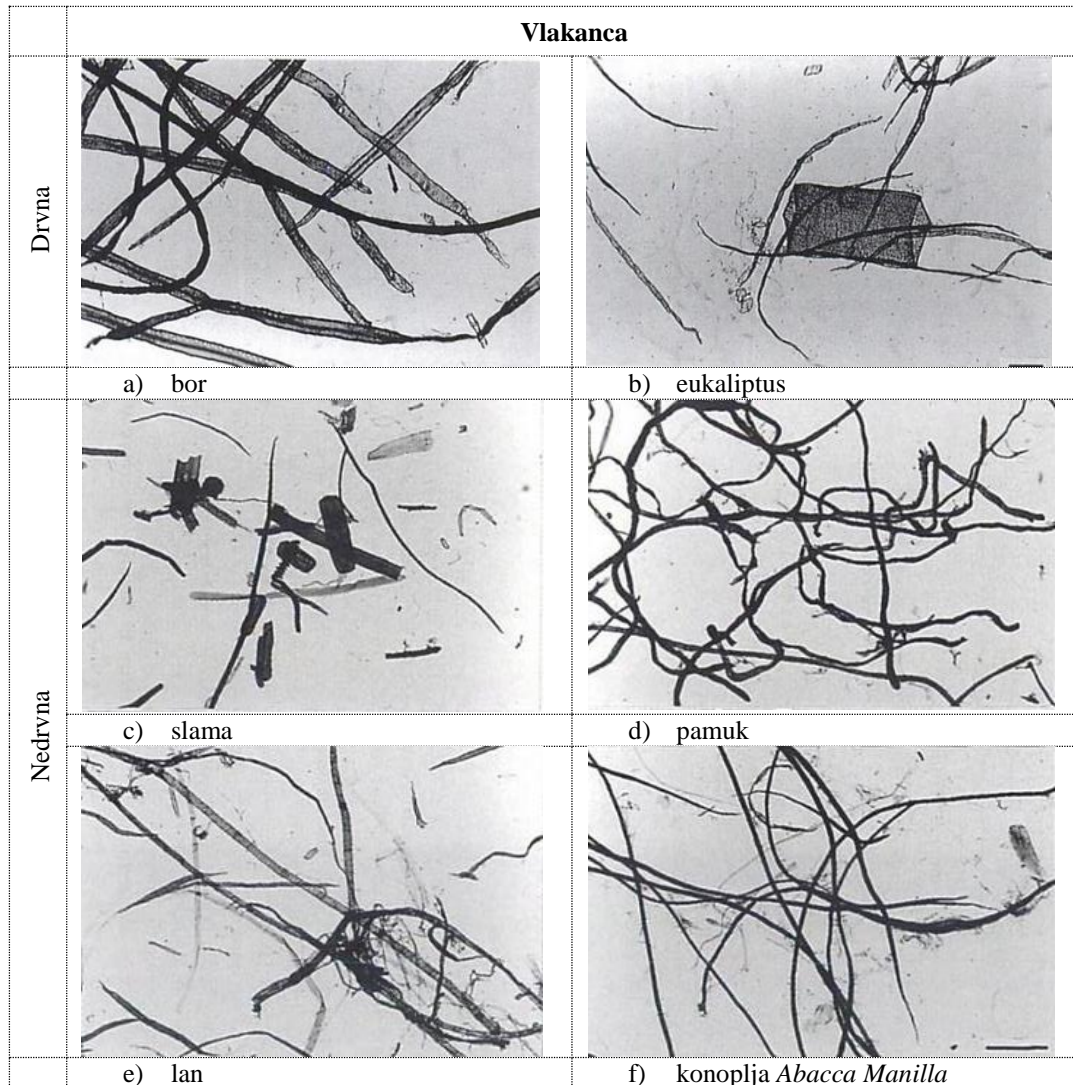
S obzirom da su navedena istraživanja pronalaska alternativnih nedrvenih sirovina kao izvora celuloznih vlakanaca bila usmjerena na njihovu primjenu najvećim dijelom u izradi ambalaže te vanjskog i unutarnjeg sloja valovite ljepenke, ovo novije istraživačko područje otvoreno je za brojna daljnja znanstvena istraživanja i analize.

2.2. Celulozna vlakanca

2.2.1. Celulozna vlakanaca kao izvor za proizvodnju papira

Celulozna vlakanca koja u najvećoj mjeri izgrađuju papir su strukturne stanice biljaka. S tog stajališta papir se može izraditi od različitih vrsta biljnih sirovina. U praksi je sirovina za proizvodnju papira ograničena brojnim čimbenicima kao što su: dostupnost, količina i kvaliteta vlakanaca. Celulozna vlakanca kao osnovna sirovina u proizvodnji papira mogu biti primarna (dobivena iz biljne sirovine) te sekundarna (reciklirana vlakanca dobivena od iskorištenih, otpadnih papira i kartona) [38]. Drvo je bez sumnje, najveći izvor primarnih vlakanaca za proizvodnju papira i papirnih proizvoda. Četinjače (bor, jela, smreka) i listače (bukva, grab, hrast, kesten, topola, breza, lipa, vrba) su osnovne drvene sirovine za proizvodnju papira. Primarna vlakanca mogu se dobiti i preradom odrvenjenih jednogodišnjih i višegodišnjih biljaka, tekstilnih biljaka (pamuk, lan, konoplja, juta), raznih vrsta trava

(bambus, trska, Esparto trava) i dijelova žitarica (slama). Ovisno o svom porijeklu primarna vlakanca razlikuju se po svojoj morfologiji (slika 1.).



Slika 1. Morfološka razlika između tipova vlakanaca drvne i nedrvne pulpe [39]

Zadnjih desetak godina uz primarna drvna vlakanca sve veću važnost i primjenu imaju sekundarna drvna vlakanca dobivena reciklacijom iskorištenih papira i kartona. Iz tablice 1. vidljivo je kako se u periodu od 10 godina u papirnoj proizvodnji smanjila upotreba primarnih celuloznih vlakanaca za 18%, dok je istovremeno porasla upotreba sekundarnih vlakanaca za 26%. Za očekivati je kako će se ovaj trend i dalje nastaviti u budućnosti.

Tablica 1. Prosječna potrošnja sirovina i pomoćnih sredstava za proizvodnju papira, kartona i valovite ljepenke u svijetu [40]

Sirovine	Maseni udio / %		
	1995.	1999.	2005.
Celulozna vlakna (drvo, jednogodišnje biljke – <i>primarna vlakna</i>)	44	43	36
Drvenjača (<i>primarna vlakna</i>)	11	11	11
Stari papir (<i>sekundarna vlakna</i>)	34	35	43
Aditivi – pomoćna sredstva	11	11	11

U tablici 2. prikazana je duljina i širina vlaknanaca dobivenih iz drvnih i nedrvnih sirovina. Zbog svoje duljine vlaknanca četinjača se češće koriste u proizvodnji papira u odnosu na vlaknanca listača. U proizvodnji papira, osobito procesu stvaranja listova, poželjna su vlaknanca različitih duljina kako bi se postigle željene karakteristika papira. Duža vlaknanca, porijeklom iz četinjača (tablica 2.), papiru daju čvrstoću. Zbog njihove sklonosti k grupiranju, za bolje stvaranje papirnog lista potreban je dodatak kraćih vlaknanaca dobivenih od listača [39, 42]. Za postizanje odgovarajućeg opaciteta, glatkoće i kvalitete otiskivanja odgovorna su također kratka vlaknanca listača [24, 43].

Tablica 2. Dimenzije primarnih vlaknanaca ovisno o vrsti [41]

Dimenzije vlaknanaca / mm		
Vrsta vlakna	Prosječna duljina	Prosječna širina
Pamuk	10,0 - 60,0	0,020
Lan	5,0 - 60,0	0,012 - 0,027
Konoplja	5,0 - 55,0	0,025 - 0,050
Bambus	1,5 - 4,0	0,025 - 0,040
Esparto trava	0,5 - 2,0	0,013
Salama žitarica	1,0 - 3,4	0,023
Juta	1,5 - 5,0	0,020
Listače	1,0 - 1,8	0,030
Četinjače	3,5 - 5,0	0,025

2.2.2. Dostupnost sirovina za primarna celulozna vlaknaca

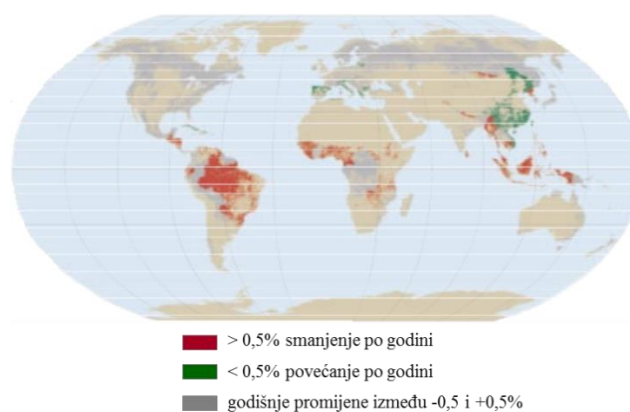
2.2.2.1. Drvne sirovine

Šuma je danas jedan od najvećih izvor sirovine prirodnih vlakana. Naime, procjenjuje se da se oko 90% sve pulpe proizvodi od drveta [44], a oko 16% drvne mase se rabi za proizvodnju papira. U tehnološkom smislu dva glavna izvora drvnih vlaknaca su listače i četinjače. Četinjače su isključivo meko drvo, dok listače mogu biti tvrde (bukva, grab, hrast i kesten) i meke (topola, breza, lipa i vrba) [45]. Na godinu se proizvede više od 163 milijuna tona nove celulozne pulpe, od čega više od 95% dobiveno iz drvne mase, a tomu treba dodati i više od 95 milijuna tona recikliranoga materijala [46].

Iako šume čine 30% ukupne zemljine kopnene površine, raspoloživost drvne sirovine izravno ovisi o dinamičkim promjenama šumskih ekosustava, kako negativnim (krčenje šuma, prirodne nepogode), tako i pozitivnim (pošumljavanje i prirodno širenje šuma).

Činjenica je da je u Europi prije 10.000 godina 80 - 90% površine bilo pokriveno šumama, a danas ta pokrivenost iznosi samo 33%. Oko 60.000 šumskih požara na godinu u Europi uništi 700.000 hektara šuma [46].

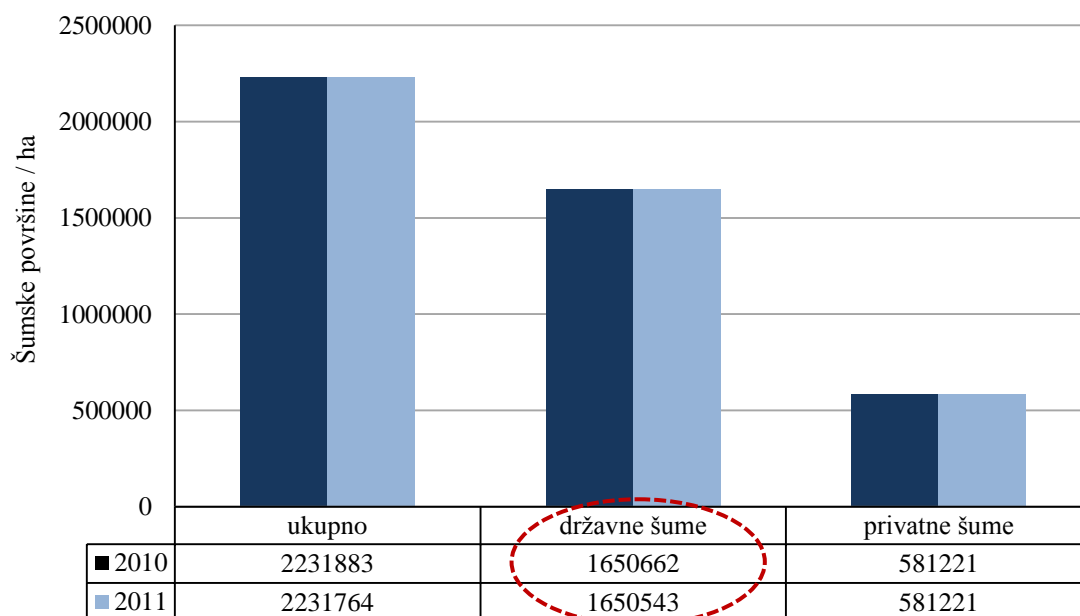
Prema podacima FAO (*Food and agricultural organization of the unated nation*) iz 2005. godine (slika 2.) najveći gubitci šuma zabilježeni su u Južnoj Americi (Brazil, 3 milijuna ha godišnje), Indoneziji (1,8 milijuna ha godišnje) te Središnjoj Africi, dok su povećanje šumskog ekosustava doživjele Azija i Europe (Kina, 4 milijuna ha godišnje te Francuska, Italija, Španjolska, Portugal). Globalno gledano već danas su različite vrste četinjača i listača postale nedostatna osnovna sirovina za proizvodnju papira [47].



Slika 2. Promjene u šumskom ekosustavu u razdoblju od 2000. do 2005. godine [47]

Osim smanjenja šumskih površina, zamjetan je i svakodnevni porast uporabe papira i papirnih proizvoda što je u skladu s povećanjem stanovništva i životnog standarda. Naime, prema Opačiću, ako se stanovništvo poveća za 20%, potreba za industrijskim drvom se povećava za 33% [48]. Predviđa se porast upotrebe papira od 2,8% godišnje [42].

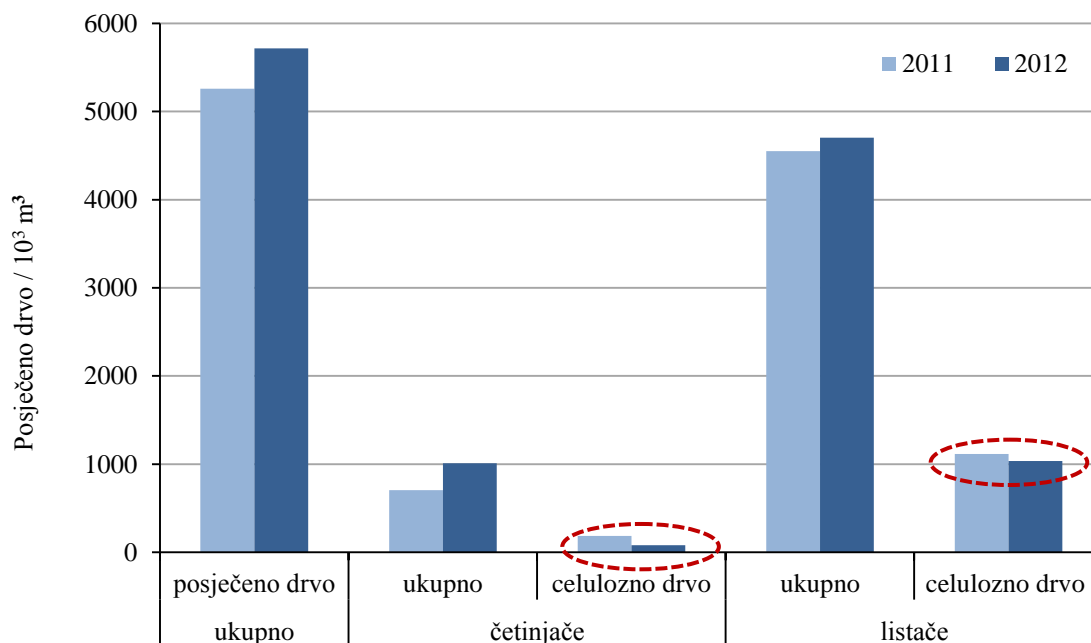
Hrvatska ima oko 2,232 milijuna hektara šumske površine, od čega je 74% u državnom vlasništvu, a ostatak u privatnom. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku (DZS) za 2011. godinu upravo je u državnom vlasništvu došlo do blagog smanjenja šumskih površina u odnosu na prethodnu godinu (0,01%), dok su šume u privatnom vlasništvu ostale nepromijenjene (slika 3.).



Slika 3. Promjene šumskih površina u Hrvatskoj [49]

Također, prema podacima DZS u 2012. godini u odnosu na prethodnu posječeno je 9% više drvene sirovine, kako četinjača tako i listača [50], od toga 43% više četinjača i 3% više listača.

Iako je iz slike 4. uočljiv porast sječe drveća u Hrvatskoj za 2012. godinu, smanjuje se njegova namjena za primjenu u papirnoj industriji.



Slika 4. Sječa drvene biomase u Hrvatskoj [50]

Proizvodnja celuloznog drveta smanjena je za 56% iz posječenih četinjača (smreka, jela), a za 7% iz posječenih listača (crna i siva topola). Posječeno drvo listače najviše nalazi primjenu kao ogrjevni materijal (bukva), a drvo četinjače u industriji kao trupci i građevinsko drvo.

2.2.2.2. Nedrvne sirovine

Kako papirnu industriju ne mogu snabdjeti različite vrste crnogoričnog i bjelogoričnog drveća dovoljnim količinama primarnih celuloznih vlakana potreban je pronalazak i drugih izvora vlakana. Stoga je posljednjih nekoliko godina u svijetu pojačan interes za pronalaženje nedrvenih izvora primarnih celuloznih vlakana. Ovisno o podneblju (klima, tlo, reljef) u pojedinim zemljama svijeta dostupne su različite nedrvne biljne sirovine (tablica 3.) koje su postale predmet znanstvenih istraživanja kao alternativne sirovine primarnih drvenih vlakana. Brojni centri i organizacije kao što su Paper Industrial Research Institute of China (PIRIC), United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), Central Pulp and Paper Research Institute (CPPRI) u Indiji i International Agro-Fiber Research center u Wisconsin Madison, osigurali su brojne informacije o nedrvenim vlakancima kao potencijalnoj sirovini za proizvodnju papira. U brojnim zemljama upotreba nedrvenih vlakana više nije stvar izbora, nego potreba. Primjerice, u Kini i Indiji više od 50% proizvodnje pulpe za papir čine nedrvna vlakana [42].

Tablica 3. Popis izvora prirodnih vlakana i gruba procjena njihovih količina u svijetu [41]

Svjetski izvor prirodnih primarnih vlakana	suha tvar / t
Drvo	1750,000.000
Slama (pšenica, riža, ječam, zob, raž, lan, trava)	1145,000.000
Stabljika (kukuruz, sorgum, pamuk)	970,000.000
Šećerna trska	75,000.000
Trska	30,000.000
Bambus	30,000.000
Sortirani pamuk	15,000.000
Srčika (juta, kenaf, konoplja)	8,000.000
Papirus	5,000.000
Liko (juta, kenaf, konoplja)	2,900.000
Pamuk pročišćen	1,000.000
Esparto trava	500.000
List (američka agava, manila, henequen)	480.000
Sabai trava	200.000
Ukupna količina	4033,080.000

Iz tablice 3. vidljivo je kako se kao alternativni izvor primarnih vlakana sve više nameće slama raznih vrsta žitarica koja je po prinosu odmah iza drvene sirovine. Nažalost, danas se stabljike žitarica upotrebljavaju neracionalno ili se uopće ne upotrebljavaju. Primjerice, pšenične slame se u svijetu tijekom jedne godine proizvede u količini oko približno 350,000.000 tona od čega se samo 0,52% preradi u celulozna vlakna [48].

Danas se u europskim zemljama sve više radi na pronalasku optimalne ratarske vrste kao izvora celuloznih vlakana obzirom na njihov kemijski sastav te moguću iskoristivost i kvalitetu dobivenih celuloznih vlakana.

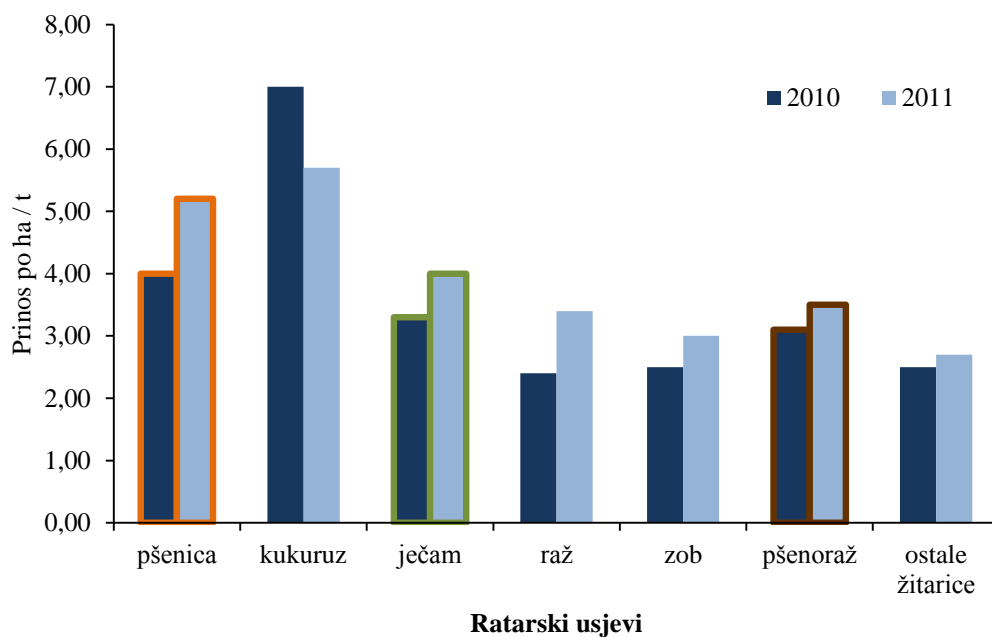
Da bi neka biljka bila upotrebljiva za proizvodnju vlakancima, mora ispunjavati određene preduvjete:

- dovoljan udio celuloze u biljci,
- dovoljna količina biljke u prirodi,
- jednostavan postupak prikupljanja i transportiranja do mjesta prerade,
- jednostavan način prerade,
- povoljni troškovi prerade,
- moguće dobivanje kvalitetne sirovine za daljnju upotrebu.

Sve navedene uvjete, uglavnom, ispunjava slama [45]. Usporedbom drveta sa slamom uviđa se važnost i smisao upotrebe slame za papirnu industriju. Naime, dok jedno stablo dozrije za sječu potrebno je 30 do 50 godina, a iz njega se može dobiti oko 2,5 m³ drvene mase te se u konačnici dobije 750 kg celuloze. S druge strane kao nusprodukt u proizvodnji žitarica tijekom jedne godine nastane od 3,5 do 4 t slame po hektaru površine poljoprivrednog zemljišta od kojih je moguća proizvodnja od 1,4 do 1,6 t celuloze [45]. Sve su to razlozi zašto bi korištenje poljoprivrednih biljaka kako u svijetu, tako i kod nas, trebalo dobiti veću važnost.

Hrvatsko zemljopisno područje ima povoljne klimatske uvjete, te pogodno tlo i reljef što dokazuje činjenica uspješno uzgojenih brojnih ratarskih kultura [51]. To u konačnici rezultira velikim resursima slame koja bi svoju primjenu mogla naći i u proizvodnji papira. Slama se u Hrvatskoj još uvijek prvenstveno promatra kao otpadni produkt, spaljuje se, zaorava, koristi kao stočna stelja pa je stoga potrebno analizirati koje bi ratarske kulture u Hrvatskoj mogle dati slamu iskoristivu kao alternativu primarnim drvnim celuloznim vlakancima u papirnoj industriji.

Kako je i vidljivo iz slike 5., osim kukuruza, koji nakon žetve daje kukuruzovinu, od ratarskih kultura koje daju slamu u Hrvatskoj su najzastupljenije pšenica, ječam i pšenoraž (hibridna vrsta pšenice i raži u narodu znana i kao tritikal).

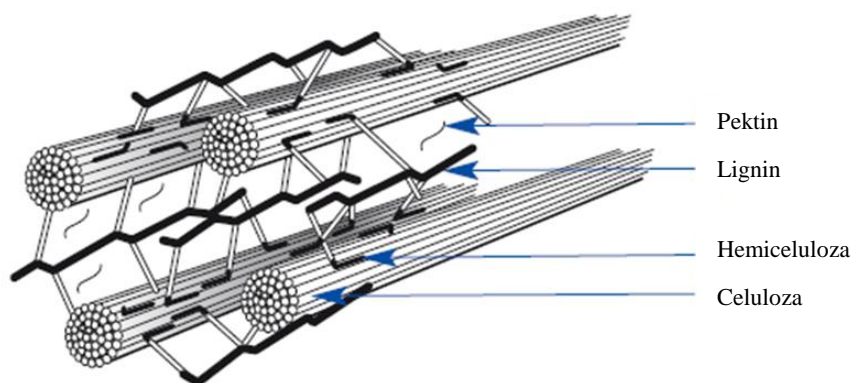


Slika 5. Prinos oraničnih usjeva po hektaru u Hrvatskoj [51]

Ove su kulture u 2011. godini dale najveći prinos zrna, što u konačnici rezultira velikim resursima slame koja svoju primjenu može naći i u proizvodnji papira s obzirom da je odnos zrno : slama = 1:1 [52]. Osim što je riječ o žitaricama s najvećim prinosom zrna, a time i slame u 2011. godini, iz slike 5. vidljivo je da u odnosu na prethodnu 2010. godinu došlo do porast prinosa pšenice za 30%, ječma za 21% i pšenoraži za 13% te je za očekivati da će se trend porasta prinosa nastaviti i u idućim godinama. Istovremeno, prinos najzastupljenije žitarice u Hrvatskoj, kukuruza, se smanjuje za 19%.

2.2.3. Kemijski sastav sirovina za izdvajanje celuloznih vlaknaca

Osnovna sirovina za proizvodnju papira je celulozno vlakno koje se dobiva kemijskim i mehaničkim obradama mnogobrojnih biljnih vrsta koje sadrže celulozu. Celuloza se ne proizvodi, već se izdvaja od ostalih biljnih dijelova [48]. Naime, biljke su izgrađene od celuloznih vlaknaca učvršćenih brojnim drugim supstancama, čiji se omjer mijenja ovisno o biljnoj vrsti [53]. S gledišta proizvođača papira svi dijelovi biljke osim celuloznog vlakna su nepoželjne primjese, tzv. inkrusti u koje se ubrajaju prvenstveno lignin, akcesorne tvari (smole, masti, voskovi, tanin, biljni pigmenti, proteini, škrob), anorganske tvari (pepeo) i hemiceluloza (pentozani i heksozani) (slika 6.).



Slika 6. Struktura i sastav biljne stanice [54]

Općenito, četinjače sadrže veće količine celuloze (40 - 45%), više lignina (26 - 34%) te pentozana (19 - 26%) u usporedbi s listačama kod kojih je udio celuloze 38 - 49%, lignina 23 - 30%, te pentozana 19 - 26% (tablica 4. i 5.).

Tablica 4. Kemijski sastav četinjača i listača kao drvene sirovine [55]

Vrsta	Holoceluloza	α -celuloza	Pentozani	Klason Lignin	Anorganske tvari
Četinjače	71,7 ± 5,7	45,4 ± 3,5	19,3 ± 2,2	23,0 ± 3,0	0,5 ± 0,3
Listače	64,5 ± 4,6	43,7 ± 2,6	9,8 ± 2,2	28,8 ± 2,6	0,3 ± 0,1

Tablica 5. Kemijski sastav nekih vrsta četinjača i listača [45]

Vrsta drva	Celuloza	Lignin	Hemiceluloza		Akcesorne tvari	Pepeo
			Pentozani	Heksozani		
Bor	42,0	29,5	10,8	12,8	4,3	0,50
Smreka	50,0	30,0	6,3	18,0	3,3	0,70
Bukva	45,4	22,7	24,3	4,3	2,2	0,96
Topola	47,4	22,5	22,7	2,6	4,0	0,84
Breza	42,0	28,3	25,8	4,6	3,7	0,70

Drvo četinjača i listača kao glavna sirovina za proizvodnju celuloze čini oko 95% sirovine za kemijsku preradu [48]. Preostalih 5% sirovina za izdvajanje celuloznih vlaknaca otpada na

ostale biljne sirovine, a priopćeni podaci o kemijskim svojstvima nedravnih vlakana uvelike variraju (tablica 6.).

Tablica 6. Kemijski sastav nekih od najčešćih prirodnih vlakana [41]

Vlakana dobivena iz:	Primjer:	Udio / %			
		Celuloza	Lignin	Pepeo	Silicij
stabljike slame	Riža	28 - 36	12 - 16	23 - 28	15 - 20
	Pšenica	29 - 35	16 - 21	26 - 32	4,5 - 9
	Ječam	31 - 34	14 - 15	24 - 29	5 - 7
	Zob	31 - 37	16 - 19	27 - 38	6 - 8
	Raž	33 - 35	16 - 19	27 - 30	2 - 5
trske	Šećerna trska	32 - 44	19 - 24	27 - 32	1,5 - 5
	Bambus	26 - 43	21 - 31	15 - 26	1,7 - 5
trave	Esperato	33 - 38	17 - 19	27 - 32	6 - 8
	Sabai	22,0	23,9	6,0	-
lika	Kenaf	31 - 39	15 - 19	22 - 23	5
	Juta	45 - 53	21 - 26	18 - 21	2 - 5
srčike	Kenaf	31 - 44	15 - 21	-	2,2
	Juta	41	24	22	0,8
lista	Američka agava	60,8	8,8	17,3	1,1
	Manila	43 - 56	7 - 9	21 - 24	0,5
ljuske sjemena	Pročišćeni pamuk	80 - 85	-	0,8 - 2	-
drveta	Četinjača	40 - 45	26 - 34	7 - 14	-
	Listaća	38 - 49	23 - 30	19 - 26	-

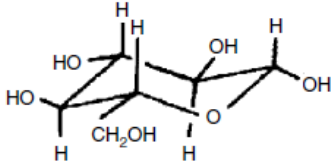
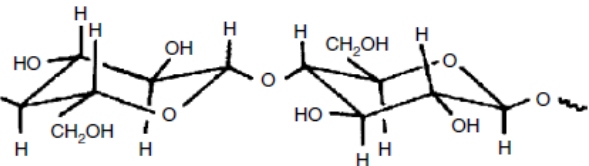
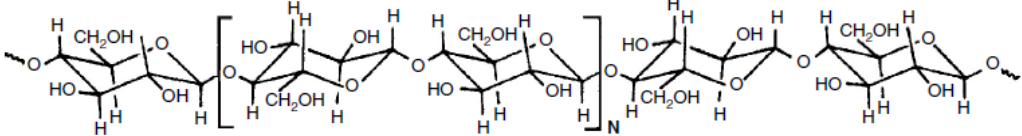
Osnovna razlika između drvnih i nedravnih vlakana jest njihov kemijski sastav. Iako su kao i drvena građena od tri osnovna elementa (celuloze, hemiceluloze i lignina), njihov udio u nedravnim vlakancima je bitno drugačiji nego u cjelovitom drvu. Odstupanja ovise o izvoru i starosti vlakana te postupku njihova izdvajanja. Iako je teško generalizirati, u usporedbi s vlakancima listača i četinjača, većina nedravnih biljnih vlakana se razlikuju po većem sadržaju pepela i u njemu značajanom udjelu silicija, manjem sadržaju lignina, podjednakom sadržaju celuloze te većem sadržaju pentozana (hemiceluloze) [56]. Upravo radi ovakvog

sastava slama se lagano kuha, a hemicelulozni dio se brzo hidrolizira. Glavni problem nedrvenih sirovina, kao potencijalne alternative drvnjoj, je visoki udio silicija koji je čak u nekim vrstama i do 100 puta viši nego u drvnim sirovinama [25]. Važno je naglasiti kako poljoprivredne biljke imaju najveći sadržaj celuloze u trenutku postignutog maksimuma svoga rasta, odnosno donošenja plodova. Slama, trstika i slične biljke su najbolje za izolaciju celuloznih vlaknaca pri gubitku svoje zelene boje i njenom prijelazu u žutu. Kako ove biljke stajanjem gube udio celuloze jako je bitno da se žetva obavi na vrijeme [48].

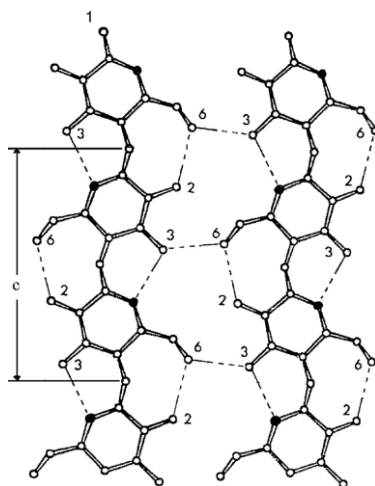
2.2.3.1. Celuloza

Kemijski gledano, celulozno vlakno je makromolekularni ugljikov polimer građen isključivo od D-glukoznih monomera povezanih β -(1 \rightarrow 4)-glikozidnim vezama. Dvije susjedne jedinice glukoze međusobno se vežu β -(1 \rightarrow 4)-glikozidnom vezom eliminacijom jedne molekule vode između njihovih hidroksilnih skupina na C₁ i C₄ atomu. Naime, β -pozicija OH-skupine na C₁ atomu zaokrenuta je za 180° prema slijedećoj jedinici glukoze oko C₁-C₄ osi prstena piranoze [57]. Stoga je i pravilan kemijski naziv celuloze 1,4- β -D-glukopiranoza, a empirijska formula (C₆H₁₀O₅)_n. Iz tablice 7. vidljivo je kako je celobioza osnovna građevna jedinica celuloze zato što je ponavljajuća jedinica celuloznog lanaca navedeni disaharid s duljinom od 1,03 nm.

Tablica 7. Strukturne formule građevnih jedinica celuloze [55]

Kemijski spoj	Kemijska formula
<i>glukoza</i>	
<i>celobioza</i>	
<i>celuloza</i>	

Osnovu celulozne strukture čini lanac formiran od anhidroglukoznih jedinica (monomer celuloze) čiji broj definira stupanj polimerizacije. Stupanj polimerizacije (DP) prirodne drvene celuloze najčešće se kreće oko 10.000 glukoznih jedinica i manji je od celuloze pamuka koja iznosi i do 15.000. Zbog jake tendencije za stvaranjem intra- i intermolekularnih vodikovih veza (slika 7.), skupine lančastih molekula celuloze agregiraju u mikrofibrile koje tvore visoko uređene (kristalinične) ili manje uređene (amorfne) regije [58].



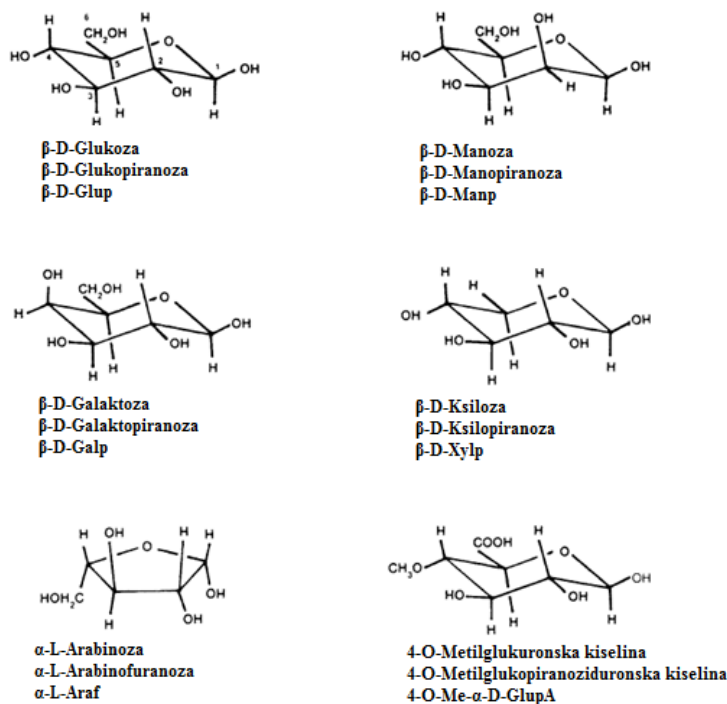
Slika 7. Planarna projekcija dvaju celuloznih lanaca koja prikazuje inter- i intramolekularne vodikove veze [55].

Celuloza nikad nije pronađena u potpuno kristaliničnom obliku, ali se pojavljuje kao djelomično kristalinična i djelomično amorfna tvar što ovisi o izvoru celuloze. Primjerice, celuloza dobivena iz pamuka i različitih algi (*Valonia*) je jako kristalinična za razliku od celuloze dobivene iz drveta koja je slabo kristalinična [39]. Mikrofibrile se dalje udružuju u poluduguljaste štapičaste tvorevine, koje se još nazivaju i micle. Micle su u obliku snopića (fibrila) međusobno linearno povezane i tvore celulozno vlakno. Takva struktura daje celuloznom vlaknu odgovarajuću mehaničku tvrdoću kao i kemijsku otpornost. Većina reagensa jednostavno ne može prodrijeti kroz površinu vlakana. Celuloza se može alkilirati i acilirati, ali samo na nekim vanjskim hidroksilnim skupinama. Ovakva fibrilarna struktura karakteristična je za prirodnu celulozu koja se još naziva i celuloza tip I. Celuloza tip II je drugi važan oblik celuloze koji nije prisutan u prirodi ali se koristi za dobivanje derivata celuloze. Celuloza II se dobiva iz prirodne celuloze mercerizacijom (obradom u jakoj lužini) i regeneracijom (obrada s ugljikovim disulfidom radi dobivanja topljivih ksantan derivata).

Celuloza III se dobiva obradom prirodne celuloze s tekućim amonijakom na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz isparavanje amonijaka. Lužnatom obradom celuloze III također se dobiva celuloza II. Celuloza IV dobiva se zagrijavanjem celuloze III u glicerolu na $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ [55].

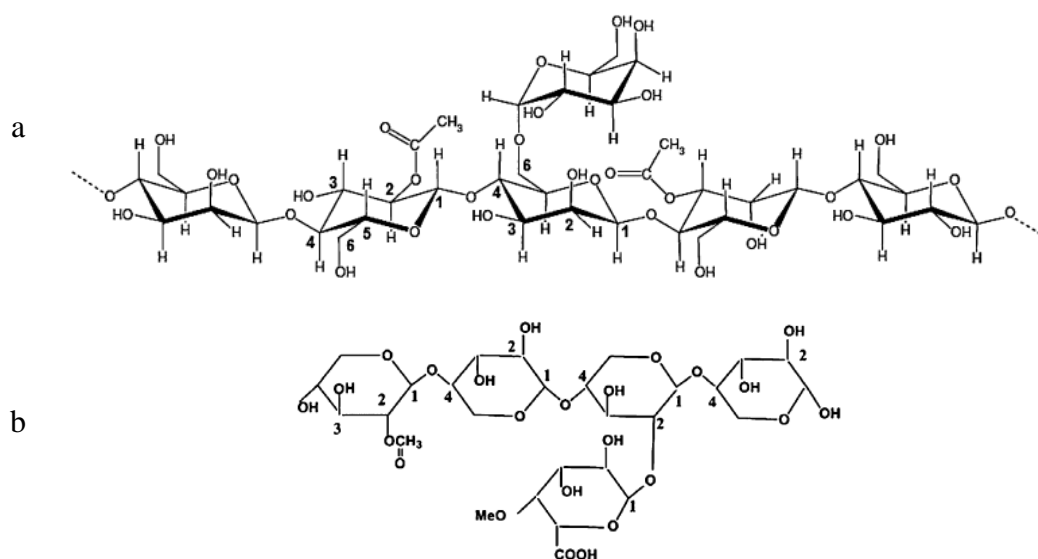
2.2.3.2. Hemiceluloza

Hemiceluloza je s celulozom, kao građevnom komponentom drveta, blisko povezana te se često zajednički nazivaju holoceluloza. Obuhvaća ugljikohidrate, točnije polisaharide, nastale u biljnim stanicama koji su topljivi u razrijeđenim lužinama i lako hidroliziraju pod utjecajem razrijeđenih kiselina te se grijanjem pri atmosferskom tlaku lako se prevode u jednostavne šećere [59]. Po kemijskom sastavu hemiceluloza je slična celulozi, ali nije polimer odnosno ne sastoji se od lanca ponavljajućih jedinica monomera kao što je to slučaj kod celuloze. Hemicelulozni lanac je dosta kraći i uključuje nekoliko ugljikohidratnih monomera (heteropolisaharida). DP hemiceluloze se kreće od 150 do 200 [60]. Hemicelulozu najvećim djelom čine heksoze - polisaharidi sa šest ugljikovih atoma (D-glukopiranoze, D-manopiranoze i D-galaktopiranoze) i pentoze - polisaharidi s pet ugljikovih atoma (D-ksilopiranoze i L-arabinofuranoze) i malim udjelom D-glukuronska i/ili D-galakturonska kiselina kao nosiocima karboksilne skupine (slika 8.).



Slika 8. Najčešći monomeri drvene hemiceluloze [55]

Najviše zastupljena hemiceluloza u četinjača je galaktoglukomanan, a u listača glukoronoksilan, čije su strukture prikazane na slici 9. [61].

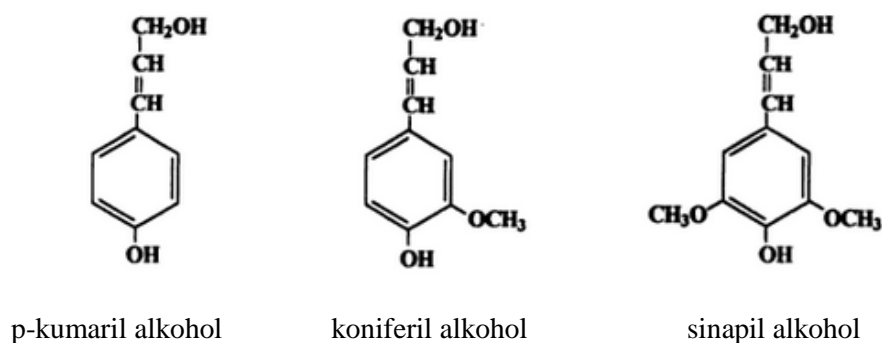


Slika 9. Osnovna struktura hemiceluloza: a) *galaktoglukomanana* iz četinjača, b) *glukoronoksilana* iz listača [61]

Određeni udio hemiceluloze ima pozitivan učinak na svojstva celulozne suspenzije, a time u konačnici i na papir odnosno tiskovnu podlogu [39]. Čvrstoća papira općenito je u pozitivnoj korelaciji s količinom hemiceluloze.

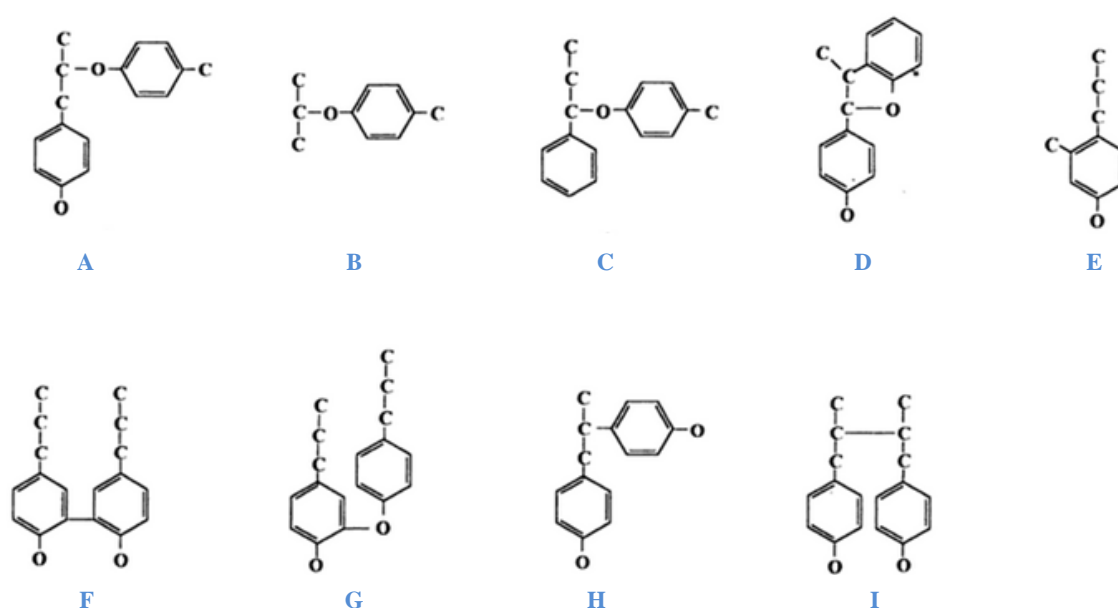
2.2.3.3. Lignin

Lignin je složeni aromatski polimer čije su gotovo sve karakteristike nepoželjne u proizvodnji papira. U tiskovnim podlogama je nepoželjan, jer ih čini lomljivim te fotokemijski oksidira u obojeni nusprodukt koji vremenom uzrokuje porast žućenja i gubljenja izvorne boje tiskovne podloge, za što je najbolji primjer novinski papir. Papiri najviše kvalitete su načinjeni od pulpe koja ne sadrži lignin. Molekulu lignina sačinjava grupa visokomolekulskih, umreženih, amorfni spojeva koji čine i do 30% biljne mase, s tim da je taj udio nešto viši kod drvne nego kod nedrvne sirovine. Moglo bi se reći da je lignin složeni aromatski polimer 4-hidroksicinamil alkohola (p-kumaril alkohola) i njegovih 3- i/ili 3,5-metoksilatnih derivata, prvenstveno koniferil i sinapil alkohola. Na slici 10. su prikazane tri osnovne monomerne jedinice koje se ponavljaju u molekuli lignina.



Slika 10. Osnovne monomerne jedinice u molekuli lignina [39]

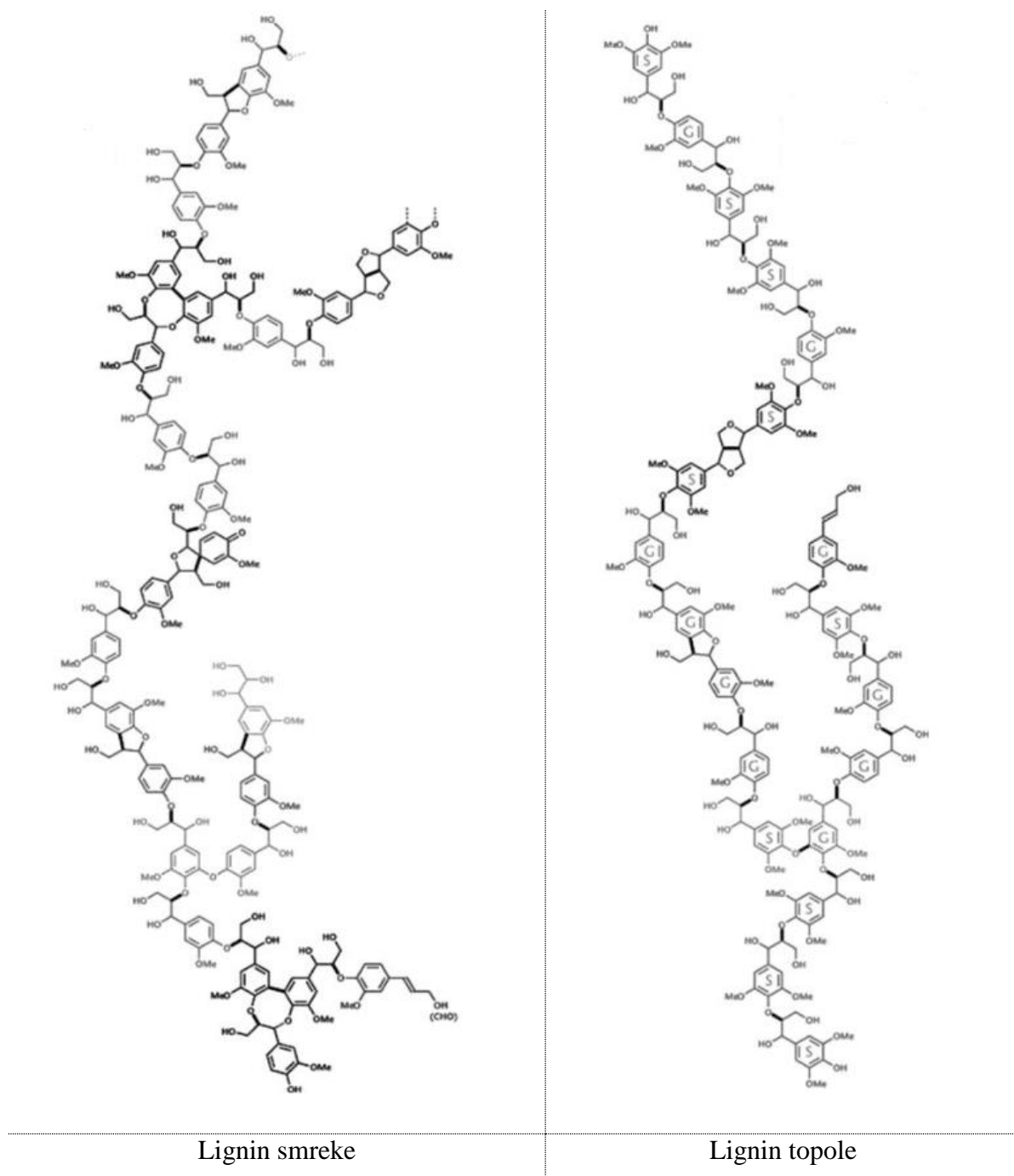
Lignin četinjača čini samo koniferil alkohol, lignin listača je miješani polimer sačinjen i od koniferil i sinapil alkohola, dok lignin dobiven iz trave sadrži sva tri alkohola (slika 11.). Stoga su i strukture lignina različite, ovisno o izvoru iz kojeg je dobiven (slika 12.), ali najčešće zastupljeni monomer u ligninu je koniferil alkohol.



vrsta veze	Udio monomera / %	
	četinjače	listače
A	48	60
B	2	2
C	6 - 8,0	6 - 8
D	9 - 12	6
E	2,5 - 3,0	1,5 - 2,5
F	9,5 - 11	4,5
G	3,5 - 4,0	6,5
H	7	7
I	2	3

Slika 11. Glavni tipovi veza i njihova učestalost u ligninu četinjača i listača [39]

Četinjače u pravilu sadrže više lignina (25-33%) nego listače (20-25%) [58]. Molekula lignina je izrazito trodimenzionalna i razgranata, dugog lanca sličnog polimerima, koja se sastoji od različitih monomera. Unutar ovog polimera postoji nekoliko tipova veza: ugljik-ugljik veza ili ugljik-kisik-ugljik veza (eter), a oba tipa mogu sadržavati aromatski prsten i tri atoma ugljika u bočnom lancu (slika 11.). Na slici 12. je pretpostavljeni model kemijske strukture lignina smreke i topole.



Slika 12. Model kemijske strukture lignina smreke i topole [62]

2.2.3.4. Akcesorne (ekstraktivne) tvari

Pod ekstraktivnim tvarima prisutnim u drvetu podrazumijevaju se smole, voskovi, terpeni, ulja i masti, proteini, tanini, boje, glukozidi, alkaloidi, škrob, pektini, gume, fitosterini, kiseline, anorganske tvari (pepeo) kao i voda. U drvnoj sirovini dolaze u malom udjelu < 5%, te se lako ekstrahiraju u organskim otapalima kao što je etanol ili diklormetan [39]. Udio ekstraktivnih tvari varira unutar podrazreda listača i četinjača kao i između njihovih vrsta. Iako se većina tih komponenata uklanja tijekom kemijske obrade, ipak se mali dio može zadržati i u formiranom listu papira. Koji će od ekstraktivnih komponenata zaostati u papiru ovisi o vrsti korištene obrade u proizvodnji papira. Kemijski sastav ekstraktivnih tvari jako varira, a uključuje: alkane, masne alkohole i kiseline (zasićene i nezasićene), estere glicerola, voskove, smolne kiseline, terpene i fenolne komponente. Općenito se kisele komponente (smolne i masne kiseline) relativno lako uklanjaju lužinama pretvaranjem u njihove topljive oblike karboksilatnih soli.

2.2.3.5. Anorganske tvari (pepeo)

Anorganske sastavnice drveta su u potpunosti sadržane u pepelu, ostatku nakon spaljivanja organske tvari, odnosno tijekom rasta stablo izravno preko korijena prima anorganske ione iz tla. Stoga klimatski i geografski uvjeti znatno utječu na koncentraciju anorganskih komponenata u pojedinoj biljnoj vrsti. Koncentracija različitih elemenata ne samo da varira između različitih vrsta drveća nego i unutar iste vrste. Najveću koncentraciju anorganskih tvari sadrže iglice četinjača odnosno lišće listača.

Tablica 8. Prosječan sadržaj elemenata u suhoj tvari četinjača i listača [63]

Elementi										ppm
K	Ca									400 - 1000
Mg	P									100 - 400
F	Na	Si	S	Mn	Fe	Zn	Ba			10 - 100
B	Al	Ti	Cu	Ge	Se	Rb	Sr	Y	Nb	1-10
Ru	Pd	Cd	Te	Pt						
Cr	Ni	Br	Rh	Ag	Sn	Cs	Ta	Os		0,1 - 1
Li	Sc	V	Co	Ga	As	Zr	Mo	In	Sb	< 0,1
I	Hf	W	Re	Ir	Au	Hg	Pb	Bi		

Glavne komponente pepela dobivenog sagorijevanjem drveta su kalcij, kalij i magnezij, što je vidljivo iz tablice 8. U odnosu na ostale elemente kod većine drveća kalcij čini i preko 50% sadržaja ukupnog pepela [58]. Elementi prisutni u koncentraciji manjoj od 50 ppm definiraju se kao elementi u tragovima. Mnoge anorganske komponente mogu imati štetne posljedice u proizvodnji papira kao i procesima izbjeljivanja te na taj način smanjiti kvalitetu papira. Mangan, željezo i bakar mogu imati negativan utjecaj na svjetlinu i trajnost papira [63].

2.2.4. Izdvajanje celuloznih vlaknaca iz sirovine

Izdvajanje celuloze iz biljne sirovine se bazira na metodi ekstrakcije. Postupak nije temeljen na selektivnom izdvajanju celuloze već njenom zaostajanju nakon pročišćavanja od ostalih građevnih pratioaca celuloze u biljnoj sirovini. Kako je celuloza kemijski vrlo neaktivna kemijska tvar (teško reagira s razrijeđenim kiselinama i lužinama), tijekom ekstrakcije se narušava stabilnost neceluloznih komponenata čime se omogućava njihovo oslobađanje iz celulozne mreže te se jednostavnim mehaničkim metodama, kao što je ispiranje, sve neželjene primjese celuloze jednostavno uklanjaju [45]. U tu je svrhu, prije postupka izdvajanja celuloznih vlaknaca, biljni materijal potrebno usitniti te propuhivanjem zrakom pročistiti od prašine i nečistoća. Karakteristike kvalitetne celuloze su čvrstoća, boja i čistoća. Ukoliko se ne koristi za neke posebne svrhe, visoki stupanj čistoće celuloze za proizvodnju papira nije potreban [53].

Kemijske metode izdvajanja celuloznih vlaknaca iz drvene sirovine temelje se na kemijskoj neaktivnosti celuloze, a prema karakteru upotrebljavane kemikalije, dijele se na:

1. Kisele postupke proizvodnje celuloze – *sulfitni proces*.
2. Alkalne postupke proizvodnje celuloze – *natronski i sulfatni proces*.

2.2.4.1. Kiseli postupci proizvodnje celuloze

Sulfitni proces datira iz 1886. godine kada ga je praktično izveo C.D. Ekman. Ovaj proces je jedini kiseli proces obrade sirovine koji je značajan za proizvodnju papira. Naime, upotrebljava se svugdje u svijetu za dobivanje pulpe iz drveta te u manjoj mjeri iz ostalih vlaknastih biljnih sirovina, kao što je slama [53].

Sumporov (IV) oksid (SO_2) dobiva se izgaranjem sumpora ili sulfidnih rudača kao što je pirit (FeS_2) i sfalerit (ZnS) u posebnim pećima pri kontroliranim uvjetima. Zatim se hladi i prolazi

kroz tornjeve ispunjene vapnencem (CaCO_3), magnezijevim karbonatom (MgCO_3) i dolomitom ($\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$) gdje se apsorbira [64]. Ukoliko su tornjevi ispunjeni vapnencem, kao osnovni aktivni produkt nastaje kalcijev bisulfit ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$) popraćen manjom količinom oslobođenog sumporovog (IV) oksida (SO_2).

Tako nastali bijeli lug pohranjuje se u spremnicima za potrebe termičke obrade sirovine. U tom procesu variraju procesni uvjeti kao što je koncentracija kiseline, vrijeme termičke obrade, te temperatura i tlak. Ti se uvjeti definiraju ovisno o korištenoj ulaznoj sirovini i krajnjoj upotrebi izdvojenih vlakana. Prilikom sulfitne obrade sirovine, celuloza prolazi kroz neke kemijske promijene, ali njene osobine važne za proizvodnju papira ostaju nepromijenjene [53]. Lignin se u ovom procesu odvaja od celuloze kojoj je kao građevnoj jedinici biljne sirovine bio pridružen. Naime, sulfitna kiselina iz luga veže se za čvrsti lignin iz biljne sirovine (drveta), pri čemu nastaje netopljiva lignosulfonska kiselina. Daljnjim djelovanjem sulfitne kiseline i toplinske energije hidrolizira se lignosulfonska kiselina, oslobađa se od tog ugljikohidratnog biljnog kostura (celuloza-lignin-pentozani-heksozani) i postaje topljiva u vodi. Pritom i heksozani hidroliziraju na heksoze, a pentozani na pentoze također topljive u vodi dok se škrob prevodi u šećere. Lignosulfonska kiselina prevedena u otopinu jača je kiselina od sulfitne u lugu pa preuzima Ca^{2+} ione iz bisulfita te se na taj način neutralizira stvarajući sol. Nastale kalcijeve (ili magnezijeve) soli lignosulfonske kiseline (kalcijevlignosulfonat $\text{Ca}(\text{RSO}_3)_2$), topljive su u vodi i mogu se nakon toga lako isprati iz pulpe. Kad u otopini ne bi bilo dovoljno Ca^{2+} iona lignosulfonska kiselina bi polimerizirala što bi rezultiralo nastajanjem tamne smolaste mase na površini vlakana koja bi onemogućila izbjeljivanje vlakana [45]. Sulfitna celuloza se poslije termičke obrade ispire od zaostalog luga, razvlaknuje, sortira, te se vrlo često bijeli i oplemenjuje. Maseno iskorištenje pulpe u odnosu na suho drvo ovom metodom iznosi 46 - 48% [65].

Sulfitnom kiselinom smolaste tvari ne mogu se u dovoljnoj mjeri odstraniti iz pulpe određenih vrsta crnogorice te takva pulpa u konačnici sadrži relativno visoki udio smole. Takva vrsta smole je proizvođačima papira poznata kao *wood pitch* te može stvarati ozbiljne probleme u samoj proizvodnji jer se talože na žicama sita za izradu papira (osobito u kombinaciji s kalcijevim solima iz tvrde vode) u obliku onečišćenja koja je vrlo teško ukloniti [66]. Upravo je jedan od glavnih nedostataka sulfitnog postupka njegova neprimjenjivost na mnoge vrste drveća, prvenstveno borovinu i jelovinu s jako izraženom srži [64]. Uz to kod ovog postupka je nemoguće obnavljanje kemikalija [48], a dobivena sulfitna celuloza ima slabije mehaničke osobine u odnosu na sulfatnu celulozu [65].

2.2.4.2. Alkalni postupci proizvodnje celuloze

Soda proces ili **Natronski postupak** je obrada otopinom natrijeve lužine odnosno bijelog luga (NaOH). Primjenjuje se za obradu različitih vrsta biljnih materijala (drveta, esparto trave, slame, bambusa). Predstavlja najčešće korišten postupak obrade, iako realno ne postoji razlog zbog kojeg se biljni materijali ne mogu obrađivati i sulfitnim postupkom. Popularnost ove metode za izolaciju celuloznih vlakana djelomično se može objasniti njezinom jednostavnošću jer za razliku od sulfitnog procesa ne zahtjeva specijalno postrojenje za pripremu bijelog luga koji se lako zbrinjava. „Regeneracija kemikalija“ predstavlja spaljivanje organske materije, odnosno njeno korištenje kao goriva, dok se lužina obnavlja za ponovnu upotrebu. Od drvnih sirovina ovim se postupkom danas obrađuju uglavnom listače, a od četinjača samo one vrste koje sadrže veliki udio smole [45].

Lignin se u ovom procesu odvaja od celuloze tako što djelovanjem natrijeve lužine najprije dolazi do hidrolize lako hidrolizirajućih komponenata drvene građe (hemiceluloze), a zatim postupno i razgradnje samog lignina. Navedenom procesu pomaže toplinska energija [45]. Na ovaj način dobivaju se dulja, ali mekša vlakna koja postupkom izbjeljivanja postižu veću svjetlinu. Vlakna izdvojena ovim postupkom pogodna za izradu papira za printanje, te u konačnici značajno utječu na opacitet i hrapavost formiranih listova papira [53].

Sulfatni ili kraft proces je vrlo sličan soda procesu, ali u bijelom lugu uz NaOH sadrži i natrijev sulfid (Na_2S). Pri sulfatnom postupku koncentracija natrijeve lužine je uvijek manja nego pri soda postupku, što se pri termičkoj obradi nadoknađuje hidrolizom natrijeva sulfida. Kako je koncentracija lužine niska, reakcijska sredina pri postupku termičke obrade ne djeluje agresivno na celulozna vlakna, pa su mehanička svojstva izdvojenih celuloznih vlakana bolja [45]. Naime, iako bijeli lug ima vrlo visoki pH (~ 12), prisutni Na_2S djeluje kao pufer na celulozna vlakna, te ne dozvoljava povećanje lužnatosti čime štiti vlakna od oštećenja pri termičkoj obradi. Za sulfatni postupak drvena sirovina su isključivo četinjače [45]. U sulfatnom procesu lignin reagira s vodikosulfidnim ionom (SH^-) pri čemu nastaje netopljivi tio-lignin (sumpor-lignin) koji se daljnjom termičkom obradom otapa. U topljivi oblik prelazi i hemiceluloza te u konačnici i celuloza. Smolni sastojci se osapunjuju te se izlučuju na površini odakle se odvajaju kao tzv. talovo ulje (smjesa smolnih i masnih kiselina i njihovih estera) koje se može iskoristiti u industriji boja i lakova kao polusušivo ulje u sintezi alkidnih smola. Pri procesu termičke obrade razvijaju se i merkaptani (CH_3SH) i tioesteri ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), produkti neugodnih mirisa, koji se spaljuju zajedno s uparenim crnim lugom.

Kako ne postoji standardizirana metoda izolacije celuloze iz nedrvenih biljnih vrsta, a time ni iz slame, alkalna metoda obrade slame naslijeđena je iz procesa delignifikacije drveta kao sirovine za proizvodnju. Kemijski sastav slame bitno se razlikuje od sastava drveta, prvenstveno u udjelu i sastavu pepela (udio pepela u slami može biti i do 14% od čega je oko 80% silicijev-dioksid (SiO_2)) što onemogućava proizvodnju celuloze po sulfitnom postupku. Slama se stoga može kuhati samo alkalnim postupcima, od kojih je najčešće upotrebljavan soda postupak [45]. Glavni problem preuzetog alkalnog procesa za dobivanje pulpe je otapanje silikata tijekom termičke obrade, koje nedrvni biljni materijal sadrži u velikoj količini [19]. Niti jedan način obrade nedrvne sirovine s obzirom na ekološku sigurnost, ekonomsku isplativost i postignutu kvalitetu krajnjeg proizvoda još uvijek ne može u potpunosti konkurirati obradi drvene sirovine [18, 67].

2.3. Novine kao proizvod celuloznih vlaknaca

Novinski papir predstavlja posebnu kategoriju papira koji se sastoji od smjese primarnih i sekundarnih vlaknaca. Primarna vlaknaca obuhvaćaju drvenjaču odnosno mehaničku celulozu dobivenu mehaničkim razvlaknjivanjem drveta u kojoj zaostaje lignin te u manjoj količini kemijsku celulozu dobivenu kemijskom obradom biljnih vlakana gdje se uz razvlaknjivanje na pojedina vlaknaca istovremeno izdvaja lignin, a koja se koristi radi poboljšavanja čvrstoće papira [68]. Više od 40% svog proizvedenog papira u svijetu koristi se za komunikacijske svrhe (novinski papir, te papiri za printanje i pisanje), dok više od 50% čine ambalažni papiri i kartoni. Naime, novinski papiri čine 12,9% ukupne svjetske proizvodnje papira [39].

Funkcija novina je izvještavanje javnosti o tekućim događajima za koje postoji opći interes. Periodika njihova izlaženja je obično dnevna, tjedna ili polutjedna, te polumjesečna. Format novina je najčešće veći od A3. Obično su bez korica, ali mogu imati i korice.

U Republici Hrvatskoj 2012. godine oko 750 prijavljenih različitih izdanja tiskovina upisano je u Evidenciji izdanih potvrda o upisu u Upisnik Hrvatske gospodarske komore o izdavanju i distribuciji tiska. Od tog broja 15 je dnevnih listova, 82 tjednika, 31 polumjesečnik (dvojednik) i 262 mjesečnika [69]. Prema podacima iz 2012. godine u HGK prijavljeno je izdavanje 15 dnevnih novina (navedene u tablici 9.) te je prikazana njihova prodana naklada.

Tablica 9. Broj prodanih i planiranih novinskih naklada dnevnih novina prijavljenih Hrvatskoj gospodarskoj komori [70].

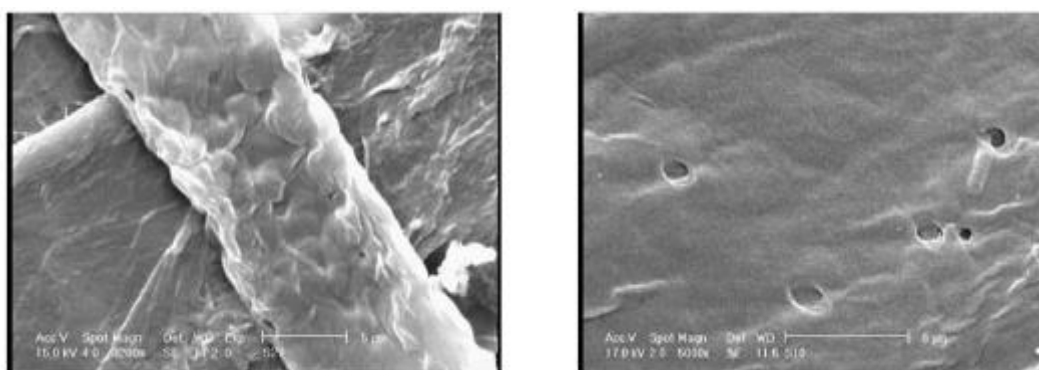
Broj novina	Dnevne novine prijavljene HGK	Prodana naklada u 2010.god.	Planirana naklada za 2012.god.
1	Slobodna Dalmacija	37 331	46 784
2	Zadarski list	2 960	3 500
3	Novi list	31 066	36 000
4	Sportske novosti	20 477	35 861
5	La Voce del Popolo	1 060	2 300
6	Večernji list	76 035	94 000
7	Glas Slavonije	9 897	16 000
8	24 sata	151 666 prodaja 52 676 besplatno	200 000
9	Vox glas Zadra	308	1 300
10	Jutarnji list	66 337	102 702
11	Glas Istre	12 466	14 800
12	Vjesnik-Hrvatski politički dnevnik	20 000	15 000
13	Večernji list/Večernje izdanje (ili Plavo izdanje)	Nema podataka	52 000
14	Business.hr	4 968	5 000
15	Poslovni dnevnik	Nema podataka	6 100

Porast količine potrošnje novinskih papira javlja se kao logična posljedica stalnog obogaćivanja tržišta novinskih tiskovina novim naslovima. Novinski papir, godišnjom količinom od $37 \cdot 10^6$ t, čini 11% ukupne svjetske proizvodnje papira i kartona [68]. Za tonu papira, što je dostatno za 7.000 primjeraka novina, posiječe se 10 - 17 stabala. Recikliranjem papira se taj broj smanjuje, kao što se smanjuje i potrošnja energije te onečišćenja vode i zraka. Europska papirna industrija obvezala se kako će reciklirati 56% papira i kartona (do sada 49%). U Hrvatskoj se prikupi i reciklira 110.000 tona papira, a kako je za naše potrebe dostatno 320.000 tona, stari se papir i uvozi [46].

Papiri za novinski tisak u pravilu se proizvode iz recikliranih vlaknaca iskorištenih tiskovina, najčešće starih novina. Nakon što se vlakanca pročiste, flotacijom i ispiranjem uklanja se tinta, ostavljajući celulozna vlakna pogodna za korištenje u proizvodnji novinskog papira. Međutim, ova vlakna nisu konkurentna primarnim vlakancima dobivenim kemijskim ili

mehaničkim postupkom. Reciklirano vlakno je, barem već jednom kao primarno vlakno tijekom procesa izrade papira bilo izloženo brojnim kemijskim sredstvima. Tijekom procesa reciklacije celulozna vlakanca prolaze kroz niz promjena. Takva vlakanca su u usporedbi s primarnim drvnim celuloznim vlakancima skraćena uslijed mehaničkih djelovanja postupcima reciklacije te zasićena kemijskim sredstvima korištenim u tim reciklacijskim postupcima [71, 72, 73]. Naime, duljina vlakanca, njihova starost te omjer kemijske i mehaničke celuloze u recikliranoj pulpi nikad nije konstantna što može dovesti do previše ili pak nepotpuno razvlaknjenih vlakanca, tj. uzrokovati povećano mehaničko oštećenje vlakanca ili nepotpuno oslobađanje vlakanca iz strukture iskorištenog papira.

Oporaba višekратно recikliranih vlakanca u svrhu dobivanja sirovine za izradu novinskog papira može rezultirati papirom nezadovoljavajuće kvalitete, pri čemu se prvenstveno misli na mehanička, ali i optička svojstva samog papira [74]. Mehanička svojstva papira, posebice otpornost prema kidanju, naglo se smanjuju nakon drugog kruga reciklacije [75]. Glavni uzrok smanjenja čvrstoće papira sa svakim ciklusom reciklacije je gubitak stvaranja veza između vlakanca u procesu sušenja i vlaženja papira [76, 77]. Nepovratne promjene kroz koje vlakanca prolaze u procesu sušenja i vlaženja nazivaju se hornifikacija. Hornifikacija predstavlja trajni gubitak sposobnosti bubrenja celuloznih vlakana, što dovodi do gubitka njihove fleksibilnosti, a upravo te dvije karakteristike vlakanca imaju glavni utjecaj na jačinu veza između vlakanca [77]. Na slici 13. možu se primjetiti kako su pore celuloznih vlakanca zatvorene odnosno propale tijekom opetovanih procesa sušenja i vlaženja.



Slika 13. SEM slike posljedica hornifikacije pod različitim povećanjem

(a) narušeno vlakance pod povećanjem $\times 3200$;

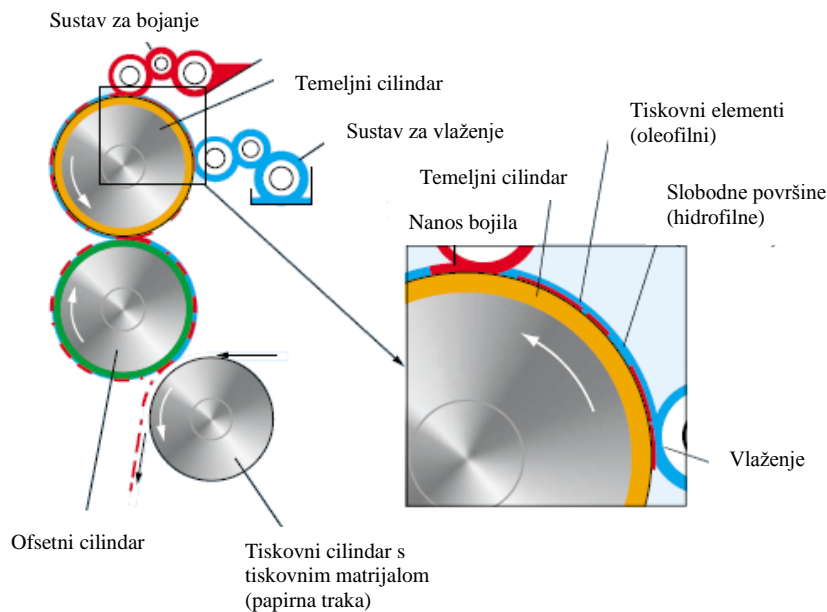
(b) zatvorene pore pod povećanjem $\times 5000$ [77]

Stoga je dodavanje primarnih vlaknaca u preradi starog novinskog papira vrlo važno jer upravo ona u kombinaciji s trošnim vlakancima novinskog papira, svojim duljim i ušćuvanijim vlaknima, omogućuju izradu dovoljno čvrstog novog novinskog papira odnosno tiskovne podloge. Neke od karakteristika, s optimalnim vrijednostima, za novinski papir prikazane su u tablici 10.

Tablica 10. Optimalne vrijednosti nekih karakteristika novinskog papira [68]

Karakteristike		Novinski papir
Gramatura, g m^{-2}		45 - 49
Debljina, mm		62 - 80
Gustoća, g cm^{-3}		0,6 - 0,74
Specifični volumen, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		1,35 - 164
Otpornost na kidanje, N	Smjer proizvodnje	26,5 - 30
	Okomiti smjer	12,6
Prekidno istezanje, %	Smjer proizvodnje	0,8 - 0,9
	Okomiti smjer	1,8
Prekidna duljina, km	Smjer proizvodnje	3,30
	Okomiti smjer	1,55
Otpornost na cijepanje, mNm m^{-1}	Smjer proizvodnje	120
	Okomiti smjer	170
Otpornost prema prskanju (Mullen), kPa		50
Glatkost (Bekk)	Putena strana	71,4
	Žičana strana	63,4
Glatkost (PPS, 1 MPa), mm	Putena strana	90
Hrapavost (Bendtsen), mL min^{-1}	Žičana strana	114
Otpornost prema savijanju, N mm	Smjer proizvodnje	0,12
	Okomiti smjer	0,04
Svjetlina, %	Putena strana	55,9
	Žičana strana	56,3
Opacitet, %		96,5

Za tisak novina karakteristična je indirektna ofset tehnika tiska iz role, pa je čvrstoća novinskog papira kao tiskovne podloge od posebne je važnosti. Ofsetni strojevi građeni su od tri osnovna cilindra: temeljnog, ofsetnog i tiskovnog (slika 14.). Glavna karakteristika ofsetnog tiska je da su tiskovni elementi i slobodne površine tiskovne forme praktički u istoj ravnini te da se otiskivanje željenog motiva vrši s tiskovne forme koja se nalazi na temeljnom cilindru preko prijenosnog (ofsetnog) cilindra na tiskovnu podlogu.



Slika 14. Shematski prikaz ofsetnog tiska [78]

Tiskovna forma sastoji se od hidrofobnih (oleofilnih) tiskovnih elemenata te hidrofilnih (oleofobnih) slobodnih površina. Na tako pripremljenu tiskovnu formu, pričvršćenu na temeljni cilindar, prvo se nanosi otopina za vlaženje koja se prihvaća samo za slobodne površine, a potom se nanosi bojilo na tiskovne elemente. Ofsetni cilindar s tiskovne forme preuzima bojilo i nanosi ga na tiskovnu podlogu, papirnu traku, koji leži na tiskovnom cilindru [79]. Za novinski tisak koriste se tiskarske boje koje se suše procesom apsorpcije; papir upija ulja iz bojila dok čestice pigmenta zajedno sa smolama i malim količinama preostalog ulja ostaju na površini papira. Budući da prilikom procesa sušenja nije uključen niti jedan oblik energije, otisak dobiven na tiskovnoj podlozi ovakvim „mehaničkim“ procesom sušenja nije otporan na otiranje za razliku od otisaka dobivenih bojama koje se suše uz pomoć toplinske energije ili kemijskim sredstvima.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i oprema

3.1.1. Sirovina za izradu uzoraka papira

Pšenica, ječam i pšenoraž nedrvne su biljne vrste, čija je slama korištena kao osnovna sirovina za istraživanje njihove upotrebljivosti kao primarnih celuloznih vlakanca u izradi papira za novinski tisak. Korištene ratarske kulture su ozime sorte sjemena BC instituta za oplemenjivanje i proizvodnju bilja d.d. Zagreb. Karakteristike njihova sjemena i bilja prikazane su u tablici 11., a podaci o lokalitetu vegetacije, vremenu sjetve i žetvi ratarskih kultura prikazani su u tablici 12.

Tablica 11. Karakteristike sjemena ratarskih kultura proizvođača sjemena [80]

Karakteristike	Ratarska kultura			
	<i>Ječam</i>	<i>Pšenica</i>	<i>Pšenoraž</i>	
Sorta	Bc Bosut	Marija	Bc Ranko	
Forma	ozima	ozima	ozima	
Tip klasa	dvoredni	bijela golica	cilindričan s izraženim osjem	
Vegetacija	srednje rana	srednje rana	rana	
Visina, cm	87 – 89	70-75	105-110	
Otpornost na	niske temperature	vrlo dobra	vrlo dobra	dobra
	sušu	vrlo dobra	odlična	odlična
	polijeganje	vrlo dobra	vrlo dobra	vrlo dobra
	bolesti	dobra	dobra	vrlo dobra
Masa 1000 zrna, g	44 – 47	38-40	40 - 44	
Hektolitarska masa, kg	65 – 68	78-82	72 - 76	
Proteini, %	12,1 - 12,9	13,0-13,9	15,00	
Vlakna, %	4,8 - 6,5		2,91	
Minerali, %	2,3 - 2,8		2,23	
Masti, %	1,8 - 2,3		1,87	
NET, % lako iskoristivi ugljikohidrati	76,0 - 79,7		88.38	
Namjena	stočna hrana i sirovina za prehrambenu industriju	krušna pšenica	stočna hrana i industrijska prerada	
Optimalni rok sjetve	od 1. do 20. listopada	od 10. listopada do 10. studenog	od 1. do 20. listopada	
Norma sjetve, kl. zrna/m ²	500 – 550	600 - 700	450 - 500	

Tablica 12. Podaci o sorti, vremenu sjetve i žetve te lokalitetu uzgoja

Ratarska kultura		<i>Ječam</i>	<i>Pšenica</i>	<i>Pšenoraž</i>
Sorta		Bc Bosut	Marija	Bc Ranko
Lokalitet	mjesto	Donji Javoranj	Jastrebarsko	Donji Javoranj
	općina	Dvor	Jastrebarsko	Dvor
	županija	Sisačko-moslavačka	Zagrebačka	Sisačko-moslavačka
Sjetva		10. listopada 2011.	20. listopada 2011.	15. listopada 2011.
Žetva		30. lipanj 2012.	7. srpanj 2012.	14. srpanj 2012.

Kao izvor primarnih celuloznih vlakana koristila se slama žitarica, dok je kao izvor sekundarnih celuloznih vlakana upotrijebljen neotisnuti tržišni novinski papir od 100% recikliranih drvnih vlakana finskog proizvođača UPM, UPM News C papir. Taj se papir koristi u nekim hrvatskim tiskarama za otiskivanje dnevnih novina veće naklade poput Jutarnjeg lista i 24sata. Tehnički podaci za izvor sekundarnih celuloznih vlakana su prikazani u tablici 13.

Tablica 13. Tehnički podaci za UPM News C papir [81]

Tehnički podaci	UPM News C papir
Gramatura (ISO 536) (g m ⁻²)	42,5
Obujam (ISO 534) (cm ³ g ⁻¹)	1,40 - 1,55
Svjetlina D65 (ISO 2470-2) (%)	58,0
L-vrijednost D65 (D65/10°) (ISO 5631-2)	83,4
a-vrijednost D65 (D65/10°) (ISO 5631-2)	- 0,3
b-vrijednost D65 (D65/10°) (ISO 5631-2)	4,2 - 4,5
Opacitet ISO (2471) (%)	92,0 - 94,0
Hrapavost po Bendtsenu (ISO 8791-2) (ml min ⁻¹)	100,0 - 160,0

3.1.2. Kemikalije

Tijekom rada upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

- Natrijeva lužina, NaOH, zrnca 1-2,5mm (p.a.), T.T.T.doo, Sveta Nedjelja
- Dušična kiselina, HNO₃ (p.a.) min. 65%, Kemika, Zagreb
- Klorovodična kiselina, HCl (p.a.) min 36%., Kemika, Zagreb
- Etanol (p.a.), 96%, Alkaloid, AD-Skopje, Makedonija
- Benzen (p.a.), Kemika, Zagreb
- Sumporna kiselina, H₂SO₄ (p.a.) min 96%, Kemika, Zagreb
- Octena kiselina, CH₃COOH (p.a.) min 99,5%, T.T.T. doo, Sveta Nedjelja

3.1.3. Laboratorijska oprema

Za izdvajanje celuloznih vlaknaca iz slame žitarica:

- Digitalna analitička vaga, Crystal 100
- Stacionarno kuhalo volumena 9 l, rad pod tlakom 70 kPa, radne temperature 120 °C, Turska
- Mlin Holländer Valley, AB Lorentzen & Wettre, Schweden, volumena 25 l, brzina vrtnje 500 min⁻¹
- Uređaj za ručnu izradu laboratorijskog lista (TAPPI)
- Automatska preša za laboratorijski list (TAPPI)
- Sušionik, Memmert UNB 400, Turska

Za kemijsku analizu slama žitarica kao i iz njih izdvojenih celuloznih vlaknaca:

- Sušionik, Memmert UNB 400, Turska
- Automatska tresilica sa sitima RX-86-I, W.S.Tyler.
- Induktivno spregnuta plazma-maseni spektrometar (ICP-MS), Perkin Elmer ELAN DRC-e
- Analitički mlin IKA A10, Njemačka
- Sartorius libra elektronik analizator vlažnosti MA35, Njemačka
- Peć za žarenje, Nabertherm, Njemačka
- Soxhlet-ov ekstraktor, Behr Labor Technik Düsseldorf, Njemačka
- Olympus BX51 System Microscope, Njemačka

Za izradu laboratorijskih listova:

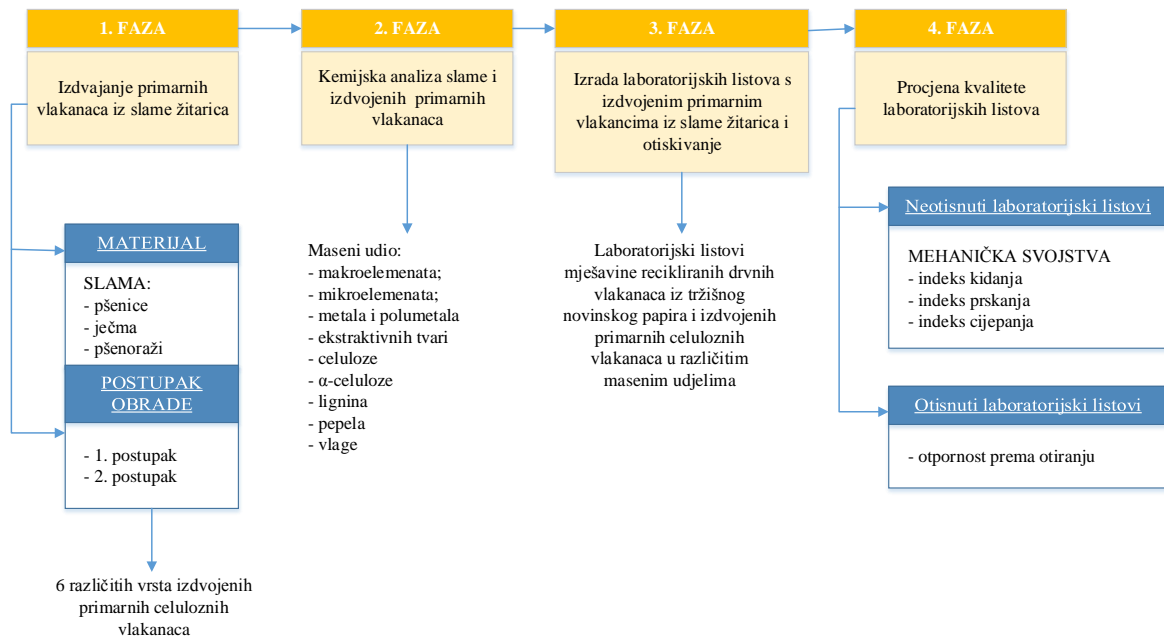
- Dezintegrator, Enrico Toniolo S.r.l., volumena 2 l, 2850 min⁻¹, Italija
- Mehanička mješalica, Heidolph, Njemačka
- Rapid Köthen uređaj za automatsku izradu listova, PTI Austrija

Za procjenu kvalitete laboratorijskih listova:

- FRANK Tensile strength tester, PTI Austrija
- L&W Bursting strength tester SE 181, Švedska
- Elmendorf Tear strength tester, Enrico Toniolo S.r.l., Italija
- PTA line BEKK tester, PTI Austria GmbH
- Brzorezač Wohlenberg CUT-TEC 76P, Njemačka
- Uređaj za probne otiske Prufbau Multipurpose Printability Testing Machine, type MZ-II, Njemačka
- Hanatek Rub and Abrasion tester, UK
- Densitometar GretagMacbeth Eye-One XT s pripadajućim softverom Color Shop X
- Spektrofotometar Colour Touch 2 (Technidyne Corporation), USA

3.2. Metode rada

Istraživanje je podijeljeno u četiri osnovne faze čiji je shematski prikaz dat na slici 15.



Slika 15. Shematski prikaz istraživanja

3.2.1. Izdvajanje celuloznih vlaknanaca iz slame žitarica

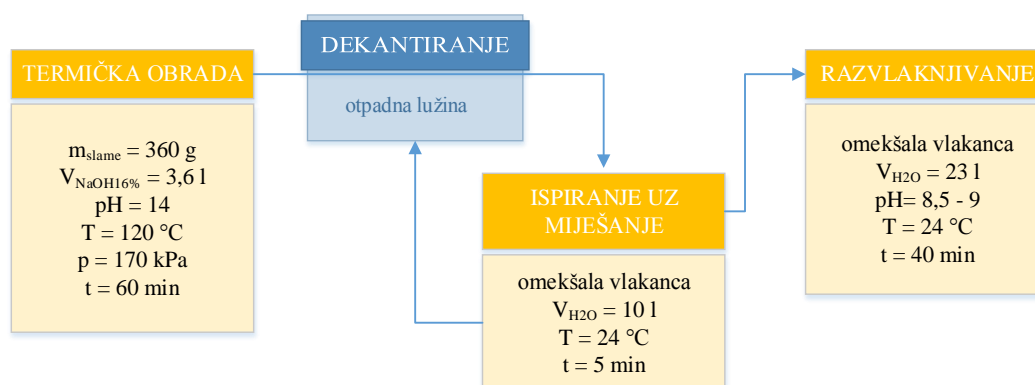
Priprema slame za obradu provedena je na identičan način za sve žitarice. Slama je prvotno očišćena od zrnja i nečistoća, te ručno izrezana na komadiće duljine od 1 do 3 cm. Izdvajanje celuloznih vlaknanaca iz slame odabranih vrsta žitarica provedeno je na dva načina obrade:

- a) 1. postupak – termička obrada u natrijevoj lužini,
- b) 2. postupak – termička obrada u vodi s predobradom u natrijevoj lužini.

3.2.1.1. Postupak 1. – termička obrada u natrijevoj lužini

Na komadiće izrezana slama mase 360 g stavljena je u stacionarno kuhalo, te je dodana 16% otopina natrijeve lužine, pH vrijednosti 14, tako da je omjer slame i otopine natrijeve lužine iznosio 1:10. Termička obrada je trajala 60 minuta, pri konstantnom tlaku od 170 kPa i temperaturi od 120 °C.

Po završetku obrade i hlađenja na sobnu temperaturu, otpadna lužina je dekantirana, a vidno omekšana vlakanca podvrgnuta su postepenom procesu ispiranja vodom u dva koraka. U prvom koraku je dodano 10 l vodovodne vode temperature 23 °C. Po dodatku vode suspenzija je ručno miješana 5 minuta, nakon čega je otpadna lužina dekantirana. Ovaj postupak ponovljen je još jedan put. Ukupno vrijeme ispiranja trajalo je 10 minuta s ukupno 20 l vodovodne vode. Nakon završetka ispiranja, otpadna lužina ponovo je dekantirana, te je preostala sirovina prenesena u Holländer Valley mlin na razvlaknjivanje. Dodatkom 23 l vodovodne vode maseni udio dobivenih vlakancaca iznosio je 1,5%, temperatura 24 °C i pH vrijednost 9. Vrijeme razvlaknjivanja suspenzije, pri brzini vrtnje 500 min⁻¹, iznosilo je 40 minuta. Po završetku razvlaknjivanja iz mlina je skupljena sva količina celuloznih vlakancaca te je pomoću automatske preše uklonjena preostala tekućina. Konačno sušenje izdvojenih celuloznih vlakancaca provedeno je na sobnoj temperaturi između listova bugačica uz dodatno opterećenje pomoću utega. Proces obrade slame žitarica, kako bi se izdvojila celulozna vlakanca 1. postupkom obrade, shematski je prikazan na slici 16.

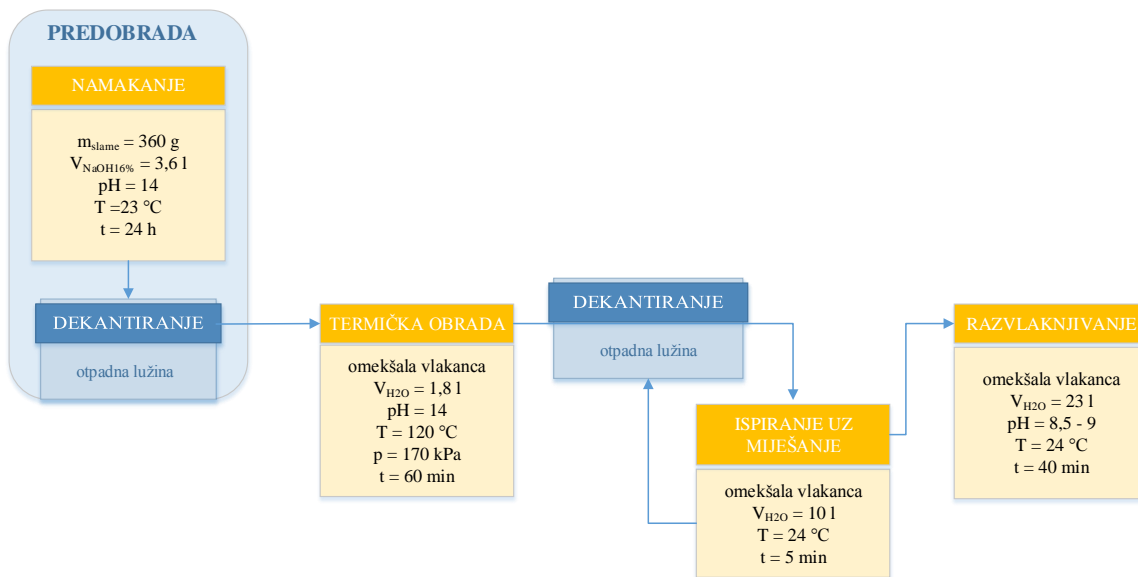


Slika 16. Shematski prikaz postupka izdvajanja primarnih celuloznih vlakancaca iz slame žitarica 1. postupkom obrade

3.2.1.2. Postupak 2. – termička obarada u vodi s predobradom u natrijevoj lužini

360 g na komadiće izrezane slame namakano je tijekom 24 sata u 3,6 l 16% otopini natrijeve lužine. Po završetku namakanja otpadna lužina je dekantirana, te je dobivena kaša vlakancaca prenesena u stacionarno kuhalo. Predobradom omekšalim vlakancima dodano je 1,8 l vodovodne vode te je izmjeren pH iznosio 14. Tlak i temperatura prilikom 60 minutne termičke obrade bili su konstantni i iznosili su 170 kPa i 120 °C. Po završetku obrade otpadna lužina je dekantirana, a vlakanca su podvrgnuta postepenom procesu ispiranja u dva koraka

kao i u 1. postupku obrade. Nakon ispiranja, otpadna lužina ponovo je dekantirana, te su celulozna vlaknaca prenesena u Holländer Valley mlin na daljnji postupak razvlaknjivanja koji je proveden identično kao i pri 1. postupku obrade. U mlinu je udio vlaknaca iznosio 1,5%, temperatura 24 °C i pH vrijednost 8,5. Po završetku razvlaknjivanja izdvojena celulozna vlaknaca skupljana su i sušena na identičan način kao i pri obradi 1. postupkom. Postupak 2. shematski je prikazan na slici 17.



Slika 17. Shematski prikaz postupka izolacija primarnih celulozних vlaknaca iz slame žitarica 2. postupkom obrade

3.2.2. Kemijska analiza slame i izdvojenih celulozних vlaknaca žitarica

3.2.2.1. Makroelementi, mikroelementi, metali i polumetali

Kvalitativni i kvantitativni sastav slame kao sirovine za primarna celulozna vlaknaca te dobivenih izdvojenih vlaknaca 1. i 2. postupkom obrade je određen masenim spektrometrom (Induktivno spregnuta-plazma maseni spektrometar, ICP-MS). Sama metoda temelji se na induktivno spregnutoj plazmi (eng. *ICP-Inductively Coupled Plasma*) pomoću koje dolazi do procesa proizvodnje iona, te spektrometriji masa (eng. *MS-Mass Spectrometry*) pomoću koje se detektiraju i identificiraju ioni, tj. atomi i molekule.

Obzirom da se ovom metodom mogu izravno odrediti gotovo svi elementi periodnog sustava u različitim biološkim uzorcima plinova i kapljevina, slamu kao kruti uzorak je potrebno prevesti u oblik pogodan za analizu. Priprava uzorka za ICP-MS analizu načinjena je pomoću

metode „mokri postupak pretvaranja u pepeo“ koju su Donohue S.J. i Aho D.W. predložili za analizu biljnog materijala u USA [82], a načinjena je po uputama navedenim u literaturi [83]. Pročišćavanje 1 g suhog biljnog materijala načinjena je uranjanjem u destiliranu vodu na 15 sekundi te sušenjem u sušioniku tijekom 24 sata na 80 °C. Uzorci potrebne klase biljnog materijala dobiveni su pomoću automatske tresilice sa sitima otvora očica od 0,5 do 1 mm. Dobivenim uzorcima dodano je 5 ml koncentrirane dušične kiseline, te su ostavljeni u poklopljenoj laboratorijskoj čaši tijekom 24 h. Zatim je uzorak 4 sata grijan na 125 °C. Kad je uzorak poprimio prozirnobijelu boju grijanje se nastavlja na 80 °C kako bi se uzorak upario do suhog. Na prethodno opisan način raščinjenom uzorku, mase 1 gram, dodano je 5 ml koncentrirane klorovodične kiseline uz lagano miješanje. Nakon 30 minuta dodano je 10 ml deionizirane vode te je nakon 20 minuta dodano još 35 ml deionizirane vode tako da je ukupni volumen iznosio 50 ml. Uzorak je potom profiltriran kroz CHROMAFIL® Xtra filter membranu CA-45/25 veličine pora 0,45µm, te je za ICP-MS analizu dodatno razrjeđen 10 puta.

Uzorak pripravljen za analizu uveden je u Perkin Elmer ELAN DRC-e maseni spektrometar (slika 18.) pomoću automatskog uzorkivača, preveden u fini aerosol pomoću raspršivača (eng. *nebulizer*) te zagrijavan na 6 000 - 10 000 K u plazmi argona pomoću visokofrekventne struje od 1 000 - 1 200 W. U argonskoj plazmi uzorak je uparivan pri čemu dolazi do kidanja molekulskih veza i nastanka ioniziranih atoma (iona).



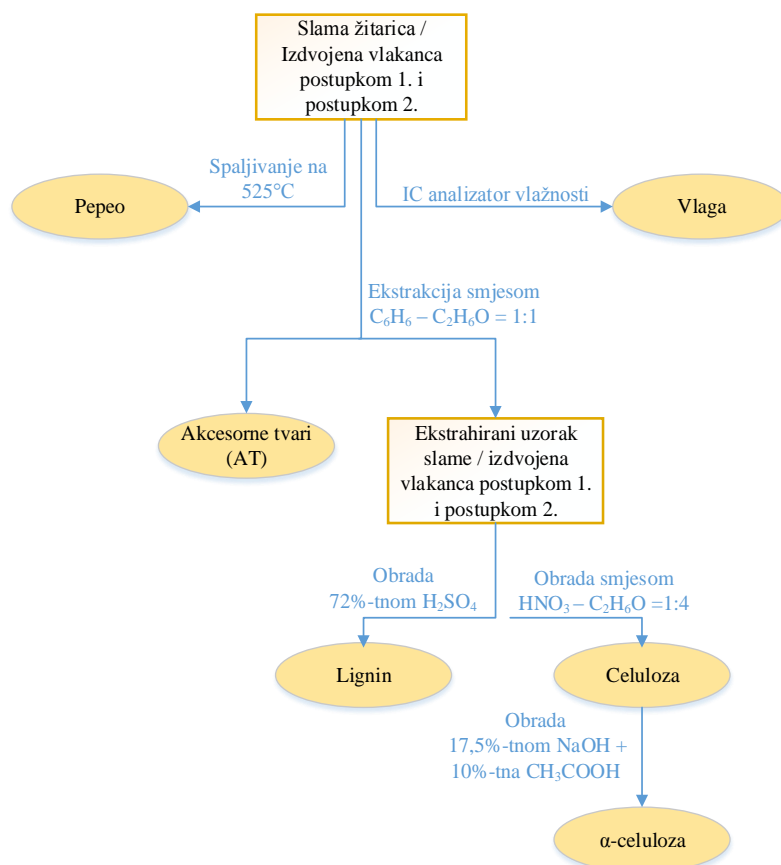
Slika 18. Induktivno spregnuta plazma-maseni spektrometar, ICP-MS (Zavod za opću i anorgansku kemiju, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije)

Obzirom da ICP radi na atmosferski tlak, a MS zahtijeva vakuum, to se prevladava sučeljem tj. prijelazno-spojnim dijelom (eng. *interface*) koji se sastoji od dva cilindra, prvog koji skuplja (eng. *sampler*) i drugog koji obire (eng. *skimmer*), pomoću kojega se uzorak s plinovima pod atmosferskim tlakom prevode u vakuum, uz minimalni utjecaj na sam uzorak. Nakon prolaska kroz interfazni dio, pomoću elektrostatskih leća i ionske optike, ioni se razdvajaju na temelju njihovih masa/naboj omjera uz primjenu kvadripolarnog sustava. Kako se maseni spektrometar s kvadripolarnim sustavom sastoji od dva paralelna cilindra u kojima se u električnom polju nastalom na temelju visokih voltaža razdvajaju ioni, ioni elemenata koji se nalaze u analiziranom uzorku iz plazme prolaze kroz maseni spektrometar te udaraju u aktivnu površinu detektora koji elektronskom multiplikacijom proizvodi od kaskade elektrona specifičan puls. Elementi prisutni u uzorku identificiraju se na temelju spektra masa njihovih iona (e/m vrijednosti), a njihove koncentracije određuju se na temelju intenziteta karakterističnih maksimuma u spektru koji su proporcionalni koncentraciji. Koncentracija detektiranih makroelementa, mikroelemenata i metala u uzorcima slame žitarica i celuloznim vlakancima, izdvojenim različitim postupcima obrade iz slame, izražena u mg kg^{-1} (ppm).

3.2.2.2. Organske i anorganske tvari

Kemijska analiza organskih i anorganskih tvari obuhvatila je određivanje masenog udjela vlage, pepela, akcesornih tvari, lignina, celuloze i α -celuloze prema shematskom prikazu na slici 19.

Kako kemijske analize ponajprije ovise o prethodnoj pripremi, svi uzorci su prvotno usitnjavani i prosijavani do željenih klasa veličina, ovisno o zahtjevima provedenih analiza. Za kemijske analize uzorci su usitnjeni u analitičkom mlinu izlaznih granulacija 0,25 - 6,0 mm. Te granulacije omogućuju potpuno prodiranje otapala u uzorak tijekom kemijskih analiza. Za dobivanje željene veličine uzorka potrebne za određivanje kemijskog sastava korištena je laboratorijska elektromagnetna tresilica sita. Uzorci su prosijani kroz standardizirano sito dimenzije očica 0,5 mm (100 - 150 očica cm^{-2}) čime je osigurana jednolikost dimenzija svih čestica uzorka te time izbjegnuta prisutnost finih čestica i prašine prema DIN klasifikaciji.



Slika 19. Shematski prikaz određivanja kemijskog sastava svih uzoraka

Navedene kemijske metode izolacije glavnih komponenti biljnog materijala napravljene su na najmanje 6 istovrsnih uzoraka, a rezultati su prikazani kao njihove srednje vrijednosti uz pridruženu standardnu devijaciju.

Za određivanje sadržaja pepela, akcesornih tvari, lignina i celuloze korištena je jednadžba za izračun masenog udjela određivane komponente izraženog kao relativna promjena mase uzorka prije provedenog postupka izolacije i mase uzorka nakon provedenog postupka izolacije određivane komponente u odnosu na ukupnu masu uzorka.

Maseni udio izdvojene anorganske ili organske komponente ($w_{komponente}$) računa se prema jednadžbi:

$$w_{komponente} = \left(\frac{m_{uzorka} - m_{uzorka \text{ bez izdvojene komponente}}}{m_{uzorka}} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

a) Određivanje sadržaja vlage

Svim uzorcima koji su predviđeni za kemijsku analizu najprije je određen sadržaj vlage pomoću Sartorius infracrvenog analizatora vlažnosti (slika 20.) termogravimetrijskom analizom. Uređaj se sastoji od grijača, vage i LCD zaslona.



Slika 20. Sartorius analizator vlage

(Zavod za tehnologije materijala, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet)

Prednost ovakvog uređaja za određivanje sadržaja vlage je kraće vrijeme analize, visoka reproducibilnost, te jednostavno sušenje uzoraka pomoću IR grijača. Kod klasičnog grijanja uzoraka u sušioniku strujanje toplog zraka grije uzorak izvana prema unutra, pri čemu se gubi djelotvornost sušenja zato što isparavanjem vlaga hladi površinu uzoraka [84].

Prije upotrebe uređaj je prethodno potrebno zagrijati. Uzorak mase 0,1 g stavlja se u aluminijsku posudicu, te se raširi tako da je visina sloja 2 - 5 mm. Na taj način se izbjegava nejednolika distribucija topline, nekompletno sušenje uzorka, zaostajanje nepoznate količine vlage u uzorku ili pregorijevanje uzorka. Analiza vlage uzorka započinje 2 sekunde nakon zatvaranja poklopca. Organske tvari suše se na temperaturi 105 °C. Proces određivanja vlage može se kontinuirano pratiti na zaslonu uređaja, s kojega se po završetku sušenja očita vlaga u analiziranom uzorku.

b) Određivanje sadržaja pepela

Sadržaj pepela slame žitarica te pepela celuloznih vlaknaca izdvojenih iz slame određen je gravimetrijskom metodom spaljivanja u peći za žarenje (slika 21.) tijekom 4 sata prema TAPPI metodi T211 om-12 [85]. S obzirom kako su se izdvojena vlakanca prvim i drugim postupkom obrade iz slame žitarica dalje koristila za izradu laboratorijskih uzoraka papira za novinski tisak, postupak određivanja pepela ponovljen je i na temperaturi od 920 °C prema TAPPI metodi T413 om-11 [86]. Naime, papiri se zbog visokog sadržaja punila žare na višoj temperaturi (920 °C) od prirodnih lignoceluloznih sirovina (525 °C). Udio pepela analiziranih uzoraka prikazan je kao prosječna vrijednost rezultata izračunatih prema jednadžbi (1) za 10 istovrsnih uzoraka.



Slika 21. Spaljivanje uzoraka u peći za žarenje
(Katedra za kemiju u grafičkoj tehnologiji, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

c) Određivanje sadržaja akcesornih (ekstraktivnih) tvari

Za određivanje sadržaja akcesornih tvari u uzorku slame i uzorku izdvojenih vlaknaca prvim i drugim postupkom načinjena je ekstrakcija otapalom sastava $C_2H_5OH : C_6H_6 = 1 : 1$ prema Tappi metodi T 204 cm-07 [87]. Proces ekstrakcije vođen je pri temperaturi od $180\text{ }^\circ\text{C}$, tijekom 8 sati, dok otapalo u Soxhletovu ekstraktoru ne postane bezbojno i prozirno (slika 22.).



Slika 22. Ekstrakcija u Soxhlet-ov ekstraktoru

(Zavod za tehnologije materijala, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet)

Nakon ekstrakcije uzorak u celuloznom tuljcu se osuši na sobnoj temperaturi i koristi se za daljne analize (određivanje sadržaja lignina, celuloze i α -celuloze). Ekstrahirani uzorak nakon isparavanja otapala suši se na temperaturi od $103\text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase te se prema jednadžbi (1) izračunava maseni udio akcesornih tvari. Maseni udjeli akcesornih tvari za sve uzorke prikazani su kao srednje vrijednosti rezultata izračunatih prema jednadžbi (1) na 6 istovrsnih uzoraka.

d) Određivanje sadržaja lignina

Postupak izolacije lignina pomoću 72% sumporne kiseline, poznatog i pod nazivom Klason lignin, prikazan na slici 23. u skladu je s TAPPI metodom T222 om-11 [88].



Slika 23. Dobiveni uzorak lignina
(Zavod za tehnologije materijala, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet)

Za analizu određivanja sadržaja lignina korišten je osušeni uzorak kojem je od akcesornih tvari prethodno pročišćen procesom ekstrakcije. Za oksidaciju organskih tvari u prethodno odvađenom uzorku od 1 g korišteno je 15 ml 72% sumporne kiseline. Oksidacijom je uzorak poprimio crnu boju te je nakon 2,5 sata dodano 560 ml destilirane vode i kuhano 4 sata uz održavanje konstantnog volumena vode. Nakon termičke obrade uzorak se hladio 24 sata pri čemu je došlo do taloženja lignina. Uzorak je zatim profiltriran preko izvaganog Whatman 589/1 filter papira (crna vrpca) kroz Büchnerov lijevak, te sušen do konstantne mase na temperaturi od 105 ± 3 °C.

Prema opisanom postupku određen je i sadržaj lignina u slami i celuloznim vlaknima izdvojenim iz slame žitarica na oba postupka obrade. Udio lignina prikazan je kao prosječna vrijednost rezultata izračunatih prema jednadžbi (1) na 6 uzoraka.

e) Određivanje sadržaja celuloze

Uzorku pročišćenom od akcesornih tvari, mase 1 g, stavljenom u okruglu tikvicu dodano je 25 ml svježe pripremljene smjese koncentrirane dušične kiseline i 96% etanola u omjeru 1 : 4. Uzorak je kuhan 60 minuta na vodenoj kupelji uz vodenu sisaljku, te je ponovo dodano 25 ml otapala i kuhano još 60 minuta. Termička obrada po ovom načelu ponovljena je 4 puta odnosno dok uzorak u tikvici nije pobijelio. Tijekom termičke obrade uzorka slame boja se mijenja iz narančaste preko žute do potpuno bijele. Nakon obrade uzorak iz tikvice je kvantitativno prenesen u filter lončić, te je dodatno ispran s 10 ml otapala, a potom s 500 ml vruće destilirane vode do neutralne reakcije. Filter lončić s izdvojenom celulozom (slika 24.) sušen je 24 sata u sušioniku na temperaturi 105 ± 3 °C do konstantne mase [55].



Slika 24. Dobiveni uzorak Küschner-Hoffer celuloze

(Zavod za tehnologije materijala, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet)

Maseni udio celuloze u uzorcima slame i celuloznim vlakancima izdvojenim iz slame žitarica na obadva načina obrade prikazan je kao srednja vrijednost rezultata izračunatih prema jednadžbi (1) za 4 istovrsna uzoraka.

f) Određivanje sadržaja α -celuloze

Za određivanje sadržaja α -celuloze u uzorku prethodno izdvojene Küssner-Hoffer celuloze primjenjena je TAPPI metoda T 203 cm-09 [89].

Uzorku prethodno izdvojene celuloze (slika 24.) mase $2,5 \pm 0,2$ g dodano je 25 ml 17,5% otopine natrijeve lužine te je nakon 5 minuta dodano još 25 ml otopine NaOH. Nakon 25 minuta dodano je i 100 ml destilirane vode. Tijekom kvantitativnog prijenosa u prethodno izvagan filter lončić uzorak je ispiran destiliranom vodom. Uz lagani rad vodene sisaljke ispiran je s 200 ml 10% otopine octene kiseline. Nakon izbjeljivanja uzorak je još dodatno ispiran s destiliranom vodom do potpunog uklanjenja octene kiseline. Filtar lončić s α -celulozom (slika 25.) sušen je 24 sata na temperaturi 105 ± 3 °C do konstantne mase.



Slika 25. Dobiveni uzorak α -celuloze
(Zavod za tehnologije materijala, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet)

Da bi se izračunao maseni udio α -celuloze najprije je potrebno odrediti sadržaj suhe tvari u celulozi (S) koji se izračunava prema jednadžbi:

$$S = 100 - w_{vlage} \quad [\%] \quad (2)$$

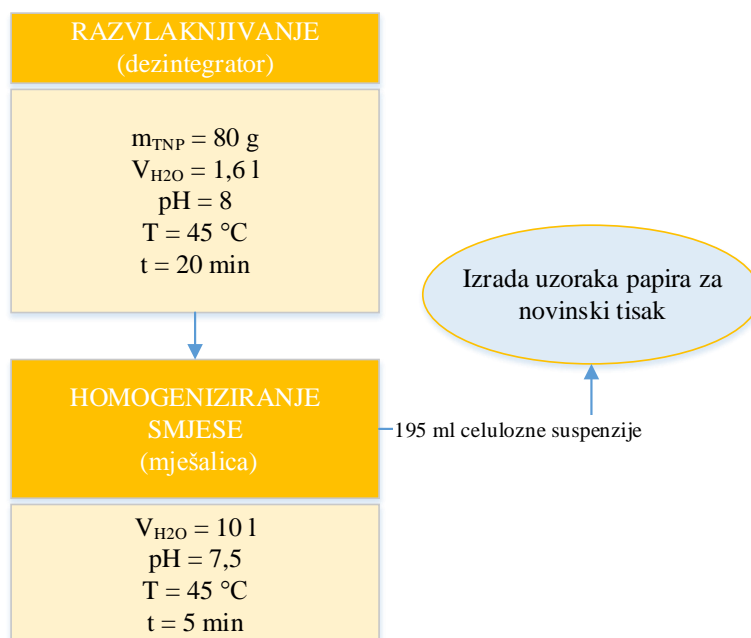
Maseni udio α -celuloze ($w_{\alpha\text{-celuloza}}$) računa se prema jednadžbi:

$$w_{\alpha\text{-celuloza}} = \frac{m_{\alpha c} \cdot 10^4}{m_c \cdot S} \quad [\%] \quad (3)$$

gdje je: $m_{\alpha c}$ = masa α -celuloze u filter lončiću, g
 m_c = masa uzorka celuloze, g
 S = sadržaj suhe tvari u celulozi, %

3.2.3. Izrada uzoraka papira

Usitnjen uzorak novinskog papira, mase 80 g uz dodatak 1600 ml zagrijane vodovodne vode podvrgnut je razvlaknjivanju u vremenu od 20 minuta pri temperaturi od 45 °C i pH vrijednosti 8. Nakon ravlaknjivanja uzorak je prenesen u mješalicu gdje je razrijeđen s 10 l vodovodne vode i homogeniziran. Miješanje je trajalo 5 minuta pri brzini okretaja mješala od 500 min⁻¹, temperaturi 45 °C i pH vrijednost 7,5. Od tako pripremljenog uzorka za izradu svakog pojedinog uzorka papira za novinski tisak, gramature 42,5 g m⁻², na Rapid Köthen uređaju za automatsku izradu listova koristilo se 195 ml celulozne smjese. Shematski prikaz toka procesa izrade uzoraka papira za novinski tisak prikazan je na slici 26.



Slika 26. Shematski prikaz toka procesa izrade uzoraka papira za novinski tisak

U stakleni cilindar uređaja s 4 l vode dodaje se 195 ml celulozne smjese, te se nakon toga ukupni volumen nadopuni vodom do 7 l. Tada komprimirani zrak koji izlazi iz otvora na situ homogenizira smjesu. Nakon aeracije smjesa vrlo kratko miruje kako bi zaostali zrak izašao iz smjese, potom se voda ispušta iz uređaja dok se dobivena vlakanca zadržavaju na situ (slika 27.). Kako bi se dobiveni uzorci papira odvojili od sita, cilindar se otvara, a na još mokri uzorak se položi okrugli papir velike upojnosti te valjkom ukloni suvišna voda u skladu s ISO 5269-2 standardom [90]. Takav uzorak se odvaja od sita i na gornju stranu stavlja se manji okrugli zaštitni papir i suši ispod grijača na temperaturi od 93 ± 2 °C. Nakon 10 minuta osušeni uzorak se odvoji od upojnog i zaštitnog papira.



Slika 27. Uzorak papira za novinski tisak sačinjen od vlakanca zadržanih na situ
(Katedra za zaštitu okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

Ovako načinjen uzorak papira dobiven samo od tržišnog novinskog papira je standard i služi kao referentni uzorak za procjenu kvalitete ostalih uzoraka papira izrađenih iz smjese tržišnog novinskog papira s različitim udjelima primarnih vlakanca izdvojenih iz slame žitarica.

Svi uzorci papira za novinski tisak (vidi tablicu 14), gramature $42,5 \text{ g m}^{-2}$, podvrgnuti su ispitivanju mehaničkih svojstava kako bi se na temelju dobivenih rezultata mogao optimizirati udio primarnih celuloznih vlakanca žitarica u smjesi recikliranih drvnih vlakanca za izradu papira za novinski tisak.

Tablica 14. Uzorci papira za novinski tisak definiranog sastava ovisno o udjelu pojedine sirovine u njegovoj izradi.

Br. uzorka	Udio / %							Naziv uzorka papira
	Neotisnutog tržišnog novinskog papira (TNP)	Celuloznih vlakana izdvojenih postupkom 1.			Celuloznih vlakana izdvojenih postupkom 2.			
		Pšenice (P)	Ječma (J)	Pšenoraži (TR)	Pšenice (P)	Ječma (J)	Pšenoraži (TR)	
1	100	-	-	-	-	-	-	N (referentni uzorak)
2	90	10	-	-	-	-	-	N1P1
3	80	20	-	-	-	-	-	N1P2
4	70	30	-	-	-	-	-	N1P3
5	90	-	10	-	-	-	-	N1J1
6	80	-	20	-	-	-	-	N1J2
7	70	-	30	-	-	-	-	N1J3
8	90	-	-	10	-	-	-	N1TR1
9	80	-	-	20	-	-	-	N1TR2
10	70	-	-	30	-	-	-	N1TR3
11	90	-	-	-	10	-	-	N2P1
12	80	-	-	-	20	-	-	N2P2
13	70	-	-	-	30	-	-	N2P3
14	90	-	-	-	-	10	-	N2J1
15	80	-	-	-	-	20	-	N2J2
16	70	-	-	-	-	30	-	N2J3
17	90	-	-	-	-	-	10	N2TR1
18	80	-	-	-	-	-	20	N2TR2
19	70	-	-	-	-	-	30	N2TR3

Iz tablice 14 vidljivo je kako je ukupno izrađeno 19 vrsta uzoraka papira iste gramature koji su dalje otiskivani simulacijom plošne tehnike tiska (ofset) kojom se i tiskaju novine u realnoj proizvodnji. Na temelju rezultata mjerenja najkvalitetnije reprodukcije otisnutih uzoraka papira, s crnim bojilom za novinski tisak, procijeniti će se otpornost prema otiranju te će se dati preporuke o optimalnom udjelu celuloznih vlakana slame u smjesi za izradu papira te kategorije.

3.2.4. Izrada otiska na uzorcima papira

Otisak punog tona na izrađenim uzorcima papira načinjen je crnim bojilom za novinsku rotaciju, pomoću tiskarskog stroja za probne otiske. Navedeni uređaj sadrži sve elemente tiskarskog stroja, te je pomoću njega simulirana plošna tehnika tiska (ofset) kojom se i tiskaju novine (slika 28.)



Slika 28. Uređaj za probno otiskivanje
(Katedra za tiskovne forme, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

Uzorci papira predviđeni za otiskivanje prethodno su izrezani na dimenzije 4×20 cm pomoću brzorezača, smješteni na nosač za uzorak u stroju i otisnuti pod definiranim konstantnim parametrima tlaka (150 N cm^{-3}) i obodne brzine otiskivanja (1 m sek^{-1}).

Proces otiskivanja vođen je u četiri koraka:

1. Nanos bojila na gumeni valjak koji simulira „valjak na nosač“.

Nanošenje boje izvršeno je IGT pipetom volumena $2,00 \text{ cm}^3$ koja je prethodno temeljito očišćena i napunjena bojilom. Količina doziranog bojila iznosi $0,2 \text{ cm}^3$ i konstantna je za sve otiske.

2. Razribavanje boje u jedinici za razribavanje sačinjenog od 3 valjka.

Razribavanje boje služi za pripremu ujednačene distribucije boje. Provodi se između „valjka na nosač“ i 2 poniklana čelična valjka s aksijalnim pomakom u trajanju od 30 sekundi.

3. Nanos bojila na „ofsetni ili prenosni cilindar“.

Nakon razribavanja bojilo je s „valjka na nosač“ nanoseno na „ofsetni cilindar“ smješten na pomičnim držačima. Nanos je definiran s 15 okretaja.

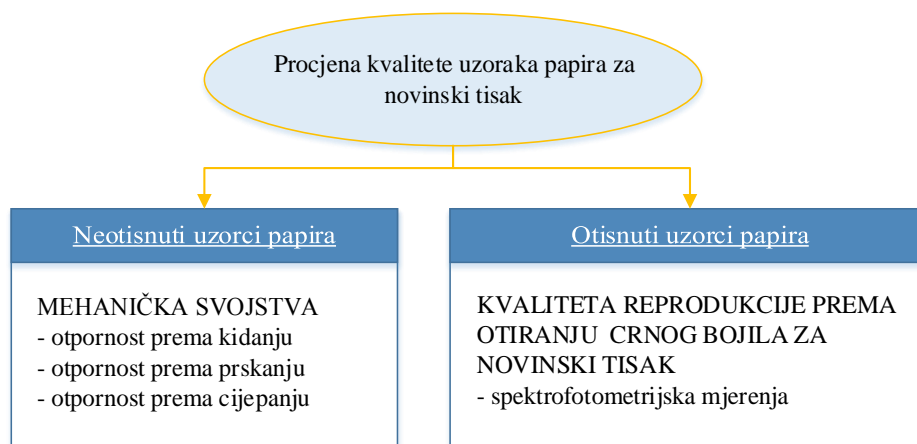
4. Otiskivanje laboratorijskih listova.

„Ofsetni cilindar“ s nanosenim bojilom ručno je prenesen u jedinicu za otiskivanje, gdje je prethodno smješten i „nosač za uzorak“ s pričvršćenim na potrebne dimenzije izrezanim uzorkom papira za novinski tisak.

Svi uzorci papira otisnuti su pri istim definiranim parametrima nanosa bojila ($0,2 \text{ cm}^3$), tlaka (150 N cm^{-3}) i brzine otiskivanja (1 m sek^{-1}). Načinjeni otisci sušeni su prirodno na zraku, te je analizirana kvaliteta reprodukcije mjerenjem otpornosti prema otiranju nakon dva vremenska perioda sušenja od trenutka otiskivanja (6h i 24h).

3.2.5. Analiza kvalitete uzoraka papira

Kvaliteta izrađenih uzoraka papira određena je na otisnutim i neotisnutim uzorcima papira čiji je sirovinski sastav prikazan u tablici 14. Shematski prikaz postupka određivanje kvalitete prikazan je na slici 29.



Slika 29. Shematski prikaz procjene kvalitete uzoraka papira za novinski tisak

3.2.5.1. Analiza kvalitete neotisnutih uzoraka papira

Kvaliteta neotisnutih uzoraka papira s različitim masenim udjelom primarnih celuloznih vlaknaca slame žitarica, te referentnog uzorka ispitivana je određivanjem mehaničkih svojstava kao što je otpornost prema kidanju, otpornost prema cijepanju, otpornost prema prskanju. S obzirom da su uzorci papira i otiskivani, neotisnutim uzorcima je određena i glatkost površine.

a) Otpornost prema kidanju ili prekidna sila

Postupak određivanja otpornosti prema kidanju neotisnutih uzoraka papira u skladu je s TAPPI metodom T 494 om-01, te ISO standardima ISO 1924-1 i ISO 1924-2 [91, 92, 93].

Otpornost prema kidanju odnosno prekidna sila i prekidno istezanje mjerene su i očitane na kidalici (slika 30.).



Slika 30. Kidalica

(Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

Uzorci za ispitivanje su vrpce, širine 15 mm i duljine 180 mm, koje se pričvršćuju u hvataljke pri čemu je važno paziti da uzorak bude što ravnije pričvršćen. Uključivanjem uređaja hvataljke se počinju udaljavati jedna od druge sve do trenutka kidanja ispitivanog uzorka, a dobiveni rezultat izražen u kilopondima (kp) očitava se na mjernoj skali, te kasnije preračunava u njutne (N). Kidalica registrira silu na vlak, koja predstavlja prekidnu silu djelovanja samo u jednom smjeru [94].

I prekidno istežanje papira je određeno istovremeno za svaki uzorak na kidalici. Postotak prekidnog istežanja se očitava na mjernoj skali. To je postotno povećanje dimenzije papira od početne dimenzije do trenutka kidanja trake. Ostala prekidna svojstva papira, prekidna jakost, prekidna duljina i indeks kidanja, izračunata su iz izmjerenih vrijednosti.

Prekidna jakost (S) je maksimalna prekidna sila (F) izražena po jedinici širine ispitivanog uzorka koju papir izdrži do trenutka kidanja, te se izračuna iz jednadžbe:

$$S = \frac{F}{w} \left[\frac{kN}{m} \right] \quad (4)$$

gdje je: F = prekidna sila, N
 w = širina trake, mm

Prekidna duljina (L) predstavlja zamišljenu dužinu vrpce ispitivanog papira koja bi obješena jedanim krajem pukla u objesištu pod vlastitom težinom, te se može izračunati iz jednadžbe:

$$L = \left(\frac{F}{9,81 \cdot w \cdot g} \right) \cdot 1000 \quad [km] \quad (5)$$

gdje je: F = prekidna sila, N
 w = širina trake, mm
 g = gramatura papira, $g \text{ m}^{-2}$
 akceleracija sile teže = $9,81 \text{ ms}^{-2}$

Indeks kidanja (I) je prekidno svojstvo papira koje se računski dobiva kao omjer prekidne jakosti i gramature papira kako bi se usporedili rezultati na uzorcima papira različitih gramatura, a izračunava se iz jednadžbe:

$$I = \left(\frac{S}{g} \right) \cdot 1000 \quad \left[\frac{Nm}{g} \right] \quad (6)$$

gdje je: S = prekidna jakost, kN m
 g = gramatura papira, $g \text{ m}^{-2}$

Prekidna svojstva papira određivana su na 10 uzoraka, te su vrijednosti ispitivanih svojstava prikazane kao srednja vrijednost uz pridruženu standardnu devijaciju.

b) Otpornost prema prskanju

Otpornost prema prskanju ispitivanog papira jednaka je tlaku potrebnom da uzorak prsne, te je neophodan za papire koji su izloženi transportu ili se slažu jedan na drugi. Mjerenja otpornosti prema prskanju po Müllenu (slika 31.) su izvršena u skladu s TAPPI metodom T 403 om-97, te standardom HRN ISO 2758 [95, 96].

Ispitivani uzorak, postavljen je na elastičnu membranu kružnog oblika, te se hermetički zatvori metalnim zvonom. S donje strane podloge dovodi se komprimirani zrak pod konstantnim hidrauličkim tlakom. Zrak djeluje dvodimenzionalno u svim smjerovima, a uzorak poprima konveksni oblik i konačno puca. Uzorci su ispitivani 5 puta s obje strane, s gornje (pustene) i s donje (sitove) strane. Vrijednosti tlaka, u kPa, očitane su u trenutku prskanja uzorka, a rezultati su prikazani kao srednja vrijednost svih provedenih mjerenja uz pridruženu standardnu devijaciju.

Indeks prskanja (x) se izražava u $\text{kPa g}^{-1} \text{m}^2$ kao otpornost papira prema prskanju po jedinici gramature ispitivanog papira (jednadžba 7).

$$x = \frac{p}{g} \left[\frac{\text{kPa}}{\text{gm}^{-2}} \right] \quad (7)$$

gdje je: x = indeks prskanja, $\text{kPa g}^{-1} \text{m}^2$
 p = otpornost prema prskanju, kPa
 g = gramatura papira, g m^{-2}



Slika 31. Uređaj za određivanje otpornosti prema prskanju
(Katedra za ambalažu, knjigoveštvo i projektiranje, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

c) Otpornost prema cijepanju

Otpornost prema cijepanju jednaka je sili potrebnoj da se pocijepa uzorak papira, koji se prethodno zarezže. Mjerenja otpornosti prema cijepanju po Elmendorfu u skladu s TAPPI metodom T 414 om-12, te standardom HRN ISO 1974 [97, 98]. Otpornost prema cijepanju se izražava u mN. Za određivanje otpornosti prema cijepanju po Elmendorfu (slika 32.) korišten je snop od 4 uzorka prethodno izrezanih na dimenzije 65×80 mm.

Izmjerene vrijednosti uvrste se u jednadžbu i izračuna se otpornost prema cijepanju:

$$F = \frac{F_p}{n} \quad [mN] \quad (8)$$

gdje je: F = otpornost prema cijepanju, mN
 F_p = izmjerena sila cijepanja, mN
 n = broj istovremeno pocijepanih uzoraka (najčešće 4)

Indeks cijepanja (X) izražava se u $mN m^2 g^{-1}$ kao otpornost papira prema cijepanju po jedinici gramature ispitivanog papira (jednadžba 9).

$$X = \frac{F}{g} \quad \left[\frac{mNm^2}{g} \right] \quad (9)$$

gdje je: X = indeks cijepanja, $mN m^2 g^{-1}$
 F = otpornost prema cijepanju, mN
 g = gramatura, $g m^{-2}$



Slika 32. Uređaj za određivanje otpornosti prema cijepanju
(Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

d) Glatkost papira

Kako je za kvalitetu reprodukcije važna glatkost površine papira, neotisnutim uzorcima papira (tablica 14) koji su bili otisnuti na tiskarskom stroju za probne otiske, ispitana je glatkost donje (sitove) i gornje (pustene) strane papira (slika 33.). Mjerenja glatкости prema BEKKu su izvršena u skladu s TAPPI metodom T-479 [99].

Uzorak papira s ispitivanom stranom stavlja na staklenu pločicu uređaja, mjernog površine 10 cm². Iznad područja na kojem će se izvršiti mjerenja nalazi se mjerna glava za ispitivanje glatкости papira. Uključivanjem uređaja mjerna glava se spušta na uzorak pritiskujući ga masom od 10 kg, pri čemu se, ovisno o hrapavosti uzorka, u spremnik usisava zrak koji je zaostao između površine papira i staklene pločice. Ispitivanje traje sve dok tlak od 50,7 kPa ne padne na 48,0 kPa, a dobivena vrijednost glatкости izražava se kao vrijeme izraženo u sekundama potrebno da se usiše potrebni standardni volumen zraka koji je za ova mjerenja iznosio 380 mL.

Mjerenje je ponavljano 5 puta, a izmjerene vrijednosti glatкости za obadvije strane uzoraka papira prikazane su kao srednja vrijednost uz pripadajuću standardnu devijaciju.



Slika 33. Uređaj za određivanje glatкости papira

(Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

3.2.5.2. Analiza kvalitete otisnutih uzoraka papira

Kvaliteta otisnutih uzoraka papira s različitim masenim udjelom primarnih celuloznih vlaknaca iz slame triju vrsta žitarica praćena je određivanjem otpornosti prema otiranju u skladu sa standardom BS 3110:1959 [100]. Otisnuti uzorci papira s konstantnim nanosom boje sušeni su prirodno na zraku. Budući da rezultati ovise o vremenskom intervalu između procesa otiskivanja i provedenog testiranja otpornosti prema otiranju, ispitivanje je provedeno nakon 6, te nakon 24 sata. Vrijeme sušenja otisaka od 24 sata je u skladu sa preporukom svjetske udruge izdavača novina, WAN-IFRA, dok je vrijeme od 6 sati izabrano s obzirom da se novine distribuiraju i prije 24 sata sušenja [101].

Test za određivanje otpornosti prema otiranju načinjen je na tribometru (slika 34.). Uključenjem uređaja otisci ispitivanih uzoraka papira jednakomjerno se trljaju, na principu kružnih pokreta, po cijeloj dodirnoj površini s bijelim nepremazanim papirom (Arcoprint 110 g m⁻², proizvođača Fedrigoni, UK) pod tlakom od 107,15 Pa koji je uvjetovan masom i brojem od 10 okretaja.



Slika 34. Tribometar za određivanje otpornosti otisaka prema otiranju
(Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet)

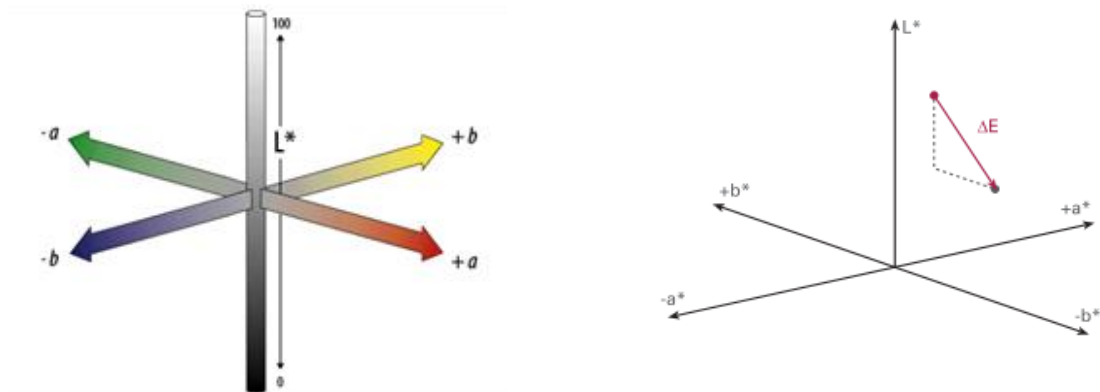
Za kontrolu kvalitete reprodukcije na uzorcima papira za novinski tisak kao mjerni uređaj korišten je specijalizirani spektrofotometar za mjerenje optičkih karakteristika pulpe i papira, Colour Touch 2, kojim su izmjerene kolorimetrijske L*, a*, b* vrijednosti neotisnutih, otisnutih, te otisnutih otiranih uzoraka papira. Za mjerenje boje navedenih uzoraka papira korišten je snop od 20 istovrsnih uzoraka promjera 20 cm. Kolorimetrijske L*, a*, b*

vrijednosti određene su na gornjoj (pustenoj) strani uzoraka papira, koja je kao glađa strana, odabrana za otiskivanje. Prilikom mjerenja boje uzoraka kao izvor svjetlosti korišten je standard D65, uz kut promatranja 10° . Stvarna spektralna informacija reprodukcije boje dolazi s površine uzorka papira za novinski tisak koja je s tristimulusnim vrijednostima numerički opisana u trodimenzionalnom CIE $L^*a^*b^*$ prostoru boja.

Koordinate CIELAB sustava boja temelje se na Heringovoj teoriji suprotnih parova boja, a ujedno predstavljaju i osi sustava (slika 35.) :

- raspon boja crveno-zelena za os a ,
- raspon boja žuto-plavo za os b ,
- akromatska os L sa vrijednosti u rasponu od 0 do 100%, pri čemu je 0% crna, a 100% bijela.

Brojčane vrijednosti u CIE $L^*a^*b^*$ kolornom sustavu prikazuju sve boje koje ljudsko oko može percipirati.



Slika 35. CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja, te razlika između dvije boje [102, 103]

Za dobivanje potrebnih kolorimetrijskih L^* , a^* , b^* vrijednosti, na temelju kojih se određivala kvaliteta otisnutih uzoraka papira, spektrofotometrijska mjerenja su na svim otisnutim uzorcima provedena neposredno prije i nakon testiranja otpornosti na otiranje kojem su uzorci bili podvrgnuti u vremenskom periodu od 6 i 24 sata od trenutka otiskivanja.

Dobivene koordinate boja na otiscima nakon otiranja uspoređivane su s vrijednostima istih otisaka punog tona prije otiranja. Kako bi se odredilo koliko je crno bojilo za novinsku rotaciju otporno prema otiranju s obzirom na sastav papira, iz dobivenih izmjerenih

vrijednosti u CIE $L^*a^*b^*$ kolornom prostoru, izračunata je kolorimetrijska razlika, ΔE^* (slika 35.), pomoću CIE 1976 jednadžbe [104]:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (10)$$

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (11)$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^* \quad (12)$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^* \quad (13)$$

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (14)$$

gdje su: L_2, a_2, b_2 – vrijednosti ispitivanog uzorka boje
 L_1, a_1, b_1 – vrijednosti referentne boje prema kojoj se mjeri odstupanje

Vrijednosti Euklidove razlike boja i njihove tolerancije u tiskarskoj industriji date su u tablici 15, gdje je vidljivo da su prihvatljive vrijednosti ΔE^* do iznosa 2. Sve veće kolorimetrijske razlike ΔE^* , okom su vidljive i stoga su nakladniku dnevnih tiskovina neprihvatljive, jer bi imale preveliki negativni utjecaj na kvalitetu takvih tiskovina.

Tablica 15. Vrijednosti i tolerancije ΔE Euklidove razlike boja [105]

Vrijednost ΔE	tolerancija
< 1	smatra se da prosječno ljudsko oko ne vidi razliku
1 - 2	vrlo mala razlika, razlika optimalna
2 – 3,5	umjerena razlika
3,5 – 5	razlika
5 >	velika razlika

4. REZULTATI

4.1. Kemijska analiza slame i izdvojenih vlaknaca

4.1.1. Makroelementi, mikroelementi, metali i polumetali

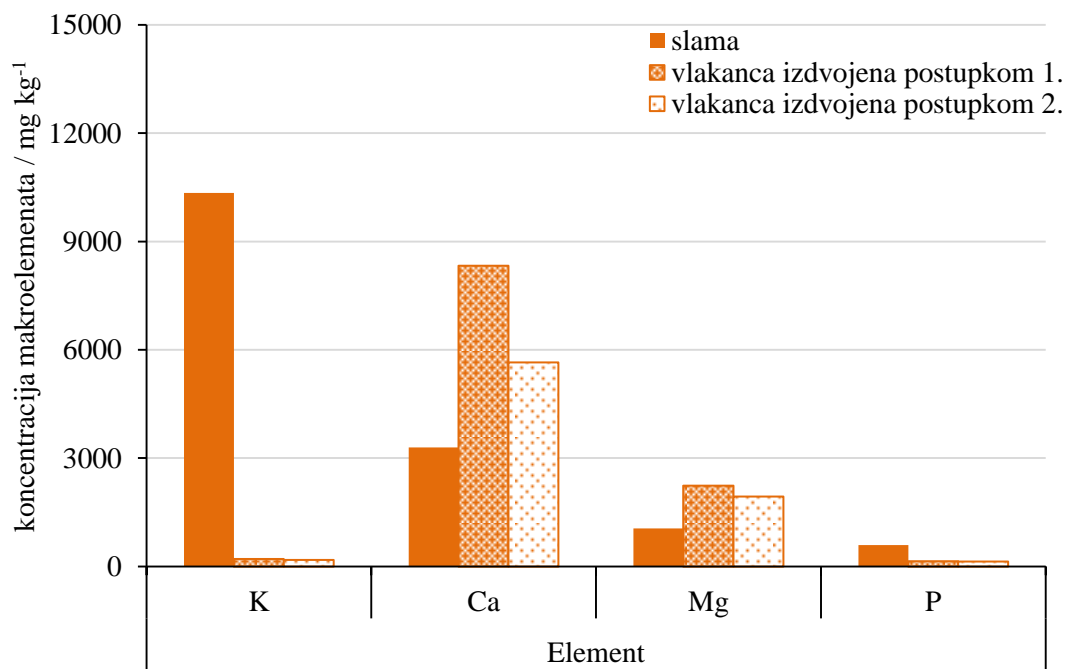
U suhoj tvari slame pšenice, ječma i pšenoraži te izdvojenih vlaknaca u oba postupka obrade je određena koncentracija 26 elemenata kako slijedi:

- **makroelementi:** kalij (K), kalcij (Ca), magnezij (Mg) i fosfor (P)
- **mikroelementi:** bor (B), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo) i cink (Zn)
- **metali:** aluminij (Al), bizmut (Bi), barij (Ba), krom (Cr), nikal (Ni), olovo (Pb), kadmij (Cd), kobalt (Co), živa (Hg), vanadij (V), zlato (Au) i srebro (Ag)
- **polumetali:** silicij (Si), arsen (As), selenij (Se) i germanij (Ge).

Svi dobiveni rezultati prikazani su u tablicama i nalaze se u prilogu ovog doktorskog rada (Prilog, tablica 29.).

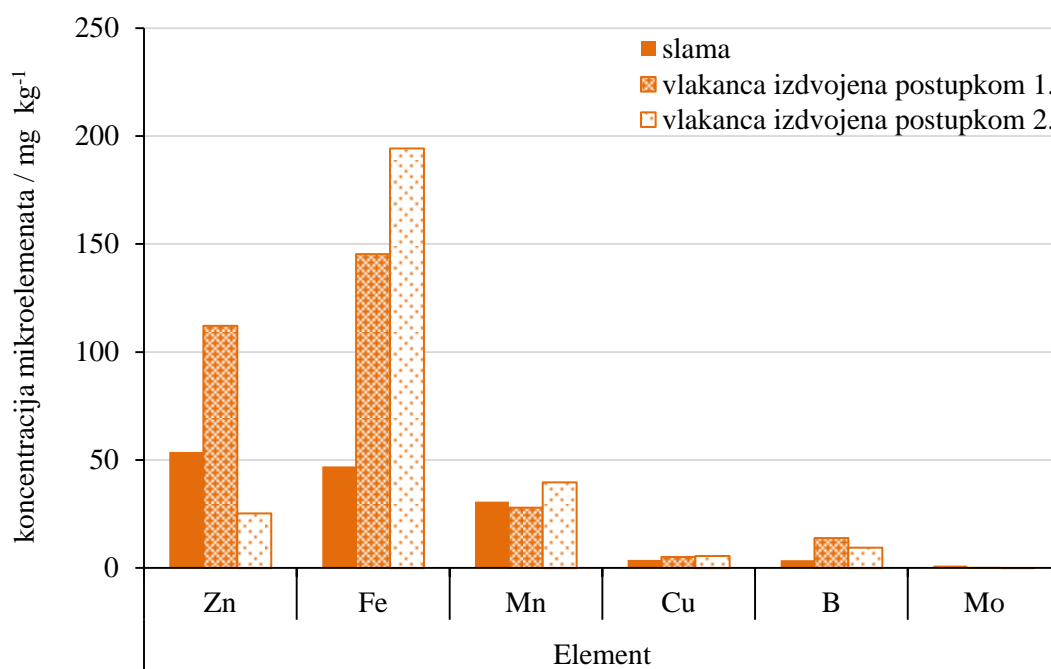
1. Pšenica

Na slika 31. su prikazani rezultati koncentracije makroelemenata u slami i u vlakancima izdvojenim prvim i drugim postupkom iz slame pšenice. Iz slike je vidljivo kako je u slami pšenice najzastupljeniji makroelement kalij. Obradom slame prvim i drugim postupkom koncentracija kalija u vlakancima se smanjuje i do 97%. U odnosu na slamu se koncentracija kalcija i magnezija u vlakancima značajno povećava, a koncentracija fosfora u vlakancima značajno smanjuje.



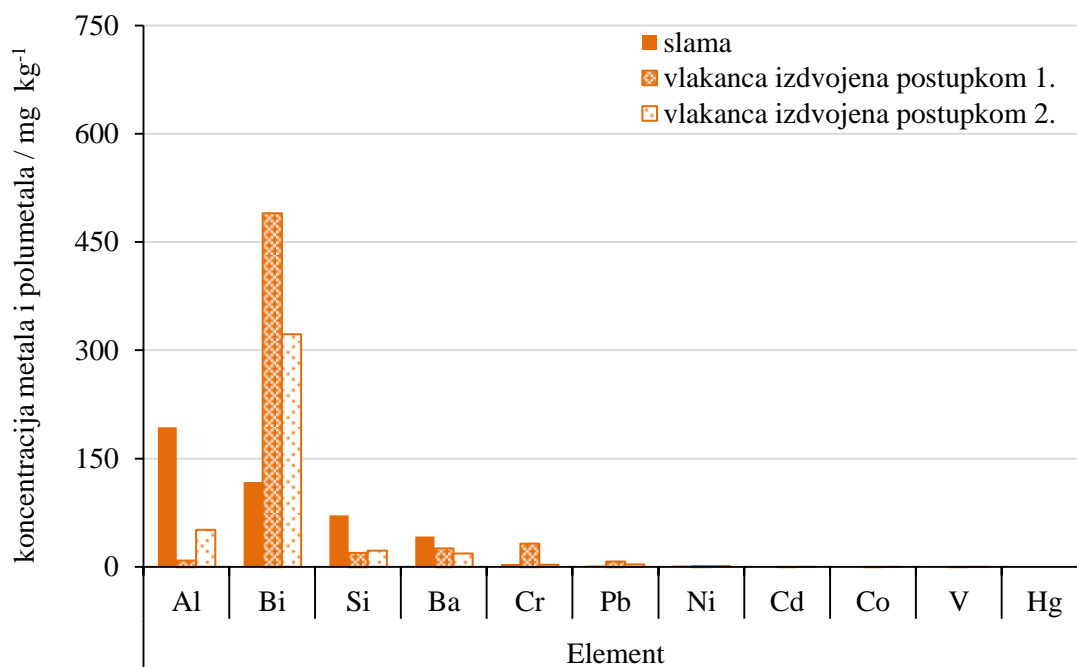
Slika 36. Koncentracija makroelemenata u slami i u vlakancima pšenice

Koncentracija mikroelemenata znatno se razlikuje između slame i vlakanca pšenice. U slami pšenice nije analiziran niti jedan mikroelement u koncentraciji većoj od 50 ppm (slika 37.). Koncentracija cinka u vlakancima pšenice zavisi o načinu obrade, te je veća (postupak 1) odnosno manja (postupak 2) od koncentracije cinka u slami pšenice. Koncentracija željeza koje se nalazi u vlakancima značajno je veća nego u slami, dok se koncentracije mangana, bakra, bora i molibdena ne razlikuju značajno između slame i vlakanca.



Slika 37. Koncentracija mikroelemenata u slami i u vlakancima pšenice

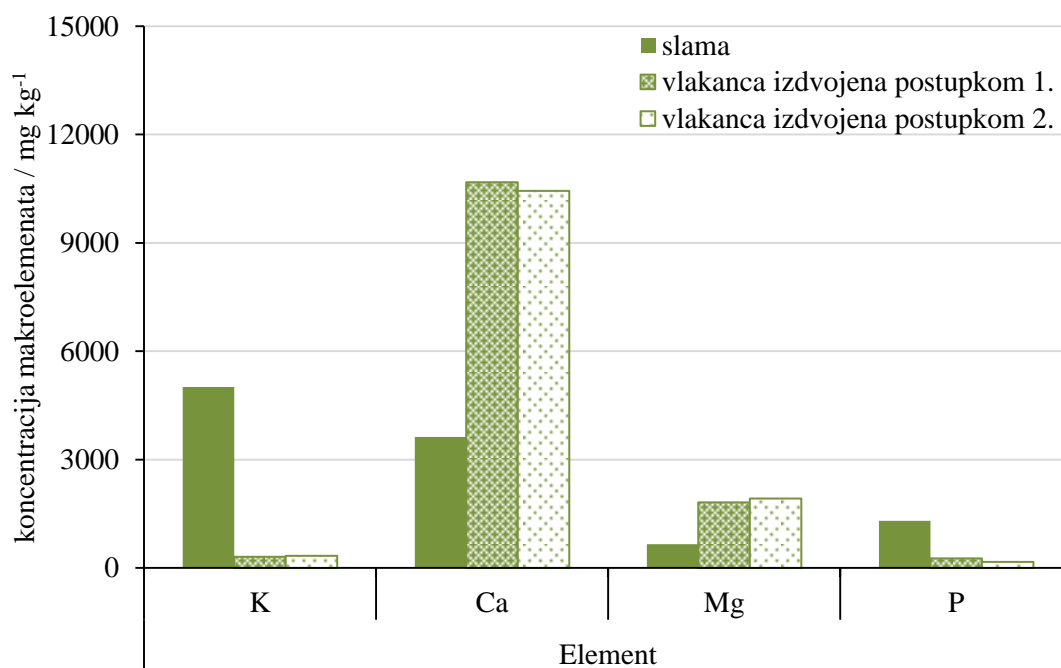
Od metala i polumetala u slami i u vlakancima pšenice su najzastupljeniji aluminij, bizmut i silicij (slika 38.). U slami pšenice nalazi se najviše aluminija čija se koncentracija značajno smanjuje u vlakancima zavisno o postupku obrade, dok se koncentracija bizmuta značajno povećava. Koncentracija bizmuta u izdvojenim vlakancima značajno se povećava, zavisno o postupku obrade, u odnosu na njegovu koncentraciju u slami pšenice. Koncentracija prisutnog silicija u slami pšenice smanjuje se provedenim postupcima obrade, te je njegova koncentracija u izdvojenim vlakancima u tragovima. Ostali metali i polumetali (barij, krom, olovo, nikal, kadmij, kobalt i vanadij) u slami i u vlakancima su prisutni u tragovima tj. koncentraciji manjoj od 50 ppm. U vlakancima pšenice, kao i u slami živa nije detektirana.



Slika 38. Koncentracija metala i polumetala u slami i u vlakancima pšenice

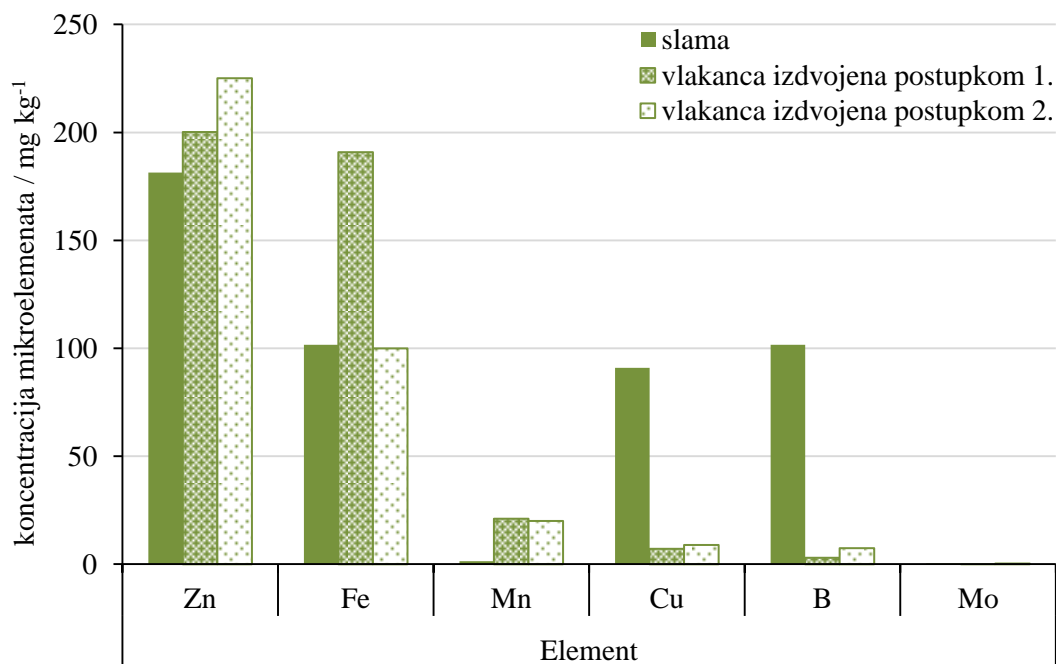
2. Ječam

Slama ječma od analiziranih makroelemenata sadrži najveću koncentraciju kalija (slika 39.) koja se značajno smanjuje u vlakancima izdvojenim u oba postupka obrade slame. U odnosu na slamu, koncentracija kalcija i magnezija u izdvojenim vlakancima se značajno povećava, a koncentracija fosfora smanjuje.



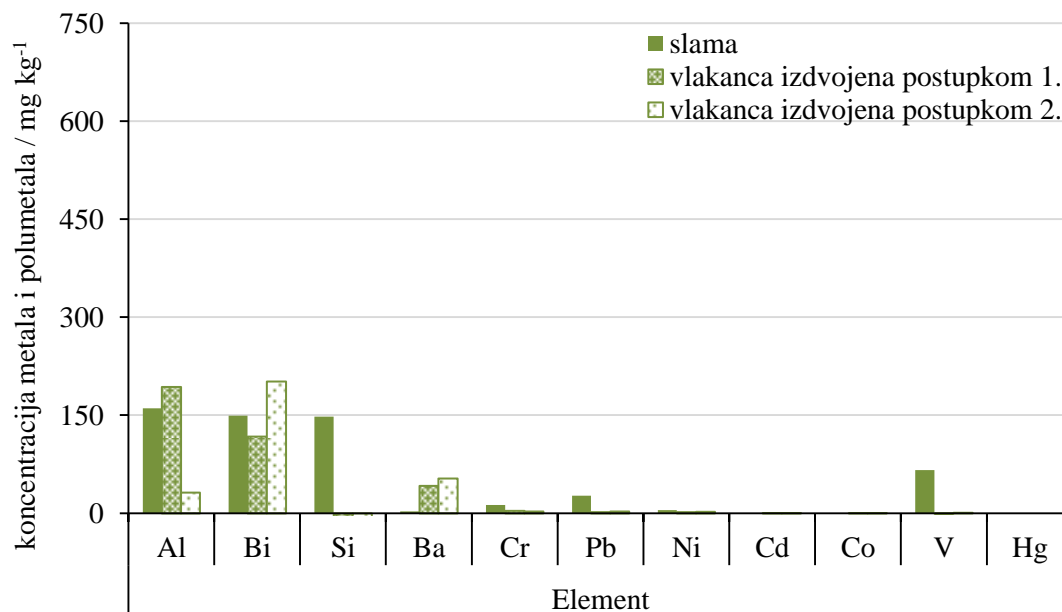
Slika 39. Koncentracija makroelemenata u slami i u vlakancima ječma

U slami ječma je najveća koncentracija cinka, te željeza, bora i bakra (slika 40.). U vlakancima ječma, bez obzira na postupak njihova izdvajanja iz slame, koncentracija cinka i željeza je veća, a bakra i bora manja u odnosu na slamu. Vlakanca ječma dobivena u oba postupka obrade sadrže veću koncentraciju mangana u odnosu na slamu u kojoj je mangan prisutan skoro u tragovima.



Slika 40. Koncentracija mikroelemenata u slami i u vlakancima ječma

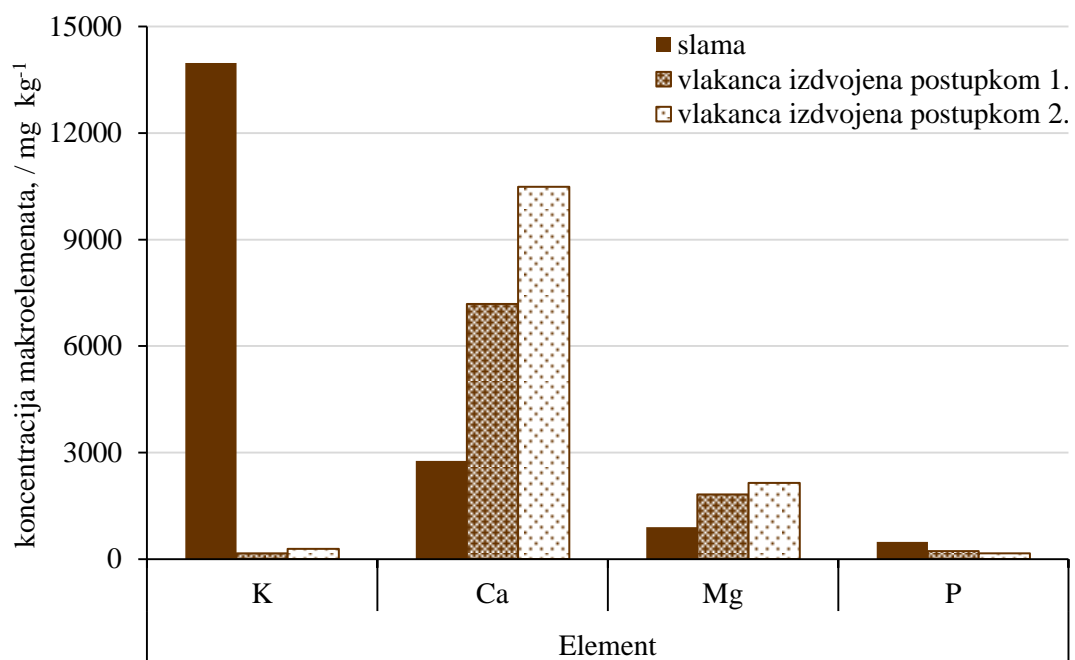
Od svih analiziranih metala, slama i vlakanca ječma sadrže najveću koncentraciju aluminija i bizmuta (slika 41.). Osim ovih elemenata u slami su u nešto većoj koncentraciji prisutni metali vanadij i olovo, te polumetalmetal silicij. Vlakanca ječma, bez obzira na postupak izdvajanja iz slame, sadrže veću koncentraciju barija u usporedbi sa slamom iz koje su izdvojena.



Slika 41. Koncentracija metala i polumetala u slami i u vlakancima ječma

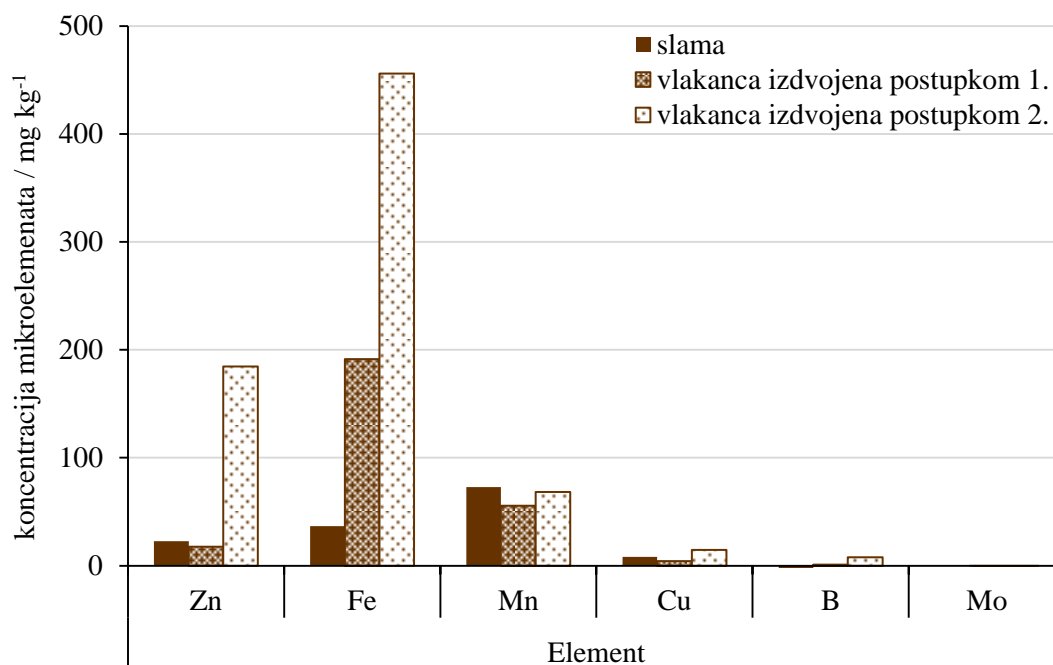
3. Pšenoraž

Analizirajući makroelemente nazočne u slami pšenoraži može se primijetiti kako je najzastupljeniji kalij dok se u izdvojenim vlakancima njegova koncentracija značajno smanjuje. Koncentracija kalcija i magnezija u slami je niža nego u izdvojenim vlakancima, dok je koncentracija fosfora u slami vrlo mala i smanjuje se provedenim postupcima obrade u vlakancima (slika 42.). Koncentracija svih makroelemenata je veća u vlakancima izdvojenim drugim postupkom u odnosu na njihovu koncentraciju u vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



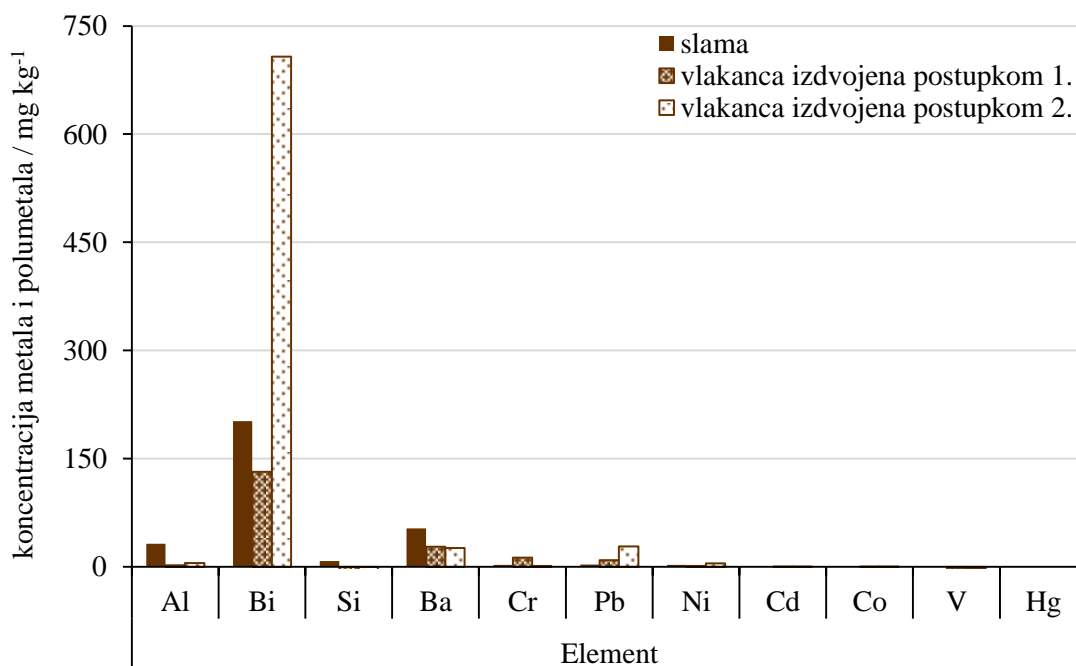
Slika 42. Koncentracija makroelemenata u slami i u vlakancima pšenoraži

Najzastupljeniji mikroelement u slami pšenoraži je mangan čija se koncentracija približno zadržava i u vlakancima neovisno o postupku obrade kojim su izdvojena iz slame. Koncentracija cinka u slami pšenoraži je izrazito mala. U vlakancima izdvojenim prvim postupkom koncentracija cinka se blago smanjuje, a u vlakancima izdvojenim drugim postupkom značajno povećava. Koncentracija željeza u vlakancima je značajno veća u odnosu na slamu, dok su koncentracije bakra, bora i molibdena u slami i u vlakancima u tragovima (slika 43.). Svi mikroelementi su u većoj koncentraciji prisutni u vlakancima izdvojenim drugim postupkom u odnosu na njihovu koncentraciju u vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



Slika 43. Koncentracija mikroelemenata u slami i u vlakancima pšenoraži

U slami pšenoraži najzastupljeniji metal je bizmut. U značajno manjoj koncentraciji prisutni su barij i aluminij, a ostali detektirani elementi u slami su prisutni u tragovima. U izdvojenim vlakancima, u odnosu na slamu, značajno se mijenja koncentracija bizmuta. Naime, u vlakancima izdvojenim prvim postupkom koncentracija bizmuta se blago smanjuje, a u vlakancima izdvojenim drugim postupkom značajno povećava. Koncentracija ostalih analiziranih elemenata u vlakancima se smanjuje u odnosu na slamu, u oba provedena postupka obrade, izuzev kroma i olova (slika 44.).



Slika 44. Koncentracija metala i polumetala u slami i u vlakancima pšenoraži

4.1.2. Analiza organskih i anorganskih tvari slame i izdvojenih vlaknaca

Slama, kao nusprodukt ratarske proizvodnje žitarica, biljna je sirovina izgrađena od celuloznih vlaknaca učvršćenih brojnim organskim (lignin, akcesorne tvari) i anorganskim (pepeo) tvarima koje su nepoželjne u proizvodnji papira. Maseni udio navedenih građevnih tvari se razlikuje u ovisnosti o biljnoj vrsti (Prilog, tablica 30.), pa je kemijski sastav sirovine važan kriterij pri njenom odabiru.

Slama kao vlaknasta sirovina ima znatno veći sadržaj pepela i hemiceluloze, a manji sadržaj lignina od bilo koje drvene sirovine (kako listače tako i četinjače), dok je udio celuloze za oba tipa sirovine podjednak. Drvena sirovina u apsolutno suhoj tvari sadrži od 40 do 50% celuloze [55, 106].

Küschner-Hoffer celuloza predstavlja ukupno celulozu sačinjenu od α -, β - i γ -celuloze koje se međusobno razlikuju po kemijskim karakteristikama. Kako kemijski sastav vlaknaca ovisi o vrsti žitarice te postupku obrade načinjena je i analiza organskih i anorganskih tvari izdvojenih vlaknaca (Prilog, tablica 30.).

1. Pšenica

Maseni udio ukupne celuloze u slami pšenice iznosi 48,28%, a u vlakancima pšenice od 69,47 do 73,13%, ovisno o postupku izdvajanja vlakana. Za razliku od β - i γ -celuloze, α -celuloza nije topljiva u razrijeđenoj otopini natrijeve lužine. Ima veliku čvrstoću i bjelinu zbog čega je najvažniji dio ukupne celuloze potrebne za izradu papira i papirnih proizvoda. Sirovina bogata α -celulozom daje vlakanca veće čvrstoće i otpornosti na djelovanje kemijskih sredstava, osobito natrijeve lužine neophodne u mnogim procesima papirne industrije. Važnost α -celuloze je vezana uz njezinu rezistentnost. Naime, ovaj oblik celuloze dobiva se mercerizacijom celuloze iz izdvojenih celuloznih vlakana djelovanjem koncentrirane vodene otopine natrijeve lužine. Postupkom mercerizacije mijenjaju se svojstva celuloznog vlakna povećanjem broja hidroksilnih skupina čime se mijenja njezina kristalična struktura što za posljedicu ima poboljšanu čvrstoću, dimenzionalnu stabilnost, apsorpciju kao i podložnost bojenju celuloznih vlakana [107].

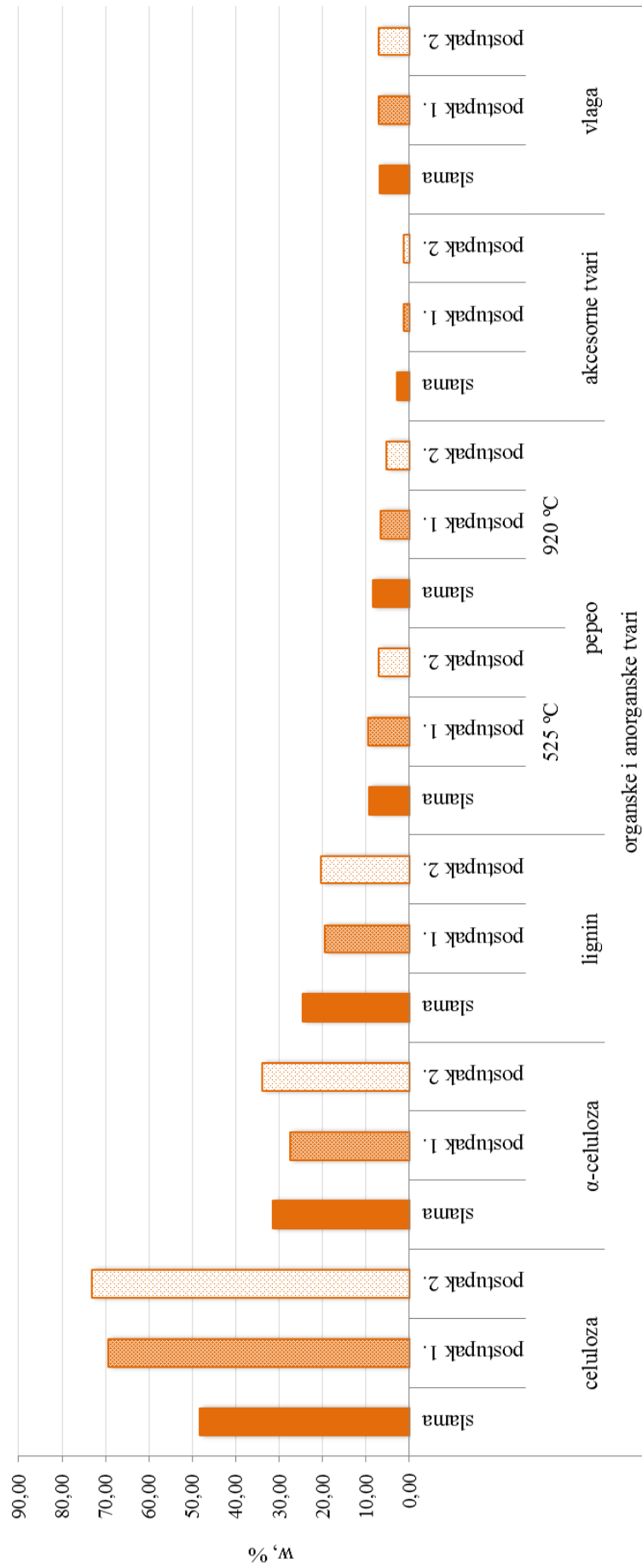
Udio α -celuloze u slami pšenice iznosi 31,47%. U usporedbi sa slamom, maseni udio α -celuloze u vlakancima izdvojenim prvim postupkom nešto je manji (27,54%), dok je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom nešto veći (33,98%) (slika 45., Prilog, tablica 27.).

Lignin je najmanje poželjan inkrust u lignoceluloznoj sirovini. Slama pšenice sadrži značajan udio lignina (24,66%), dok se u vlakancima smanjuje. Udio lignina veći je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade slame.

Udio pepela u slami pšenice određen njenim spaljivanjem na 525 °C iznosi 9,27%, a vlakanca ga sadrže jednako ili nešto manje. Povećanjem temperature spaljivanja slame s 525 °C na 920 °C smanjuje se dobiveni udio pepela koji iznosi za slamu 8,50%, a za vlakanca se taj udio pepela smanjuje.

Udio akcesornih tvari u slami pšenice približno iznosi 3,0%. U celuloznim vlakancima izdvojenim iz slame pšenice dolazi do značajnog smanjenja (oko 50%) udjela akcesornih tvari neovisno o postupku obrade. Celulozna vlakanca izdvojena drugim postupkom obrade sadrže nešto manji udio akcesornih tvari (1,31%) nego celulozna vlakanca izdvojena prvim postupkom obrade (1,41%).

Slama pšenice i izdvojena vlakanca sadrže približno jednak udio vlage koji iznosi približno 7% (Prilog, tablica 30.).



Slika 45. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami i u vlakancima pšenice

2. Ječam

Slama ječma sadrži 45,89% ukupne celuloze, dok je maseni udio celuloze. Maseni udio celuloze u vlakancima izdvojenim u oba postupka obrade je veći u odnosu na slamu, te iznosi 68,49% u vlakancima izdvojenim prvim postupkom, odnosno 75,37% u vlakancima izdvojenim drugim postupkom (slika 46., Prilog, tablica 30.). Dakle, porast udjela celuloze, u odnosu na slamu, u vlakancima izdvojenim u prvom postupku iznosi 49%, odnosno u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade 64%.

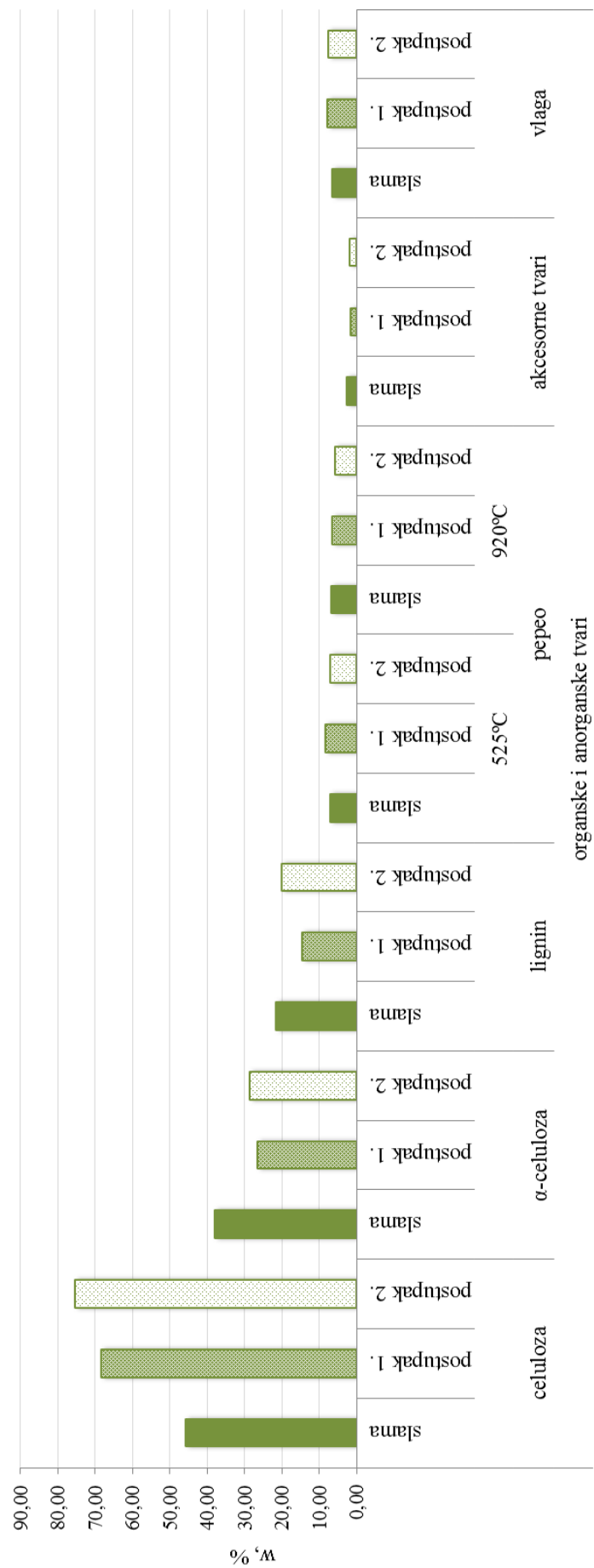
Od ukupno analizirane celuloze u slami ječma 37,97% predstavlja α -celuloza (slika 46.). U vlakancima dobivenim iz slame ječma, neovisno o postupku obrade kojom su izdvojena, zamjetno je smanjenje udjela α -celuloze u odnosu na njezin maseni udio u slami. Maseni udio α -celuloze veći je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade (28,66%) u odnosu na vlakanca izdvojena prvim postupkom (26,64%).

Slama ječma sadrži 21,71% masenog udjela lignina, dok se njegov udio ovisno o postupku obrade u vlakancima smanjuje. U vlakancima izdvojenim prvim postupkom obrade maseni udio lignina iznosi 14,64%, a u vlakancima izdvojenim drugim postupkom 20,12%. Dakle, smanjenje udjela lignina, u odnosu na slamu ječma, u vlakancima izdvojenim u prvom postupku iznosi 32,6%, odnosno u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade 7,3%.

Udio pepela u slami ječma određen njenim spaljivanjem na 525 °C iznosi 7,14%. Povećanjem temperature spaljivanja slame s 525 °C na 920 °C ne smanjuje se značajnije dobiveni maseni udio pepela koji iznosi za slamu 6,75%. U celuloznim vlakancima izdvojenim iz slame ječma nema značajnih promjena masenog udjela anorganskih tvari iskazanih kao pepeo u odnosu na slamu iz koje su ta vlakanca izdvojena. Celulozna vlakanca izdvojena drugim postupkom obrade sadrže nešto manji udio pepela nego celulozna vlakanca izdvojena prvim postupkom obrade (slika 46., Prilog, tablica 30.).

Maseni udio akcesornih tvari u slami ječma iznosi približno 3,0%, dok se u izdvojenim vlakancima maseni udio akcesornih tvari smanjuje ovisno o postupku obrade. Celulozna vlakanca izdvojena prvim postupkom obrade sadrže nešto manji udio akcesornih tvari (1,53%) nego celulozna vlakanca izdvojena drugim postupkom obrade (1,79%).

Slama ječma kao i izdvojena vlakanca sadrže približno jednak udio vlage koji iznosi približno 7% (slika 46., Prilog, tablica 30.).



Slika 46. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami i u vlakancima ječma

3. Pšenoraž

Slama pšenoraži sadrži maseni udio ukupne celuloze u iznosu od 52,88%, koji se u izdvojenim vlakancima povećava ovisno o provedenom postupku obrade (slika 47., Prilog, tablica 30.). U vlakancima pšenoraži izdvojenim prvim postupkom obrade maseni udio celuloze iznosi 73,62%, a u vlakancima izdvojenim drugim postupkom 78,10%. Dakle, nešto veći porast masenog udjela celuloze u odnosu na slamu zabilježen je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom i to za 47%, dok je u vlakancima izdvojenim prvim postupkom porast masenog udjela celuloze za 39%.

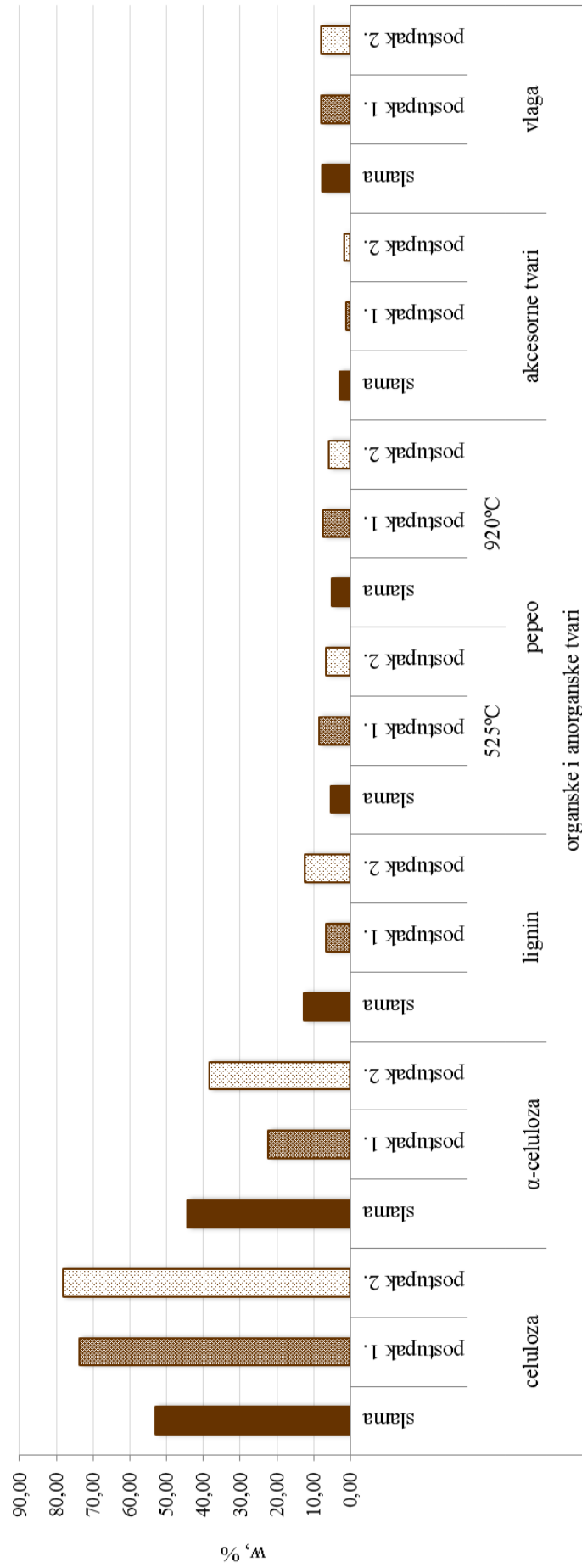
Od ukupno analizirane celuloze u slami pšenoraži 44,22% predstavlja α -celuloza. U vlakancima, zavisno o postupku obrade kojom su izdvojena, maseni udio α -celuloze se smanjuje u odnosu na udio u slami. Maseni udio α -celuloze veći je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade (38,32%) u odnosu na vlakanca izdvojena prvim postupkom (22,37%).

Maseni udio lignina u slami pšenoraži i iznosi 12,59%. Zavisno o postupku obrade slame, udio lignina u izdvojenim vlakancima se smanjuje. U vlakancima izdvojenim prvim postupkom obrade maseni udio lignina iznosi 6,57%, a u vlakancima izdvojenim drugim postupkom 12,48%. Dakle, smanjenje udjela lignina, u odnosu na slamu pšenoraži, u vlakancima izdvojenim u prvom postupku iznosi 47,82%, odnosno u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade 0,9%.

Udio pepela u slami pšenoraži iznosi 5,27%. Povećanjem temperature spaljivanja slame s 525 °C na 920 °C ne smanjuje se značajnije dobiveni maseni udio pepela koji iznosi za slamu 6,75%. U celuloznim vlakancima nema značajnih promjena masenog udjela anorganskih tvari iskazanih kao pepeo u odnosu na slamu iz koje su ta vlakanca izdvojena. Vlakanca izdvojena prvim postupkom obrade u pravilu sadrže nešto veći udio pepela nego celulozna vlakanca izdvojena drugim postupkom obrade (slika 47., Prilog, tablica 30.).

Maseni udio akcesornih tvari u slami pšenoraži približno iznosi oko 3,0%, dok se u celuloznim vlakancima izdvojenim iz slame maseni udio akcesornih tvari smanjuje ovisno o postupku obrade slame pšenoraži. Celulozna vlakanca izdvojena prvim postupkom obrade sadrže nešto manji udio akcesornih tvari (1,06%) nego celulozna vlakanca izdvojena drugim postupkom obrade (1,52%).

Slama pšenoraž kao i izdvojena vlakanca sadrže približno jednak udio vlage (oko 7,0%) kao i uzorci slame i vlakanca drugih analiziranih žitarica (Prilog, tablica 30.).

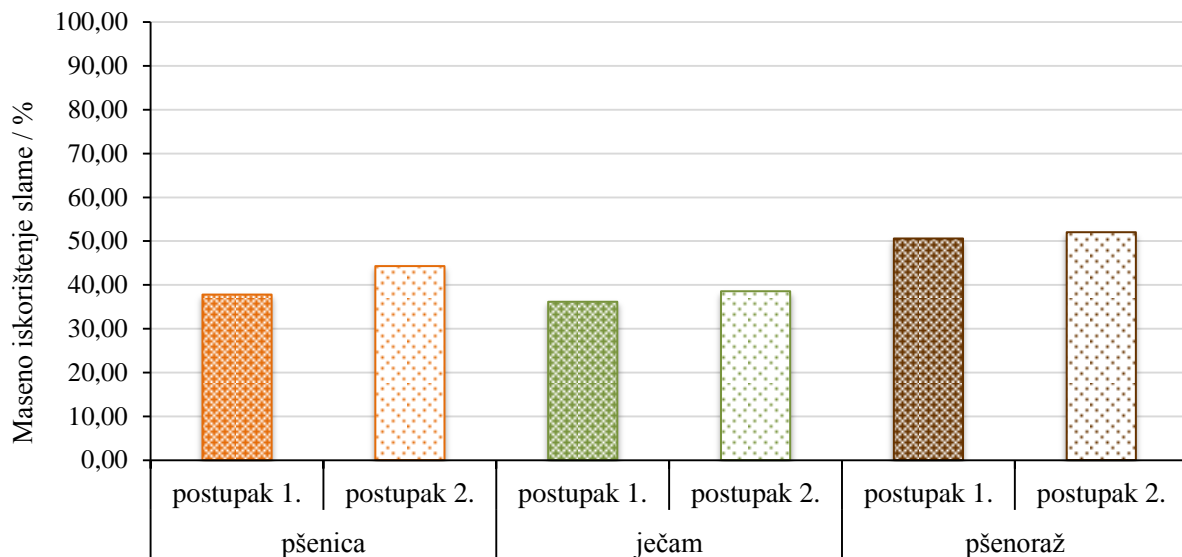


Slika 47. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami i u vlakancima pšenoraži

4.2. Učinkovitost obrade slame za izdvajanje celuloznih vlaknaca

Učinkovitost provedenih alkalnih postupaka obrade slame može se prikazati, osim pomoću kemijskog sastava izdvojenih vlaknaca, i masenim iskorištenjem slame. Kako papirna industrija polaže veliku važnost na duljinu i kvalitetu celuloznog vlakna primijenjeni način obrade ulazne sirovine od velike je važnosti za konačnu kvalitetu papira kao tiskovne podloge.

Provedenim alkalnim postupcima obrade postiže se maseno iskorištenje slame od 36,13 do 52,00% (slika 48.). Rezultati masenog iskorištenja slame ukazuju kako za sve žitarice drugi postupak obrade daje veću količinu izdvojenih vlaknaca, pri čemu najveće iskorištenje daje slama pšenoraži.



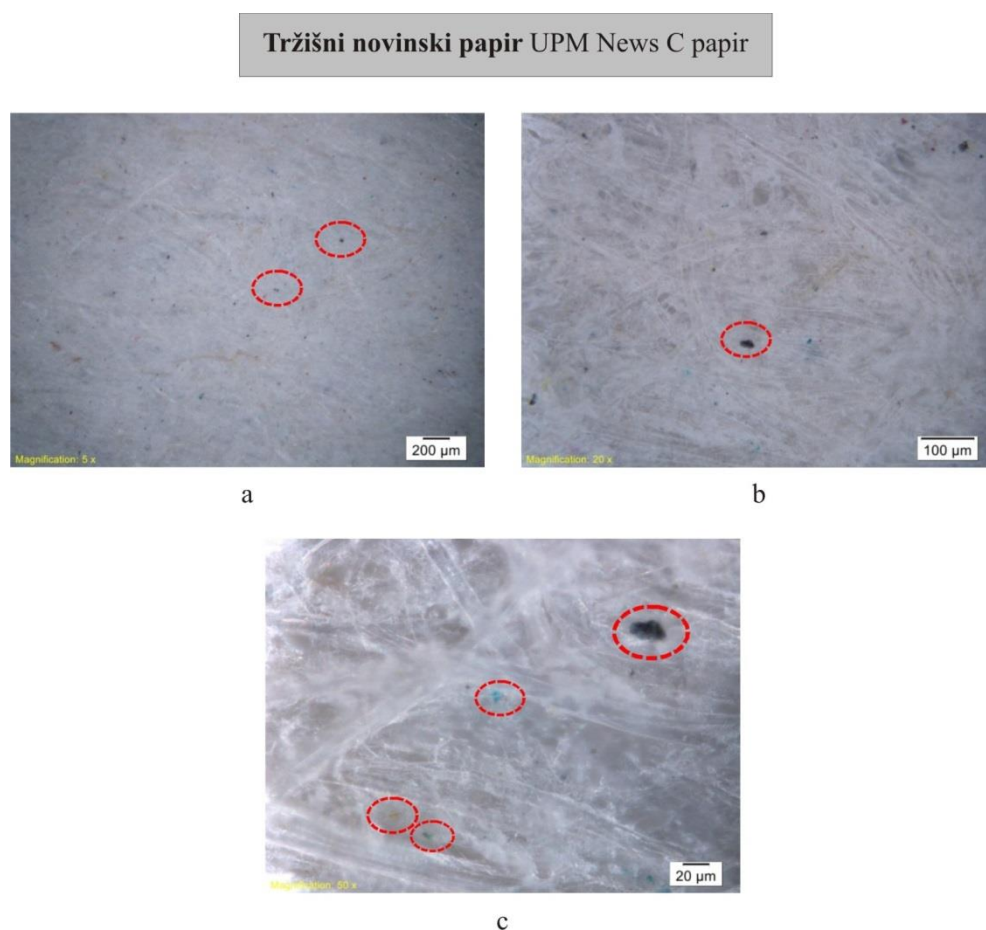
Slika 48. Maseno iskorištenje slame žitarica u ovisnosti o postupku obrade

4.3. Mikroskopske slike vlaknaca kao sirovine za izradu uzoraka papira

4.3.1. Reciklirana celulozna vlakanca

Reciklirana drvena vlakanca iz neotisnutog tržišnog novinskog papira, UPM News C papir, osnovna su sirovina korištena u izradi laboratorijskih listova za novinski tisak. Naime, laboratorijski listovi izrađeni samo od ove vrste vlaknaca služe kao referentni listovi za procjenu kvalitete laboratorijskih listova papira za novinski tisak ovisno o udjelu dodanih primarnih vlaknaca izdvojenih iz slame na dva različita postupka obrade.

Mikroskopske snimke već pri povećanju od 50 puta pokazuju da se u neotisnutim tržišnim novinskim papirima nalaze čestice zaostalog bojila koje se industrijski provedenim načinom reciklacije nisu uspjele izdvojiti iz celulozne suspenzije. Pri većim povećanjima, čestice crvenog, žutog, plavog i crnog bojila vidljive su između vlaknaca tržišnog novinskog papira i posebno istaknute (slika 49.).



Slika 49. Mikroskopski snimak tržišnog novinskog papira, UPM News C papir; povećanje:

a) 50 ×; b) 200 ×; c) 500 ×

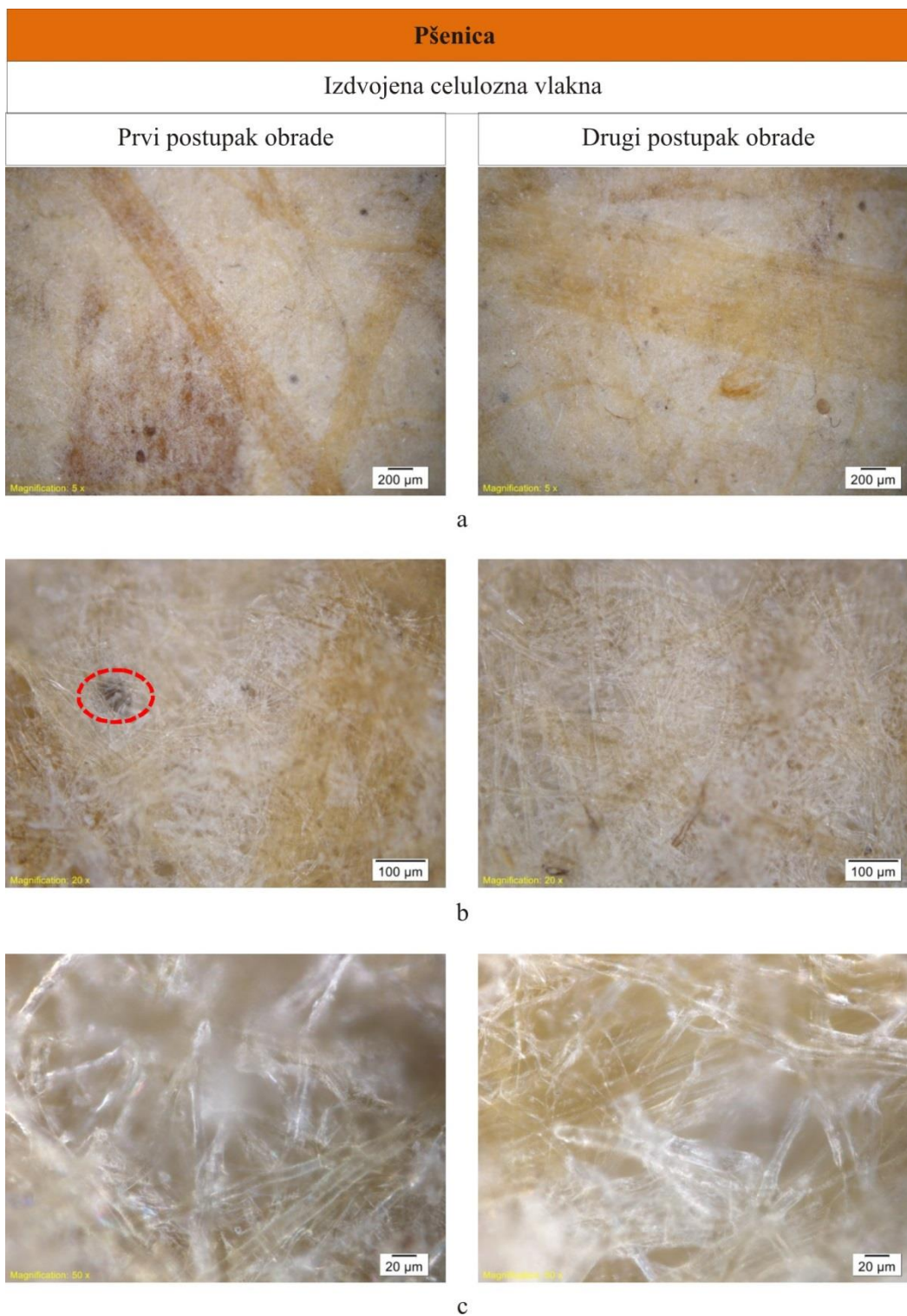
4.3.2. Primarna celulozna vlakanca slame žitarica

Druga ulazna sirovina za izradu laboratorijskih listova papira za novinski tisak su primarna vlakanca izdvojena iz slame žitarica pšenice (slika 50.), ječma (slika 51.) i pšenoraži (52.) različitim postupcima obrade.

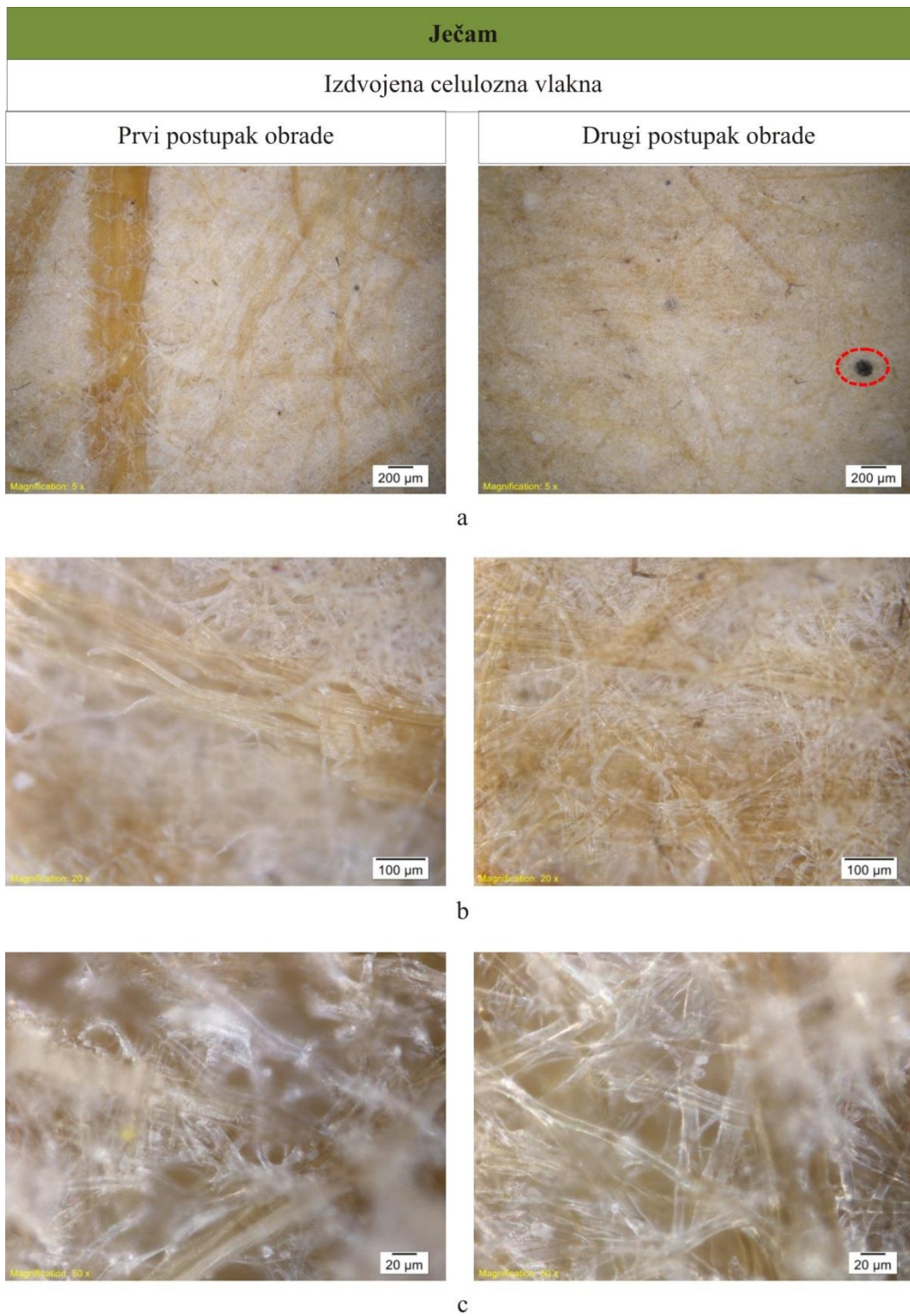
Celulozna vlakanca izdvojena iz slame žitarica u ovom istraživanju nisu podvrgnuta procesu izbjeljivanja te su stoga prirodnog žućkasto-crvenkastog tona. Za razliku od sekundarnih drvnih vlakana (slika 49.), primarna vlakanca nisu usmjerena već tvore nasumičnu mrežastu strukturu ovisno kako su se prilikom prirodnog sušenja pod pritiskom preše sušila nakon njihovog izdvajanja iz sirovine.

Neovisno o vrsti žitarice, kod manjih povećanja vidljive su u celuloznoj mreži tamne strukture koje su posebno istaknute. Riječ je o nodijima koji se za razliku od internodija provedenim postupcima obrade slame nisu uspjeli razvlakniti do celuloznih vlakana. Naime, stabljika žitarica koja nakon žetve predstavlja slamu je člankovita, odnosno podijeljena u segmente, koji se nazivaju nodiji i internodiji. Na jednoj stabljici žitarice ima 5 do 6 internodija [108], što bi značilo da prosječna stabljika žitarice sadrži 4 do 5 nodija.

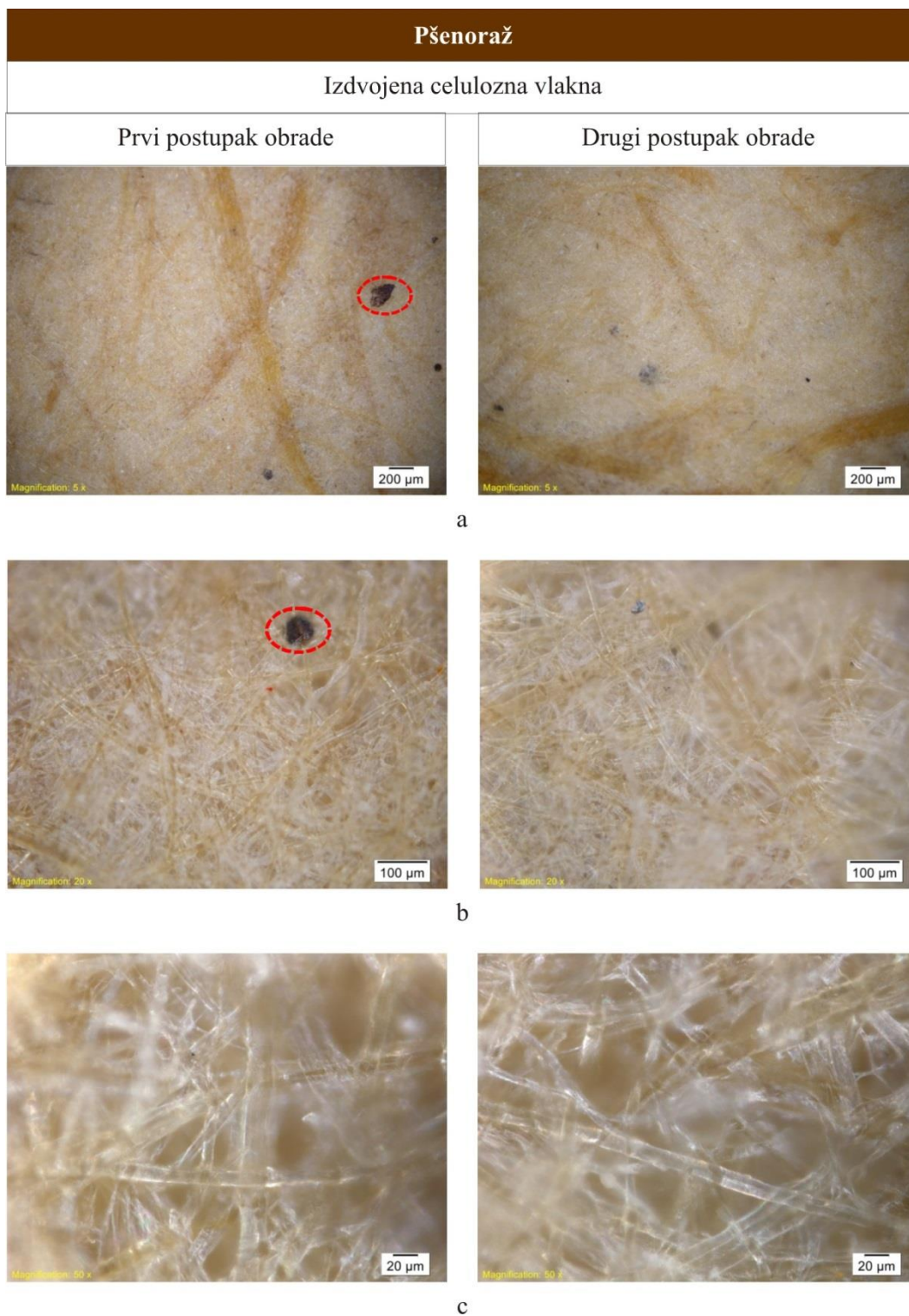
Literaturni podaci ukazuju kako se pulpa bolje kvalitete dobiva ukoliko se iz slame, prije njezine obrade, izdvoje nodiji. Stabljika, točnije internodiji stabljike su najpogodniji dijelovi biljke za proizvodnju pulpe. Naime, listovi i peteljke su dijelovi biljke koji sadrže manje vlakana a više pepela u odnosu na internodije [4, 25]. Problem izdvajanje iskoristivih dijelova iz slame za dobivanje kvalitetne sirovine do danas još uvijek nije riješen [18].



Slika 50. Mikroskopske snimke celuloznih vlaknaca pšenice; povećanje:
a) 50 ×; b) 200 ×; c) 500 ×



Slika 51. Mikroskopske snimke celuloznih vlaknaca ječma; povećanje:
a) 50 ×; b) 200 ×; c) 500 ×



Slika 52. Mikroskopske snimke celuloznih vlakanaca pšenoraži; povećanje:

a) 50 ×; b) 200 ×; c) 500 ×

4.4. Kvaliteta uzoraka papira

Na uzorcima papira izrađenim prema shemi prikazanoj na slici 26., s različitim udjelima sekundarnih drvnih i primarnih vlakana izdvojenih iz slâma (tablica 14.), izvedena su ispitivanja kako bi se odredila njihova kvaliteta. Za predviđena istraživanja pripremljeno je 19 različitih uzoraka papira. Mjerena su mehanička i optička svojstva neotisnutih uzoraka papira te kvaliteta reprodukcije otisnutih uzoraka papira za novinski tisak.

Referentni uzorak za sva provedena mjerenja bio je uzorak papira načinjen samo iz sekundarnih celuloznih drvnih vlakana UPM News C papira.

4.4.1. Kvaliteta neotisnutih uzoraka papira

a) Mehanička svojstva

Na neotisnutim uzorcima papira koji su imali različiti maseni udio primarnih celuloznih vlakana slame žitarica, kao i referentnog uzorka, određivana su mehanička svojstva kao: prekidna duljina, prekidno istezanje, indeks kidanja, indeks prskanja i indeks cijepanja (Prilog, tablica 31.). Mehanička svojstva neotisnutih uzoraka papira prikazana su u dijagramima u ovisnosti o masenom udjelu izdvojenih vlakana iz slame žitarica dobivenim po prvom ili drugom postupku obrade. Referentni uzorak papira nema dodanih primarnih vlakana žitarica, odnosno načinjen je od sekundarnih drvnih vlakana čija su mehanička svojstva prikazana u tablici 16.

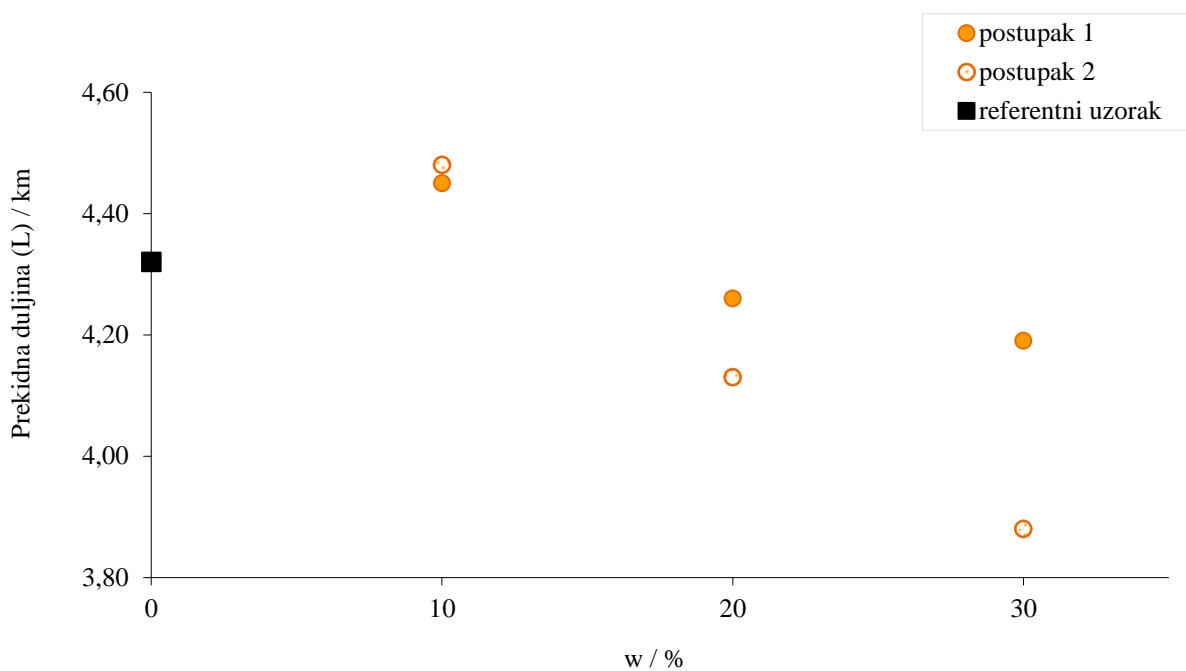
Tablica 16. Mehanička svojstva referentnog uzorka papira

Mehanička svojstva				
Prekidna duljina (L) / km	Indeks kidanja (I) / Nm g ⁻¹	Prekidno istezanje / %	Indeks prskanja (X) / kPa m ² g ⁻¹	Indeks cijepanja (X) / mN m ² g ⁻¹
4,32 ± 0,35	42,34 ± 3,45	1,23 ± 0,25	13,54 ± 0,27	9,20 ± 1,05

1. Pšenica

a. Prekidna duljina

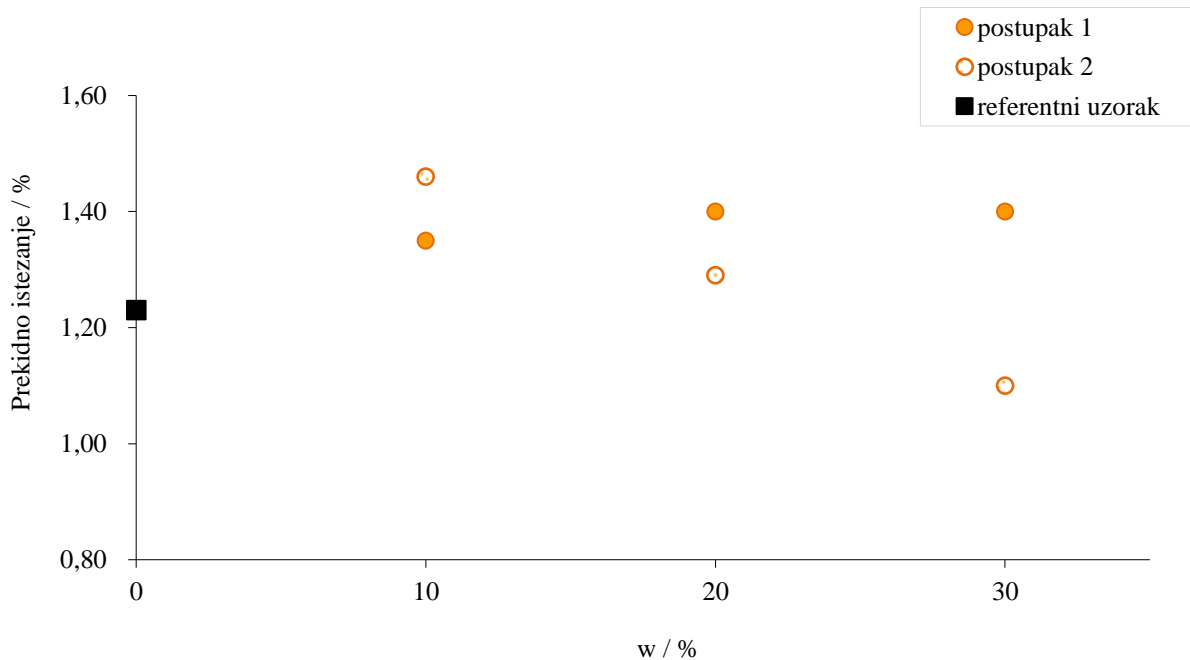
Prekidna duljina referentnog uzorka načinjenog iz recikliranih drvnih vlaknaca iznosi $4,32 \pm 0,35$ km. Dodatak primarnih celuloznih vlaknaca izdvojenih iz slame pšenice značajno utječe na prekidnu duljinu izrađenih uzorka papira. Dodatak primarnih vlaknaca u masenom udjelu od 10%, izdvojenih kako prvim tako i drugim postupkom, blago povećavaju prekidnu duljinu uzorka papira. Daljnje povećanje masenog udjela primarnih vlaknaca pšenice na 20 odnosno 30% dovodi do smanjenja prekidne duljine laboratorijskih papira za novinski tisak (slika 53.). Vlaknaca pšenice izdvojena drugim postupkom daju laboratorijske papire manje prekidne duljine u odnosu na vlaknaca izdvojena prvim postupkom.



Slika 53. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlaknaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na prekidnu duljinu uzoraka papira

b. Prekidno istezanje

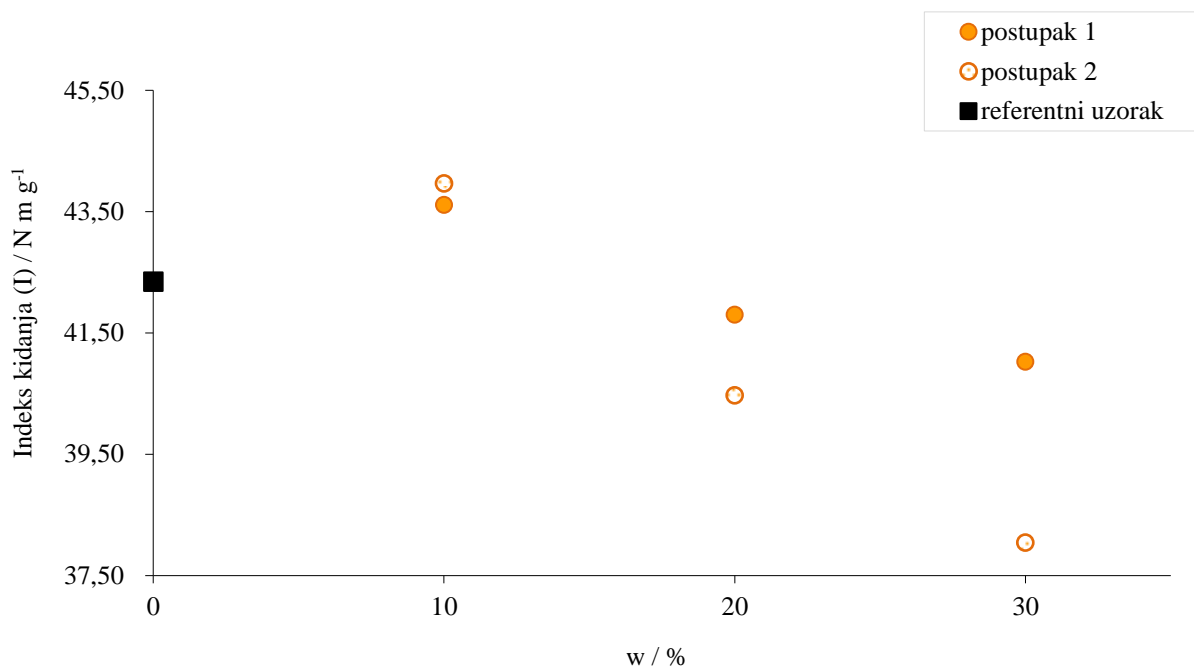
Uz određivanje prekidne duljine za iste uzorke laboratorijskog papira određeno je i prekidno istezanje. Referentnom uzorku određeno je prekidno istezanje u iznosu od $1,23 \pm 0,25\%$. Iz slike 54. se vidi kako se s povećanjem masenog udjela vlakancima izdvojenih prvim postupku prekidno istezanje laboratorijskih listova povećava. Rezultati prekidnog istezanja dobiveni za uzorke laboratorijskih papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom ukazuju kako dodatkom te vrste vlakancima u masenom udjelu od 10% najprije dolazi do povećanja prekidnog istezanja a daljnjim povećanjem njihovog masenog udjela prekidno istezanje laboratorijskih papira se smanjuje.



Slika 54. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na prekidno istezanje uzoraka papira

c. Indeks kidanja

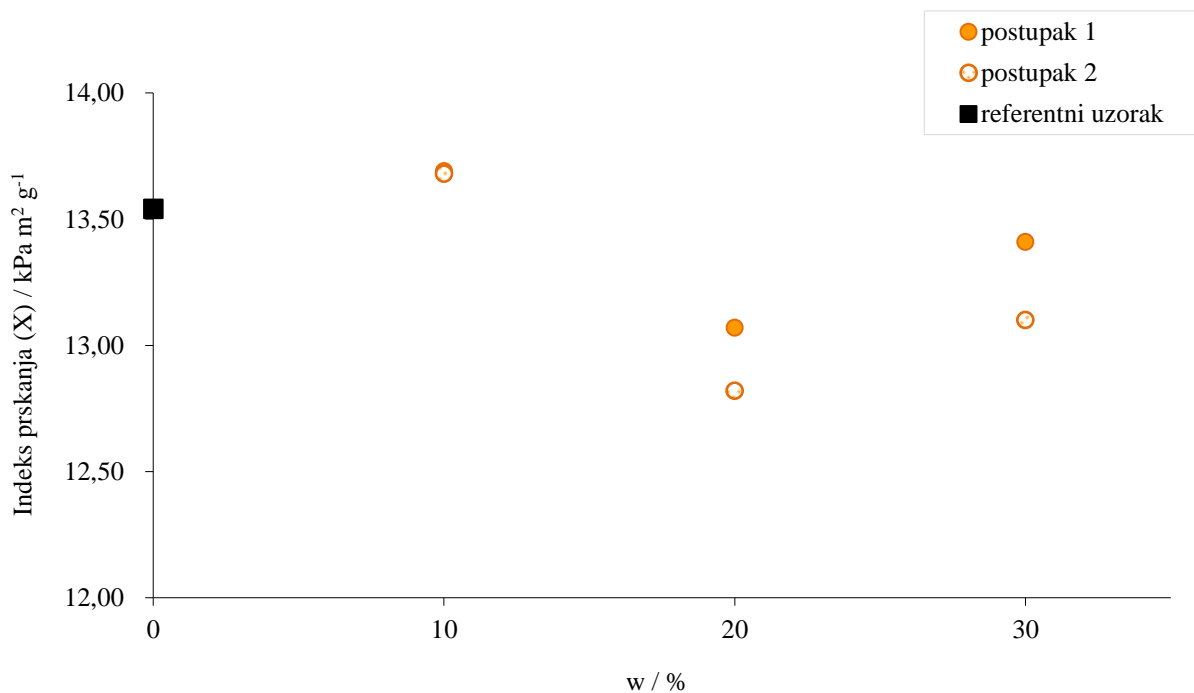
Obzirom da je indeks kidanja (slika 55.) veličina proporcionalna određenoj prekidnoj duljini, izračunat indeks kidanja laboratorijskih listova s vlakancima izdvojenim iz slame, prvim odnosno drugim postupkom, pokazuje sličnu ovisnost o masenom udjelu dodanih vlakancima pšenice kao i određena im prekidna duljina (slika 53.). U odnosu na referentni uzorak, čiji indeks kidanja iznosi $42,34 \pm 3,45 \text{ Nm g}^{-1}$, dodatak izdvojenih vlakancima u masenom udjelu od 10% u papirnu suspenziju daje laboratorijskim papirima veći indeksa kidanja, dok daljnjim povećanjem udjela vlakancima pšenice dolazi do smanjenja indeksa kidanja laboratorijskih listova. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim iz slame pšenice po prvom postupku imaju veći indeks kidanja od laboratorijskih papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 55. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na indeks kidanja uzoraka papira

d. Indeks prskanja

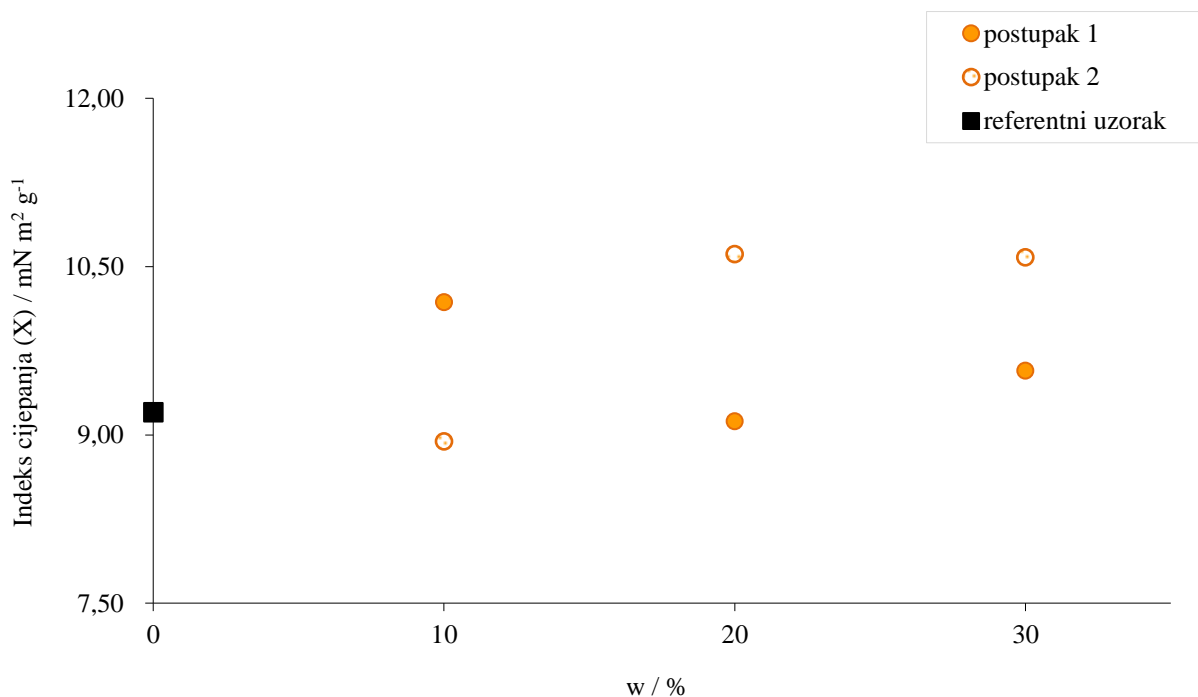
Indeks prskanja referentnog uzorka iznosi $13,54 \pm 0,27 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$. Iz slike 56. je vidljivo kako dodatak primarnih vlakanaca pšenice, neovisno o postupku izdvajanja, u masenom udjelu od 10% daju laboratorijskom listu veći indeks prskanja u odnosu na referentni list. Daljnjim povećanjem masenog udjela izdvojenih vlakanaca na 20% laboratorijskom listu smanjuje indeks prskanja u odnosu na laboratorijski list s masenim udjelom izdvojenih vlakanaca od 10% kao i u odnosu na referentni list. Dodatak izdvojenih vlakanaca u masenom udjelu od 30% daje laboratorijske papire većeg indeksa prskanja od papira u kojem su vlakanca izdvojena iz slame pšenice u masenom udjelu od 20%. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim iz slame pšenice po prvom postupku imaju veći indeks prskanja od laboratorijskih papira s vlakanaca izdvojenim drugim postupkom.



Slika 56. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na indeks prskanja uzoraka papira

e. Indeks cijepanja

Indeks cijepanja određen za referentni uzorak iznosi $9,20 \pm 1,05 \text{ mN m}^2 \text{ g}^{-1}$. Iz slike 57. vidljivo je kako postupak izdvajanja dodanih vlakancica pšenice u suspenziju za izradu papira značajno utječe na indeks cijepanja laboratorijskih papira. Naime, dodatak vlakancica izdvojenih prvim i drugim postupkom u istom masenom udjelu daju laboratorijske papire različitih indeksa cijepanja. Laboratorijski papir s vlakancima izdvojenim prvim postupkom u masenom udjelu od 10% ima veći indeks cijepanja od referentnog uzorka, dok papiri s izdvojenim vlakancima u masenom udjelu od 20 i 30% imaju približno jednak indeks cijepanja kao i referentni uzorak. Laboratorijski papir s vlakancima izdvojenim drugim postupkom u masenom udjelu od 10% pokazuje nešto manji indeks cijepanja od referentnog uzorka, dok povećanjem masenog udjela takvih vlakancica na 20 odnosno 30% dobivaju se laboratorijski papiri većeg indeksa cijepanja od referentnog uzorka.

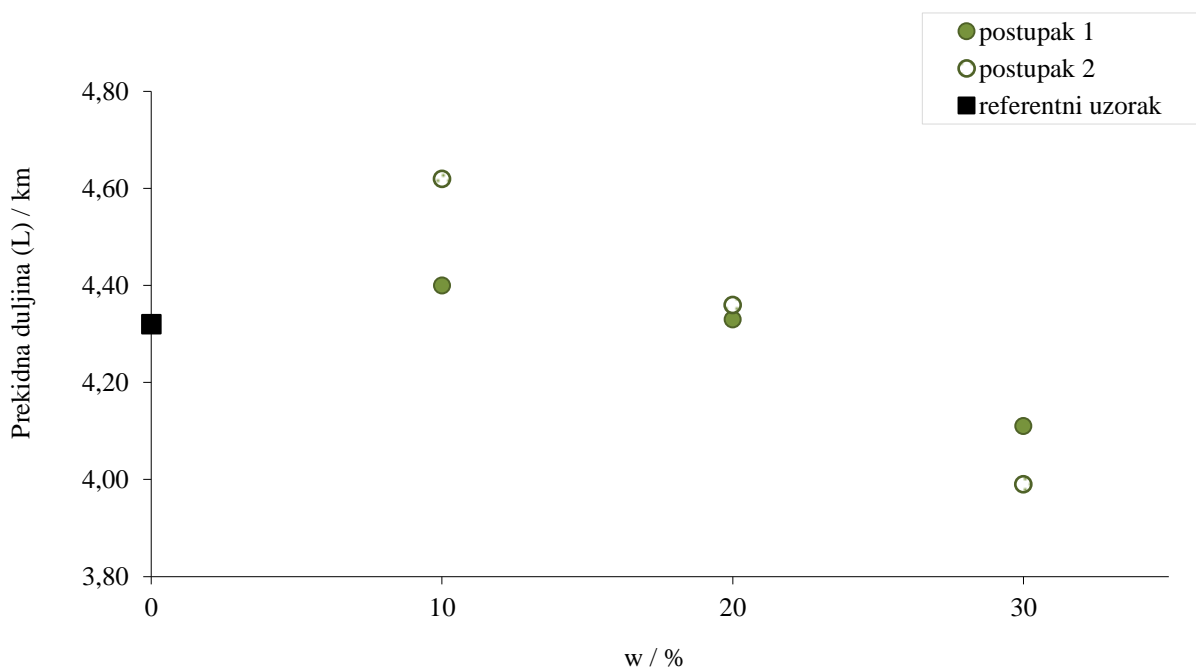


Slika 57. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancica iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na indeks cijepanja uzoraka papira

2. Ječam

a. Prekidna duljina

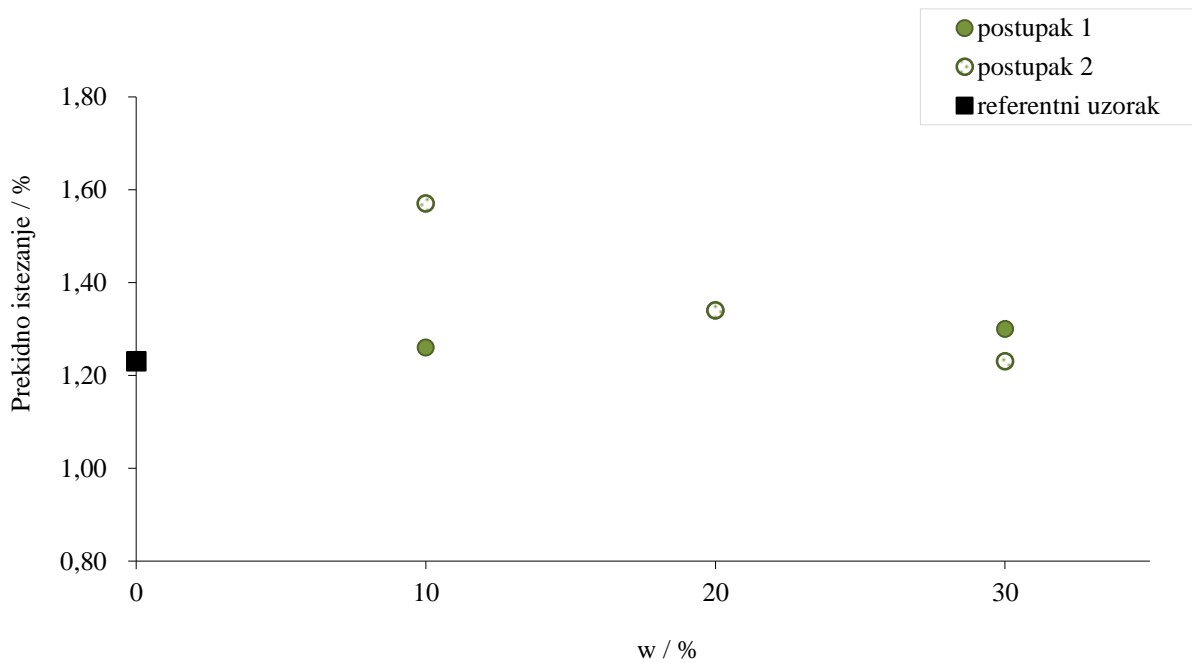
Dodatakom vlakanaca izdvojenih kako prvim tako i drugim postupkom iz slame ječma u masenom udjelu od 10% u papirnu suspenziju, dobivaju se laboratorijski papiri veće prekidne duljine od referentnog uzorka (slika 58.). Povećavajući maseni udio izdvojenih vlakanaca na 20 odnosno 30% laboratorijskom listu se smanjuje prekidna duljina. Laboratorijski papir s 20% vlakanaca ječma izdvojenim prvim i drugim postupkom pokazuje približno jednaku prekidnu duljinu, a ujedno nešto veću od referentnog uzorka. Tek laboratorijski papiri s 30% vlakanaca ječma, izdvojenih na oba postupka, imaju manju prekidnu duljinu od referentnog uzorka. Laboratorijski papir s vlakancima izdvojenim drugim postupkom u pravilu imaju nešto veću prekidnu duljinu od papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



Slika 58. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na prekidnu duljinu uzoraka papira

b. Prekidno istezanje

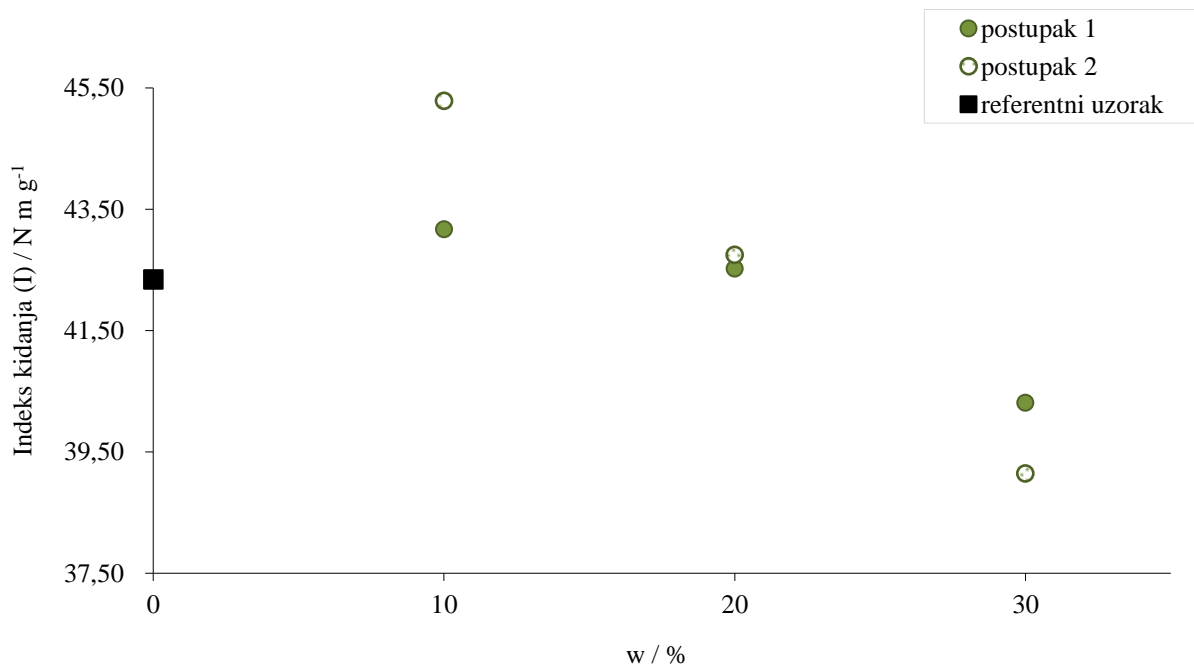
Iz slike 59. vidi se kako dodana vlaknaca izdvojena prvim i drugim postupkom iz slame ječma, u sva tri promatrana masena udjela, povećavaju laboratorijskom papiru prekidno istezanje u odnosu na referentni uzorak. Zanimljivo je kako postupak izdvajanja vlaknaca korištenih u izradi laboratorijskih listova značajno utječe na rezultate njihovog prekidnog istezanja. Rezultati dobiveni na laboratorijskim listovima s vlakancima izdvojenim prvim postupkom ukazuju kako se prekidno istezanje blago povećava s povećanjem masenog udjela vlaknaca ječma. Rezultati dobiveni na laboratorijskim listovima s vlakancima izdvojenim drugim postupkom ukazuju kako se prekidno istezanje smanjuje s povećanjem masenog udjela vlaknaca ječma.



Slika 59. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlaknaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na prekidno istezanje uzoraka papira

c. Indeks kidanja

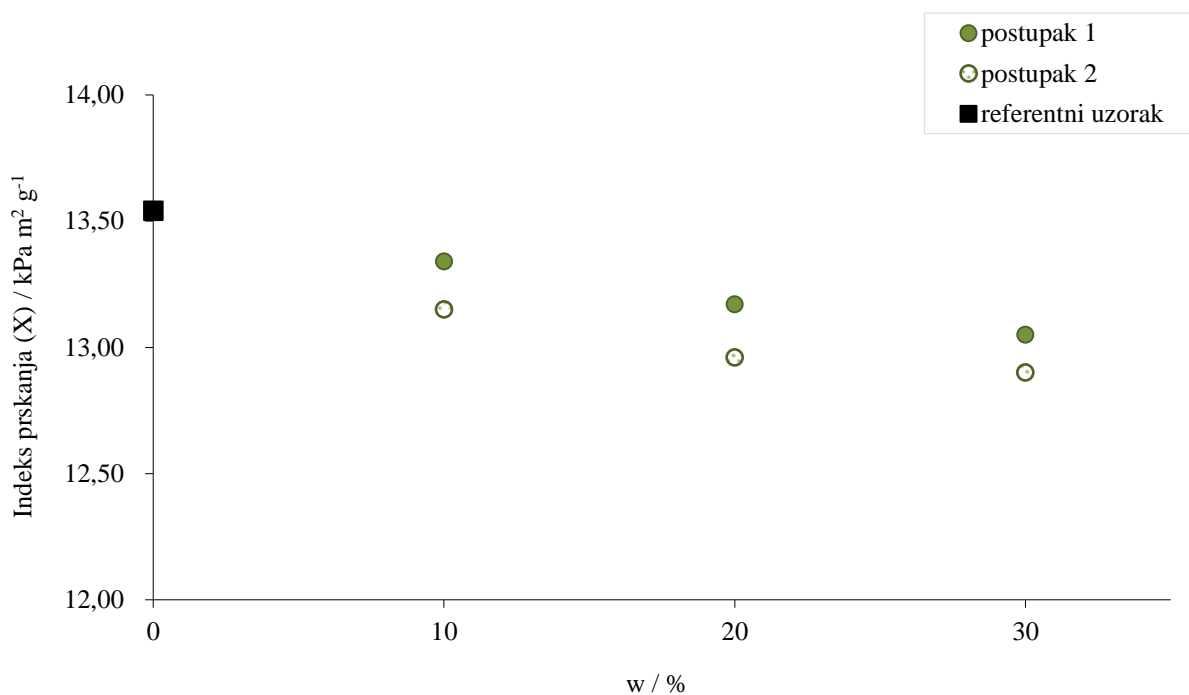
Iz slike 60. vidljivo je kako dodatak izdvojenih vlakana iz slame ječma, po oba postupka, u masenom udjelu od 10% daje laboratorijske papire većeg indeksa kidanja u odnosu na referentni uzorak. Vlakanca izdvojena po oba postupka u masenom udjelu od 20% daju laboratorijske papire približno jednakog indeksa kidanja kao i referentni list, dok povećanjem masenog udjela vlakana ječma na 30% daje laboratorijske listove manjeg indeksa kidanja od referentnog lista. U pravilu laboratorijski papiri s vlakancima izdvojenim drugim postupkom imaju nešto veći indeks kidanja od papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



Slika 60. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na indeks kidanja uzoraka papira

d. Indeks prskanja

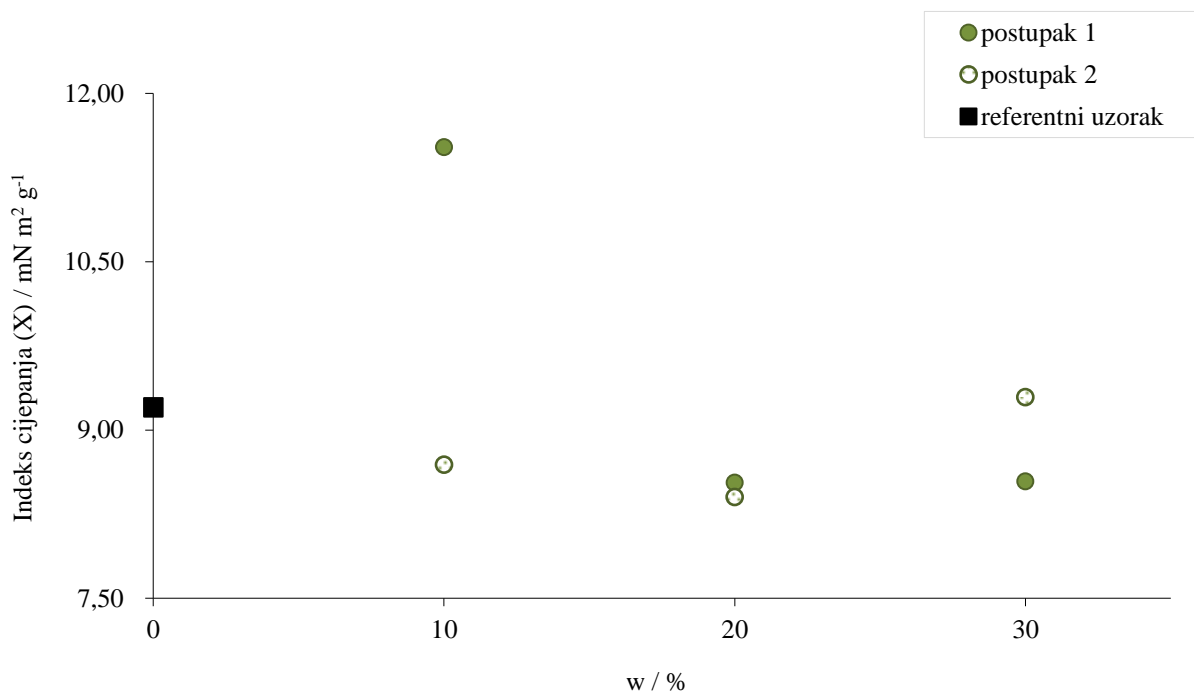
Iz slike 61. je vidljivo kako dodatak vlakanaca izdvojenih iz slame ječma laboratorijskim papirima smanjuje indeks prskanja u odnosu na referentni uzorak. Neovisno o postupku izdvajanja vlakanaca, s povećanjem masenog udjela vlakanaca ječma laboratorijskim papirima se smanjuje indeks prskanja. Vlakanca ječma izdvojena prvim postupkom daju laboratorijske listove većeg indeksa prskanja od vlakanaca izdvojenih drugim postupkom.



Slika 61. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na indeks prskanja uzoraka papira

e. Indeks cijepanja

Na slici 62. prikazana je zavisnost indeksa cijepanja laboratorijskih papira o masenom udjelu vlakancica izdvojenih iz slame ječma prvim i drugim postupkom. Vidljivo je kako dodatak vlakancica izdvojenim prvim i drugim postupkom u pravilu blago smanjuje indeks cijepanja laboratorijskim listovima. Izuzetak su vlakanca izdvojena prvim postupkom dodana u masenom udjelu od 10%, koja značajno povećavaju indeks cijepanja laboratorijskog papira u odnosu na referentni uzorak. Laboratorijski listovi s vlakancima izdvojenim prvim postupkom u pravilu pokazuju nešto veću vrijednost indeksa cijepanja od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.

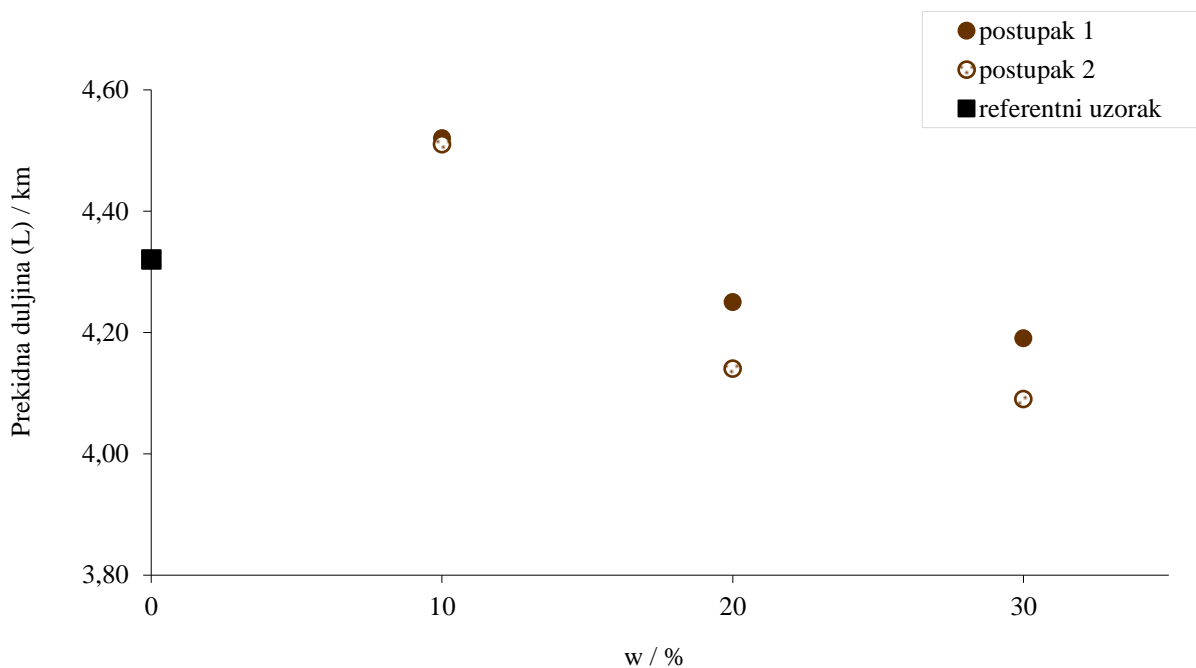


Slika 62. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancica iz slame ječma 1. i 2. postupkom na indeks cijepanja uzoraka papira

3. Pšenoraž

a. Prekidna duljina

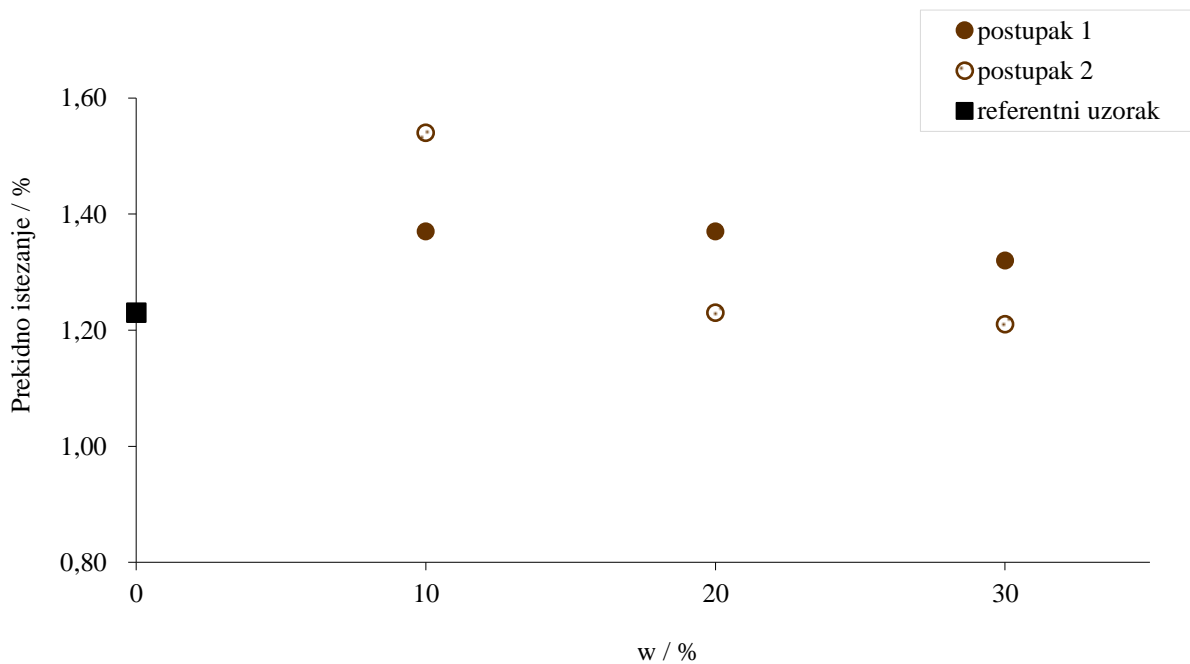
Iz slike 63. vidljivo je kako 10% dodanih vlakanca pšenoraži, neovisno o postupku obrade slame, laboratorijskim listovima povećavaju prekidnu duljinu u odnosu na referentni list. Daljnim povećanjem masenog udjela izdvojenih vlakanca na 20 odnosno 30% laboratorijskim listovima smanjuje prekidnu duljinu. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom imaju veću prekidnu duljinu od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 63. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na prekidnu duljinu uzoraka papira

b. Prekidno istezanje

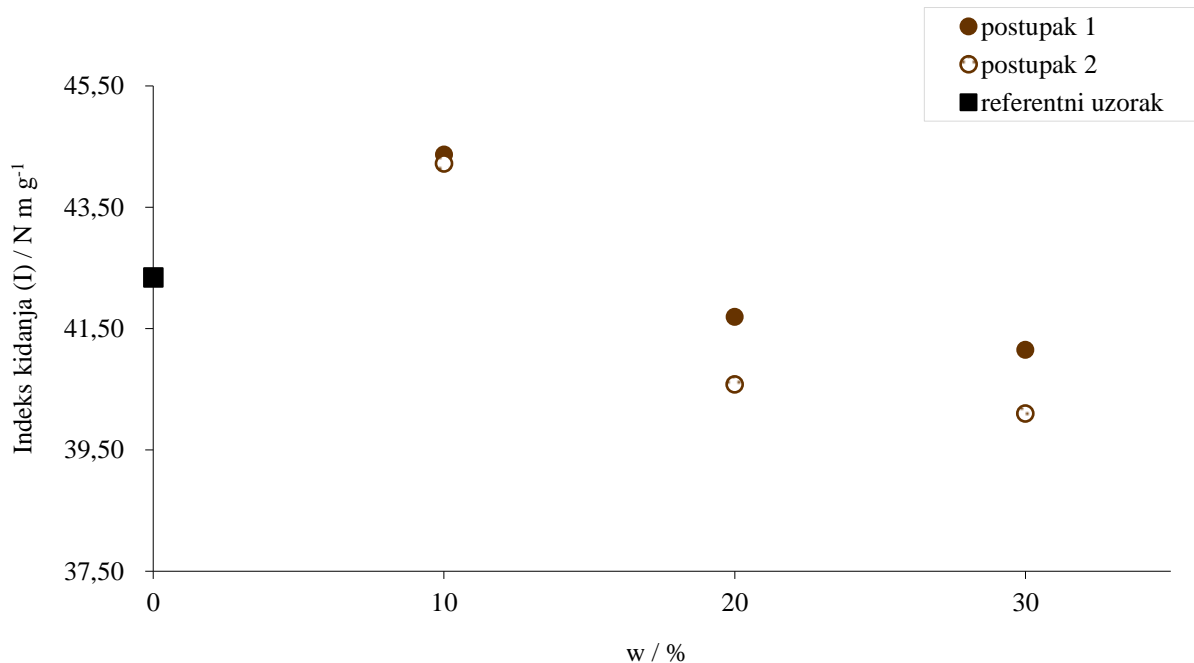
Rezultati mjerenja prekidnog istezanja za laboratorijske listove s vlakancima izdvojenim prvim i drugim postupkom iz slame pšenoraži prikazani su na slici 64. Dodatak vlakancima pšenoraži povećava laboratorijskim listovima prekidno istezanje u odnosu na referentni uzorak. S povećanjem masenog udjela vlakancima izdvojenih prvim postupkom blago se povećava prekidno istezanje laboratorijskih papira, dok se s povećanjem masenog udjela vlakancima izdvojenih drugim postupkom ono smanjuje.



Slika 64. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na prekidno istezanje uzoraka papira

c. Indeks kidanja

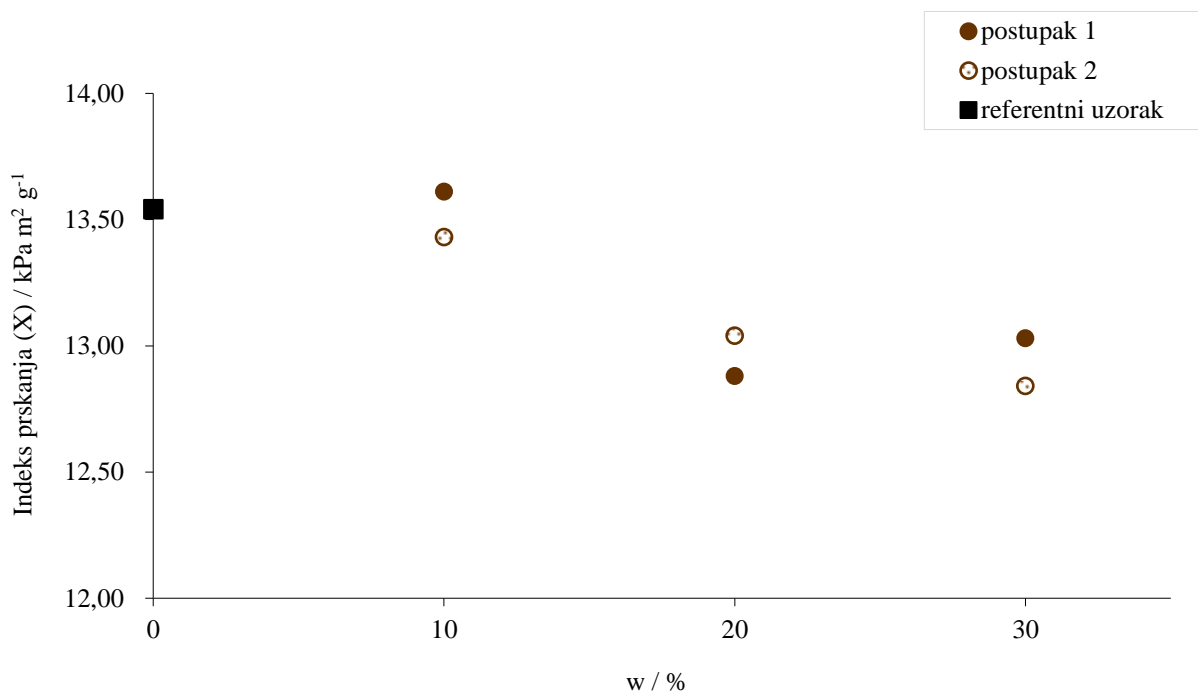
Kako je već ranije rečeno indeks kidanja je veličina proporcionalna prekidnoj duljini, stoga je i utjecaj vlakancima izdvojenih iz slame pšenoraži na indeks kidanja laboratorijskih papira (slika 65.) isti kao i na prekidnu duljinu (slika 63.). Dodatak vlakancima pšenoraži u masenom udjelu od 10%, neovisno o postupku obrade slame, povećava indeks kidanja laboratorijskih papira u odnosu na referentni uzorak. Daljnjim povećanjem masenog udjela izdvojenih vlakancima na 20 odnosno 30% smanjuje se indeks kidanja laboratorijskih listova. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom imaju nešto veći indeks kidanja od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 65. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na indeks kidanja uzoraka papira

d. Indeks prskanja

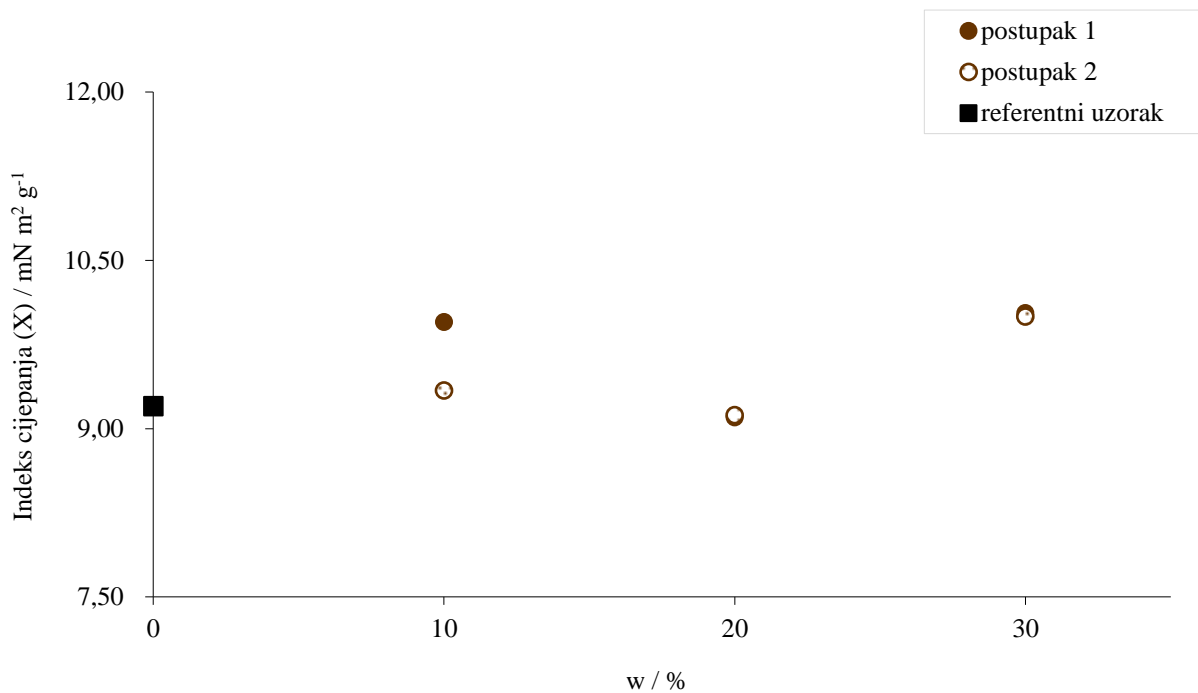
Rezultati mjerenja indeksa prskanja laboratorijskih listova s vlakancima izdvojenim iz slame pšenoraži prikazani su na slici 66. Vidljivo je kako dodatak vlakanca pšenoraži izdvojenih prvim postupkom u masenom udjelu od 10% neznatno povećavaju indeks prskanja u odnosu na referentni uzorak. Daljnjim povećanjem masenog udjela vlakancaca pšenoraži smanjuje se indeks prskanja laboratorijskim papirima. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom u pravilu imaju nešto veći indeks prskanja od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 66. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na indeks prskanja uzoraka papira

e. Indeks cijepanja

Na slici 67. prikazani su rezultati indeksa cijepanja dobiveni za laboratorijske papire s vlakancima izdvojenim prvim i drugim postupkom iz slame pšenoraži. Vidljivo je kako dodatak vlakanaca izdvojenih iz slame pšenoraži, u oba postupka obrade, laboratorijskim listovima povećavaju indeks cijepanja u odnosu na referentni uzorak. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom daju nešto veći indeks cijepanja od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 67. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na indeks cijepanja uzoraka papira

b) Optička svojstva

Na neotisnutim uzorcima papira uz mehanička određivana su i optička svojstva kao: ISO svjetlina, opacitet i $L^*a^*b^*$ vrijednosti (Prilog, tablica 32.). Optička svojstva neotisnutih uzoraka papira prikazana su na dijagramima u ovisnosti o masenom udjelu izdvojenih vlakana iz slame žitarica prvim odnosno drugim postupkom obrade. Referentni uzorak papira nema dodanih primarnih nedrvenih vlakana, odnosno načinjen je samo od recikliranih drvenih vlakana čija su optička svojstva prikazana u tablici 17.

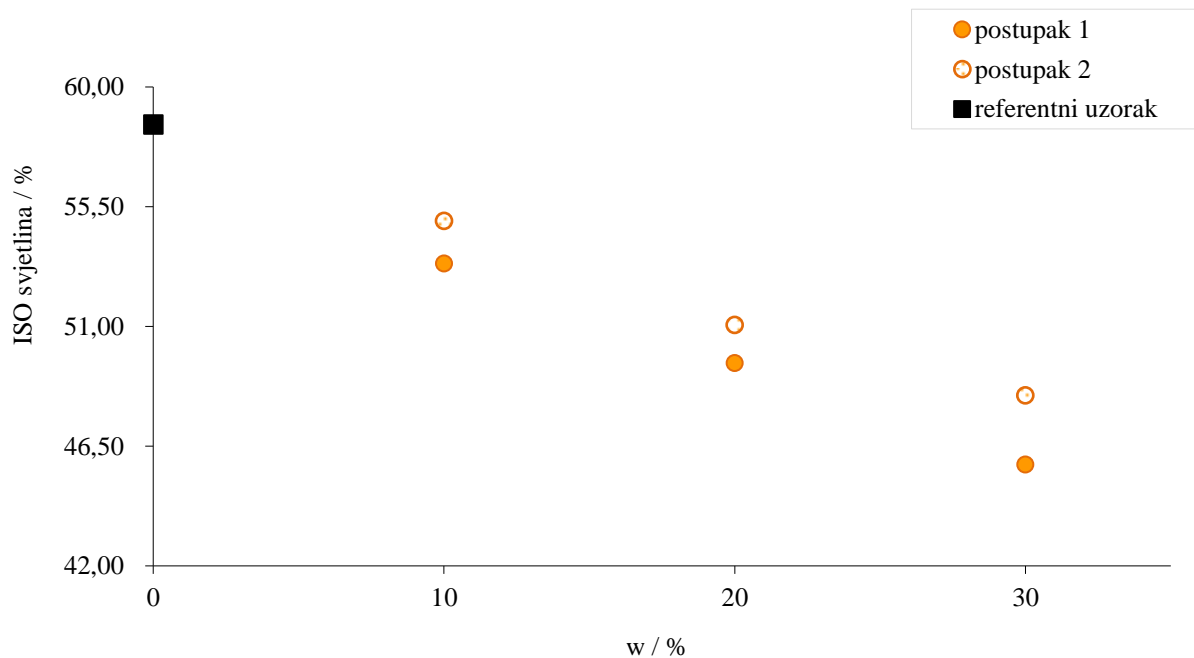
Tablica 17. Optička svojstva referentnog uzorka papira

Optička svojstva				
ISO svjetlina / %	Opacitet / %	L^*	a^*	b^*
$58,59 \pm 0,43$	$92,94 \pm 0,69$	$84,51 \pm 0,10$	$-0,04 \pm 0,01$	$6,98 \pm 0,27$

1. Pšenica

a. ISO svjetlina

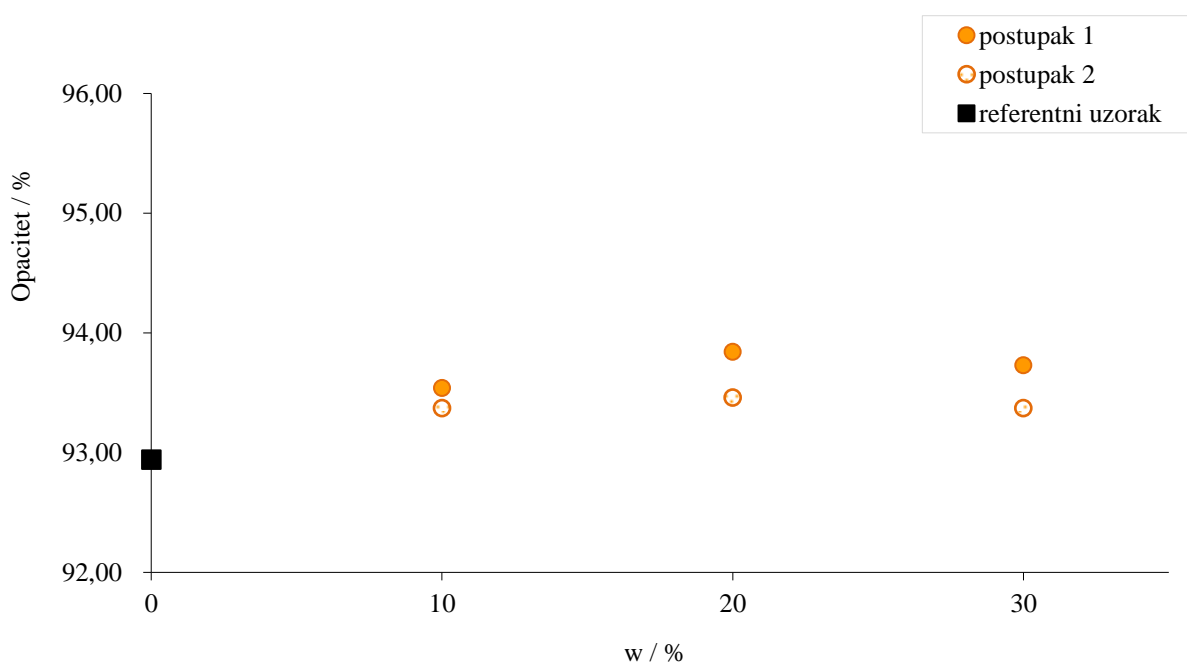
ISO svjetlina referentnog uzorka iznosi $58,59 \pm 0,43\%$ (tablica 17.). Dodatak primarnih vlakana izdvojenih iz slame pšenice značajno utječe na ISO svjetlinu izrađenih laboratorijskih uzoraka papira. Neovisno o postupku obrade slame, s porastom masenog udjela vlakana dolazi do linearnog smanjenja ISO svjetline (slika 68.). Uzorci papira s celuloznim vlakancima izdvojenim drugim postupkom pokazuju nešto bolju ISO svjetlinu u odnosu na uzorke papira s istim masenim udjelom celuloznih vlakana izdvojenih prvim postupkom.



Slika 68. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na ISO svjetlinu uzoraka papira

b. Opacitet

Opacitet referentnog uzorka iznosi $92,94 \pm 0,69\%$ (tablica 17.). Dodatkom vlakancima pšenice, izdvojenih kako prvim tako i drugim postupkom, laboratorijski listovi pokazuju veći opacitet u odnosu na referentni uzorak (slika 69.). Povećanjem masenog udjela vlakancima dolazi do blagog povećanja opaciteta s tim da nešto veći opacitet pokazuje uzorak papira načinjen s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.

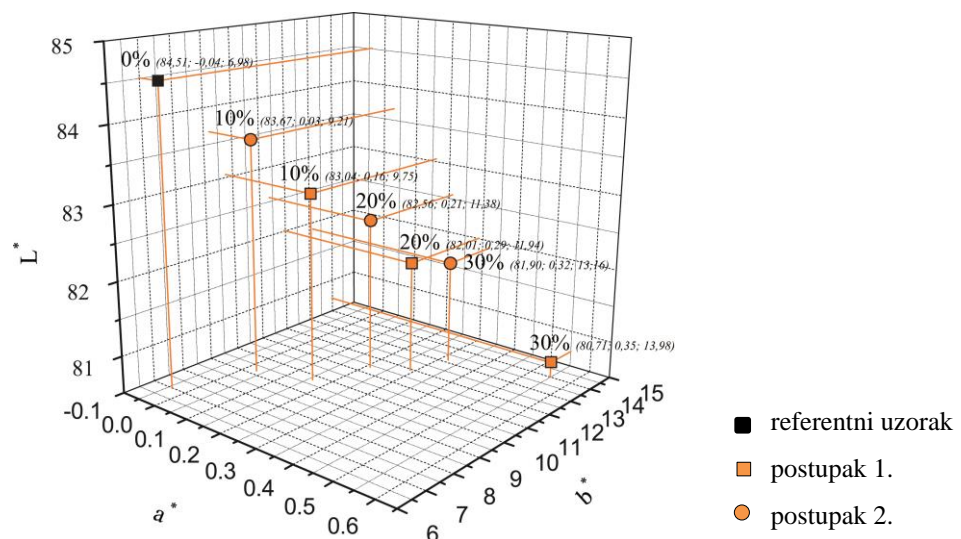


Slika 69. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na opacitet uzoraka papira

c. $L^*a^*b^*$ vrijednosti

Iz slike 70. vidljivo je kako referentni uzorak načinjen iz recikliranih drvnih vlakanca pokazuje najveću svjetlinu L^* $84,51 \pm 0,10$ (tablica 17.) u odnosu na uzorke papira s vlakancima pšenice neovisno o provedenom postupku izdvajanja. Porastom udjela izdvojenih vlakanca iz slame pšenice vrijednost L^* se smanjuje. Smanjenje vrijednosti L^* za uzorke papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom je manje u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.

Svi laboratorijski uzorci papira s vlakancima pšenice imaju crvenkasto-žuti ton. Naime, vrijednost boje na zeleno-crvenoj osi, a^* za referentni uzorak iznosi $-0,04 \pm 0,01$ (tablica 17.) što ukazuje kako reciklirana drvena vlakanca imaju blago zelenkasti ton. Dodatak celuloznih vlakanca mijenjaju boju uzorcima papira te takvi papiri poprimaju crvenkasti ton. Crvenkasti ton je intenzivniji za papire s vlakancima izdvojenim prvim postupkom, a intenzitet se proporcionalno povećava s povećanjem masenog udjela vlakanca pšenice. Vrijednost boje na plavo-žutoj osi, b^* za referentni uzorak iznosi $6,98 \pm 0,27$ (tablica 17.) što ukazuje da papir od recikliranih drvnih vlakanca uz zelenkasti ton po osi a^* ima i žućkasti ton po osi b^* . Dodatkom celuloznih vlakanca pšenice, neovisno o provedenom postupku izdvajanja vlakanca, povećava se vrijednost b^* laboratorijskih uzoraka papira, odnosno intenzivira se žućkasto obojenje po osi b^* . Žućkasti ton je intenzivniji za papire s vlakancima izdvojenim prvim postupkom, a intenzitet se proporcionalno povećava s povećanjem masenog udjela vlakanca pšenice.

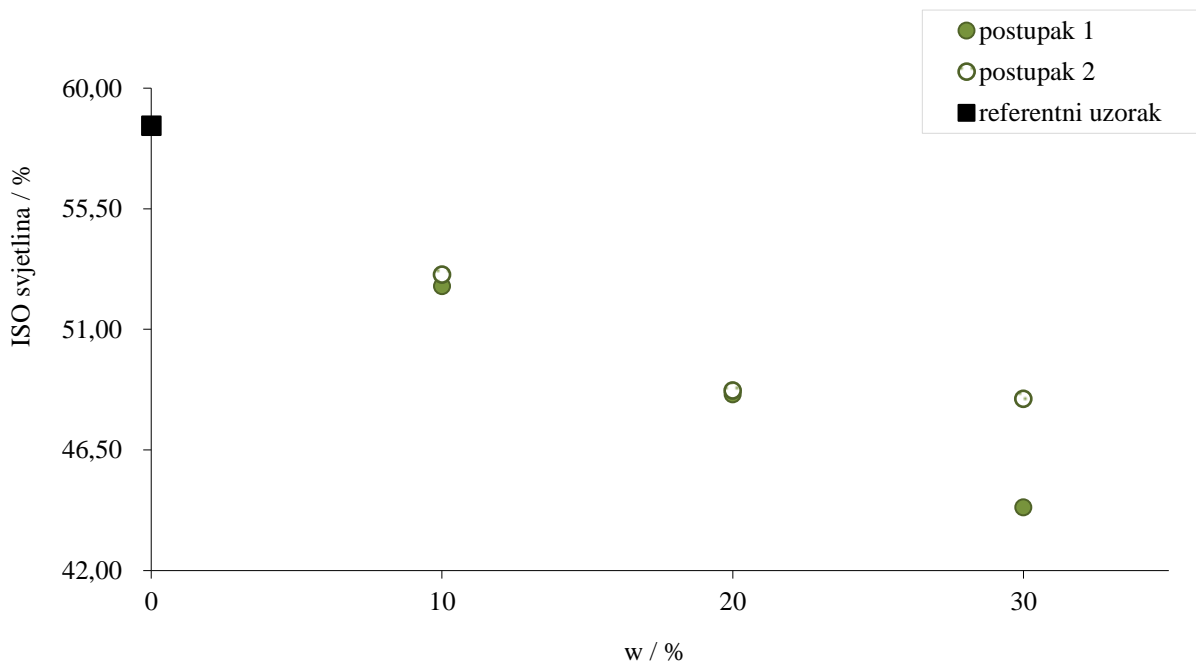


Slika 70. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na L^* a^* b^* vrijednosti uzoraka papira

2. Ječam

a. ISO svjetlina

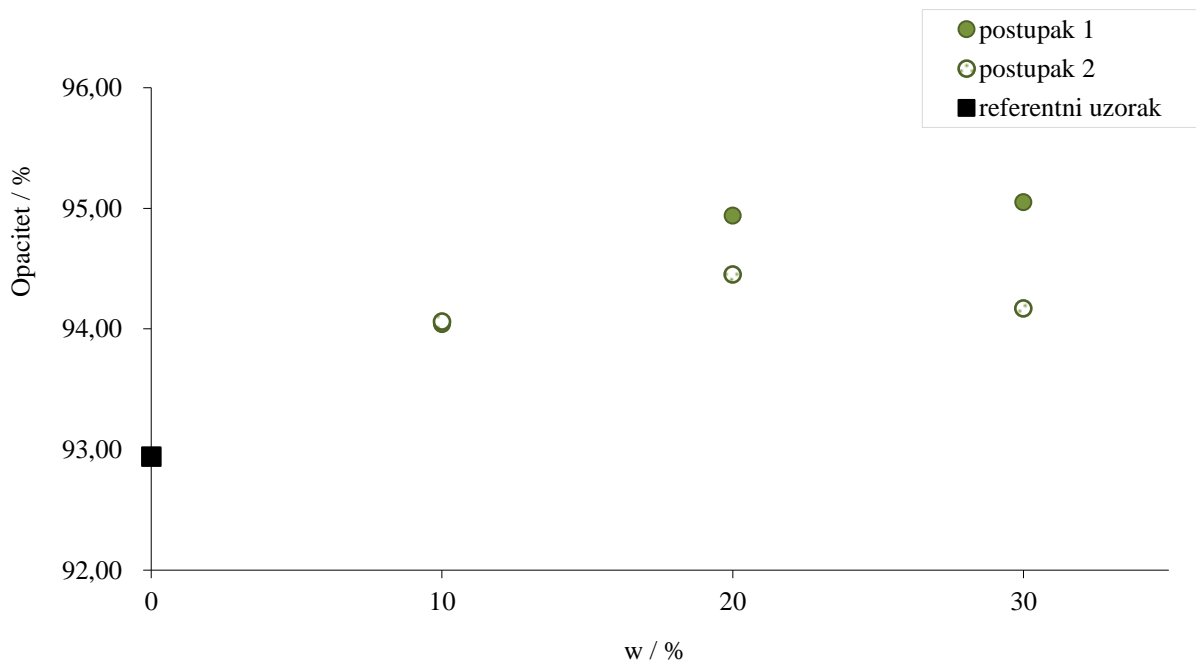
Dodatak primarnih celuloznih vlaknaca izdvojenih iz slame ječma smanjuje ISO svjetlinu izrađenih laboratorijskih uzorka papira (slika 71.). Neovisno o postupku obrade slame, s porastom masenog udjela izdvojenih vlaknaca ječma dolazi do smanjenja ISO svjetline uzoraka papira. Nešto veću ISO svjetlinu pokazuju uzorci papira s vlakancima ječma izdvojenim drugim postupkom.



Slika 71. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlaknaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na ISO svjetlinu uzoraka papira

b. Opacitet

Porastom udjela celuloznih vlakana izdvojenih iz slame ječma povećava se opacitet uzoraka papira u odnosu na referentni uzorak (slika 72.). Uzorci papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom pokazuju nešto veći opacitet u odnosu na uzorke papira izrađene s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.

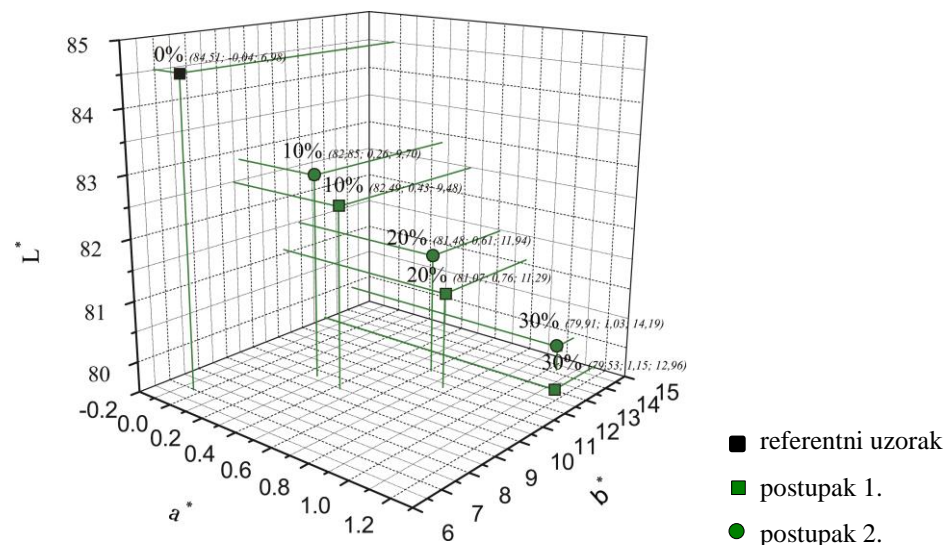


Slika 72. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na opacitet uzoraka papira

c. $L^*a^*b^*$ vrijednosti

S porastom masenog udjela vlakancija ječma, neovisno o postupku izdvajanja iz slame, vrijednost L^* uzoraka papira se smanjuje (slika 73.). Smanjenje vrijednosti L^* za uzorke papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom je manje u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.

Svi laboratorijski uzorci papira s vlakancima ječma imaju crvenkasto-žuti ton. Naime, dodatak vlakancija ječma u suspenziju recikliranih drvnih vlakancija daje uzorke papira crvenkastog tona (raspon boja po osi a^*) koji je intenzivniji za uzorke s vlakancima izdvojenim prvim postupkom, a proporcionalno se povećava s povećanjem masenog udjela vlakancija ječma (slika 73.). Vlakancija ječma, neovisno o provedenom postupku izdvajanja, uzorcima papira povećavaju b^* vrijednost odnosno intenziviraju njihovo žućkasto obojenje. Žućkasti ton je intenzivniji za uzorke papira s vlakancima ječma izdvojenim prvim postupkom u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom, a povećanjem njihova masenog udjela proporcionalno se intenzivira (slika 73.).

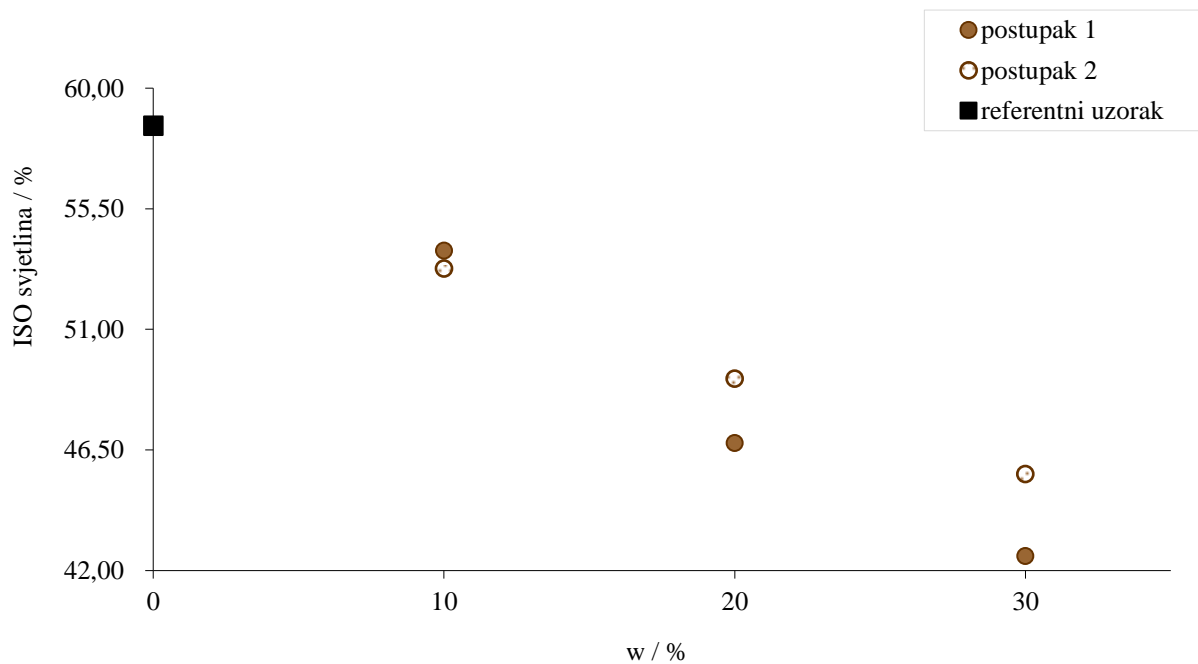


Slika 73. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancija iz slame ječma 1. i 2. postupkom na $L^* a^* b^*$ vrijednosti uzoraka papira

3. Pšenoraž

a. ISO svjetlina

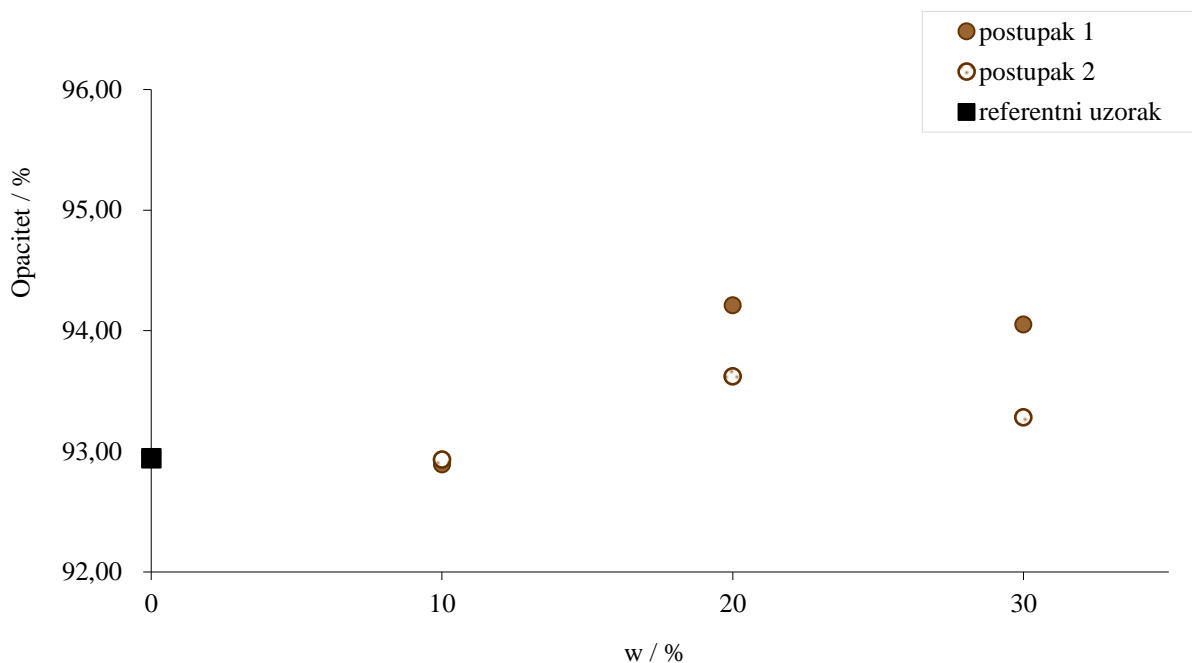
Neovisno o postupku obrade, s porastom masenog udjela vlakanaca pšenoraži dolazi do linearnog smanjenja ISO svjetline laboratorijskih uzoraka papira u odnosu na referentni uzorak (slika 74.). Uzorci papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom imaju veću ISO svjetlinu u odnosu na uzorke papira s istim masenim udjelom vlakanaca pšenoraži izdvojenih prvim postupkom.



Slika 74. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na ISO svjetlinu uzoraka papira

b. Opacitet

Rezultati mjerenja opaciteta uzoraka papira s vlakancima izdvojenim iz slame pšenoraži prikazani su na slici 75. Vidljivo je kako dodatak vlakanca pšenoraži izdvojenih prvim i drugim postupkom u masenom udjelu od 10% uzorcima papira ne mijenja vrijednost opaciteta u odnosu na referentni uzorak. Daljnjim povećanjem masenog udjela vlakancaca pšenoraži na 20 odnosno 30% uzorcima papira se povećava opacitet u odnosu na referentni uzorak. Uzorci papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom imaju nešto višu vrijednost opaciteta u usporedbi s papirima načinjenim s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.

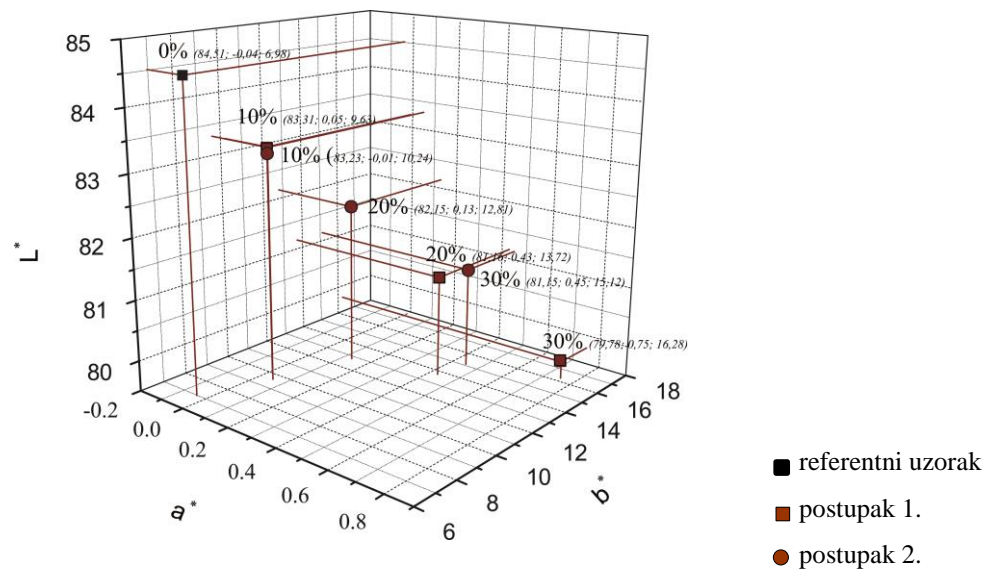


Slika 75. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na opacitet uzoraka papira

a. $L^*a^*b^*$ vrijednosti

S porastom udjela vlakancija ječma, neovisno o postupku izdvajanja vlakancija, vrijednost L^* uzoraka papira se smanjuje u odnosu na referentni uzorak (slika 76.). Smanjenje vrijednosti L^* za uzorke papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom je manje u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.

Svi laboratorijski uzorci papira s vlakancima pšenoraži imaju crvenkasto-žuti ton. Naime, dodatak vlakancija izdvojenih iz slame pšenoraži uzorcima papira daje crvenkasti ton koji je intenzivniji za papire s vlakancima izdvojenim prvim postupkom, a proporcionalno se povećava s povećanjem udjela vlakancija pšenoraži (slika 76.). S druge strane, rezultati raspona boja žuto-plavo na osi b^* ukazuju kako je intenzitet žutog obojenja veći za uzorke papira s celuloznim vlakancima pšenoraži izdvojenim prvim postupkom u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom. S povećanjem masenog udjela vlakancija izdvojenim iz slame pšenoraži proporcionalno se povećava žućkasto obojenje.



Slika 76. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancija iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na $L^*a^*b^*$ vrijednosti uzoraka papira

c) Udio pepela

Svim uzorcima papira određen je udio pepela spaljivanjem uzoraka na 920°C (Prilog, tablica 33.). S obzirom na vlakanca kao ulazne sirovine u izradi laboratorijskih uzoraka papira za novinski tisak prvotno je određen udio pepela u recikliranim drvnim i primarnim vlakancima žitarica (tablica 18.).

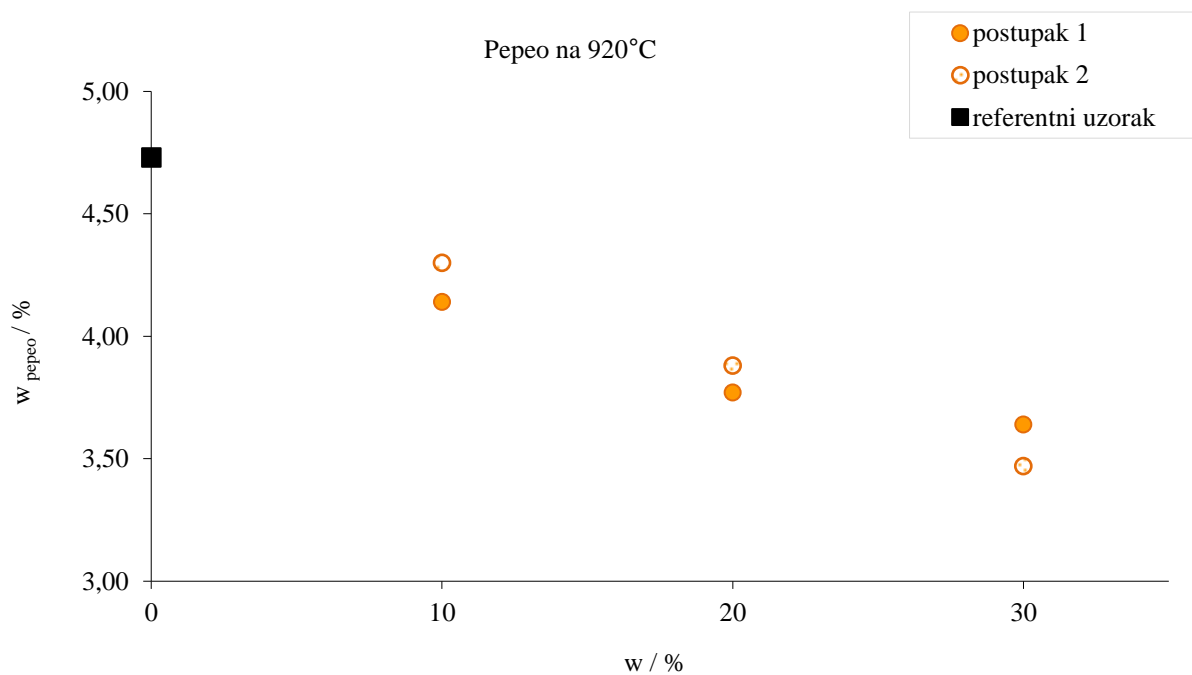
Tablica 18. Udio pepela u vlakancima korištenim za izradu uzoraka papira

Vlakanca		w / %	
reciklirana drвна		10,00 ± 0,04	
primarna	pšenica	1. postupak	6,57 ± 0,45
		2. postupak	5,39 ± 0,43
	ječam	1. postupak	6,65 ± 0,29
		2. postupak	5,83 ± 0,20
	pšenoraž	1. postupak	7,28 ± 0,42
		2. postupak	5,69 ± 0,29

Maseni udio pepela referentnog uzorka iznosi $4,73 \pm 0,22\%$ (Prilog, tablica 33.).

1. Pšenica

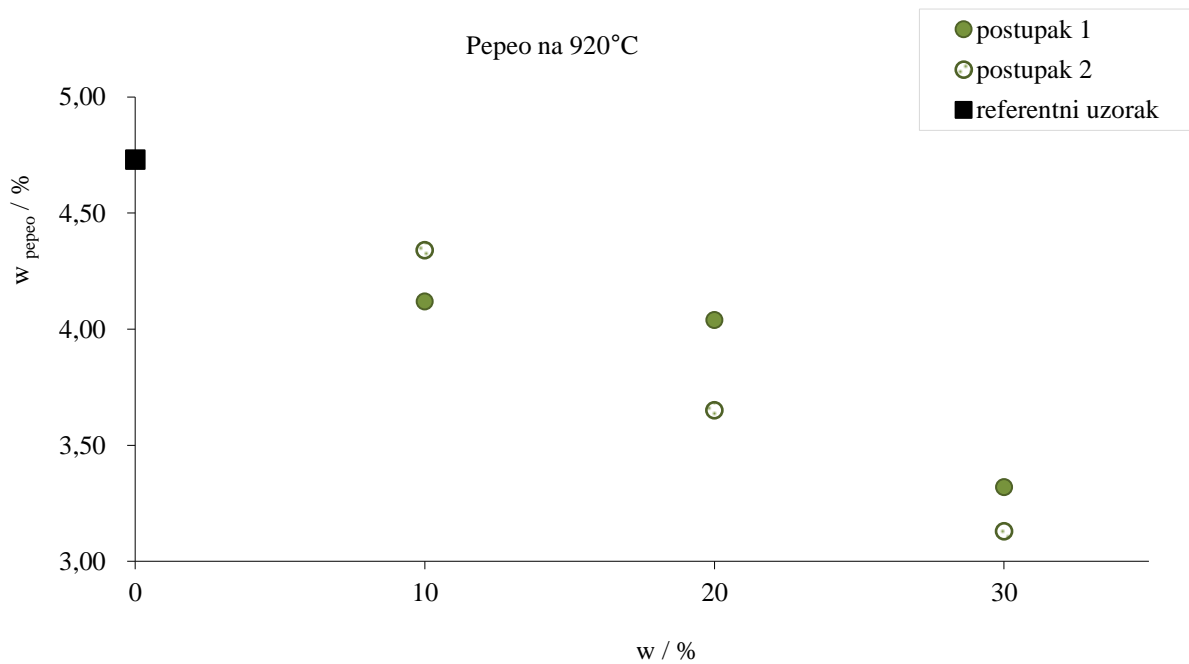
Zavisnost masenog udjela pepela u ovisnosti o masenom udjelu izdvojenih vlakancaca iz slame pšenice u uzorku papira za novinski tisak prikazana je na slici 77. Dobiveni rezultati pokazuju kako se maseni udio pepela u uzorcima papira linearno smanjuje s povećanjem udjela vlakancaca pšenice izdvojenim kako prvim tako i drugim postupkom obrade. Uzorci papira s vlakancima pšenice izdvojenim drugim postupkom u pravilu sadrže veći maseni udio pepela od papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



Slika 77. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na maseni udio pepela u uzorcima papira

2. Ječam

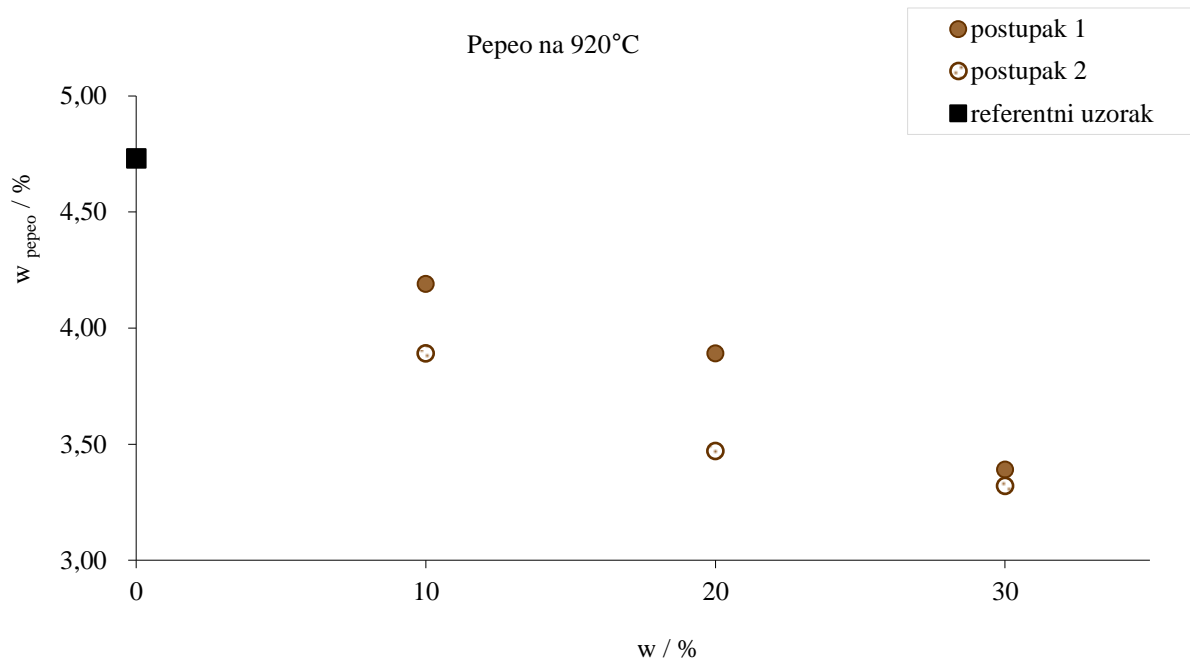
Rezultati masenog udjela pepela u uzorcima papira s vlakancima izdvojenim iz slame ječma prvim i drugim postupkom u različitom masenom udjelu prikazani su na slici 78. Vidljivo je kako povećanjem masenog udjela vlakancima ječma dolazi do linearnog smanjenja masenog udjela pepela u uzorcima papira u odnosu na referentni uzorak. Maseni udio pepela u uzorcima papira s vlakancima ječma izdvojenim prvim postupkom u pravilu imaju nešto veći maseni udio pepela od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 78. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame ječma 1. i 2. postupkom na maseni udio pepela u uzorcima papira

3. Pšenoraž

Iz slike 79. vidljivo je kako povećanjem masenog udjela vlakancima iz slame pšenoraži, prvim i drugim postupkom, dolazi do smanjenja masenog udjela pepela u uzorcima papira u odnosu na referentni uzorak. Maseni udio pepela u uzorcima papira s vlakancima pšenoraži izdvojenim prvim postupkom u pravilu imaju nešto veći maseni udio pepela od papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 79. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na maseni udio pepela u uzorcima papira

d) Glatkost površine

Na neotisnutim uzorcima papira s obje strane lista je određena glatkost površine, na temelju čijih rezultata je određena strana lista koja će se koristiti kao tiskovna podloga pri otiskivanju.

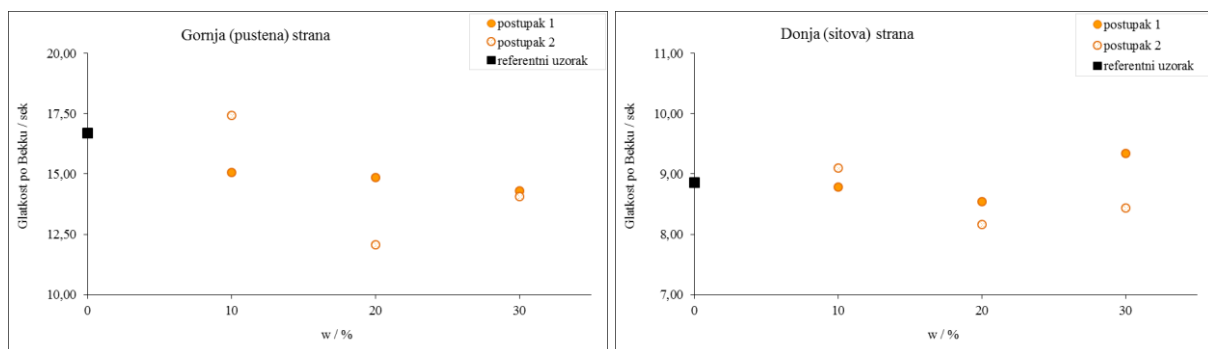
Referentni uzorak načinjen samo iz sekundarnih drvnih vlakana pokazuje različitu glatkost površine gornje (pustene) i donje (sitove) strane papira.

Gornja strana ima veću glatkost i iznosi $16,70 \pm 2,67$ sek, dok je za donju stranu izmjerena glatkost od $8,86 \pm 0,51$ sek (Prilog, tablica 34.).

1. Pšenica

Iz slike 80. vidljivo je kako dodatak vlaknaca izdvojenih prvim i drugim postupkom značajno utječe na glatkost obje strane laboratorijski načinjenog lista papira u odnosu na referentni uzorak. Dodatak vlaknaca pšenice koji su izdvojeni prvim postupkom smanjuje glatkost gornje strane lista za sve masene udjele (slika 80a.). Dodatak vlaknaca u masenom udjelu od 10%, izdvojenih drugim postupkom u početku povećavaju glatkost gornje strane uzorka papira, dok daljnje povećanje njihovog masenog udjela na 20% uzrokuje naglo smanjuje glatkosti, da bi se povećanjem njihovog masenog udjela na 30% glatkost gornje strane uzorka papira opet povećala (slika 80a.).

Donja strana lista uzorka papira (slika 80.b.) ima manju glatkost od gornje strane, kako za referentni uzorak tako i za laboratorijske uzorke papira s različitim masenim udjelom vlaknaca izdvojenih iz slame pšenice. Za razliku od gornje strane papira, dodatak vlaknaca izdvojenih iz slame pšenice daleko manje utječu na promjenu glatkosti donje strane papira u odnosu na referentni uzorak. Dodatak vlaknaca pšenice izdvojenih po oba postupka u masenom udjelu od 10% daje približno jednaku glatkost donje strane lista papira kao i kod referentnog uzorka. Tek u masenom udjelu od 20% vlaknaca pšenice neovisno o načinu izdvajanja smanjuju glatkost donje strane lista, da bi u masenom udjelu od 30% vlaknaca pšenice povećala glatkost donje strane lista papira.

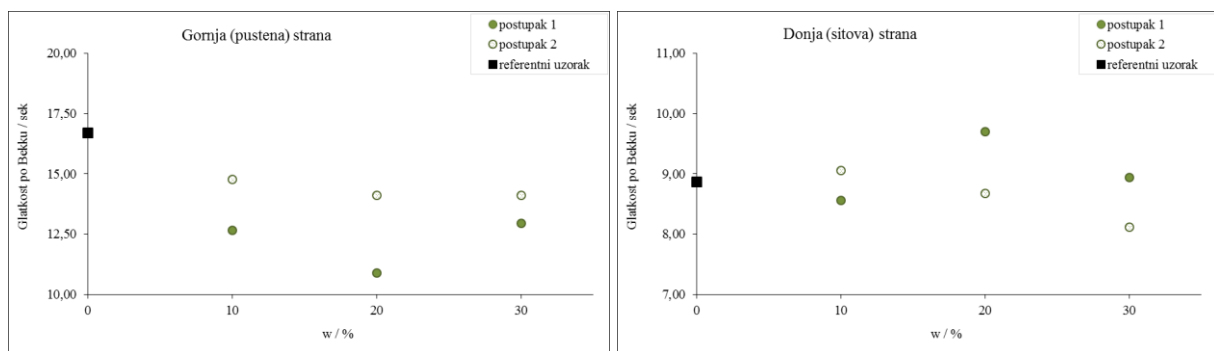


Slika 80. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlaknaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na glatkost uzorka papira s: a) gornje (pustene strane), b) donje (sitove) strane

2. Ječam

Dodatak vlakancima ječma, izdvojenim u oba postupka obrade slame, uzorcima papira smanjuje glatkost gornje strane lista u odnosu na referentni uzorak. Neovisno o provedenom postupku izdvajanja, s povećanjem masenog udjela vlakancima ječma od 10 do 20% dolazi do značajnog smanjenja glatkosti gornje strane površine uzorka papira, dok s masenim udjelom od 30% glatkost uzoraka s vlakancima izdvojena prvim postupkom raste, a kod uzoraka s vlakancima izdvojenih drugim postupkom i dalje nastavlja blago padati (slika 81.a). Uzorci s vlakancima ječma izdvojenim drugim postupkom imaju veću glatkost površine gornje strane lista od uzoraka s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.

Donja strana lista uzorka papira (slika 81.b) ima manju glatkost od gornje strane, kako za referentni uzorak tako i za laboratorijske uzorke papira s različitim masenim udjelom vlakancima izdvojenih iz slame ječma. Dodatkom vlakancima izdvojenih prvim postupkom u masenom udjelu od 10% glatkost površine papira najprije blago pada u odnosu na referentni uzorak. Daljnjim povećanjem masenog udjela vlakancima ječma izdvojenih prvim postupkom na 20% glatkost površine počinje rasti, da bi se glatkost površine donje strane uzorka papira s vlakancima ječma u masenom udjelu od 30% ponovo smanjila. Dodatkom primarnih vlakancima ječma izdvojenih drugim postupkom u masenom udjelu od 10% uzorcima papira neznatno povećava glatkost površine donje strane lista, da bi se povećanjem njihova masenog udjela na 20 odnosno 30% glatkost površine počela smanjivati.

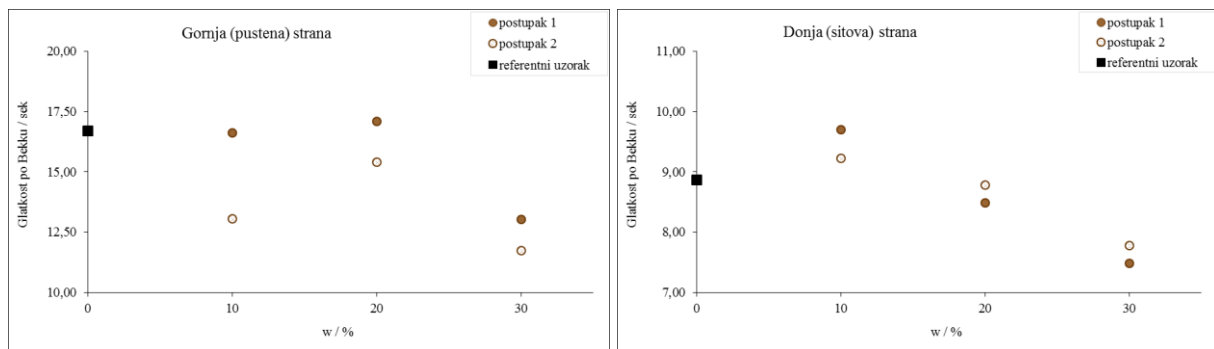


Slika 81. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancima iz slame ječma 1. i 2. postupkom na glatkost uzorka papira s: a) gornje (pustene strane), b) donje (sitove) strane

3. Pšenoraž

Dodatak primarnih vlakanaca pšenoraži, izdvojenih kako prvim tako i drugim postupkom, značajno utječe na glatkost obje strane lista papira (slika 82.). Dodatak vlakanca u masenom udjelu od 10%, izdvojenih prvim postupkom neznatno dok dodatak vlakanaca izdvojenih drugim postupkom značajno smanjuje glatkost gornje strane lista papira (slika 82.a.). Daljnjim povećanjem udjela primarnih vlakanaca na 20% glatkost gornje strane površine uzorka papira se povećava, s time da je navedeno povećanje glatkosti izraženije za uzorke papira s vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade. Vlakanca pšenoraži u masenom udjelu od 30%, neovisno o postupku izdvajanja, uzrokuju smanjenje glatkosti površine uzorka papira u odnosu na referentni uzorak. Uzorci papira s vlakancima pšenoraži izdvojenim prvim postupkom imaju veću glatkost gornje strane lista u odnosu na uzorke s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.

Rezultati glatkosti izmjereni na donjoj strani lista uzorka papira prikazani su na slici 82.b.. Neovisno o postupku izdvajanja, vlakanca pšenoraži u masenom udjelu od 10% daju uzorku papira nešto veću glatkost površine u odnosu na referentni uzorak. Daljnjim povećanjem masenog udjela vlakanaca pšenoraži, izdvojenih kako prvim tako i drugim postupkom, na 20 odnosno 30% dovodi do smanjenja glatkosti površine donje strane lista papira.



Slika 82. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na glatkost uzoraka papira s: a) gornje (pustene strane), b) donje (sitove) strane

4.4.2. Kvaliteta otisnutih uzoraka papira

Proces tiska na uzorcima papira načinjen je s njegove, Bekkovom metodom određene, glade gornje (pustene) strane lista.

Kvaliteta reprodukcije punog tona crnog bojila za novinski tisak praćena je 6 i 24 sata nakon otiskivanja. Na uzorcima su određivane spektrofotometrijske vrijednosti $L^* a^* b^*$ prije i nakon otiranja otisnutih uzoraka papira (Prilog, tablica 37. i 38.) te je iz njihovih vrijednosti izračunata vrijednost Euklidove razlike boja, ΔE^* (jednadžba 17.).

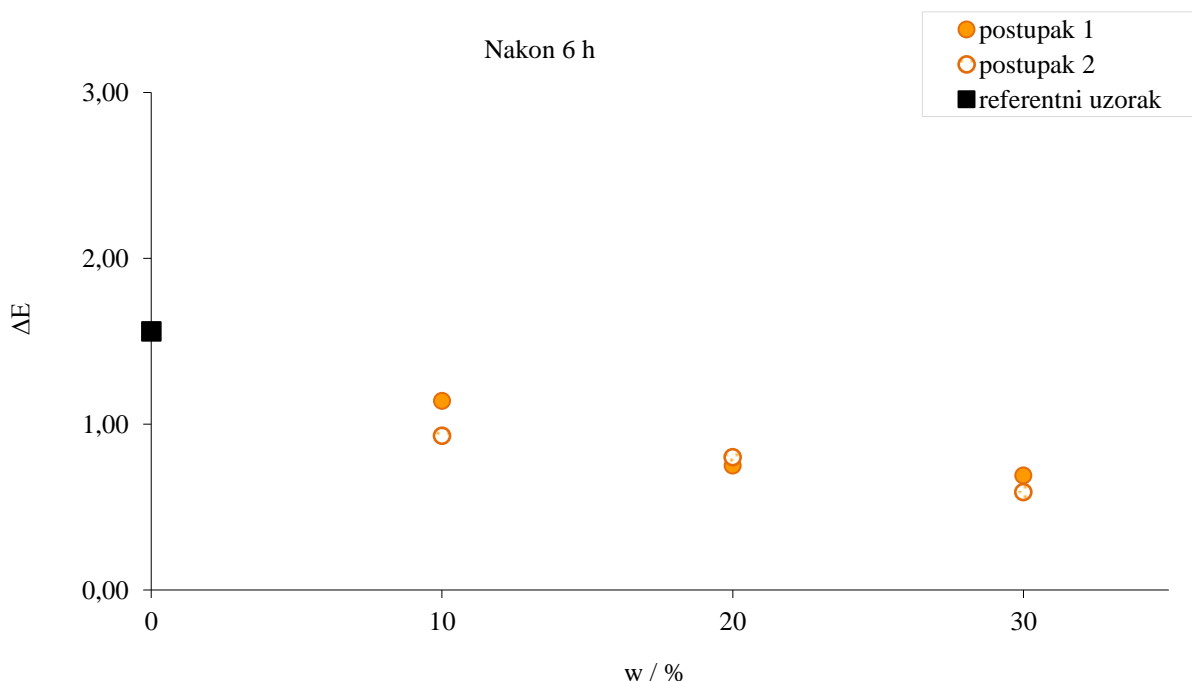
Izračunata vrijednost ΔE^* ukazuje na kvalitetu reprodukcije s obzirom na otpornost prema otiranju, te prihvatljivost (tablica 15.) načinjenih uzoraka papira kao tiskovne podloge koja je propisana za tiskarsku industriju.

1. Pšenica

a. Kvaliteta reprodukcije praćena 6 sati nakon otiskivanja

Spektrofotometrijska mjerenja $L^*a^*b^*$ vrijednosti provedena su prije i nakon otiranja laboratorijski načinjenih uzoraka papira s definiranim masenim udjelima primarnih vlakancica žitarica pšenice čiji su rezultati prikazani u Prilogu, tablica 35. Iz izmjerenih $L^*a^*b^*$ vrijednosti izračunate su njihove promjene ΔL^* , Δa^* , Δb^* , a potom i Euklidova razlika boja ΔE^* (Prilog, tablica 37.). Dobivene vrijednosti ΔE^* za laboratorijski načinjene uzorke papira uspoređivane su s referentnim uzorkom kao odraz kvalitete reprodukcije 6 sati nakon otiskivanja (slika 83.).

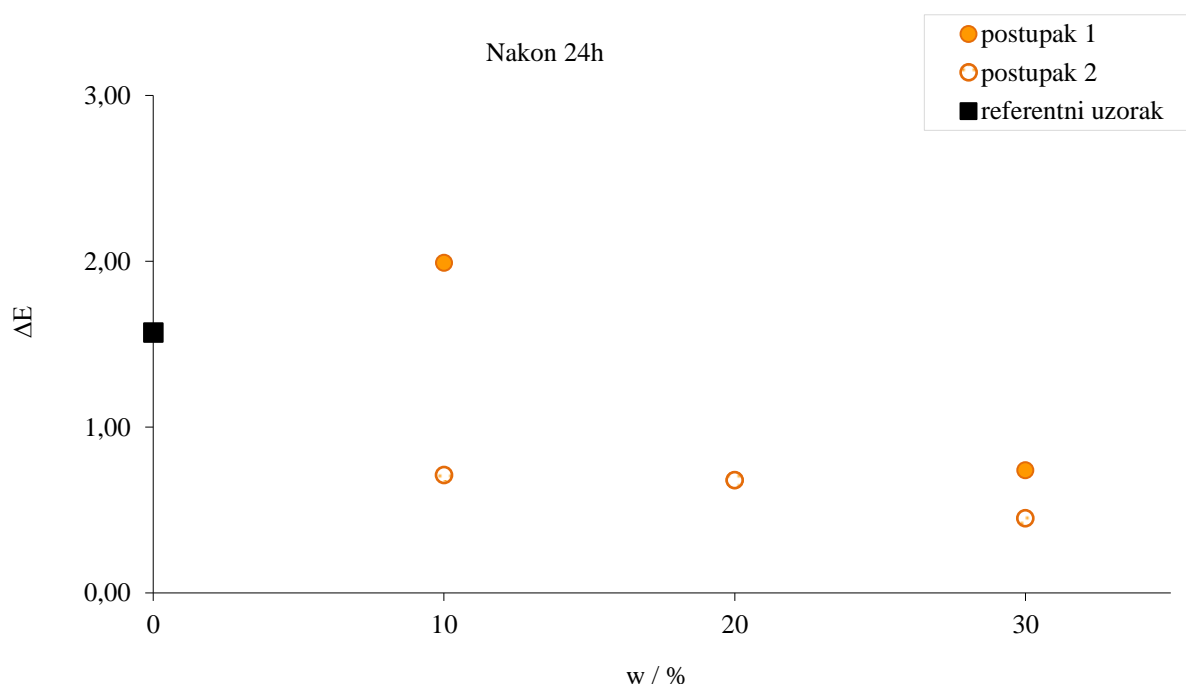
Iz slike 83. vidljivo je kako referentni uzorak ima najveću vrijednost Euklidove razlike boja, ΔE^* u iznosu od $1,56 \pm 0,24$ (Prilog, tablica 37.). Dodatak primarnih vlakancica pšenice značajno utječe na vrijednost Euklidove razlike boja. Naime, s povećanjem masenog udjela primarnih vlakancica pšenice, neovisno o postupku izdvajanja, dolazi do smanjenja vrijednosti ΔE^* . Pri tome smanjenje vrijednosti ΔE^* je u pravilu nešto veće za uzorke s vlakancima izdvojenim drugim postupkom.



Slika 83. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakancica iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 6 sati nakon otiskivanja

b. Kvaliteta reprodukcije praćena 24 sati nakon otiskivanja

Kvaliteta reprodukcije 24 sata nakon otiskivanja određivana je preko vrijednosti Euklidove razlike boja na identičan način kao i na uzorcima papira 6 sati nakon otiskivanja. Vrijednost ΔE^* dobivene za referentni uzorak 24 sata nakon otiskivanja iznosi $1,57 \pm 0,39$ (Prilog, tablica 38.), što je skoro identična vrijednost određenoj za uzorak papira 6 sati nakon otiskivanja. Uzorci papira s dodatkom 10% vlakanaca pšenice izdvojenih po prvom postupkom pokazuju nešto veću vrijednost Euklidove razlike boja u odnosu na referentni uzorak. Daljim povećanjem masenog udjela po prvom postupku izdvojenih vlakanaca pšenice na 20% dolazi do značajnog smanjenja ΔE^* , da bi kod uzoraka papira s udjelom vlakanaca od 30% ponovno došlo do blagog povećanja Euklidove razlike boja. Vlakanca pšenice koja su izdvojena po drugom postupku u početku značajno smanjuju vrijednost ΔE^* u odnosu na referentni uzorak, dok se daljnjim povećanjem na 20 odnosno 30% njezina vrijednost neznatno smanjuje. Iz dijagrama na slici 84. vidljivo je da osim sastava papira kao tiskovne podloge na rezultate kvalitete reprodukcije praćene preko vrijednosti ΔE^* značajno utječe i vrijeme sušenja.

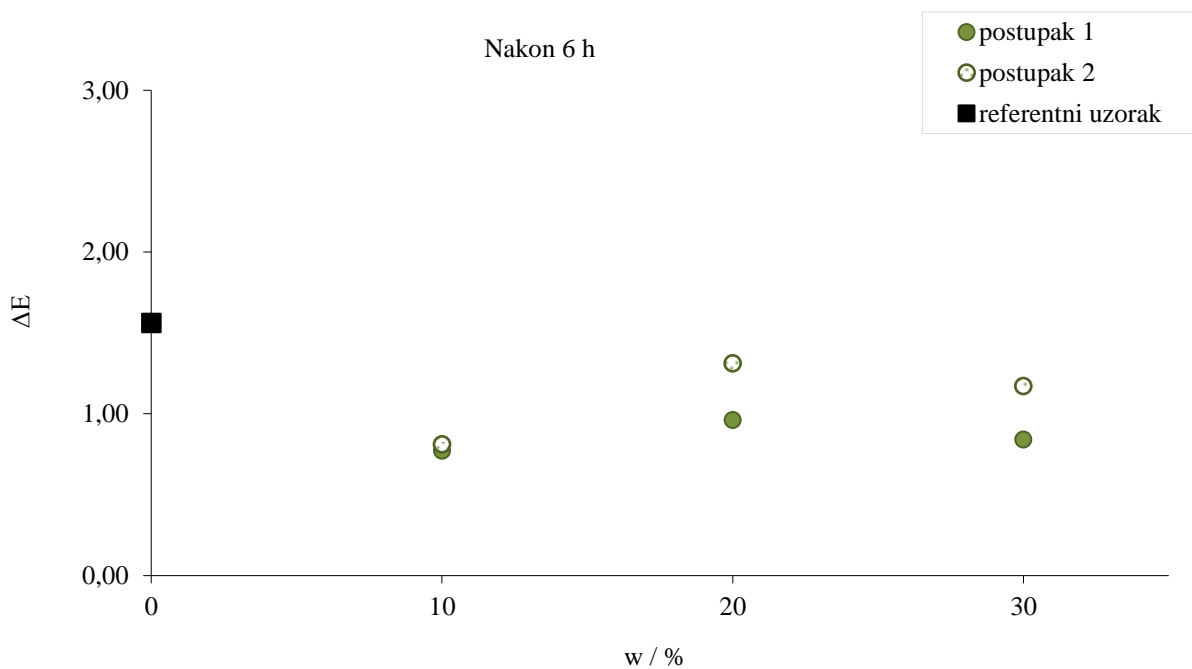


Slika 84. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 24 sata nakon otiskivanja

2. Ječam

a. Kvaliteta reprodukcije praćena 6 sati nakon otiskivanja

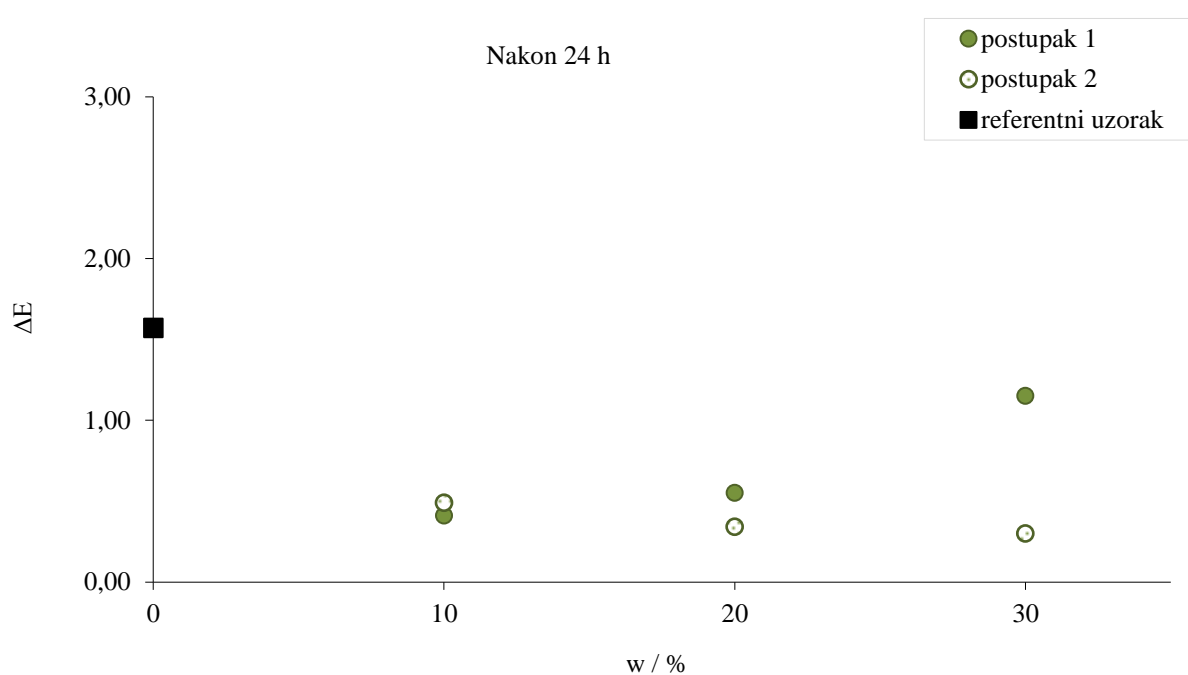
Zavisnost Euklidove razlike boja (ΔE^*), određivane 6 sati nakon otiskivanja, o masenom udjelu vlakana ječma u uzorku papira prikazana je na slici 85. Neovisno o postupku izdvajanja, uzorci papira s 10% masenog udjela vlakana ječma pokazuju znatno manju vrijednost ΔE^* u odnosu na referentni uzorak. Vrijednost Euklidove razlike boje za uzorke papira s masenim udjelom vlakana ječma od 20 odnosno 30% približno je jednaka i nešto veća u odnosu na uzorke s 10% vlakana ječma. U pravilu uzorci papira s vlakancima ječma izdvojenim drugim postupkom pokazuju nešto veću vrijednost Euklidove razlike boja u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



Slika 85. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 6 sati nakon otiskivanja

b. Kvaliteta reprodukcije praćena 24 sati nakon otiskivanja

Rezultati Euklidove razlike boja ovisno o masenom udjelu primarnih vlakana ječma određivane 24 sata nakon otiskivanja prikazani su na slici 86. Dodatak izdvojenih vlakana ječma, kako prvim tako i drugim postupkom, u uzorak papira smanjuje Euklidovu razliku boja. Neovisno o postupku izdvajanja, vlakana ječma u masenom udjelu od 10% uzorcima papira značajno smanjuju vrijednost ΔE^* u odnosu na referentni uzorak. Uzorci papira s povećanjem masenog vlakana ječma izdvojenih prvim postupkom od 10 do 30% pokazuju drugim postupkom od 10 do 30% pokazuju blago smanjnje vrijednosti ΔE^* .

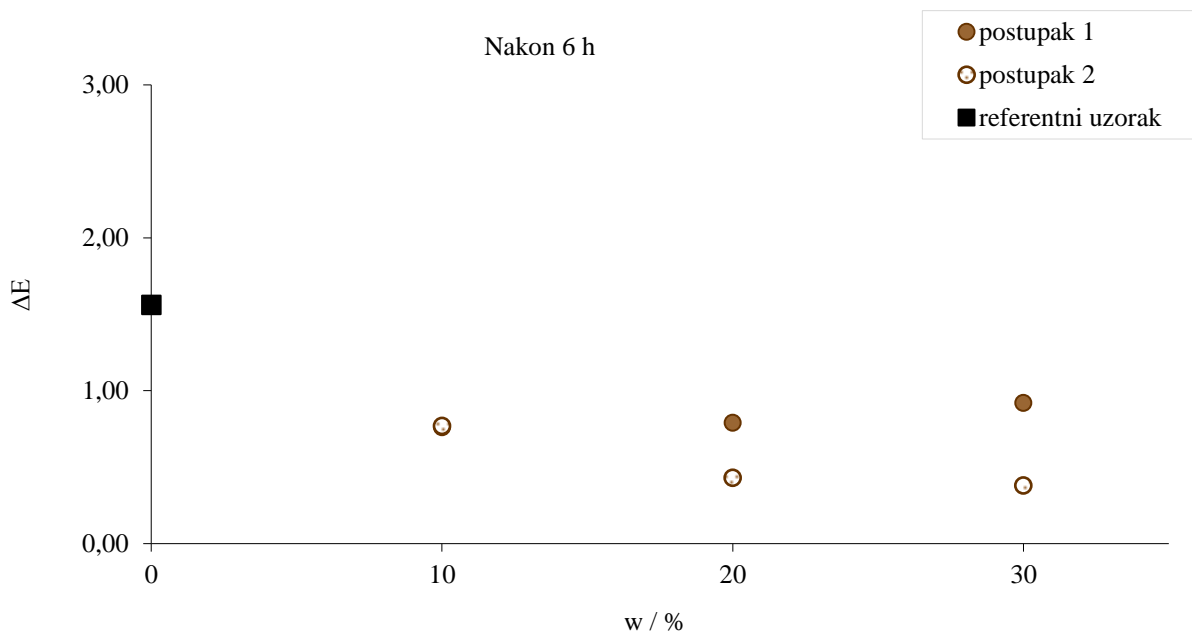


Slika 86. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 24 sata nakon otiskivanja

3. Pšenoraž

a. Kvaliteta reprodukcije praćena 6 sati nakon otiskivanja

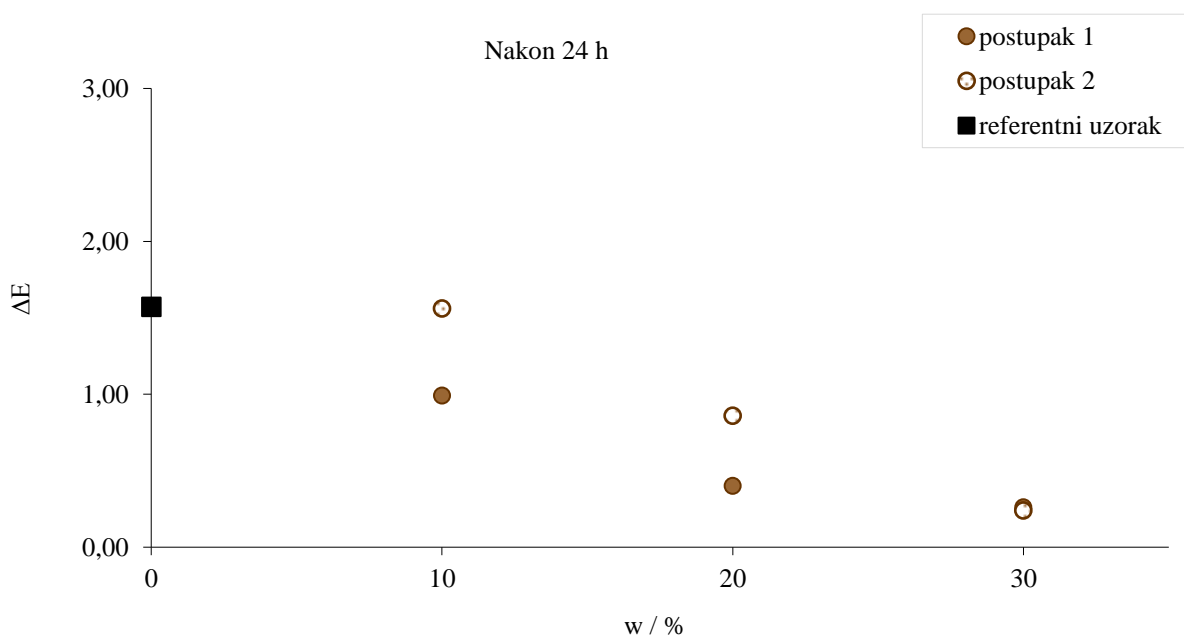
Dodatak primarnih vlakana pšenoraži uzorku papira značajno smanjuje vrijednost Euklidove razlike boja određivane 6 sata nakon otiskivanja u odnosu na referentni uzorak (slika 87.). Neovisno o postupku izdvajanja, vlakana u masenom udjelu od 10% uzorcima papira značajno smanjuju vrijednost ΔE^* . Daljnje povećanje masenog udjela vlakana izdvojenih prvim postupkom na 20 odnosno 30% uzorcima papira blago povećava vrijednost ΔE^* , dok za uzorake s vlakancima izdvojenim drugim postupkom taj porast masenog udjela vlakana pšenoraži dovodi do blagog smanjenja iznosa Euklidove razlike boja. Vrijednosti ΔE^* ukazuju kako uzorci s vlakancima izdvojenim drugim postupkom pokazuju bolju kvalitetu reprodukcije od uzoraka s vlakancima pšenoraži izdvojenih prvim postupkom.



Slika 87. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 6 sati nakon otiskivanja

b. Kvaliteta reprodukcije praćena 24 sati nakon otiskivanja

Iz slike 88. vidljivo je kako dodatak vlakanaca pšenoraži, neovisno o postupku izdvajanja, povoljno utječe na kvalitetu reprodukcije uzoraka papira praćenu kroz vrijednost Euklidove razlike boja određivane 24 sata nakon otiskivanja. Naime, s povećanjem masenog udjela vlakanaca izdvojenim, kako prvim postupkom tako i drugim postupkom, dolazi do smanjivanja vrijednosti ΔE^* , te uzorak papira s 30% vlakanaca pšenoraži pokazuje najveću kvalitetu reprodukcije. Uzorci papira s vlakancima pšenoraži izdvojenim drugim postupkom imaju nešto veću vrijednost ΔE^* u odnosu na uzorke papira s vlakancima izdvojenim prvim postupkom.



Slika 88. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 24 sata nakon otiskivanja

5. RASPRAVA

Pronalazak alternativnih izvora primarnih celuloznih vlakana je iznimno važno za industriju papira i papirnih proizvoda s obzirom da su različite vrste četinjača i listača postale nedostatna osnovna sirovina u proizvodnji papira. Novinski se papiri u najvećoj mjeri proizvode od recikliranih drvnih vlakana iz iskorištenog papira kao osnovne sirovine. Pulpa kemijski zasićenih i mehanički oslabljenih recikliranih, tj. sekundarnih vlakana koja se koristi u proizvodnji novinskog papira može se oplemeniti nedrvnim, tj. primarnim vlakancima žitarica. U svjetskim su razmjerima provedena mnogobrojna istraživanja pronalaska alternativnih nedrvenih sirovina kao izvora celuloznih vlakana. Njihova primjena u papirnoj industriji bila je usmjerena na izradu niže kategorije papira od novinskog kao što su ambalaža, te vanjski i unutarnji sloj valovite ljepenke.

U ovom je radu istraživana mogućnost:

- dobivanja nedrvenih vlakana, tj. izdvajanja celuloznih vlakana iz slame pšenice, ječma i pšenoraži kao najzastupljenijih ratarskih vrsta u Hrvatskoj.
- izdvajanja vlakana iz slame žitarica alkalnim postupkom provedenim na dva načina uz kontrolu procesnih uvjeta i korištenjem natrijeve lužine.
- primjene izdvojenih nedrvenih vlakana u izradi papira za novinski tisak zadovoljavajuće kvalitete reprodukcije.

Kemijska analiza izdvojenih vlakana žitarica je temeljena na određivanju koncentracije elemenata (makroelementi, mikroelementi, metali i polimetali), te masenog udjela organskih (celuloza, α -celuloza, lignin, akcesorne tvari) i anorganskih (pepeo i vlaga) tvari.

Kvaliteta uzoraka laboratorijskih papira ovisno o masenom udjelu primarnih vlakana, definirana je na neotisnutim uzorcima određivanjem mehaničkih svojstava (indeks kidanja, indeks prskanja i indeks cijepanja), a na otisnutim uzorcima određivanjem kvalitete reprodukcije (otpornost na otiranje).

5.1. Kemijska analiza slame

Slama, kao nusproizvod ratarske proizvodnje žitarica, je biljna sirovina izgrađena od celuloznih vlaknaca međusobno povezanih brojnim organskim i anorganskim tvarima. Kako se maseni udio navedenih građevnih tvari mijenja u ovisnosti o biljnoj vrsti, ispitan je kemijski sastav slame pšenice, ječma i pšenoraži. Na temelju rezultata kemijske analize, elementarnog sastava, udjela organskih i anorganskih tvari utvrđeno je kako je slama navedenih žitarica pogodna sirovina za izdvajanje celuloznih vlaknaca.

Naime, ukoliko se usporede eksperimentalno dobiveni rezultati elementarne analize slame žitarica s rezultatima koje su dobili drugi istraživači vidljivo je kako nema značajnih odstupanja. Slama pšenice je najviše istraživana nedrvna sirovina za mogućnost izdvajanja vlaknaca te je najviše dostupnih literaturnih podataka vezano upravo za tu žitaricu. Ječam je nešto manje, a pšenoraž najmanje istraživana žitarica, pa je u usporedbi s pšenicom objavljeno i znatno manje literaturnih podataka. Usporedba rezultata elementarnog sastava slame žitarica dobivenih u ovom istraživanju (Prilog, tablica 29.) s rezultatima drugih istraživača [2, 4, 109, 110] prikazana je u tablici 19 za makroelemente, a u tablici 20 za mikroelemente i metale.

Tablica 19. Usporedba eksperimentalno određenih koncentracija makroelemenata u suhoj tvari slame žitarica s literaturnim podacima [2, 4, 109].

Element, mg/kg	Slama pšenice (ozima)				Slama ječma		Slama pšenoraži	
	Literatura			Eksperiment	Literatura	Eksperiment	Literatura	Eksperiment
	[2]	[4]	[109]		[2]			
K	10000	13000 - 34000	10400	10340,5	14000	5014,5	-	13975,5
Ca	2100	1130 - 3300	2280	3300,0	2900	3627,5	-	2769,0
Mg	1100	500 - 2970	701	1051,0	1000	656,0	-	897,5
P	800	330 - 1030	-	595,0	800	1303,0	-	479,5

Koncentracija makroelemenata u slami ispitivanih žitarica smanjuje se u nizu: $K > Ca > Mg > P$, koji se podudara s rezultatima drugih istraživača objavljenim u literaturnim podacima (tablica 19). Razlika eksperimentalno određenih koncentracija makroelemenata u suhoj tvari slame žitarica u usporedbi s literaturnim podacima je posljedica različite sorte ispitivanih žitarica, kao i agroklimatskih uvjeta uzgoja.

Tablica 20. Usporedba eksperimentalno određenih koncentracija mikroelemenata i metala u suhoj tvari slame žitarica s literaturnim podacima [110].

Element, mg/kg	Literaturni podaci [110]		Eksperimentalni podaci			
	Pšenica, ječam	Pšenoraž	Pšenica	Ječam	Pšenoraž	
mikroelementi	Fe	42 - 860	37 - 150	47,04	101,68	36,52
	Cu	1,1 - 4,2	2,6 - 3,9	3,78	90,88	8,14
	Mn	14 - 44	27 - 31	30,74	1,43	72,97
	Mo	0,9 - 1,1	0,5 - 1,5	0,99	0,40	0,05
	Zn	11 - 57	10 - 25	53,69	181,39	22,78
metali	Al	11 - 810	42 - 93	193,24	160,53	31,80
	Co	0,4	0,3 - 0,5	0,03	0,12	0,03
	Ni	0,7 - 2,1	0,7 - 1,5	1,57	1,57	2,37
	Cr	1,1 - 4,1	0,4 - 2,5	3,68	12,62	2,66
	Pb	0,1 - 3,0	0,2 - 0,7	1,76	26,63	2,91
	Cd	0,03 - 0,22	0,04 - 0,1	0,15	0,55	0,11
	V	0,2 - 3,0	0,7	0,00	65,95	0,81
	Hg	0,01	0 - 0,02	0,00	0,00	0,00

Usporedbom eksperimentalno određenih koncentracija mikroelemenata i metala u suhoj tvari slame žitarica s literaturnim podacima (tablica 20.) uočava se kako:

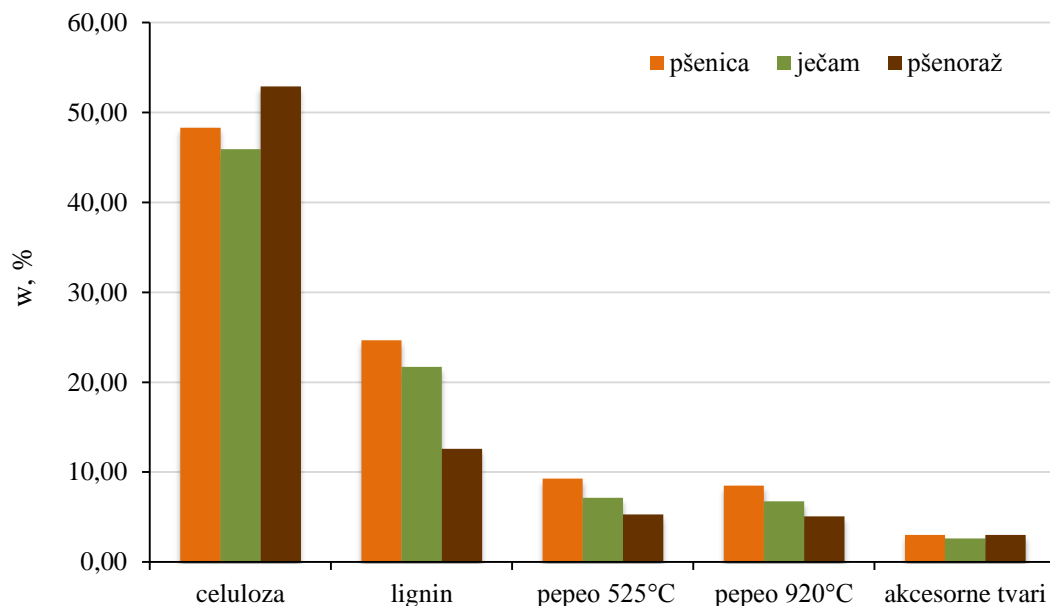
- u slami pšenice koncentracija svih mikroelemenata i metala je približno jednaka literaturnom rasponu koncentracija;
- u slami ječma je koncentracija mikroelemenata bakra i cinka, te metala kroma, olova, kadmija i vanadija veća od literaturnih raspona koncentracija;
- u slami pšenoraži koncentracija mikroelemenata i metala znatno odstupa od literaturnih podataka:
 - mikroelementi bakar i mangan prisutni su u znatno većoj, a molibden u znatno manjoj koncentraciji;
 - metali aluminij i kobalt prisutni su u znatno manjoj, a svi ostali metali, osim žive koja nije prisutna, u znatno većoj koncentraciji.

Dakle, razlika elementarnog sastava ispitivanih žitarica, kao i dobivenih rezultata koncentracija u usporedbi s literaturnim podacima (tablica 19. i 20.) je posljedica:

- uzgoja ratarskih kultura u različitim zemljopisnim regijama pri različitim klimatskim uvjetima te kemijskom sastavu tla;
- razlika ispitivanih žitarica kao biljnih vrsta po genetski točno određenim morfološkim i anatomskim karakteristikama izraženim genofondom;
- utjecaja ontogenetskog razvoja žitarica, tj. kontinuiranog razvojnog procesa koji se odvija u vremenskom razdoblju od sjetve do žetve;
- utjecaja antropogenog čimbenika, tj. djelovanja čovjeka primjenom agrotehničkih sredstava tijekom vegetacije ratarskih kultura.

Da bi se slama neke žitarice koristila kao sirovina za izdvajanje celuloznih vlaknaca, osim elementarnog kemijskog sastava važan je i maseni udio celuloze i lignina u slami, odnosno izdvojenim vlakancima. Naime, kvaliteta izdvojenog vlakanca se povećava s povećanjem masenog udjela celuloze, odnosno smanjenjem masenog udjela lignina.

Na slici 89. prikazana je usporedba masenog udjela organskih i anorganskih tvari u slami žitarica na temelju zasebno prikazanih eksperimentalno dobivenih rezultata organskih i anorganskih tvari u slami pšenice (slika 45.), ječma (slika 46.) i pšenoraži (slika 47.).



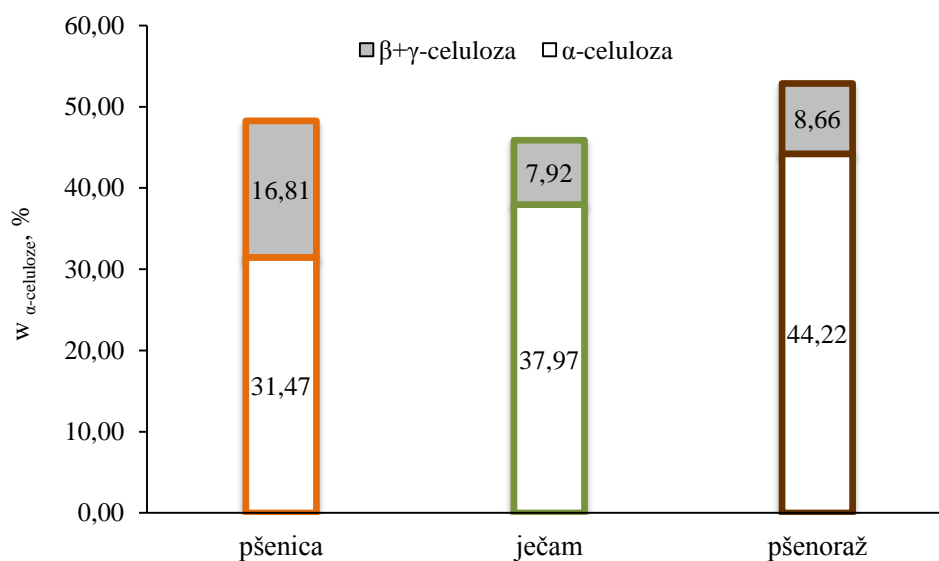
Slika 89. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami žitarica

Kao što se vidi iz slike 89., slama pšenoraži sadrži najveći udio celuloze (52,88%), nešto manji udio slama pšenice (48,28%), a najmanji slama ječma (45,89%). Zbog velikog masenog udjela celuloze u slami svih žitarica, sve predstavljaju potencijalnu sirovinu za izdvajanje primarnih celuloznih vlaknaca.

Udio lignina je najveći u slami pšenice (24,66%), nešto manji u slami ječma (21,71%), a najmanji u slami pšenoraži (12,59%).

Maseni udio pepela je najveći kod pšenice (9,27%), nešto manji kod ječma (7,14%), a najmanji kod pšenoraži (5,27%). Povišenjem temperature spaljivanja slame s 525 °C na 920 °C dobiveni maseni udio pepela smanjuje se u istom nizu: pšenica (8,50%), ječam (6,75%), pšenoraži (5,07%).

Dakle, slama pšenoraži u usporedbi s slamom ječma i pšenice sadrži najveći udio celuloze, a najmanji udio lignina i pepela, pa se mogu očekivati i kvalitetnija vlakanca u odnosu na pšenicu i ječam.



Slika 90. Maseni udio α -celuloze u slami žitarica

Eksperimentalno određen maseni udio celuloze u slami žitarica prikazan na slici 89. je tzv. Küssner-Hoffern celuloza, odnosno ukupno izdvojena celuloza koja je sačinjena od α -, β - i γ -celuloze, a koje se međusobno razlikuju po kemijskim karakteristikama. Za razliku od β - i γ -celuloze, α -celuloza nije topljiva u razrijeđenoj otopini natrijeve lužine. Ima veliku čvrstoću, dimenzionalnu stabilnost i bjelinu te je najvažniji dio ukupne celuloze potrebne za

izradu papira i papirnih proizvoda [107]. Slama s većim masenim udjelom α -celuloze daje vlakanca veće čvrstoće i otpornosti na djelovanje kemijskih sredstava, osobito natrijeve lužine neophodne kako u tehnološkom procesu obrade slame prilikom izdvajanja vlakanca tako i drugim procesima papirne industrije (npr. reciklaciji papira). Rezultati prikazani na slici 90. ukazuju kako je maseni udio α -celuloze, kao najvažnije celulozne komponente u proizvodnji papira, najveći u slami pšenoraži (44,22%), nešto manji u slami ječma (37,97%), a najmanji u slami pšenice (31,47%).

Eksperimentalno dobiveni rezultati analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica uspoređeni s literaturnim podacima istraživača McKean i suradnika za pšenicu [4], te De Lopez i suradnika za ječam [111] prikazani su u tablici 21. Za slamu pšenoraži nisu pronađeni literaturni podaci o kemijskom sastavu organskih i anorganskih tvari.

Tablica 21. Usporedba eksperimentalno dobivenih rezultata analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica s literaturnim podacima [4, 111].

w / %	Literaturni podaci			Eksperimentalni podaci			
	Pšenica [4]	Ječam [111]	Pšenoraž	Pšenica	Ječam	Pšenoraž	
Organske tvari	celuloza	36,7 ± 1,2	-	-	48,28 ± 1,01	45,89 ± 0,72	52,88 ± 0,49
	α -celuloza		36,45	-	31,47	37,97	44,22
	hemiceluloza	34,7 ± 2,5	-	-	-	-	-
	lignin	18,0 ± 1,5	16,74	-	24,66 ± 1,63	21,71 ± 1,17	12,59 ± 1,77
	akcesorne tvari	1,1 ± 0,1	2,22	-	3,00 ± 0,57	2,61 ± 0,28	3,02 ± 0,42
pepeo	7,4 ± 0,9	5,13	-	9,27 ± 0,33	7,14 ± 0,14	5,27 ± 0,16	

Maseni udio pepela i svih organskih tvari u slami pšenice je veći u odnosu na literaturni podatak. Maseni udio organskih tvari, osim lignina, u slami ječma približno je jednakih vrijednosti s literaturnim podatkom. Slama ječma ispitivana u ovom radu sadrži nešto veći maseni udio lignina i pepela u usporedbi s navedenim literaturnim podatkom.

Kako je cilj ovog rada dobivanje vlakanca žitarica kojima bi se u proizvodnji papira zamijenila drvena vlakanca načinjena je usporedba eksperimentalno dobivenih rezultata elementarnog sastava slame žitarica (tablica 19. i 20. te Prilog, tablica 29.) s literaturnim podacima elementarnog sastava drvene sirovine četinjača i listača (tablica 8.). Vidljive su značajne razlike rezultata analize elemenata i njihovih koncentracija u slami žitarica u odnosu

na drvenu sirovinu. U drvnoj sirovini su prisutni isti makroelementi kao i u slami žitarica, ali u znatno manjem rasponu koncentracija. Najzastupljeniji makroelement u drvnoj sirovini je kalcij, dok je u slami svih žitarica kalij. Koncentracija kalcija i kalija u drvnoj sirovini kreće se u rasponu koncentracija od 400 do 1000 ppm, dok je u slami koncentracija kalcija oko 3000 ppm, a kalija od 5000 do 14000 ppm. Isto tako koncentracija magnezija i fosfora u drvnoj sirovini je znatno manja u odnosu na njihovu koncentraciju u slami žitarica. Po literaturnim podacima raspon koncentracija magnezija i fosfora u drvnoj sirovini je od 100 do 400 ppm, dok je u slami izmjerena koncentracija u rasponu od 500 do 1300 ppm.

Visoki maseni udio pepela (slika 45., slika 46., slika 47., Prilog, tablica 30.), koji je u slami žitarica i do 10 puta veći u odnosu na drvenu sirovinu, posljedica je visoke koncentracije prvenstveno makroelemenata, ali i mikroelemenata te metala i polumetala u slami žitarica.

U tehnološkom procesu izdvajanja celuloznih vlaknaca iz slame štetan utjecaj ima visoka koncentracija silicija. Rezultati ICP-MS analize slame žitarica pokazuju najmanju koncentraciju silicija u slami pšenoraži (7,74 mg/kg), nešto veću u slami pšenice (71,08 mg/kg) i najveću u slami ječma (147,98 mg/kg) (Prilog, tablica 29.). Dakle, s gledišta utjecaja koncentracije silicija na uređaje koji se koriste u tehnološkom procesu obrade slame i izdvajanja vlaknaca, slama pšenoraži je najpovoljnija sirovina za izdvajanje vlaknaca.

Tablica 22. Usporedba eksperimentalno dobivenih rezultata analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica s literaturnim podacima za četinjače i listače [45, 55].

Vrsta	Celuloza	α -celuloza	Lignin	Akcesorne tvari	Pepeo
Četinjače	42,0 – 50,0	< 45,40	29,50 – 30,00	3,30 – 4,30	0,50 – 0,70
Listače	42,0 – 47,4	< 43,70	22,50 – 28,30	2,2 – 4,6	0,70 – 0,96
Slama žitarica	45,9 – 52,9	31,47 – 44,22	12,59 – 24,66	2,61 – 3,02	5,27 – 9,27

Usporedba eksperimentalno dobivenih rezultata analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica s literaturnim podacima za četinjače i listače, prikazana u tablici 22., ukazuje kako je maseni udio:

- celuloze u slami (od 45,9 do 52,9%) približno jednak udjelu u apsolutno suhoj tvari drvene sirovine (od 42 do 50%),
- lignina veći u drvnoj sirovini (od 23 do 30%) nego u slami ispitivanih žitarica (od 12,59 do 24,66%),

- pepela znatno manji u drvnj sировini (do 1,00%) u odnosu na slamu ispitivanih žitarica (od 5,27 do 9,27%),
- akcesornih tvari približno jednak u slami (od 2,61 do 3,02%) i u drvnj sировini (od 2,2 do 4,3%).

5.2. Utjecaj postupaka obrade slame na kemijski sastav celulozних vlakana

Kemijskom se obradom slama razvlaknuje do pojedinačnih vlakana. Kako je cilj kemijske obrade slame dobiti vlakana sa što većim udjelom celuloze, a što manjim udjelom necelulozних komponenti (lignin, akcesorne tvari, pepeo) potrebno je optimizirati procesne parametre tehnološkog postupka. Važni procesni parametri su koncentracija korištenih kemijskih sredstava, temperatura, tlak i vrijeme termičke obrade slame. Prema dostupnim literaturnim podacima pri obradi slame moguće je korištenje različitih kemijskih sredstava (tablica 23.).

Tablica 23. Najčešće korištena kemijska sredstva pri komercijalnim i laboratorijskim metodama razvlaknjivanja nedrvnih sirovina [24].

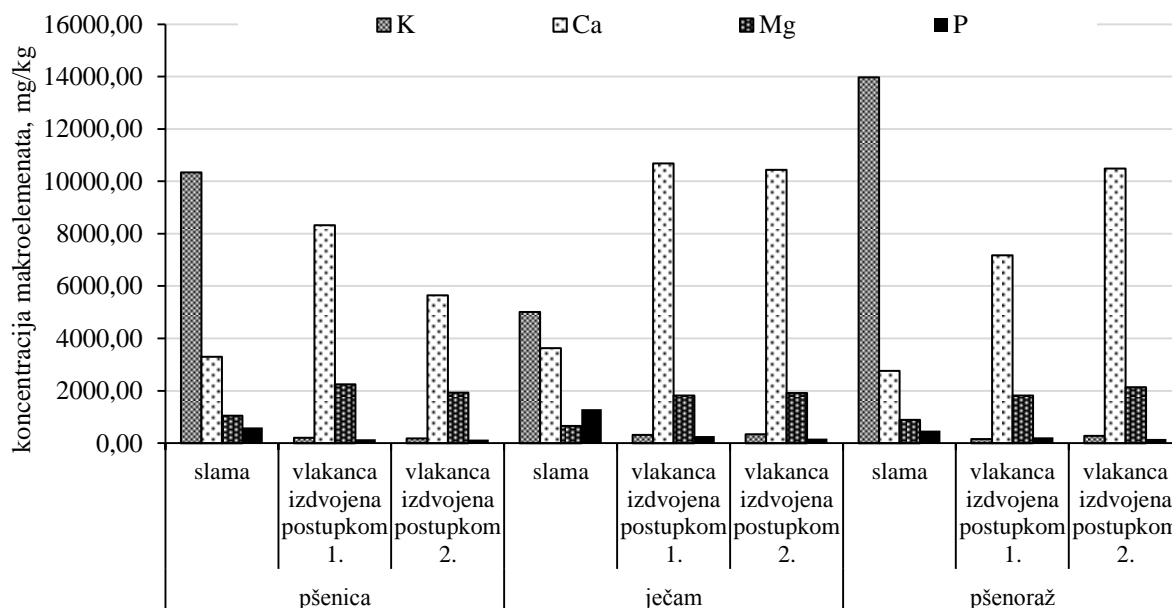
Korištenje	Proces	Kemijska sredstva
Komercijalno	Soda (Natronski)	NaOH
	Kraft (Sulfatni)	NaOH + Na ₂ S
	Sulfitni	NaHSO ₃ i/ili Na ₂ SO ₃
Laboratorijsko	Fosfatni	Na ₃ PO ₄
	Milox	Metanska kiselina
	IDE	NaOH, Na ₂ CO ₃ , mješavina C ₂ H ₅ OH i H ₂ O
	Alcell	mješavina C ₂ H ₅ OH i H ₂ O

Prema literaturnim podacima slama žitarica se može obraditi alkalnim (natronski i sulfatni) i kiselim (sulfitni) postupkom. Veće maseno iskorištenje slame se postiže primjenom alkalnog postupka [25].

U ovom radu je slama žitarica obrađena postupkom u kojem je korištena samo otopina natrijeve lužine. Postupak je proveden na dva načina uz kontrolu procesnih parametara koji su odabrani temeljem eksperimenata obrade nedrvenih sirovina drugih istraživača [13, 14, 17, 18, 24, 67, 111, 112]. Kod oba postupka, temperatura, tlak i vrijeme termičke obrade slame su bili jednaki ($t = 120^{\circ}\text{C}$, $p = 170 \text{ kPa}$). Postupci se međusobno razlikuju po načinu obrade slame u otopini natrijeve lužine, tj. visokoj temperaturi (120°C) u prvom postupku (slika 16.), odnosno pri niskoj temperaturi (24°C) u drugom postupku (slika 17.). Za razliku od prvog postupka kod kojeg je slama termički obrađena u otopini natrijeve lužine pri visokoj temperaturi, u drugom je postupku slama, nakon predobrade u otopini natrijeve lužine pri sobnoj temperaturi, termički obrađena u vodovodnoj vodi. Dakle, u prvom je postupku na slamu natrijeva lužina djelovala kraće vrijeme pri povišenoj temperaturi, dok je u drugom postupku natrijeva lužina na slamu djelovala duže vrijeme pri znatno nižoj temperaturi.

Na slici 48. su prikazani rezultati određivanja masenog iskorištenja slame žitarica. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako količina izdvojenih vlakanca ovisi o vrsti žitarice te postupku obrade slame. S obzirom na vrstu slame, najmanje maseno iskorištenje dobiveno je iz slame ječma, nešto veće iz slame pšenice, a značajno veće iz slame pšenoraži, dok je s obzirom na postupak alkalne obrade drugim postupkom dobiveno veće maseno iskorištenje slame svih žitarica (slika 48.). Najveći maseni udio izdvojenih vlakanca u drugom postupku dobiven je iz pšenoraži (52,00%), nešto manji iz pšenice (44,27%), a najmanje iz ječma (38,53%).

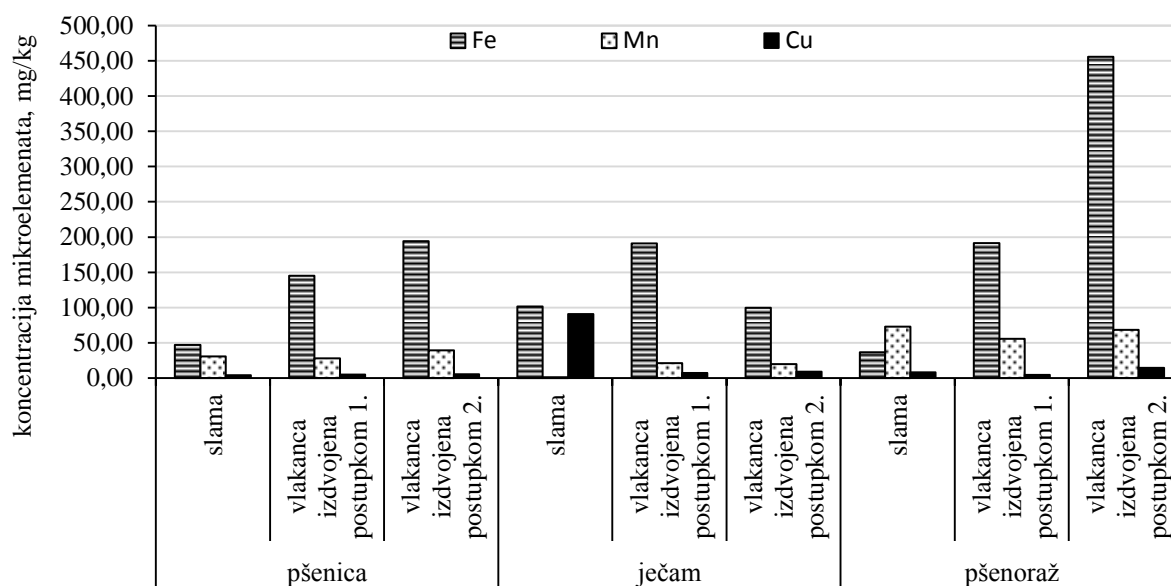
Usporedba koncentracije makroelemenata (K, Ca, Mg i P) u slami žitarica i u izdvojenim vlakancima, a ovisno o postupku obrade slame, prikazana je na slici 91. na temelju rezultata koncentracije makroelementa u vlakancima pšenice (slika 36.), ječma (slika 39.) i pšenoraži (slika 42.).



Slika 91. Usporedba koncentracije makroelemenata u slami žitarica i u izdvojenim vlakancima u ovisnosti o postupku obrade slame

Koncentracija makroelemenata u vlakancima svih žitarica se znatno razlikuje u odnosu na slamu iz koje su izdvojena. Bez obzira na postupak obrade slame, u vlakancima se značajno smanjuje koncentracija kalija i fosfora, a povećava koncentracija kalcija i magnezija. Slama svih žitarica, osobito pšenoraži, sadrži visoke koncentracije kalija. Za razliku od kalija, koncentracija fosfora u slami svih žitarica je vrlo niska. Bez obzira na različite koncentracije kalija i fosfora u slami, u vlakancima izdvojenim na oba postupka uočava se vrlo niska koncentracija tih elemenata u rasponu od 150 do 350 ppm. Interesantan je porast koncentracije kalcija i magnezija u izdvojenim vlakancima u usporedbi sa slamom. Postupak obrade, prvenstveno korištenje vodovodne vode tijekom alkalne obrade i ispiranja izdvojenih vlakana, utječe na koncentraciju kalcija i magnezija. Analiza vode za vodocrpilište Sašnak [113] koje snabdijeva istočni dio grada Zagreba s vodovodnom vodom, a gdje su i provedeni postupci izdvajanja vlakana, pokazuje koncentraciju kalcija u iznosu od 131 mg/L, a magnezija 25 mg/L.

Usporedba koncentracije mikroelemenata željeza, bakra i mangana u slami žitarica i u izdvojenim vlakancima neovisno o postupku obrade prikazana je na slici 92., na temelju rezultata koncentracije mikroelemenata u vlakancima pšenice (slika 37.), ječma (slika 40.) i pšenoraži (slika 43.).

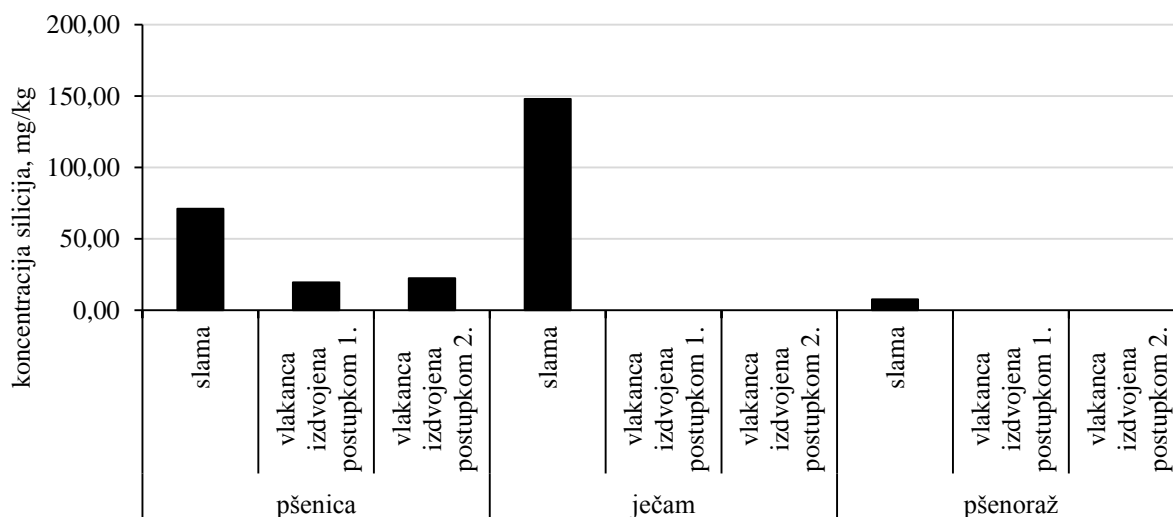


Slika 92. Usporedba koncentracije željeza, mangana i bakra u slami žitarica i u izdvojenim vlakancima u ovisnosti o postupku obrade slame

Koncentracija mikroelemenata, željeza, bakra i mangana u vlakancima je važna ne samo za optičke karakteristike izrađenog papira nego i za procese reciklacije papira. Naime, ovi mikroelemenati dovode do razgradnje vodikovog peroksida te sprječavaju njegovo djelovanje u procesu izbjeljivanja vlakana [114], a time utječu na svjetlinu i trajnost papira kao konačnog produkta proizvodnje. U slami svih žitarica navedeni mikroelementi su uglavnom prisutni u tragovima što je vidljivo na slici 92. Iznimku čine željezo i bakar u slami ječma, te mangan u slami pšenoraži.

U vlakancima svih žitarica koncentracija mangana i bakra se bitno ne mijenja, za razliku od željeza čija se koncentracija znatno povećava u usporedbi sa slamom iz koje su vlakanca izdvojena. S obzirom na postupak obrade, koncentracija željeza u vlakancima pšenice i pšenoraži, dobivena drugim postupkom, je veća u odnosu na vlakanca dobivena prvim postupkom obrade. Povećanje koncentracije željeza posljedica je kemijskog sastava korištene vodovodne vode što je i objavljeno u izvješću o okolišu u gradu Zagrebu. U izvješću je naglašena povećana koncentracija željeza kao i mutnoća u vodi za piće kao produkt korozije vodovodnih cijevi [115]. ICP-MS analiza elemenata izdvojenih celuloznih vlakana ukazuje na važnost kontroliranja kemijskog sastava vodovodne vode koja se u velikim količinama upotrebljava za potrebe termalne obrade slame, te ispiranja i razvlaknjivanja celulozne suspenzije u postupcima izdvajanja celuloznih vlakana iz slame žitarica.

Usporedba koncentracije silicija u slami žitarica s izdvojenim vlakancima ovisno o postupku obrade prikazana je na slici 93. na temelju rezultata koncentracije metala i polumetala u vlakancima pšenice (slika 38.), ječma (slika 41.) i pšenoraži (slika 44.).



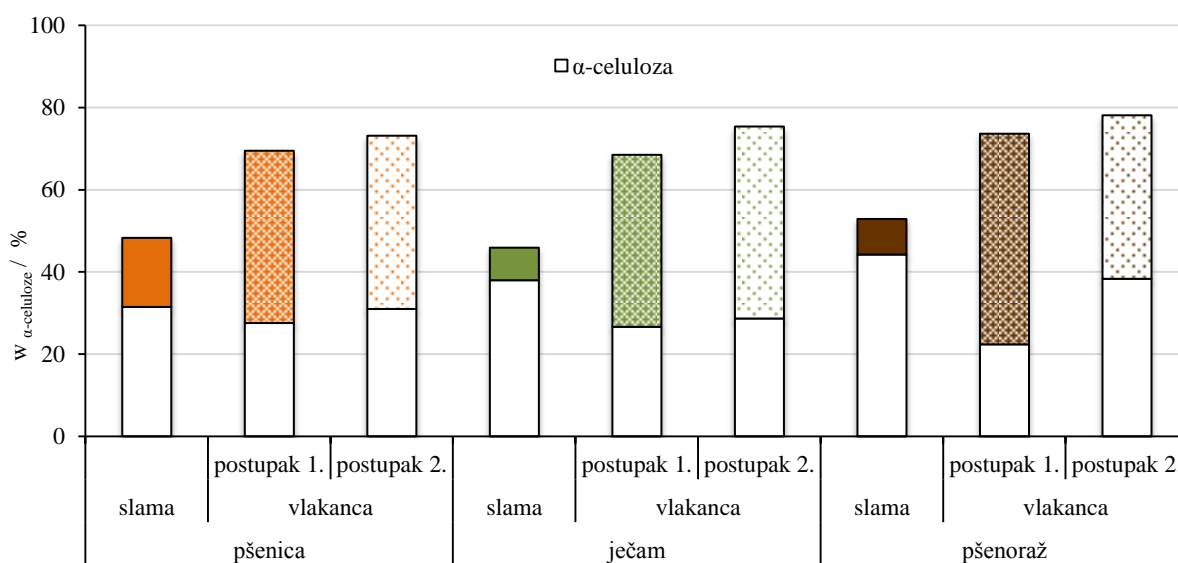
Slika 93. Usporedba koncentracije silicija u slami svih žitarica i iz njih izdvojenih vlakana u ovisnosti o postupku obrade slame

Kao što je već ranije, u diskusiji rezultata, naglašeno silicij je polumetal koji je u nedrvinim sirovinama prisutan u koncentraciji većoj u odnosu na drvenu sirovinu. Naime, uloga silicija očituje se u učvršćivanju stabljike žitarica gdje je u obliku amorfnog silicija $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ kompleksno vezan za ugljikohidrate. Poznato je kako prave (strne) žitarice poput pšenice, raži, ječma i zobi sadrže znatno veću količinu silicija za razliku od prosolikih žitarica poput kukuruza i riže [116]. Velika koncentracija silicija u slami karakteristična je za žitarice koje rastu na vlažnom tlu [18]. Najveća koncentracija silicija je prisutna u slami ječma (147,98 mg/kg), znatno manja u slami pšenice (71,08 mg/kg), dok je u slami pšenoraži detektiran u tragovima (7,74 mg/kg). Iz slike 93. je vidljiva približno jednaka koncentracija silicija u izdvojenim vlakancima pšenice po oba postupka obrade (19,61 mg/kg i 22,54 mg/kg), dok u izdvojenim vlakancima iz slame ječma i pšenoraži silicij nije detektiran. Na temelju takvih rezultata vidljivo je kako se silicij jednako uklanja iz slame bez obzira na temperaturu pri kojoj je slama obrađena u otopini natrijeve lužine.

Cilj provedenih postupaka obrade slame žitarica je izdvajanje celuloznih vlakana sa što većim udjelom celuloze, odnosno α -celuloze uz što manje neceluloznih tvari poput lignina, akcesornih tvari i pepela. Izdvojenim vlakancima svih žitarica određen je udio celuloze,

α -celuloze, lignina, akcesornih tvari i pepela. Dobiveni rezultati potvrdili su kako postupci kemijske obrade slame žitarica utječu na kemijski sastav izdvojenih vlakancu.

Usporedba masenog udjela α -celuloze u ukupnoj celulozi slame i vlakancu prikazana je na slici 94., a na temelju rezultata analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica i izdvojenih vlakancu prikazanih na slici 45. za pšenicu, na slici 46. za ječam i na slici 47. za pšenoraž.

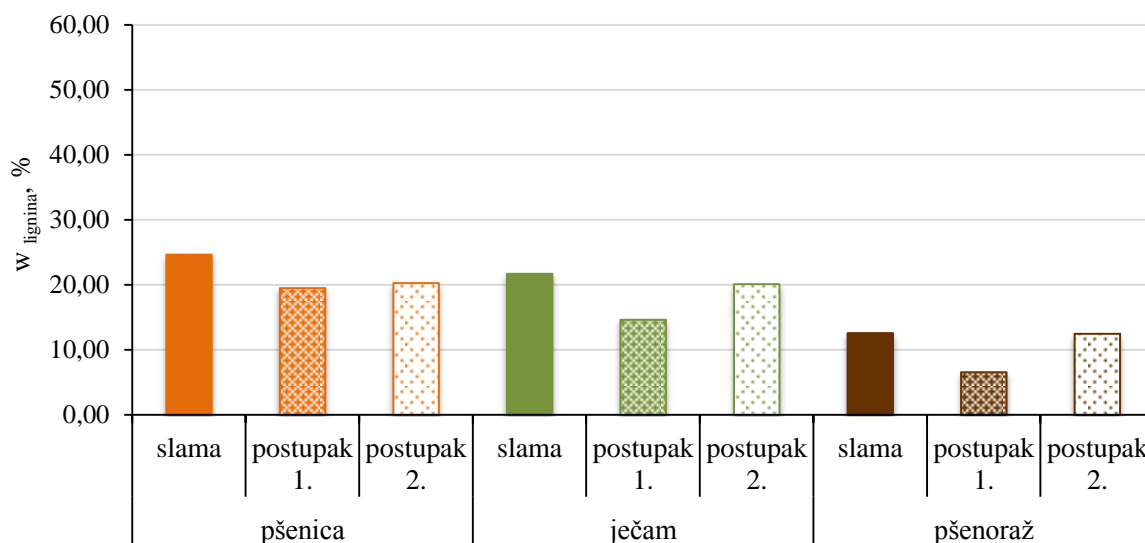


Slika 94. Maseni udio α -celuloze u ukupnoj celulozi slame i izdvojenih vlakancu

Iz slike 94. vidljivo je kako je maseni udio celuloze u vlakancima veći u odnosu na slamu iz koje su izdvojena, bez obzira na provedeni postupak obrade i vrstu slame. U vlakancima pšenice izdvojenim prvim postupkom, u odnosu na slamu, maseni udio celuloze se povećao za 44%, ječma za 49%, a pšenoraži za 39%. Nešto veći porast zabilježen je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade. U tim vlakancima, u odnosu na slamu, udio celuloze u pšenici je veći za 51%, u ječmu za 64% te u pšenoraži za 47%. Bez obzira na vrstu žitarica i maseni udio celuloze u slami, maseni udio celuloze u vlakancima izdvojenim prvim postupkom kreće se u rasponu od 68,49 do 73,62%, dok u vlakancima izdvojenim drugim postupkom od 73,13 do 78,10%. Vlakancu pšenoraži izdvojena u oba postupka sadrže najveći maseni udio celuloze u usporedbi s vlakancima pšenice i ječma. Za izdvajanje vlakancu s većim masenim udjelom celuloze je pogodniji drugi postupak obrade slame svih žitarica.

U vlakancima svih žitarica zamjetno je smanjenje udjela α -celuloze u odnosu na slamu bez obzira na postupak obrade slame (slika 94.). Maseni udio α -celuloze u vlakancima svih žitarica dobivenim obradom slame prvim postupkom je manji (pšenica 27,54%, ječam 26,64% i pšenoraž 22,37%) u usporedbi s vlakancima dobivenim drugim postupkom (pšenica 33,98%, ječam 28,66% i pšenoraž 38,32%). U prvom postupku obrade slama je termički obrađena u 16% otopini natrijeve lužine ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$), dok je u drugom postupku slama namakana u otopini natrijeve lužine iste koncentracije pri sobnoj temperaturi u vremenu od 24 sata i potom termički obrađena u vodovodnoj vodi pri istim procesnim uvjetima kao i u prvom postupku. U oba postupka obrade korištena je otopina natrijeve lužine visoke koncentracije. Maseni udio α -celuloze je veći u vlakancima izdvojenim drugim postupkom obrade. Najveći udio α -celuloze sadrže vlakanca pšenoraži izdvojena drugim postupkom. Tijekom takve obrade slama je bila izložena djelovanju natrijeve lužine duži vremenski period (24 h), ali pri sobnoj temperaturi. Na temelju rezultata može se zaključiti kako koncentracija natrijeve lužine nije najvažniji procesni parametar za očuvanje α -celuloze u vlakancima, već i temperatura i tlak pri kojima se otopinom natrijeve lužine djeluje na slamu. Stoga je izrazito važno optimizirati procesne uvjete u postupku izdvajanja vlakanca iz slame.

Lignin, koji je po masenom udjelu u vlakancima druga komponenta nakon celuloze, odnosno α -celuloze, je nepoželjan te ga se postupcima obrade nastoji učinkovito ukloniti iz lignocelulozne biomase. Na slici 95. su prikazani rezultati određivanja masenog udjela lignina u vlakancima žitarica. U odnosu na slamu, maseni udio lignina se smanjuje u vlakancima izdvojenim s oba postupka. Smanjenje lignina je veće u vlakancima svih žitarica izdvojenim prvim postupkom obrade slame. U vlakancima pšenice izdvojenim prvim postupkom udio lignina se smanjuje za 20,9%, ječma za 32,6%, a pšenoraži za 47,8% u odnosu na slamu, dok je u vlakancima izdvojenim drugim postupkom udio lignina manji za 17,8% kod pšenice, za 7,3% kod ječma te za 0,9% u pšenoraži. Vlakanca pšenoraži izdvojena iz slame prvim postupkom sadrže najmanji udio lignina.



Slika 95. Maseni udio lignina u vlakancima izdvojenim iz slame žitarica

Lignin se bolje izdvaja u prvom postupku, pod utjecajem otopine natrijeve lužine pri povišenoj temperaturi i tlaku. Zanimljivo je što je pri tom postupku i najveći gubitak α -celuloze. Dakle, najučinkovitije izdvajanje lignina uz istovremeno najveći gubitak važne α -celuloze je dobiveno prvim postupkom obrade slame pšenoraži (slika 94. i 95.). Iz ovih rezultata je dokazano kako značajan porast masenog udjela celuloze obradom slama žitarica drugim postupkom nije posljedica uklanjanja lignina. Obrada slama drugim postupkom, koji uključuje predobradu 24 satnog namakanja u 16%-tnoj natrijevoj lužini, a potom termičke obrade u vodovodnoj vodi, učinkovitije čisti celulozna vlakanca od inkrusta (izuzev lignina) te povećava udio celuloze u vlakancima u odnosu na slamu. Time je i udio α -celuloze u ukupnoj celulozi veći.

Treba napomenuti kako udio hemiceluloze (pentozana i heksozana) u sirovinama nije eksperimentalno određivan, ali bi se ovaj trend povećanja udjela celuloze u celuloznim vlakancima izdvojenim iz slame svih žitarica drugim postupkom obrade mogao pripisati upravo uklanjanju hemiceluloze. Za slamu žitarica je karakteristično da sadrži velike količine hemiceluloze (27 - 32%) od kojih u najvećoj količini dolaze uglavnom pentozani (ozima pšenica sadrži i do 28% pentozana) [48]. Poznato je kako se hemiceluloze otapaju u lužinama, ali kod invazivnih procesnih uvjeta kuhanja po alkalnom postupku pentozani se teže razgrađuju odnosno hidroliziraju te stoga zaostaju u celulozi [48].

Stoga je važno postići uvjete obrade slame pri kojima će se ukloniti što veći udio lignina, a sačuvati što veći udio α -celuloze.

Udio akcesornih tvari u slami svih žitarica je približno jednak i iznosi oko 3,0%. U izdvojenim vlakancima svih žitarica se značajno smanjuje udio akcesornih tvari, približno za 50% (slika 45. za pšenicu, slika 46. za ječam i slika 47. za pšenoraž), neovisno o postupku obrade. Dakle, približno jednako dobiveno izdvajanje akcesornih tvari u oba postupka upućuje na zaključak kako je kao procesni parametar važan samo udio natrijeve lužine, dok vrijeme i temperatura djelovanja nisu presudni parametri za izdvajanje akcesornih tvari.

U celuloznim vlakancima izdvojenim iz slame svih vrsta žitarica nema značajnih promjena u udjelu anorganskih tvari iskazanih kao pepeo u odnosu na slamu iz koje su ta vlakanca izdvojena (slika 45. za pšenicu, slika 46. za ječam i slika 47. za pšenoraž). Celulozna vlakanca svih žitarica izdvojena drugim postupkom obrade sadrže nešto manji udio pepela nego ona izdvojena prvim postupkom. Zanimljivo je da vlakanca pšenoraži, neovisno o načinu izdvajanja imaju veći udio pepela u usporedbi sa slamom iz koje su izdvojena.

5.3. Kvaliteta uzoraka papira načinjenih s nedrvnim vlakancima žitarica

Razvojem papirne industrije smanjuje se potrošnja primarnih celuloznih vlakana, kao osnovne sirovine, a recikliranih celuloznih vlakana i punila povećava. Približno 49% sirovine za proizvodnju papira u SAD-u i Europi čine iskorišteni papiri, a ostatak su uglavnom primarna drvena vlakanca, aditivi (12 - 15%) i drugi nedrvni izvori vlakana (1 - 2%). Procjenjuje se kako će, u vrlo bliskoj budućnosti, oko polovice svjetske količine vlakana koja se koriste u proizvodnji papira biti upravo reciklirana vlakanca [117]. Primjerice, novinske tiskovine su same sebi najčešća sekundarna sirovina koja se sakuplja u vrlo visokom udjelu, oko 75%. Kako s ekološkog, tako i ekonomskog gledišta to je uzrok povećanja proizvodnje papira niže gramature i raznolikog kemijskog sastava [118]. Primarna odnosno sekundarna vlakanca kao sirovina u proizvodnji novinskog papira znatno utječu na kvalitetu tiskovne podloge i dobivene tiskovine.

Životni vijek sekundarnih vlakana nije moguće definirati budući da kvaliteta recikliranih vlakana ovisi o porijeklu, odnosno vrsti, drvene sirovine i postupku izdvajanja primarnih vlakana iz drvene mase, te procesu oporabe u reciklaciji iskorištenih papira. Oporaba iskorištenih tiskovina može se provesti najviše tri do četiri puta. Daljnjim postupcima oporabe iskoristivost se smanjuje zbog skraćivanja sekundarnih vlakana u svakom ciklusu reciklacije. Primarna sulfatna i sulfitna vlakanca daju čvršći papir u prvom ciklusu izrade papira. Papiri načinjeni samo iz reciklirane pulpe, odnosno sekundarnih celuloznih vlakana,

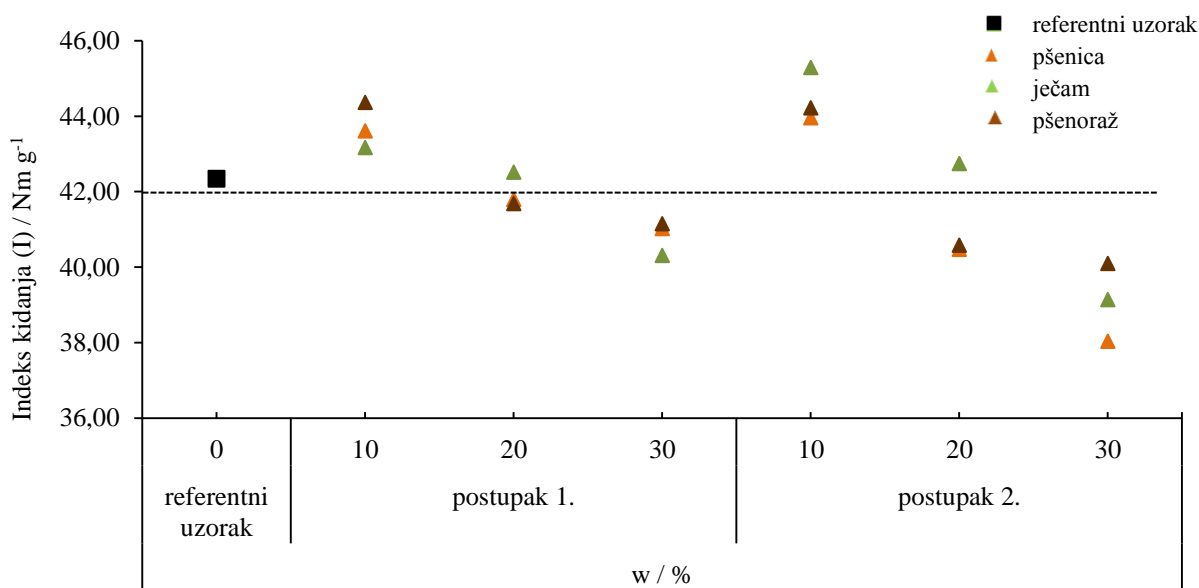
pokazuju lošu dimenzionalnu stabilnost i smanjenu čvrstoću [117]. Često se suspenzija sekundarnih vlakana oplemenjuje dodatkom primarnih drvnih vlakana radi poboljšanja kvalitete krajnjeg papirnog proizvoda [71].

U proizvodnji papira nižeg stupnja kvalitete drvena vlakanca listača se mogu zamijeniti nedrvnim vlakancima žitarica s obzirom na približno jednaku duljinu obje vrste vlakana (tablica 2.). No, zbog slabe drenaže i otpornosti na cijepanje nedrvnih vlakana u sirovini za proizvodnju papira drvena vlakanca nije moguće u potpunosti zamijeniti vlakancima žitarica. U suspenziju vlakana za proizvodnju papira ovisno o primjeni dobivenog papira dodaju se nedrvna vlakanca u određenom masenom udjelu [119]. Prema literaturnim podacima vlakanca pšenice svoju primjenu nalaze u ambalažnom papiru do maksimalnog udjela mase od 40 do 50% [16, 18, 20] bez značajne promjene u kvaliteti konačnog proizvoda.

Novinski papiri su viša kategorija od ambalažnih, a niža od uredskih papira. U ovom radu uzorci laboratorijskih papira za novinski tisak načinjeni su iz suspenzije tržišnog novinskog papira u koju su dodavana vlakanca izdvojena iz slame žitarica u masenom udjelu od 10 do 30%. Optimalni maseni udio vlakana je određen na temelju rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava neotisnutih uzoraka laboratorijskih papira za novinski tisak. Utjecaj primarnih vlakana žitarica na mehanička svojstva je praćen u usporedbi s referentnim listom, tj. uzorkom laboratorijskog papira koji je načinjen iz suspenzije neotisnutog tržišnog novinskog papira bez dodatka vlakana žitarica (tablica 16.). Gramatura referentnog lista kao i svih laboratorijskih listova iznosi $42,5 \text{ g m}^{-2}$.

Ispitivana su slijedeća mehanička svojstva: otpornost prema kidanju (indeks kidanja), otpornost prema prskanju (indeks prskanja) i otpornost prema cijepanju (indeks cijepanja).

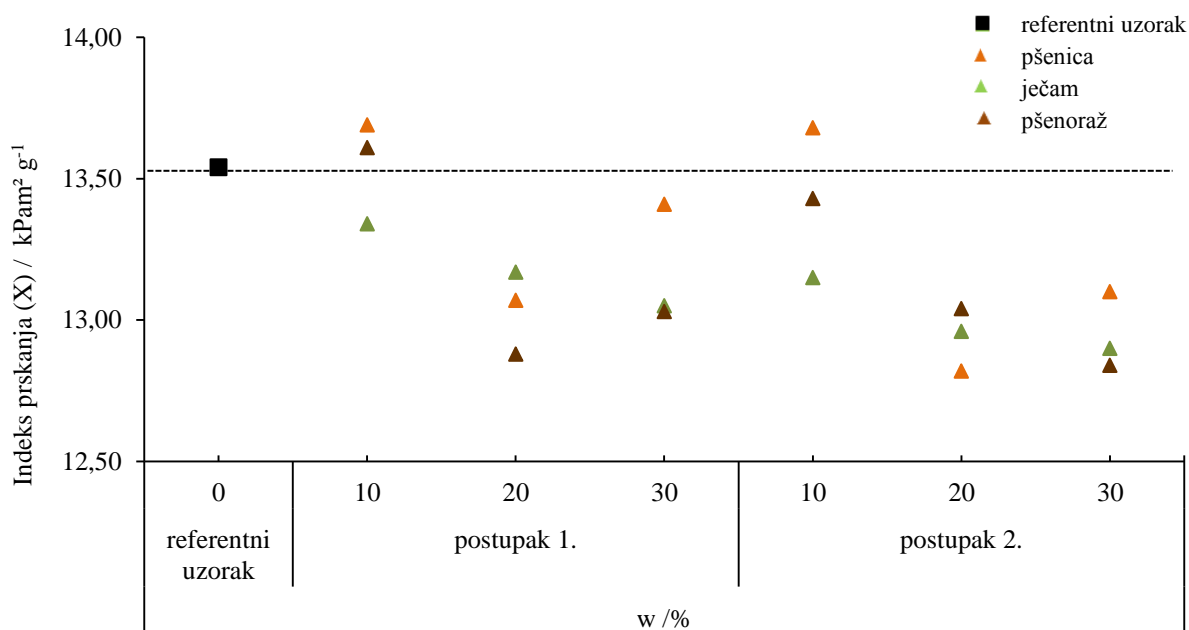
Usporedba indeksa kidanja laboratorijskih papira za novinski tisak ovisno o masenom udjelu nedrvnih vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica prikazana je na slici 96. na temelju rezultata indeksa kidanja uzoraka papira načinjenih s vlakancima pšenice (slika 55.), ječma (slika 60.) i pšenoraži (slika 65.).



Slika 96. Indeks kidanja laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakanaca i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica

U usporedbi s indeksom kidanja referentnog lista koji iznosi $42,34 \text{ Nm g}^{-1}$ dodatkom nedravnih vlakanaca u masenom udjelu od 10 do 30% indeks kidanja laboratorijskog papira se mijenja u rasponu od $44,37 \text{ Nm g}^{-1}$ (pšenoraž) do $40,31 \text{ Nm g}^{-1}$ (ječam) za vlakanca izdvojena prvim postupkom, odnosno u rasponu od $45,29 \text{ Nm g}^{-1}$ (ječam) do $38,04 \text{ Nm g}^{-1}$ (pšenica) za vlakanca izdvojena drugim postupkom. Dodatkom 10% vlakanaca, indeks kidanja se povećava, bez obzira na vrstu žitarice i postupak izdvajanja vlakanca iz slame, dok daljnjim povećanjem masenog udjela vlakanaca do 30% indeks kidanja se smanjuje. Značajnije smanjenje indeksa kidanja laboratorijskih papira primjećuje se dodatkom vlakanaca u masenom udjelu od 30%.

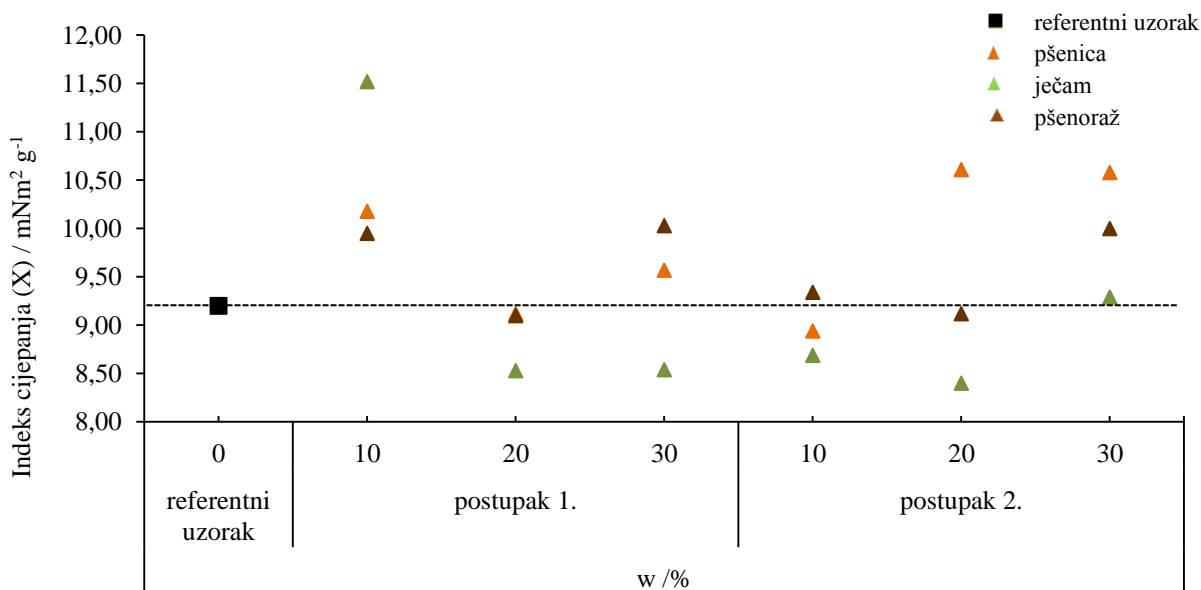
Usporedba indeksa prskanja laboratorijskih papira za novinski tisak ovisno o masenom udjelu nedravnih vlakanaca i postupka njihovog izdvajanja iz slame žitarica prikazana je na slici 97. na temelju rezultata indeksa prskanja uzoraka papira načinjenih s vlakancima pšenice (slika 56.), ječma (slika 61.) i pšenoraži (slika 66.).



Slika 97. Indeks prskanja laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica

U usporedbi s referentnim listom dodatkom nedravnih vlakana u pravilu se smanjuje indeks prskanja laboratorijskih papira, bez obzira na vrstu žitarice i postupak njihovog izdvajanja iz slame. Vrlo malo povećanje indeksa prskanja je zamjetno pri dodatku 10% vlakana pšenice i pšenoraži. Vlakana svih žitarica izdvojena drugim postupkom pokazuju nešto manju otpornost na prskanje u odnosu na vlakana izdvojena prvim postupkom. Naime, indeks prskanja referentnog lista koji iznosi $13,54 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$, te se dodatkom nedravnih vlakana u masenom udjelu od 10 do 30% mijenja u rasponu od $13,69 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pšenica) do $12,88 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pšenoraž) za vlakana izdvojena prvim postupkom, odnosno u rasponu od $13,68 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pšenica) do $12,82 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pšenica) za vlakana izdvojena drugim postupkom. U pravilu, vlakana ječma daju laboratorijske listove s najmanjim vrijednostima indeksa prskanja.

Usporedba indeksa cijepanja laboratorijskih papira za novinski tisak ovisno o masenom udjelu nedravnih vlakana žitarica prikazana je na slici 98. na temelju rezultata indeksa cijepanja uzoraka papira načinjenih s vlakancima pšenice (slika 57.), ječma (slika 62.) i pšenoraži (slika 67.).



Slika 98. Indeks cijepanja laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica

U usporedbi s referentnim listom dodatkom nedravnih vlakana u pravilu se povećava indeks cijepanja laboratorijskih papira, bez obzira na vrstu žitarice i postupak njihovog izdvajanja iz slame. Naime, indeks cijepanja referentnog lista iznosi $9,20 \text{ mN m}^2 \text{ g}^{-1}$ te se dodatkom nedravnih vlakana u masenom udjelu od 10 do 30% mijenja u rasponu od $11,52 \text{ mN m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ječam) do $8,54 \text{ mN m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ječam) za vlakana izdvojena prvim postupkom, odnosno u rasponu od $8,40$ (ječam) do $10,58 \text{ mN m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pšenica) za vlakana izdvojena drugim postupkom. Kao i kod indeksa prskanja (slika 97.), vlakana ječma daju laboratorijske listove s najmanjim vrijednostima indeksa cijepanja (slika 98.).

Dosadašnja istraživanja mogućnosti korištenja slame pšenice su vezana za proizvodnju valovite ljepenke, kako vanjskog sloja (eng. liner), tako i unutrašnjeg valovitog sloja (eng. fluting). Stoga su i dostupni literaturni podaci vezani za mehanička svojstva laboratorijskih papira gramature veće od papira za novinski tisak. U istraživanju mogućnosti korištenja slame pšenice za proizvodnju valovite ljepenke Petit-Conil i suradnici su uspoređivali mehanička svojstva papira gramature 115 g m^{-2} načinjenih iz drvnih i nedravnih celuloznih vlakana (tablica 24.).

Tablica 24. Usporedba mehaničkih svojstava papira gramature 115 g m^{-2} načinjenih iz drvnih i nedravnih celuloznih vlakana [16].

Mehanička svojstva laboratorijskih papira gramature 115 g m^{-2}				
vlakana		prekidna duljina / km	indeks prskanja / $\text{kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$	indeks cijepanja / $\text{mN m}^2 \text{ g}^{-1}$
drvena	primarna	3,64	1,80	4,17
	reciklirana	3,37	2,18	9,05
nedrvna	slama pšenice	5,11	3,25	3,76

Iz tablice 24. vidljivo je kako reciklirana drvena vlakna daju papire znatno manje prekidne duljine (3,37 km), a samim time i otpornosti prema kidanju u odnosu na primarna, drvena i nedrvna vlakna. Istovremeno reciklirana drvena vlakna daju papirima znatno veću otpornost prema cijepanju u odnosu na primarna vlakna. Zanimljivo je da vlakna slame pšenice daju papire najveće otpornosti prema kidanju (prekidna duljina 5,11 km) i otpornosti prema prskanju (indeks prskanja $3,25 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$) u odnosu na primarna i reciklirana drvena vlakna. Nedrvna vlakna pšenice u usporedbi s drvnim vlaknima, papirima daju manji indeks cijepanja.

Kako su u ovom radu za izradu laboratorijskih papira za novinski tisak miješana reciklirana drvena vlakna s nedravnim vlaknima slame žitarica, dodatak nedravnih vlakana prema literaturnim podacima trebao je povećati prekidnu duljinu tj. otpornost prema kidanju i indeks prskanja tj. otpornost prema prskanju.

Važno je napomenuti kako prekidna duljina i indeks cijepanja ovise o smjeru vlakana u papiru (smjer proizvodnje papira i okomiti smjer). Kod izrade laboratorijskih papira vlakna nisu usmjerena nego su nasumično položena ovisno o jačini vakuuma na Rapid Köthen uređaju za automatsku izradu listova, što dovodi do nehomogenosti laboratorijskog uzorka papira za novinski tisak. Nehomogenost uzorka utječe na rezultate mjerenja mehaničkih svojstava laboratorijskih uzoraka papira pa rezultati imaju veliku standardnu devijaciju. Osim usmjerenosti vlakana u tržišnim novinskim papirima na mehanička svojstva utječu i punila (anorganske tvari) čijim se dodatkom postižu optimalna optička svojstva novinskog papira, a ujedno smanjuje upotreba celuloznih vlakana. Utjecaj usmjerenosti vlakana i visokog masenog udjela punila na mehanička svojstva najbolje se može vidjeti usporedbom rezultata mehaničkih svojstava tržišnog novinskog papira iz recikliranih drvnih vlakana i referentnog laboratorijskog uzorka papira načinjenog iz suspenzije 100% tržišnog novinskog papira (tablica 25.).

Tablica 25. Usporedba mehaničkih svojstava tržišnog novinskog papira i laboratorijskog papira načinjenog iz tržišnog novinskog papira.

		Tržišni novinski papir		Referentni laboratorijski papir
Mehanička svojstva	Prekidna duljina / km	<i>Smjer proizvodnje</i>	5,44 ± 0,036	4,32 ± 0,35
		<i>Okomiti smjer</i>	1,49 ± 0,038	
	Prekidno istezanje / %	<i>Smjer proizvodnje</i>	1,06 ± 0,02	1,23 ± 0,25
		<i>Okomiti smjer</i>	1,63 ± 0,08	
	Indeks kidanja / Nm g ⁻¹	<i>Smjer proizvodnje</i>	53,32 ± 0,35	42,34 ± 3,47
		<i>Okomiti smjer</i>	14,66 ± 0,37	
	Indeks prskanja / kPa m ² g ⁻¹		12,79 ± 0,03	13,54 ± 0,27
	Indeks cijepanja / mN m ² g ⁻¹	<i>Smjer proizvodnje</i>	5,86 ± 0,45	9,20 ± 1,05
		<i>Okomiti smjer</i>	10,57 ± 0,76	
	w (pepeo) / %			10,00 ± 0,04

Za novinske papire, kao tiskovnu podlogu, osim mehaničkih važna su i optička svojstva. Optimalna ISO svjetlina papira za novinski tisak, gramature u rasponu od 40 do 49 gm⁻², iznosi 57 - 60% [68]. Kako sastav takvih papira nije strogo definiran, potrebna svjetlina postiže se izbjeljivanjem pulpe ili dodatkom punila (kalcijeva karbonata, krede i titanijeva (IV) oksida) u suspenziju za izradu papira kao tiskovne podloge. Upotreba punila u proizvodnji papira je važna jer su ekonomski povoljnija od vlakana, čak i od recikliranih vlakana, a imaju sposobnost poboljšanja optičkih karakteristika (svjetline, opaciteta, boje) finalnog proizvoda kao i njegove površine [120]. Svjetlina papira je jedno od mjerila koje ukazuje na učinkovitost uklanjanja lignina iz papirne mase koja predstavlja sirovinu za izradu tiskovne podloge. Papiri s velikom količinom lignina pokazuju manju svjetlinu. Naime, lignin i njegovi nusprodukti jače apsorbiraju plavi dio spektra vidljive svjetlosti čime celuloznoj pulpi daju žućkasto obojenje. Postizanje veće svjetline papira kao tiskovne podloge je izrazito važno jer ona omogućuje bolju reprodukciju boje i poboljšava kontrast otiska [121, 122, 123].

ISO svjetlina tržišnog novinskog papira i izdvojenih vlakana iz slame žitarica korištenih u izradi laboratorijskih uzoraka papira eksperimentalno je određena i prikazana su u tablici 26.

Tablica 26. ISO svjetlina tržišnog novinskog papira i izdvojenih vlakana iz slame žitarica

ISO svjetlina / %			
Neotisnuti tržišni novinski papir (TNP)	Slama žitarica	Vlakana izdvojena	
		postupak 1.	postupak 2.
59,35 ± 0,07	Pšenica	20,97 ± 0,97	24,77 ± 1,21
	Ječam	24,14 ± 1,43	24,36 ± 0,65
	Pšenoraž	18,78 ± 0,40	22,55 ± 0,36

Kako je vidljivo iz tablice 26. neotisnuti tržišni novinski papir (TNP) je optimalne ISO svjetline ($59,35 \pm 0,07\%$), koja se prilikom izrade referentnog laboratorijskog lista iz 100% TNP smanjuje na 58,59% (Prilog, tablica 32.). Razlog smanjenja ISO svjetline laboratorijski načinjenom referentnom listu u odnosu na neotisnuti tržišni novinski papir iz kojeg je načinjen leži u odvodnji čestica punila, kroz okna sita za izradu laboratorijskog lista na Rapid Köthen uređaju. Tako izrađen laboratorijski list više nema usmjerena vlakana poput tržišnog te je na njemu vidljiva razlika u glatkosti sitove i pustene strane papira. Da je prilikom izrade laboratorijskog referentnog papira došlo do gubitka punila potvrđuje sadržaj anorganskih tvari iskazanih kao pepeo u tablici 33. priloga, gdje je vidljivo kako je maseni udio pepela u TNP 10,00% dok je u referentnom laboratorijskom listu samo 4,73%.

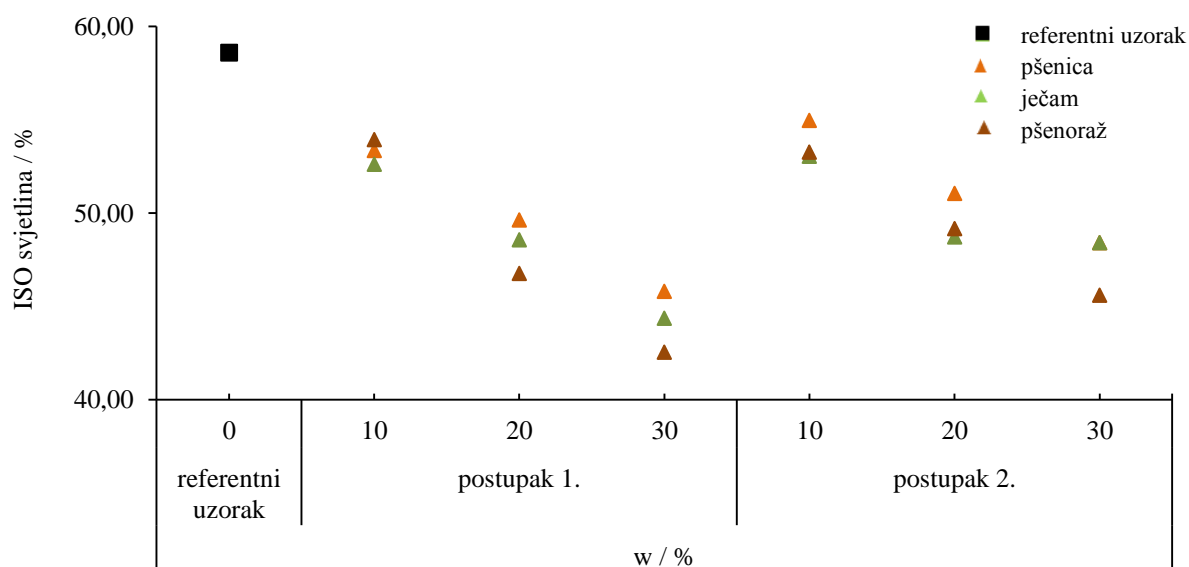
Osim TNP kojeg čine reciklirana drvena vlakana, za izradu laboratorijskih listova korištena su izdvojena vlakana iz slame žitarica prvim i drugim postupkom. Kako je riječ o primarnim nedrvenim vlakancima koja nisu podvrgnuta procesu izbjeljivanja, njihove eksperimentalno određene vrijednosti ISO svjetline su dosta niske (tablica 26.). Drugim postupkom obrade dobivena su vlakana veće ISO svjetline za sve žitarice u usporedbi s vlakancima izdvojenim prvim postupkom. Neovisno o načinu obrade najnižu vrijednost svjetline imaju vlakana izdvojena iz slame pšenoraži. Vlakana izdvojena iz slame pšenice i ječma drugim postupkom pokazuju približno jednake vrijednosti ISO svjetline. Zanimljivo je vlakana izdvojena iz slame ječma pokazuju približno jednaku svjetlinu neovisno o postupku obrade, oko 24%, što ječam čini žitaricom koja daje vlakana najveće svjetline.

Prema dostupnim literaturnim podacima [112, 124, 125, 126] vidljivo je kako svjetlina vlakana ovisi o vrsti i postupku obrade sirovine u svrhu izdvajanja vlakana (tablica 27.).

Tablica 27. ISO svjetlina drvnih i nedravnih vlakana ovisno o načinu obrade [112, 124, 125, 126]

vlakana			ISO svjetlina / %
drvena	listače (eukaliptus)	kraft	32,7 - 38,2
		soda-antrakinon	36,4
nedrvna	slama pšenice	soda-antrakinon	37,1
		soda	33,3
		sulfatni	29

Kako je već ranije naglašeno u diskusiji, u suspenziju recikliranih drvnih vlakana za izradu laboratorijskih uzoraka papira dodavana su izdvojena vlakana žitarica u masenom udjelu od 10, 20 i 30%. Izdvojena vlakana žitarica nisu podvrgnuta procesu izbjeljivanja, a punila kao optička bjelila nisu dodavana u suspenziju vlakana. Usporedba ISO svjetline laboratorijskih papira za novinski tisak ovisno o masenom udjelu nedravnih vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica prikazana je na slici 99. na temelju rezultata ISO svjetline uzoraka papira načinjenih s vlakancima pšenice (slika 68.), ječma (slika 71.) i pšenoraži (slika 74.).



Slika 99. ISO svjetlina laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica

Dobiveni rezultati spektrofotometrijskih mjerenja pokazuju smanjenje svjetline laboratorijskih listova papira s povećanjem udjela vlakana izoliranih iz slame žitarica, neovisno o vrsti i

postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica. Ovakvo smanjenje ISO svjetline laboratorijskih uzoraka papira je posljedica izrazito male vrijednosti ISO svjetline dodanih vlakana izdvojenih iz slame žitarica (tablica 26.). Iz slike 99. vidljivo je kako laboratorijski listovi s vlakancima izdvojenim drugim postupkom, neovisno o vrsti žitarice, pokazuju nešto veću svjetlinu u odnosu na one s istim masenim udjelom vlakana žitarica izdvojenim prvim postupkom. Razlog tome je što se drugim postupkom (predobrada namakanja u natrijevoj lužini + kuhanje u vodi) dobivaju vlakana boljih optičkih karakteristika (tablica 26). Kao što je već rečeno karakteristike izoliranih celuloznih vlakana, pa tako i optičke karakteristike, ne ovise isključivo o vrsti sirovine iz koje se ona izdvajaju nego i o provedenom postupku obrade sirovine.

Optimalne $L^* a^* b^*$ vrijednosti neotisnutog tržišnog novinskog papira prema standardu ISO 12647-3:2005-10 (E) [127] prikazane u tablici 28c. Kako se tržišni novinski papiri međusobno razlikuju po svom kemijskom sastavu, kojeg određuju proizvođači papira, njihove $L^* a^* b^*$ vrijednosti pokazuju odstupanja od vrijednosti propisanih standardom. $L^* a^* b^*$ vrijednosti dane od strane proizvođača za korišteni UPM News C papir prikazane su u tablici 28b. Neposredno prije korištenja navedenog tržišnog novinskog papira kao sirovine u pripravi suspenzije za izradu laboratorijskih listova (prema tablici 14) eksperimentalno su određene njegove $L^* a^* b^*$ vrijednosti čije su vrijednosti prikazane u tablici 28a.

Tablica 28. CIELAB $L^* a^* b^*$ vrijednosti tržišnog novinskog papira

		L^*	a^*	b^*
a	Eksperimentalne vrijednosti	$84,05 \pm 0,05$	$-0,29 \pm 0,03$	$5,32 \pm 0,04$
b	Podaci proizvođača*	83,4	-0,3	4,2 - 4,5
c	ISO Standard**	82,0	0,0	3,0

* D65 (D65/10°) (ISO 5631-2)

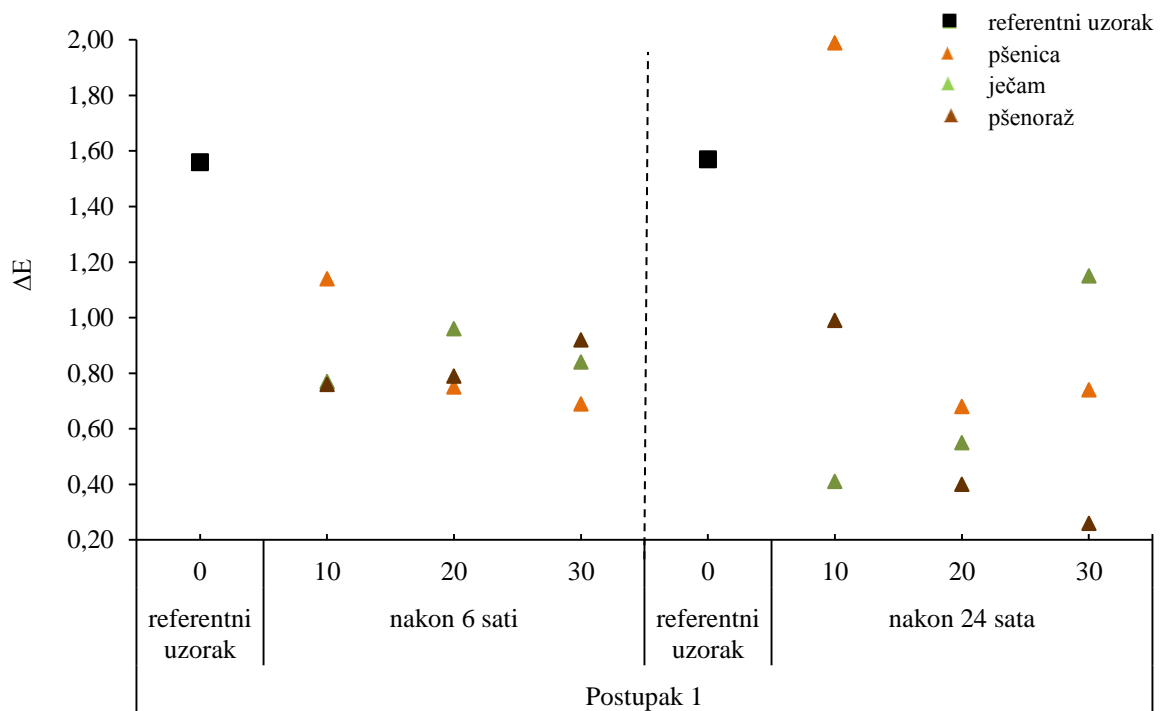
**U korelaciji s ISO 12647-1: crna pozadina, D60 osvjetljenje, 2° promatrač, 0/45 ili 45/0 geometrija

Referentnom laboratorijskom listu za novinski tisak načinjenom iz suspenzije tržišnog novinskog papira određene su nešto veće $L^* a^* b^*$ vrijednosti od tržišnog novinskog papira. Naime, referentni list pokazuje svjetlinu L^* od $84,51 \pm 0,10$, vrijednost a^* od $-0,04 \pm 0,01$ te vrijednost b^* iznosi $6,98 \pm 0,27$ (Prilog, tablica 32.). Na temelju dobivenih rezultata $L^* a^* b^*$ vrijednosti uzoraka papira načinjenih s vlakancima pšenice (slika 70.), ječma (slika 73.) i

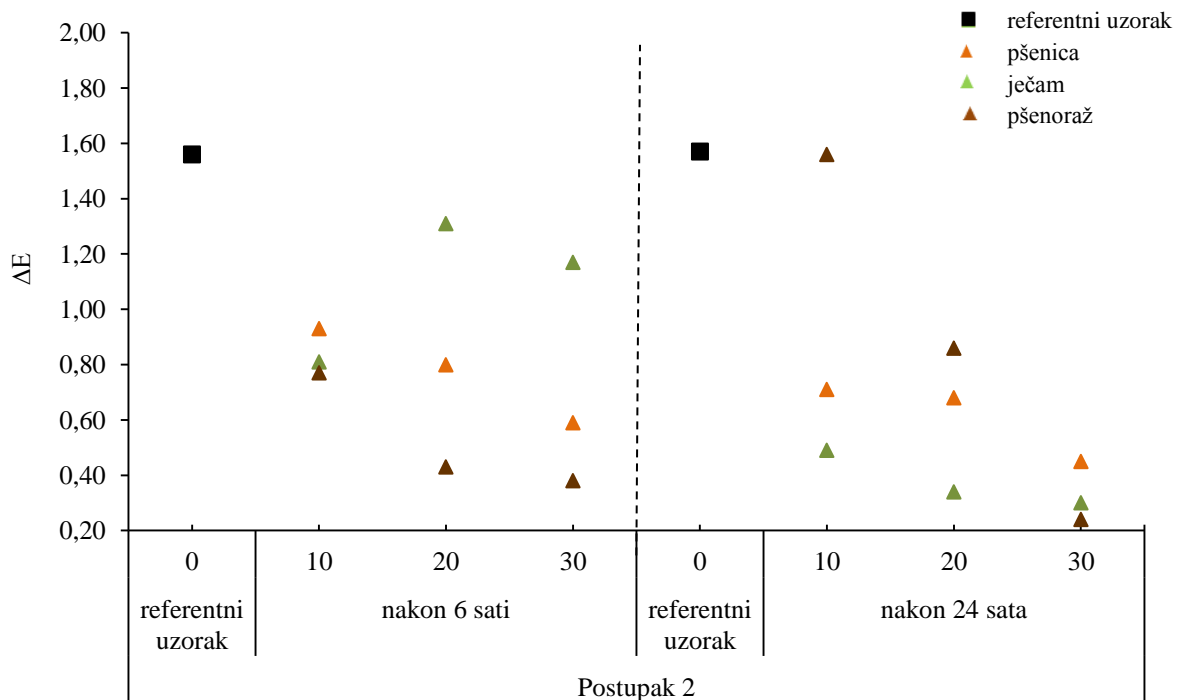
pšenoraži (slika 76.) može se zaključiti kako referentni laboratorijski list načinjen iz tržišnog novinskog papira pokazuje najveću svjetlinu L^* u odnosu na laboratorijske papire s vlakancima žitarica, neovisno o vrsti žitarice i postupku njihova izdvajanja. Smanjenje vrijednosti L^* za laboratorijske papire s celuloznim vlakancima izdvojenim drugim postupkom je manje u odnosu na laboratorijske papire s celuloznim vlakancima izdvojene prvim postupkom pri istim masenim udjelima nedrvenih vlakanaca. Najmanje promjene u vrijednost L^* zapažaju se u laboratorijskim listovima načinjenim s vlakanaca ječma.

Za referentni laboratorijski list vrijednost boje na zeleno-crvenoj osi a^* iznosi $-0,04 \pm 0,01$, a na plavo-žutoj osi b^* $6,98 \pm 0,27$ (Prilog, tablica 32.), što ukazuje kako laboratorijski list iz recikliranih drvnih vlakanaca ima blago zelenkasto-žučkasti ton. Dodatak celuloznih vlakanaca izdvojenih iz slame žitarica, neovisno o vrsti, daju laboratorijskom papiru crvenkasto-žučkasti ton koji je intenzivniji za listove s vlakancima izdvojenim prvim postupkom. Intenzitet obojenja se povećava proporcionalno s povećanjem masenog udjela vlakanaca žitarica.

Kvaliteta uzoraka papira načinjenih s nedrvenim vlakancima žitarica određivana je i na otisnutim uzorcima papira. S tim razlogom, uzorci laboratorijskog papira za novinski tisak otisnuti su u punom tonu crnim bojilom za rotaciju koje se, u nekim hrvatskim tiskarama, koristi za otiskivanje dnevnih novina veće naklade. Kvaliteta reprodukcije otiska praćena je kroz otpornost na otiranje nakon sušenja otiska u vremenskom periodu od 6 i 24 sata. Neposredno prije i nakon provedbe testa otpornosti na otiranje spektrofotometrijski su određene $L^* a^* b^*$ vrijednosti otiska. Otpornost prema otiranju je iskazana kroz vrijednosti Euklidove razlike boja, ΔE (slika 100. i 101., Prilog, tablica 37. i 38.), izračunate na temelju izmjerenih $L^* a^* b^*$ vrijednosti (Prilog, tablica 35. i 36.).



Slika 100. Otpornost prema otiranju, iskazana Euklidovom razlikom boja, za laboratorijske listove načinjene s vlakancima žitarica izdvojenim prvim postupkom; $t_{\text{sušenja otiska}} = 6; 24$ sata



Slika 101. Otpornost prema otiranju, iskazana Euklidovom razlikom boja, za laboratorijske listove načinjene s vlakancima žitarica izdvojenim drugim postupkom; $t_{\text{sušenja otiska}} = 6; 24$ sata

Dobiveni rezultati kako za mjerenja načinjena 6 sati nakon sušenja otisaka, tako i ona načinjena nakon 24 sata ukazuju da su svi laboratorijski listovi po svom sastavu prihvatljivi za otiskivanje s obzirom na iznos kolorimetrijske razlike ΔE^* koju pokazuju. Smanjenje Euklidove razlika boja za laboratorijske listove s nedrvinim vlakancima žitarica ukazuje kako vlakanca žitarica povećavaju otpornost prema otiranju laboratorijskog lista papira za novinski tisak otisnutog u punom tonu, bez obzira na postupak izdvajanja vlakanca i maseni udio. Otpornost prema otiranju referentnog lista približno je ista bez obzira na vrijeme sušenja otiska, tj. neznatno se mijenja s povećanjem vremena sušenja otiska sa 6 na 24 sata. Vlakanca svih žitarica izdvojena prvim postupkom povećavaju otpornost prema otiranju s povećanjem vremena sušenja otiska (slika 100.). Za razliku od vlakanca izdvojenih prvim postupkom, vlakanca izdvojena drugim postupkom pokazuju bolju otpornost prema otiranju pri kraćem vremenu sušenja otiska (slika 101.).

6. ZAKLJUČAK

Cilj načinjenih istraživanja je mogućnost korištenja slame nekih žitarica hrvatskog podneblja, kao sirovine celuloznih vlakana za izradu novinskog papira.

Pšenica, ječam i pšenoraž su, prema podacima Državnog zavoda za statistiku, najzastupljenije ratarske kulture u Hrvatskoj. Slama navedenih žitarica je korištena u ovom istraživanju. Izdvajana su celulozna vlakana i ispitivana je mogućnost njihove primjenjivosti u izradi papira za novinski tisak. Dosadašnja su istraživanja s vlakancima slame uglavnom vezana uz izradu ambalažnih papira i valovite ljepenke kao niže kategorije papira od papira za novinski tisak.

Kako ne postoji standardizirana metoda izdvajanja celuloznih vlakana iz nedrvenih biljnih sirovina, u ovom je radu slama žitarica obrađena na dva načina: termičkom obradom u otopini natrijeve lužine bez predobrade (postupak 1.) te termičkom obradom u vodovodnoj vodi s predobradom, tj. namakanjem u otopini natrijeve lužine (postupak 2.). Učinkovitost postupaka obrade praćena je preko rezultata kemijske analize slame i izdvojenih vlakana (elementarni sastav, maseni udio vlage, pepela, akcesornih tvari, lignina, celuloze i α -celuloze).

Celulozna vlakana žitarica pri izradi laboratorijskih listova papira za novinski tisak su dodavana tržišnom novinskom papiru u masenom udjelu od 10, 20 i 30%. Utjecaj vlakana žitarica na kvalitetu laboratorijskih listova papira za novinski tisak u usporedbi s referentnim laboratorijskim listom tržišnog novinskog papira praćen je ispitivanjem mehaničkih svojstava neotisnutih listova i kvalitete reprodukcije otisnutih listova papira. Kvaliteta reprodukcije otisnutih laboratorijskih listova temeljena je na ispitivanju otpornosti otisnutih laboratorijskih listova prema otiranju.

Kemijska analiza slame žitarica:

- maseni udio celuloze u slami žitarica kreće se u rasponu od 45 do 53% (pšenica $48,28 \pm 1,01\%$, ječam $45,89 \pm 0,72\%$, pšenoraž $52,88 \pm 0,49\%$) i približno je jednak u usporedbi s drvnom sirovinom, a koji ovisno o vrsti drvene sirovine iznosi od 40 do 50%.
- maseni udio lignina u slami žitarica kreće se u rasponu od 12 do 24% (pšenica $24,66 \pm 1,61\%$, ječam $21,71 \pm 1,17\%$, pšenoraž $12,59 \pm 1,77\%$) i nešto je manji u usporedbi s drvnom sirovinom, a koji ovisno o vrsti drvene sirovine iznosi od 22 do 30%.

- maseni udio pepela u slami žitarica kreće se u rasponu od 5 do 10% (pšenica $9,27 \pm 0,33\%$, ječam $7,14 \pm 0,14\%$, pšenoraž $5,27 \pm 0,16\%$) i znatno je veći u usporedbi s drvnom sirovinom, a koji ovisno o vrsti drvene sirovine iznosi do 1%.
- elementarni sastav slame žitarica pokazuje:
 - visoku koncentraciju makroelemnata u nizu: kalij, kalcij, magnezij i fosfor.
 - najveću koncentraciju željeza i cinka od svih analiziranih mikroelemenata.
 - najveću koncentraciju polumetala aluminijska i metala bizmuta od svih analiziranih metala i polumetala.
 - prisutnost polumetala silicija u rasponu koncentracija od 7 do 147 mg/kg (pšenica 71,8 mg/kg, ječam 147,98 mg/kg i pšenoraž 7,74 mg/kg).
 - prisutnost mnogih elemenata u tragovima: mangan, kobalt, molibden, nikal, krom, olovo, kadmij, barij, bor, bakar i vanadij.
 - arsen i živa nisu prisutni niti u jednoj vrsti žitarice.
- slama pšenoraži je najbolja sirovina za izdvajanje celuloznih vlaknaca. U usporedbi sa slamom pšenice i ječma sadrži:
 - najveći udio celuloze (52,88%) i najmanji udio pratećih neceluloznih komponenti, prvenstveno lignina (12,59%), anorganskih tvari izraženih kao pepeo (5,07%) te akcesornih tvari (3,02%).
 - najmanji udio metala (željezo, cink, aluminij, krom, nikal, olovo) i polumetala (bor i silicij).

Kemijska analiza vlaknaca izdvojenih iz slame žitarica ovisno o postupku obrade slame:

- postupak izdvajanja vlaknaca iz slame žitarica značajno utječe na kemijski sastav vlaknaca tj. procesni parametri u postupcima izdvajanja vlaknaca (koncentracija lužine, temperatura, tlak i vrijeme termičke obrade slame, predobrada slame namakanjem) značajno utječu na maseni udio celuloze i lignina:
 - 1. postupkom obrade dobivaju se celulozna vlaknca svih žitarica s manjim udjelom lignina.
 - 2. postupkom obradom dobivaju celulozna vlaknaca svih žitarica s većim udjelom celuloze.

- u oba postupka obrade slama pšenoraži, u usporedbi sa slamom pšenice i ječma, daje vlakanca s najvećim masenim udjelom celuloze i najmanjim udjelom lignina.

Mehanička svojstva neotisnutih laboratorijskih papira za novinski tisak:

- rezultati mehaničkih svojstava uzoraka laboratorijskih papira za novinski tisak imaju veliku standardnu devijaciju uslijed nasumičnog i neujednačenog smjera vlakancu. Utjecaj smjera vlakancu u papiru na mehanička svojstva izraženiji je na indeks kidanja i indeks cijepanja kod kojih je standardna devijacija znatno veća u usporedbi s indeksom prskanja.
- u usporedbi s referentnim listom koji ne sadrži vlakanca slame indeks kidanja, indeks prskanja i indeks cijepanja laboratorijskih papira za novinski tisak se povećava dodatkom vlakancu slame u masenom udjelu od 10% bez obzira na vrstu žitarice i postupak obrade slame. Povećanjem masenog udjela vlakancu slame na 20, odnosno 30% mehanička svojstva iskazana kroz indeks kidanja, indeks prskanja i indeks cijepanja se smanjuju, u odnosu na referentni list, na vrijednosti koje se nalaze unutar greške mjerenja referentnog lista.

Optička svojstva neotisnutih laboratorijskih papira za novinski tisak:

- svjetlina neotisnutih laboratorijskih listova je niska bez obzira na vrstu žitarice, postupak obrade slame i maseni udio izdvojenih vlakancu
- neovisno o postupku izdvajanja vlakanca ječma laboratorijskom papiru za novinski tisak daju najveću svjetlinu, a vlakanca pšenoraži namanju
- veću svjetlinu laboratorijskom listu daju vlakanca izdvojena postupkom br. 2
- s porastom masenog udjela vlakancu svih žitarica svjetlina laboratorijskog lista se smanjuje

Kvaliteta reprodukcije otisnutih laboratorijskih listova:

- Euklidova razlika boja, ΔE^* referentnog laboratorijskog lista se ne mijenja s porastom perioda sušenja otiska

- Euklidova razlika boja laboratorijskih papira za novinski tisak se smanjuje dodatkom izdvojenih vlakana slame, bez obzira na vrstu žitarice, postupak obrade slame, maseni udio izdvojenih vlakana i period sušenja otiska.

Znanstveni doprinos

Originalni znanstveni doprinos doktorskog rada očituje se u:

- razvoju nove metode i definiranju postupka za izdvajanje celuloznih vlakana iz slame žitarica,
- istraživanju optimalnog masenog udjela celuloznih vlakana slame ispitivanih žitarica u papiru za novinski tisak na temelju mehaničkih svojstava neotisnutih i kvalitete reprodukcije otisnutih laboratorijskih listova i
- određivanju slame pšenoraži, u usporedbi s ječmom i pšenicom, kao najprikladnije žitarice hrvatskog podneblja za izdvajanje vlakana potrebnih u industriji novinskog papira.

7. LITERATURA

- [1] Albert, S., Padhiar, A., Gandhi, D. (2011), Fiber Properties of Sorghum halepense and Its Suitability for Paper Production, *Journal of Natural Fibers*, 8, pp. 263-271
- [2] Antongiovanni, M., Sargentini, C. (1991), Variability in chemical composition of straws, *Options Méditerranéennes–CHIEAM*, p. 49-53
- [3] Jeyasingam, J.T. (1998), Practical experience on paper making with non wood fibers, *1998 Pulping Conference Proceedings TAPPI*, pp. 767-774
- [4] McKean, W.T., Jacobs, R.S. (1997), Wheat straw as a paper fiber source, *Clean Washington Center*, pp. 1-55, dostupno na <http://www.cwc.org/paper/pa971rpt.pdf> (pristupljeno: 14.05.2012)
- [5] Rowell, R.M. (1998), Types and amounts of nonwood fibers available in the U.S., *TAPPI Proceedings North American Nonwood Fiber Symposium, Atlanta*, pp. 1-6
- [6] Stubbs, T.L., Kennedy, A.C. Reisenauer, P.E., Burns J.W. (2009), Chemical Composition of Residue from Cereal Crops and Cultivars in Dryland Ecosystems, *Agronomy Journal*, 101(3), pp. 538-545
- [7] Sridach, W. (2010), The environmentally benign pulping process of non-wood fibres, *Suranaree J. Sci. Technol.*, 17(2), pp. 105-123
- [8] Singh, S., Dutt, D., Tyagi, C.H. (2011), Complete Characterization of Wheat Straw (*Triticum Aestivum* PBW-343 L. Emend. Fiori & Paol.) – a Renewable Source of Fibres for Pulp and Paper Making, *BioResources*, 6(1), pp. 154.-177
- [9] Akbari, M., Resalati, H. (2012), Use of agricultural waste in the pulp and paper industry”, *The 1th International and The 4th National Congress on Recycling of Organic Waste in Agriculture, Isfahan, Iran*, pp. 1-4
- [10] Jacobs, R.S., Pan, W.L., Fuller, W.S., McKean, W.T. (1998), *Washington Wheat Straw: Variations in Fiber Properties, 1998 Pulping Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta*, pp. 477
- [11] Liu R., Yu, H., Huang, Y. (2005), Structure and morphology of cellulose in wheat straw, *Cellulose* 12, pp. 25-34
- [12] Thykesson, M., Sjöberg, L.-A., Ahlgren, P. (1998), Paper properties of grass and straw pulps, *Industrial Crops and Products* 7, pp. 351-362
- [13] Pan, G.X., Leary, G.J. (2000), Alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw. Part I: Factors influencing the brightness response in impregnation, *TAPPI Journal*, 83(3), Peer reviewed paper, pp. 62

- [14] Pan, G.X., Vichnevsky, S., Leary, G.J. (1998), Alkali source for the alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw: caustic or soda ash?, proceedings from 1998 TAPPI Pulping Conference, Montreal, Canada, book 2, pp. 637-644
- [15] Zhao, J., Li, X., Qu, Y., Gao, P. (2004), Alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw with enzyme treatment, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 112(1), pp. 13-23
- [16] Petit-Conil, M., Brochier, B., Labalette, F., Combette, P. (2001), Potential of wheat straw to produce chemimechanical pulps suited to corrugating papers manufacture, *Proc. TAPPI Pulping Conf.*, Seattle, Washington, p. 11
- [17] Schall, N., Krüger, E., Blum, R., Rübener, M. (2009), Soda-AQ pulping of wheat straw and its blending effect on old corrugated cardboard (OCC) pulp properties, *Tappsa Journal*, pp. 35-39
- [18] Leponiemi, A. (2011), *Fibres and energy from wheat straw by simple practice - Doctoral Dissertation*, Espoo, Finland, p. 59 + app. 74 p.
- [19] Leponiemi, A. (2010), Producing pulp and energy from weat straw, *Appita Journal* 63(1), pp. 65-73
- [20] Tschirner, U., Ramaswamy, S., Goel, A. (2003), Effect of cereal straw fibre addition to papermaking furnish, *Pulp & Paper Canada*, 104(10), pp. 26-29
- [21] Saberikah, E., Mohammadi Rovshandeh, J., Rezayati-Charani, P. (2011), Organosolv pulping of wheat straw by glicerol, *Cellulose Chemistry and Technology* 45 (1-2), pp. 67-75
- [22] Vargas, F., González, Z., Sánchez, R., Jiménez, L, Rodriguez, A. (2012), Cellulosic pulps of cereal straws as raw material for the manufacture of ecological packaging, *BioResources* 7(3), pp. 4161-4170
- [23] Tschirner, U., Barsness, J., Keeler, T. (2007), Recycling of Chemical Pulp from Wheat Straw and Corn Stover, *BioResources* 2(4), pp. 536-543
- [24] Saijonkari-Pahkala, K. (2001), *Non-wood plants as raw material for pulp and paper*, Academic Dissertation, University of Helsinki, Helsinki, Finland, ISBN 951-729-637-1, p. 101
- [25] Finell, M. (2003), *The use of reed canary-grass (Phalaris arundinacea) as a short fibre raw material for the pulp and paper industry*, Umeå, p. 53
- [26] Finell, M., Nilsson, C. (2005), Variations in ash content, pulp yield, and fibre properties of reed canary-grass, *Industrial Crops and Products*, 22, pp. 157-167

- [27] Finell, M., Nilsson, C. (2004), Kraft and soda-AQ pulping of dry fractioned reed canary-grass, *Industrial Crops and Products*, 19, pp. 155-165
- [28] Pakhala, K. A., Paavilainen, L., Mela, T. (1993), Grass species as raw material for pulp and paper, *Proceedings of the XVII International Grassland Congress*, Palmerston North, New Zealand, pp. 55–60.
- [29] Paavilainen, L., Torgilsson, R. (1994), Reed canary grass - A new Nordic papermaking fibre, *Proceedings of the TAPPI Pulping Conference*, San Diego, CA, pp. 611-618
- [30] Gominho, J., Fernandez, J., Pereria, H. (2001), *Cynara Cardunculus L.*-a new fibre crop for pulp and paper production, *Industrial Crops and products*, 13, p. 1-10
- [31] Quilhó, T., Gominho, J., Pereria, H. (2004), Anatomical characterisation and variability of the thistle *Cynara Cardunculus* in view of pulping potential, *IAWA Journal*, 25(2), pp. 217-230
- [32] Oliet, M., Gilarranz, M.A., Dominguez, J.C., Alonso, M.V., Rodriguez, F. (2005), Ethanol-based pulping from *Cynara cardunculus L.*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, pp. 746-753
- [33] Abrantes, S., Amaral, M.E., Costa, A.P., Duarte, A.P. (2007), *Cynara Cardunculus L.* alkaline pulps: Alternatives fibres for paper and paperboard production, *Bioresource Technology*, 98, pp. 2873-2878
- [34] Sekyere, D. (1994), Potential of bamboo (*Bambusa vulgaris*) as a source of raw material for pulp and paper in Ghana, *Ghana Journal of Forestry*, 1, pp. 49-56
- [35] Batalha, L.A.R., Colodette, J.L., Gomide, J.L., Barbosa, L.C.A., Maltha, C.R.A., Gomes, F.J.B. (2012), Dissolving pulp production from bamboo, *BioResources* 7(1), pp. 640-651
- [36] Cappelletto, P., Mongardini, F., Barberi, B., Sannibale M., Brizzi, M., Pignatelli, V. (2000), Papermaking pulps from the fibrous fraction of *Miscanthus x Giganteus*, *Industrial Crops and Products*, 11, pp. 205-210
- [37] Mansouria, S., Khiaria, R., Bendouissaa, N., Saadallaha, S., Mhennia, F., Mauretb, E. (2012), Chemical composition and pulp characterization of Tunisian vine stems, *Industrial Crops and Products*, 36(1), pp. 22–27
- [38] Petrić, D., Vusić, D., Geček, R. (2012), Kartoni: od proizvodnje do konačne primjene *Tehnički glasnik* 6(2), pp. 219-227
- [39] Roberts, J.C. (1996) *Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK

- [40] Jovanović, S., Krgović, M., Ošap, D. (2007), Primjena prirodnih i sintetskih polimera u proizvodnji papira, *Hem. Ind.*, 61, pp. 171-185
- [41] Rowell, R. M., Sanadi, A.R, Caulfield, D.F., Jacobson, R.E. (1997), Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, *Lignocellulosic-Plastics Composites*, pp. 23-51, dostupno na: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1997/rowel97d.pdf> (pristupljeno: 17.03.2013)
- [42] Chandra, M. (1998), Use of nonwood plant fibers for pulp and paper industry in Asia: Potential in China, p. 84
- [43] UPM brochure, dostupno na: http://www.upmpaper.com/en/Papers/downloads/brochures/Documents/UPM_Making_paper_brochure_Web_19186_0.pdf (pristupljeno: 21.06.2013)
- [44] Rešetar, M. (2001) *Papir, proizvodnja-svojstva-primjena*, Grafika Osijek, p. 101
- [45] Kljajić, F. (1984) *Tehnologija celuloze i drvenjače*, Školska knjiga, Zagreb, p. 155
- [46] Švob, A. (2005), Plastična ambalaža s drukčijega motrišta, *Polimeri*, 26(4), pp. 197-199
- [47] FAO Forestry Paper 147, *Global Forest Resources Assessment 2005, Progress towards sustainable forest management*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 2006, Chapter 2: "Extent of forest resources", ISBN 92-5-105481-9, pp. 12-35, dostupno na: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/008/A0400E/A0400E03.pdf> (pristupljeno: 17.04.2013)
- [48] Opačić, I. (1967) *Kemijska prerada drveta*, Zagreb, p. 353
- [49] Šimanović, M., Capar, B. (2012.), *Promjene u šumskim površinama u 2011*, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Priopćenje br. 1.3.2., ISSN 1330-0350, dostupno na: <http://www.dzs.hr/> (pristupljeno: 11.04.2013)
- [50] Šimanović, M., Capar, B. (2012.), *Proizvodi šumarstva i sječe drva 2011*, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Priopćenje br. 1.3.1., ISSN 1330-0350, dostupno na: <http://www.dzs.hr/> (pristupljeno: 11.04.2013)
- [51] Šimanović, M., Cvjetičanin, P., Kanižaj, Ž. (2012), *Biljna proizvodnja u 2011*, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Priopćenje br. 1.1.13., ISSN 1330-0350, dostupno na: <http://www.dzs.hr/> (pristupljeno: 11.04.2013)
- [52] Glasnović, Z., Sesartić, M., Margeta, K. (2010), Slama kao građevni materijal, *Građevinar*, 62 (3), pp. 267-271
- [53] Grant, J. (1947) *A laboratory handbook of pulp and paper manufacture*, London, Adward arnold & Co., p. 320

- [54] <http://www.reverdy.uk.com/documentation/fibre-roughage> (pristupljeno: 07.09.2013)
- [55] Rowell, R.M., Pettersen, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A. (2005) Cell Wall Chemistry, Chapter 3 in Handbook of Wood chemistry and wood composites, edited by Rowell, R.M., USA, ISBN 0-8493-1588-3, pp. 43-84
- [56] Trombly, J. (2001) Paper manufacturing using agricultural residues from pacific northwest farmlands, Fiber futures, dostupno na:
http://www.ecy.wa.gov/programs/air/aginfo/research_pdf_files/paper_manufacturingu_singagriculturalresidue.pdf (pristupljeno: 27.09.2013)
- [57] Fengel, D., Wegener, G. (2003) Wood–Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Kessel Verlag, Remagen, Germany, ISBN 3935638-39-6, p. 613
- [58] Sjöström, E., Alén, R. (2010) Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, ISBN 978-3-642-08317-4, p. 316
- [59] Schorger, A. W. (1926) The chemistry of cellulose and wood, McGraw-Hill book company, inc. New York, p. 596
- [60] Kontturi, E.J. (2005) Surface chemistry of cellulose, Espoo, Finland, p. 145
- [61] Pingping, S. (2012) Sorption of Metal Ions to Wood, Pulp and Bark Materials, Åbo, Finland, ISBN 978-952-12-2777-6, p. 81
- [62] Begović, L. (2013) Anatomski, fiziološki i molekularni biljezi lignifikacije u razvoju stabljike jarog ječma, Osijek, p. 166
- [63] Stenius, P. (2000) Forest Products Chemistry, Volume 3 of the Papermaking Science and Technology Series, published by the Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, Finland, ISBN 952-5216-03-9, p. 350
- [64] Bravar, M., Ban, N., Rolich, J. (1972) Kemijska tehnologija celuloze i papira sa zadacima, Zavod za organsku kemijsku tehnologiju tehnološkog fakulteta, Zagreb, p. 150
- [65] Ott, E., Spurlin, H.M., Grafflin, M.W., Bikales, N.M., Segal L. (1954.) Cellulose and Cellulose Derivatives, Part II
- [66] Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Venditti, R., A. (2006), Control of tacky deposits on paper machines – A review, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 21(2), pp. 154-171, dostupno na:
http://repository.lib.ncsu.edu/publications/bitstream/1840.2/14/1/HubbeM_06_RV_Deposit_Control_PMs.p (pristupljeno: 12.02.2013)
- [67] Leponiemi, A. (2008), Non-wood pulping possibilities - a challenge for the chemical pulping industry, Appita Journal 61(3), pp. 234-243

- [68] Holik, H. (2006), Handbook of Paper and Board, ISBN: 3-527-30997-7, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 448
- [69] Gavranović, A., Naprta, R. (2008), Ekonomski položaj medija u Hrvatskoj, Medianali, 2(3), pp. 69-84, <http://hrcak.srce.hr> (pristupljeno: 27.03.2013)
- [70] Vlainić, M. (2012), Kako hrvatske dnevne novine izvještavaju o djeci: analiza sadržaja Jutarnjeg i Večernjeg lista, Medij. istraž. 18(1), pp. 33-59
- [71] Hubbe, M.A., Venditti, R.A., Rojas, O.J. (2007), What Happens to Cellulosic Fibers During Papermaking and Recycling? A Review, BioResources 2(4), pp. 739-788
- [72] Čabalová, I., Kačík, F., Geffert, A., Kačíková, D. (2011), The Effects of Paper Recycling and its Environmental Impact, Environmental Management in Practice, Dr. Elzbieta Broniewicz (Ed.), ISBN: 978-953-307-358-3, InTech, pp. 329-350, dostupno na: www.intechopen.com/books/environmental-management-in-practice/the-effects-of-paper-recycling-and-its-environmental-impact (pristupljeno: 12.11.2012)
- [73] Geffertová, J., Geffert, A. (2012), Recycling of the Hardwood Kraft Pulp, Material Recycling -Trends and Perspectives, Dr. Dimitris Achilias (Ed.), ISBN: 978-953-51-0327-1, InTech, pp. 265-298
- [74] Lozo, B. (2004), Doprinos optimiranju kvalitete novinskog papira, magistarski rad, Zagreb, Grafički fakultet, p. 123
- [75] Sutjipto, E.R., Li, K., Pongpattanasuegsa, S., Nazhad, M.M. (2008), Effect of recycling on paper properties, Tappsa Journal, Technical association of pulp and paper industry of southern africa, dostupno na: http://www.tappsa.co.za/archive3/Journal_papers/Effect_of_recycling_on_paper_p/effect_of_recycling_on_paper_p.html (pristupljeno: 22.11.2012)
- [76] Nazhad, M.M., Paszner, L. (1994.), Fundamentals of strength loss in recycled paper, Tappi Journal, 77(9), pp. 171-179
- [77] Parizad Sheikhi, P., Talaeipour, M., Hemasi, A. H., Eslam, H.K., Gumuskaya, E. (2010.), Effect of drying and chemical treatment on bagasse soda pulp properties during recycling, BioResources, 5(3), pp. 1702-1716
- [78] Kipphan, H. (2001) Handbook of Print Media Technologies and Production Methods, Heidelberg, Germany, p. 1207
- [79] Bolanča, S. (1997) Glavne tehnike tiska, Ed.Acta Graphica, Zagreb
- [80] karakteristike sjemena BC instituta, dostupne na: <http://www.bc-institut.hr/> (pristupljeno: 10.12.2012)

- [81] karakteristike UPM papira, dostupno na:
<http://www.upmpaper.com/en/Papers/Pages/Paper.aspx?ppid=182®ion=EMEA&language=en-gb> (pristupljeno: 27.01.2013)
- [82] Donohue, S.J., Aho, D.W. (1992), Determination of P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, B, Cu, and Zn in Plant Tissue by Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectroscopy in *Plant analysis reference procedures for the southern region of the united states*, ISBN: 1-58161-368-7, The University of Georgia, editor C.O. Plank, p.34
- [83] Campbell, C.R., Plank, C.O. (1992), Sample preparation in *Plant analysis reference procedures for the southern region of the united states*, ISBN: 1-58161-368-7, The University of Georgia, editor C.O. Plank, p.7
- [84] www.sartorius.hr/media/1470/Sartorius%20vlagomjer%20MA35.pdf (pristupljeno: 27.01.2013)
- [85] TAPPI standard T 211 om-12 “Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 525°C”, 2012., pp. 1-5
<http://tappi.micronexx.com/Validate.cgi?+TESTMETHODS/T211> (pristupljeno: 09.02.2013)
- [86] TAPPI standard T 413 om-11 “Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 900°C”, 2011., pp. 1-4
<http://tappi.micronexx.com/Validate.cgi?+TESTMETHODS/T413> (pristupljeno: 09.02.2013)
- [87] TAPPI standard T 204 cm-07 “Solvent extractives of wood and pulp”, 2007., pp. 1-4
<http://tappi.micronexx.com/Validate.cgi?+TESTMETHODS/T204> (pristupljeno: 09.02.2013)
- [88] TAPPI standard T 222 om-11 “Acid-insoluble lignin in wood and pulp”, 2011., pp. 1-5
<http://tappi.micronexx.com/Validate.cgi?+TESTMETHODS/T222> (pristupljeno: 09.02.2013)
- [89] TAPPI standard T 203 cm-09 “Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp”, 2009., pp. 1-5
<http://tappi.micronexx.com/Validate.cgi?+TESTMETHODS/T203> (pristupljeno: 09.02.2013)
- [90] ISO standard ISO 5269-2:2004 “Pulps -- Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 2: Rapid-Köthen method”, 2004., pp. 1-8
- [91] TAPPI standard T 494 om-01 “Tensile properties of paper and paperboard”, 2006., pp. 1-28.

- [92] HRN ISO 1924-1 : 2001 en “Papir i karton - Određivanje vlačnih svojstava - 1. dio: Metoda stalnog opterećenja”, 2001., pp. 1-5
- [93] HRN EN ISO 1924-2 : 2001 en “Papir i karton - Određivanje vlačnih svojstava - 2. dio: Metoda stalnog izduženja”, 2001., pp. 1-8
- [94] Golubović, A.(1993) Svojstva i ispitivanje papira, Ed. GF, Zagreb, p. 128
- [95] TAPPI standard T 403 om-10 “Bursting strength of paper”, 2010., pp.1-6
<http://tappi.micronexx.com/Validate.cgi?+TESTMETHODS/T403> (pristupljeno: 09.06.2013)
- [96] HRN ISO 2758 “Papir - Određivanje otpornosti jačine pucanja”, 2002., pp. 1-12
- [97] TAPPI standard T 414 om-12 “Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method)”, 2012., pp. 1-6 <http://www.tappi.org/Downloads/Test-Methods/UNTITLED-0104T414pdf.aspx> (pristupljeno: 07.04.2013)
- [98] HRN ISO 1974 “Papir - Određivanje otpora na cijepanje (Elmendorfova metoda)”, 2001., pp. 1-8
- [99] TAPPI standard T 479 cm-09 “Smoothness of paper (Bekk method)”, 2009., pp. 1-4
<http://www.tappi.org/Downloads/Test-Methods/UNTITLED-0104T479pdf.aspx> (pristupljeno: 11.07.2013)
- [100] British standard BS 3110:1959 “Methods for measuring the rub resistance of print”, 1999., pp. 1-7
- [101] <http://www.wanifra.org/materialsnotes/document/4A7D99648D8AFE13C12569F9005597BE> (pristupljeno: 14.06.2013)
- [102] Petrović, V., Milković, M., Valdec, D. (2013), Komparacija karakteristika ink-jet otisaka dobivenih vodenim, solventnim i UV bojilima”, Tehnički glasnik 7(2), pp. 191-197
- [103] dostupno na: http://w3.efi.com/en/services/fiery-wide-format-services/~media/Files/EFI/COM/Services/Delta%20E_H_T.pdf (pristupljeno: 08.10.2013)
- [104] Berns, R.S. (2000) Principles of color technology, John Wiley & Sons, Inc., Canada, p. 247
- [105] Zjakić, I. (2007), Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, p. 224

- [106] Miller, D.M., Wolff, I.A. (1975) Agricultural fibers in the paper industry, Chapter III.17 in Solid Waste, edited by C.L. Mantell, John Wiley & Sons, Inc. Publishers, pp. 525-544
- [107] Jordanov, I., Mangovska, B., Forte Tavčer, P. (2010), Mehanička i strukturna svojstva merceriziranih pamučnih pređa biološki iskuhanih pektinazama, Tekstil 59(10), pp. 447-455
- [108] Todorović, J., Komljenović, I., Strne žitarice – (Ratarsko-povrtarski priručnik) - dio prvi, p. 109, dostupno na: <http://en.calameo.com/read/000368514cb8a09bac978> (pristupljeno: 11.07.2012)
- [109] Rousu, P., Rousu, P., Anttila, J.(2002), Sustainable pulp production from agricultural waste, Resources, Conservation and Recycling, 35, pp. 85-103
- [110] Koppejan, J. van van Loo, S.(2008), The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, p. 464
- [111] De Lopez, S., Tissot, M., Delmas, M., (1996) Integrated cereal straw valorization by an alkaline pre-extraction of hemicellulose prior to soda-anthraquinone pulping. Case study of barley straw, Biomass and Bioenergy 10(4), pp. 201-211.
- [112] Deniz, I., Kirci, H., Ates, S. (2004), Optimisation of wheat straw Triticum drum kraft pulping, Industrial Crops and Products 19, pp. 237-243
- [113] Rezultati analiza zbirnih voda vodocrpilišta grada Zagreba u listopadu 2013. god., dostupno na: <http://www.vio.hr/default.aspx?id=44> (pristupljeno: 16.10.2013)
- [114] Ferguson, L. D. (1992) Deinking chemistry: part 1, Tappi Journal, pp.75-83.
- [115] Gradski Zavod za prostorno uređenje (2006) Zdravlje i okoliš - Izvješće o stanju okoliša u Gradu Zagrebu, Hrvatski časopis za javno zdravstvo 2(8), pp. <http://www.hcjz.hr/old/clanak.php?id=13043> (pristupljeno: 14.11.2013)
- [116] Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1997) Ishrana bilja, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek, ISBN 953-6331-04-7, p.199.
- [117] Grossmann, H. (2007), The Limits of Paper Recycling – an European Approach to Identify and Extend the Limits of Paper Recycling, 8th Tappi Research Forum on Paper Recycling in Niagara Falls, Canada, p. 8
- [118] Särelä, S. (2004), Uncoated paper surface for coldset web offset printing. Set-off studies, Helsinki, Espoo, p. 175
- [119] Jahan, M.S., Gunter, B.G., Rahman, A.F.M.A.(2009), Substituting wood with nonwood fibers in papermaking: A win-win solution for Bangladesh, Bangladesh Development Research Working Paper Series, p. 15

- [120] Grönfors, J.(2010), Use of fillers in paper and paperboard grades, Tampere University of Applied Sciences, International Pulp and Paper Technology, thesis, p. 36
- [121] Bristow, J. A. (1999.), ISO Brightness – a more complete definition, Tappi Journal, pp. 54-56
- [122] Hubbe, M.A., Pawlak, J.J., Koukoulas, A.A. (2008.), Paper's Appearance: A Review, BioResources 3(2), pp. 627- 665
- [123] Handbook in newspaper production using improved newsprint, Stockholm 2010, Innventia and the Swedish Media Publishers' Association, p. 16, dostupno na: <http://www.holmen.com/Global/Holmen%20documents/Products/Printing%20paper/Handbok%20MF%20coldsettryck%20eng.pdf> (pristupljeno: 7.09.2012)
- [124] Martino, D.C., Colodette, J.L., Silva, T.C.F., Júnior, D.L., Louzada de Paula, D.M., Azevedo, M.A.B. (2013), Factors Affecting Bleachability of Eucalypt Pulp, BioResources 8(1), pp. 1186-1198
- [125] Guo, S., Zhan, H., Zhang, C., Fu, S., Heijnesson-Hultén, A., Basta, J., Greschik, T. (2009), Pulp and fiber characterization of wheat starw and eucalyptus pulps – comparison, BioResources 4(3), pp. 1006-1016
- [126] Resalati, H. (2006), Mixed Hardwood CMP Pulp Reinforcement by Wheat Straw Chemical Pulps, Tappi Conference, 06EPE Conference, paper 06EPE04, p. 6
- [127] ISO 12647-3:2005-10 (E) “Graphic technology - Process control for the production of half-tone colour separations, proofs and production prints - Part 3: oldset offset lithography on newsprint”, 2005., pp. 1-15

8. PRILOZI

Tablica 29. Elementarni kemijski sastav slame i celuloznih vlaknaca žitarica ovisno o načinu obrade određen masenim spektrometrom

Element, mg/kg	pšenica			ječam			pšenoraž		
	slama	vlakanca izdvojena postupkom		slama	vlakanca izdvojena postupkom		slama	vlakanca izdvojena postupkom	
		1.	2.		1.	2.		1.	2.
K	10340,5	209,00	189,5	5014,5	317,0	343,0	13975,5	157,0	287,0
Ca	3300,0	8328,00	5654,5	3627,5	10687,0	10444,5	2769,0	7183,5	10488,0
Mg	1051,0	2245,5	1937,5	656,5	1822,5	1927,0	897,5	1818,0	2142,0
P	595,0	147,5	141,0	1303,0	267,0	168,5	479,5	226,0	155,0
B	3,55	13,72	9,39	101,67	2,94	7,46	0,00	1,14	7,92
Fe	47,04	145,34	194,31	101,68	190,95	99,98	36,52	191,42	456,06
Cu	3,78	5,02	5,46	90,88	7,08	9,00	8,14	4,30	14,60
Mn	30,74	27,89	39,57	1,43	21,15	20,07	72,97	55,53	68,39
Mo	0,99	0,07	0,00	0,40	0,01	0,37	0,05	0,03	0,14
Zn	53,69	112,04	25,17	181,39	200,25	225,09	22,78	17,65	184,54
Al	193,24	8,56	51,38	160,53	193,24	31,80	31,80	2,20	5,04
Ba	42,01	25,63	18,66	2,81	42,01	53,03	53,03	27,90	25,95
Bi	117,62	489,80	322,15	149,41	117,62	201,72	201,72	131,78	707,63
Cd	0,15	0,19	0,15	0,55	0,15	0,11	0,11	0,06	0,15
Co	0,03	0,07	0,04	0,12	0,03	0,03	0,03	0,05	0,17
Cr	3,68	32,31	2,98	12,6185	3,68	2,67	2,66	12,58	1,13
Hg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	1,57	1,01	1,02	4,77	1,57	2,37	2,37	1,08	4,74
Pb	1,76	7,50	3,50	26,63	1,76	2,91	2,91	9,12	28,42
Si	71,08	19,61	22,54	147,98	0,00	0,00	7,74	0,00	0,00
V	0,00	0,00	0,45	65,95	0,00	0,81	0,81	0,00	0,00
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tablica 30. Kemijski sastav slame i celuloznih vlaknaca žitarica ovisno o načinu obrade

udio		pšenica			ječam			pšenoraž		
		slama	vlakanca izdvojena postupkom		slama	vlakanca izdvojena postupkom		slama	vlakanca izdvojena postupkom	
			1.	2.		1.	2.		1.	2.
celuloza	ukupna	48,28 ± 1,01	69,47 ± 0,85	73,13 ± 0,97	45,89 ± 0,72	68,49 ± 0,31	75,37 ± 0,11	52,88 ± 0,49	73,62 ± 0,44	78,10 ± 0,67
	α-celuloza	31,47	27,54	33,98	37,97	26,64	28,66	44,22	22,37	38,32
lignin		24,66 ± 1,63	19,51 ± 3,94	20,28 ± 1,53	21,71 ± 1,17	14,64 ± 2,94	20,12 ± 4,06	12,59 ± 1,77	6,57 ± 1,43	12,48 ± 1,35
pepeo	525 °C	9,27 ± 0,33	9,43 ± 0,87	7,04 ± 1,08	7,14 ± 0,14	8,28 ± 0,19	7,15 ± 0,11	5,27 ± 0,16	8,56 ± 0,19	6,68 ± 0,42
	920 °C	8,50 ± 0,24	6,57 ± 0,45	5,39 ± 0,43	6,75 ± 0,34	6,65 ± 0,29	5,83 ± 0,20	5,07 ± 0,29	7,28 ± 0,42	5,69 ± 0,29
akcesorne tvari		3,00 ± 0,57	1,41 ± 0,17	1,31 ± 0,03	2,61 ± 0,28	1,53 ± 0,94	1,79 ± 0,15	3,02 ± 0,42	1,06 ± 0,28	1,52 ± 0,90
vlaga		6,94 ± 0,97	7,01 ± 0,57	7,06 ± 0,93	6,62 ± 0,70	7,75 ± 0,85	7,62 ± 0,53	7,73 ± 0,82	8,04 ± 1,10	7,91 ± 0,93

Tablica 31. Mehanička svojstva neotisnutih uzoraka papira u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakanca žitarica

vlakanca			Prekidna duljina (L), km	Indeks kidanja (I), Nm/g	Prekidno istežanje, %	Indeks prskanja (X), kPam ² /g	Indeks cijepanja (X), mNm ² /g
slama	obrađa	udio, %					
referentni uzorak	-	0	4,32 ± 0,35	42,34 ± 3,45	1,23 ± 0,25	13,54 ± 0,27	9,20 ± 1,05
pšenica	br. 1	10	4,45 ± 0,20	43,61 ± 2,01	1,35 ± 0,18	13,69 ± 0,25	10,18 ± 0,83
		20	4,26 ± 0,24	41,80 ± 2,40	1,40 ± 0,09	13,07 ± 0,32	9,12 ± 1,01
		30	4,19 ± 0,16	41,02 ± 1,61	1,40 ± 0,12	13,41 ± 0,85	9,57 ± 0,50
	br. 2	10	4,48 ± 0,17	43,96 ± 1,72	1,46 ± 0,45	13,68 ± 0,43	8,94 ± 0,46
		20	4,13 ± 0,36	40,47 ± 3,55	1,29 ± 0,20	12,82 ± 0,40	10,61 ± 1,28
		30	3,88 ± 0,26	38,04 ± 2,51	1,10 ± 0,08	13,10 ± 0,60	10,58 ± 1,86
ječam	br. 1	10	4,40 ± 0,23	43,17 ± 2,25	1,26 ± 0,12	13,34 ± 0,23	11,52 ± 1,75
		20	4,33 ± 0,22	42,52 ± 2,15	1,34 ± 0,13	13,17 ± 0,70	8,53 ± 0,79
		30	4,11 ± 0,20	40,31 ± 1,99	1,30 ± 0,18	13,05 ± 0,46	8,54 ± 0,72
	br. 2	10	4,62 ± 0,16	45,29 ± 1,55	1,57 ± 0,09	13,15 ± 0,38	8,69 ± 0,45
		20	4,36 ± 0,10	42,75 ± 0,99	1,34 ± 0,18	12,96 ± 0,55	8,40 ± 0,78
		30	3,99 ± 0,27	39,14 ± 2,60	1,23 ± 0,20	12,90 ± 0,17	9,29 ± 1,90
pšenoraž	br. 1	10	4,52 ± 0,38	44,37 ± 3,77	1,37 ± 0,28	13,61 ± 0,25	9,95 ± 1,80
		20	4,25 ± 0,10	41,69 ± 1,00	1,37 ± 0,17	12,88 ± 1,42	9,10 ± 0,32
		30	4,19 ± 0,19	41,15 ± 1,91	1,32 ± 0,18	13,03 ± 0,64	10,03 ± 0,82
	br. 2	10	4,51 ± 0,28	44,22 ± 2,78	1,54 ± 0,26	13,43 ± 0,40	9,34 ± 1,18
		20	4,14 ± 0,22	40,58 ± 2,18	1,23 ± 0,19	13,04 ± 0,68	9,12 ± 1,87
		30	4,09 ± 0,20	40,10 ± 2,00	1,21 ± 0,12	12,84 ± 0,91	10,00 ± 0,62

Tablica 32. Optička svojstva neotisnutih uzoraka papira u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakanca žitarica

slama	vlakanca		Svjetlina, %	Opacitet, %	L*	a*	b*
	obrada	udio, %					
referentni uzorak	-	0	58,59 ± 0,43	92,94 ± 0,69	84,51 ± 0,10	-0,04 ± 0,01	6,98 ± 0,27
pšenica	br. 1	10	53,36 ± 0,50	93,54 ± 0,93	83,04 ± 0,17	0,16 ± 0,03	9,75 ± 0,24
		20	49,62 ± 0,38	93,84 ± 0,61	82,01 ± 0,15	0,29 ± 0,04	11,94 ± 0,18
		30	45,81 ± 0,42	93,73 ± 0,72	80,71 ± 0,17	0,55 ± 0,06	13,98 ± 0,19
	br. 2	10	54,96 ± 0,58	93,37 ± 1,42	83,67 ± 0,18	0,03 ± 0,05	9,21 ± 0,30
		20	51,05 ± 0,52	93,46 ± 1,15	82,56 ± 0,18	0,21 ± 0,05	11,38 ± 0,27
		30	48,41 ± 0,48	93,37 ± 1,12	81,90 ± 0,58	0,32 ± 0,05	13,16 ± 0,26
ječam	br. 1	10	52,61 ± 0,45	94,04 ± 0,39	82,49 ± 0,18	0,43 ± 0,02	9,48 ± 0,18
		20	48,57 ± 0,40	94,94 ± 0,43	81,07 ± 0,16	0,76 ± 0,05	11,29 ± 0,17
		30	44,36 ± 0,61	95,05 ± 0,78	79,53 ± 0,15	1,15 ± 0,05	12,96 ± 0,14
	br. 2	10	53,04 ± 0,40	94,06 ± 0,93	82,85 ± 0,15	0,26 ± 0,03	9,70 ± 0,18
		20	48,72 ± 0,42	94,45 ± 0,72	81,48 ± 0,16	0,61 ± 0,04	11,94 ± 0,24
		30	44,36 ± 0,61	94,17 ± 0,97	79,91 ± 0,26	1,03 ± 0,06	14,19 ± 0,29
pšenoraž	br. 1	10	53,94 ± 0,45	92,89 ± 0,91	83,31 ± 0,17	0,05 ± 0,04	9,63 ± 0,18
		20	46,76 ± 0,36	94,21 ± 0,65	81,16 ± 0,13	0,43 ± 0,04	13,72 ± 0,21
		30	42,54 ± 0,35	94,05 ± 0,70	79,78 ± 0,15	0,75 ± 0,04	16,28 ± 0,17
	br. 2	10	53,27 ± 0,21	92,93 ± 0,44	83,23 ± 0,09	-0,01 ± 0,04	10,24 ± 0,09
		20	49,16 ± 0,23	93,62 ± 0,84	82,15 ± 0,11	0,13 ± 0,08	12,81 ± 0,09
		30	45,60 ± 0,34	93,28 ± 0,68	81,15 ± 0,14	0,45 ± 0,05	15,12 ± 0,17

Tablica 33. Udio vlage i pepela u neotisnutim uzorcima papira ovisno o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakancu žitarica, te sirovinama za njihovu izradu

	vlakancu			udio, %	
	slama	obrada	udio, %	vlaga	pepeo
uzorci papira	referentni uzorak	-	0	3,01 ± 0,92	4,73 ± 0,22
	pšenica	br. 1	10	3,08 ± 0,15	4,14 ± 0,43
			20	2,80 ± 1,60	3,77 ± 0,31
			30	2,55 ± 0,93	3,64 ± 0,07
		br. 2	10	1,77 ± 0,41	4,30 ± 0,20
			20	1,93 ± 0,63	3,88 ± 0,20
			30	2,67 ± 0,70	3,47 ± 0,01
	ječam	br. 1	10	3,00 ± 0,77	4,12 ± 0,08
			20	2,55 ± 1,23	4,04 ± 0,65
			30	2,66 ± 0,94	3,32 ± 0,67
		br. 2	10	2,53 ± 0,93	4,34 ± 0,52
			20	2,65 ± 1,11	3,65 ± 0,56
			30	3,50 ± 0,85	3,13 ± 0,47
	pšenoraž	br. 1	10	3,30 ± 0,28	4,19 ± 0,47
			20	3,82 ± 0,47	3,89 ± 0,15
			30	3,70 ± 0,43	3,39 ± 0,15
		br. 2	10	2,52 ± 1,05	3,89 ± 0,34
			20	3,60 ± 1,31	3,47 ± 0,62
30			3,49 ± 0,31	3,32 ± 0,16	
sirovina	TNP	-	100	3,56 ± 0,21	10,00 ± 0,04
	pšenica	br. 1	100	7,01 ± 0,57	6,57 ± 0,45
		br. 2	100	7,06 ± 0,93	5,39 ± 0,43
	ječam	br. 1	100	7,75 ± 0,85	6,65 ± 0,29
		br. 2	100	7,62 ± 0,53	5,83 ± 0,20
	pšenoraž	br. 1	100	8,04 ± 1,10	7,28 ± 0,42
		br. 2	100	7,91 ± 0,93	5,69 ± 0,29

Tablica 34. Vrijednosti glatkosti površine uzoraka papira po Bekk-u u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakanca žitarica

uzorci papira	vlakanca			glatkost po Bekk-u, sek	
	slama	obrada	udio, %	gornja (pustena) strana	donja (sitova) strana
	referentni uzorak	-	0	16,70 ± 2,67	8,86 ± 0,51
pšenica	br. 1	10	15,06 ± 1,94	8,78 ± 0,68	
		20	14,86 ± 1,35	8,54 ± 0,78	
		30	14,30 ± 1,22	9,34 ± 0,58	
	br. 2	10	17,42 ± 0,75	9,10 ± 0,69	
		20	12,08 ± 0,77	8,16 ± 0,71	
		30	14,06 ± 1,20	8,44 ± 0,77	
	ječam	br. 1	10	12,66 ± 0,68	8,56 ± 0,55
			20	10,88 ± 1,40	9,70 ± 0,70
			30	12,96 ± 2,00	8,94 ± 0,78
br. 2		10	14,78 ± 0,84	9,06 ± 0,56	
		20	14,10 ± 1,57	8,68 ± 1,02	
		30	14,10 ± 0,37	8,12 ± 0,43	
pšenoraž	br. 1	10	16,62 ± 0,30	9,70 ± 0,60	
		20	17,10 ± 0,55	8,48 ± 0,74	
		30	13,02 ± 1,13	7,48 ± 0,52	
	br. 2	10	13,04 ± 1,05	9,22 ± 0,49	
		20	15,40 ± 0,71	8,78 ± 0,68	
		30	11,72 ± 0,50	7,78 ± 0,53	

Tablica 35. L* a* b* vrijednosti otisnutih uzoraka papira mjerene prije i nakon otiranja provedenog 6 sati od otiskivanja

vlakanca			prije otiranja			nakon otiranja		
slama	obrada	udio, %	L*	a*	b*	L*	a*	b*
referentni uzorak	-	0	32,60 ± 0,98	0,71 ± 0,02	3,01 ± 0,21	34,13 ± 0,92	0,66 ± 0,05	3,19 ± 0,03
pšenica	br. 1	10	29,68 ± 0,69	0,70 ± 0,12	2,90 ± 0,05	30,80 ± 0,58	0,61 ± 0,10	2,79 ± 0,09
		20	29,09 ± 0,04	0,75 ± 0,03	2,97 ± 0,04	29,79 ± 0,28	0,61 ± 0,03	2,79 ± 0,09
		30	28,21 ± 0,04	0,71 ± 0,06	2,63 ± 0,07	28,84 ± 0,45	0,51 ± 0,05	2,51 ± 0,16
	br. 2	10	28,92 ± 0,25	0,76 ± 0,05	2,88 ± 0,07	29,73 ± 0,04	0,59 ± 0,07	2,58 ± 0,14
		20	28,75 ± 0,09	0,77 ± 0,04	2,98 ± 0,03	29,49 ± 0,10	0,64 ± 0,07	2,71 ± 0,12
		30	28,55 ± 0,37	0,71 ± 0,06	2,82 ± 0,43	29,05 ± 0,23	0,61 ± 0,05	2,89 ± 0,07
ječam	br. 1	10	31,46 ± 0,47	0,85 ± 0,02	3,43 ± 0,04	32,20 ± 0,34	0,72 ± 0,03	3,30 ± 0,04
		20	30,76 ± 0,67	0,70 ± 0,08	3,22 ± 0,02	30,71 ± 0,54	0,64 ± 0,06	3,19 ± 0,12
		30	29,90 ± 0,86	0,76 ± 0,05	3,30 ± 0,09	30,13 ± 0,23	0,72 ± 0,02	3,13 ± 0,07
	br. 2	10	29,15 ± 0,39	0,66 ± 0,08	2,78 ± 0,06	29,57 ± 0,62	0,62 ± 0,03	2,64 ± 0,08
		20	28,65 ± 0,20	0,64 ± 0,03	2,98 ± 0,17	29,88 ± 0,67	0,61 ± 0,10	2,62 ± 0,04
		30	28,72 ± 0,06	0,69 ± 0,03	3,18 ± 0,27	29,70 ± 0,38	0,55 ± 0,06	3,22 ± 0,38
pšenoraž	br. 1	10	29,31 ± 0,22	0,55 ± 0,02	2,58 ± 0,14	29,39 ± 0,25	0,20 ± 0,04	2,33 ± 0,09
		20	28,60 ± 0,31	0,60 ± 0,06	2,86 ± 0,26	29,22 ± 0,34	0,41 ± 0,07	2,49 ± 0,15
		30	28,63 ± 0,21	0,68 ± 0,05	3,84 ± 0,28	28,91 ± 0,20	0,49 ± 0,06	2,99 ± 0,04
	br. 2	10	31,72 ± 0,24	0,79 ± 0,07	3,48 ± 0,14	32,47 ± 0,11	0,76 ± 0,02	3,49 ± 0,02
		20	29,82 ± 0,20	0,70 ± 0,08	2,93 ± 0,11	30,13 ± 0,27	0,69 ± 0,07	2,78 ± 0,07
		30	28,95 ± 0,07	0,72 ± 0,06	2,76 ± 0,06	29,30 ± 0,04	0,68 ± 0,06	2,75 ± 0,06

Tablica 36. L* a* b* vrijednosti otisnutih uzoraka papira mjerene prije i nakon otiranja provedenog 24 sati od otiskivanja

vlakanca			prije otiranja			nakon otiranja		
slama	obrada	udio, %	L*	a*	b*	L*	a*	b*
referentni uzorak	-	0	32,60 ± 0,98	0,71 ± 0,02	3,01 ± 0,21	34,13 ± 0,92	0,66 ± 0,05	3,19 ± 0,03
pšenica	br. 1	10	29,68 ± 0,69	0,70 ± 0,12	2,90 ± 0,05	30,80 ± 0,58	0,61 ± 0,10	2,79 ± 0,09
		20	29,09 ± 0,04	0,75 ± 0,03	2,97 ± 0,04	29,79 ± 0,28	0,61 ± 0,03	2,79 ± 0,09
		30	28,21 ± 0,04	0,71 ± 0,06	2,63 ± 0,07	28,84 ± 0,45	0,51 ± 0,05	2,51 ± 0,16
	br. 2	10	28,92 ± 0,25	0,76 ± 0,05	2,88 ± 0,07	29,73 ± 0,04	0,59 ± 0,07	2,58 ± 0,14
		20	28,75 ± 0,09	0,77 ± 0,04	2,98 ± 0,03	29,49 ± 0,10	0,64 ± 0,07	2,71 ± 0,12
		30	28,55 ± 0,37	0,71 ± 0,06	2,82 ± 0,43	29,05 ± 0,23	0,61 ± 0,05	2,89 ± 0,07
ječam	br. 1	10	31,46 ± 0,47	0,85 ± 0,02	3,43 ± 0,04	32,20 ± 0,34	0,72 ± 0,03	3,30 ± 0,04
		20	30,76 ± 0,67	0,70 ± 0,08	3,22 ± 0,02	30,71 ± 0,54	0,64 ± 0,06	3,19 ± 0,12
		30	29,90 ± 0,86	0,76 ± 0,05	3,30 ± 0,09	30,13 ± 0,23	0,72 ± 0,02	3,13 ± 0,07
	br. 2	10	29,15 ± 0,39	0,66 ± 0,08	2,78 ± 0,06	29,57 ± 0,62	0,62 ± 0,03	2,64 ± 0,08
		20	28,65 ± 0,20	0,64 ± 0,03	2,98 ± 0,17	29,88 ± 0,67	0,61 ± 0,10	2,62 ± 0,04
		30	28,72 ± 0,06	0,69 ± 0,03	3,18 ± 0,27	29,70 ± 0,38	0,55 ± 0,06	3,22 ± 0,38
pšenoraž	br. 1	10	29,31 ± 0,22	0,55 ± 0,02	2,58 ± 0,14	29,39 ± 0,25	0,20 ± 0,04	2,33 ± 0,09
		20	28,60 ± 0,31	0,60 ± 0,06	2,86 ± 0,26	29,22 ± 0,34	0,41 ± 0,07	2,49 ± 0,15
		30	28,63 ± 0,21	0,68 ± 0,05	3,84 ± 0,28	28,91 ± 0,20	0,49 ± 0,06	2,99 ± 0,04
	br. 2	10	31,72 ± 0,24	0,79 ± 0,07	3,48 ± 0,14	32,47 ± 0,11	0,76 ± 0,02	3,49 ± 0,02
		20	29,82 ± 0,20	0,70 ± 0,08	2,93 ± 0,11	30,13 ± 0,27	0,69 ± 0,07	2,78 ± 0,07
		30	28,95 ± 0,07	0,72 ± 0,06	2,76 ± 0,06	29,30 ± 0,04	0,68 ± 0,06	2,75 ± 0,06

Tablica 37. Vrijednosti Euklidove razlike boja (ΔE^*) kao posljedice otiranja uzoraka papira, određivane 6 sata nakon otiskivanja, u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakancaca žitarica izračunate na temelju vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^*

vlakanca			6h nakon otiskivanja i provedenog otiranja			
slama	obrada	udio, %	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
referentni uzorak	-	0	$1,56 \pm 0,24$	$1,53 \pm 0,27$	$-0,06 \pm 0,16$	$0,18 \pm 0,23$
pšenica	br. 1	10	$1,14 \pm 0,41$	$1,12 \pm 0,41$	$-0,09 \pm 0,10$	$-0,11 \pm 0,11$
		20	$0,75 \pm 0,35$	$0,70 \pm 0,37$	$-0,14 \pm 0,01$	$-0,14 \pm 0,06$
		30	$0,69 \pm 0,40$	$0,63 \pm 0,44$	$-0,21 \pm 0,06$	$-0,11 \pm 0,05$
	br. 2	10	$0,93 \pm 0,46$	$0,82 \pm 0,26$	$-0,17 \pm 0,12$	$-0,30 \pm 0,18$
		20	$0,80 \pm 0,15$	$0,74 \pm 0,16$	$-0,14 \pm 0,09$	$-0,27 \pm 0,03$
		30	$0,59 \pm 0,27$	$0,50 \pm 0,21$	$-0,09 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,37$
ječam	br. 1	10	$0,77 \pm 0,45$	$0,73 \pm 0,47$	$-0,12 \pm 0,03$	$-0,13 \pm 0,06$
		20	$0,96 \pm 0,16$	$0,95 \pm 0,16$	$-0,05 \pm 0,09$	$-0,03 \pm 0,10$
		30	$0,84 \pm 0,23$	$0,23 \pm 0,89$	$-0,05 \pm 0,05$	$-0,17 \pm 0,13$
	br. 2	10	$0,81 \pm 0,53$	$0,78 \pm 0,55$	$-0,04 \pm 0,09$	$-0,14 \pm 0,05$
		20	$1,31 \pm 0,40$	$1,23 \pm 0,48$	$-0,03 \pm 0,11$	$-0,36 \pm 0,13$
		30	$1,17 \pm 0,26$	$0,98 \pm 0,41$	$-0,14 \pm 0,07$	$0,05 \pm 0,62$
pšenoraž	br. 1	10	$0,76 \pm 0,17$	$0,61 \pm 0,14$	$-0,35 \pm 0,05$	$-0,24 \pm 0,20$
		20	$0,79 \pm 0,07$	$0,63 \pm 0,15$	$-0,18 \pm 0,04$	$-0,37 \pm 0,24$
		30	$0,92 \pm 0,27$	$0,28 \pm 0,15$	$-0,19 \pm 0,05$	$-0,85 \pm 0,25$
	br. 2	10	$0,77 \pm 0,21$	$0,75 \pm 0,21$	$-0,03 \pm 0,06$	$0,00 \pm 0,16$
		20	$0,43 \pm 0,22$	$0,31 \pm 0,31$	$0,00 \pm 0,11$	$-0,16 \pm 0,16$
		30	$0,38 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,05$	$-0,04 \pm 0,07$	$-0,01 \pm 0,13$

Tablica 38. Vrijednosti Euklidove razlike boja (ΔE^*) kao posljedice otiranja uzoraka papira, određivane 24 sata nakon otiskivanja, u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakancaca žitarica izračunate na temelju vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^*

vlakanca			24h nakon otiskivanja i provedenog otiranja			
slama	obrada	udio, %	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
referentni uzorak	-	0	$1,57 \pm 0,39$	$0,60 \pm 1,60$	$0,10 \pm 0,15$	$0,35 \pm 0,18$
pšenica	br. 1	10	$1,99 \pm 0,28$	$1,97 \pm 0,28$	$-0,10 \pm 0,09$	$0,20 \pm 0,18$
		20	$0,68 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,59$	$-0,09 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,07$
		30	$0,69 \pm 0,40$	$0,63 \pm 0,44$	$-0,21 \pm 0,06$	$-0,11 \pm 0,05$
	br. 2	10	$0,71 \pm 0,37$	$0,69 \pm 0,37$	$-0,03 \pm 0,09$	$0,06 \pm 0,04$
		20	$0,68 \pm 0,22$	$0,66 \pm 0,25$	$-0,02 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,13$
		30	$0,45 \pm 0,20$	$0,43 \pm 0,20$	$-0,08 \pm 0,06$	$-0,04 \pm 0,07$
ječam	br. 1	10	$0,41 \pm 0,17$	$0,20 \pm 0,27$	$-0,12 \pm 0,07$	$0,20 \pm 0,21$
		20	$0,55 \pm 0,23$	$0,36 \pm 0,33$	$0,00 \pm 0,06$	$-0,16 \pm 0,35$
		30	$1,15 \pm 0,35$	$1,07 \pm 0,38$	$-0,07 \pm 0,02$	$-0,37 \pm 0,20$
	br. 2	10	$0,49 \pm 0,28$	$0,35 \pm 0,40$	$-0,05 \pm 0,04$	$-0,21 \pm 0,05$
		20	$0,34 \pm 0,13$	$0,23 \pm 0,11$	$-0,01 \pm 0,03$	$-0,17 \pm 0,20$
		30	$0,30 \pm 0,10$	$0,01 \pm 0,32$	$0,00 \pm 0,07$	$-0,08 \pm 0,07$
pšenoraž	br. 1	10	$0,99 \pm 0,64$	$0,96 \pm 0,66$	$0,02 \pm 0,08$	$-0,11 \pm 0,16$
		20	$0,40 \pm 0,13$	$0,15 \pm 0,16$	$-0,05 \pm 0,04$	$-0,30 \pm 0,21$
		30	$0,26 \pm 0,09$	$0,11 \pm 0,15$	$-0,07 \pm 0,05$	$-0,15 \pm 0,14$
	br. 2	10	$1,56 \pm 0,26$	$1,08 \pm 0,43$	$-0,18 \pm 0,07$	$-1,01 \pm 0,16$
		20	$0,86 \pm 0,12$	$0,84 \pm 0,12$	$-0,03 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,08$
		30	$0,24 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,07$	$-0,04 \pm 0,04$	$-0,05 \pm 0,05$

Popis slika:

Slika 1. Morfološka razlika između tipova vlakanaca drvene i nedrvne pulpe [39].....	10
Slika 2. Promjene u šumskom ekosustavu u razdoblju od 2000. do 2005. godine [47].....	12
Slika 3. Promjene šumskih površina u Hrvatskoj [49].....	13
Slika 4. Sječa drvene biomase u Hrvatskoj [50].....	14
Slika 5. Prinos oraničnih usjeva po hektaru u Hrvatskoj [51].....	17
Slika 6. Struktura i sastav biljne stanice [54].....	18
Slika 7. Planarna projekcija dvaju celuloznih lanaca koja prikazuje inter- i intramolekularne vodikove veze [55].....	21
Slika 8. Najčešći monomeri drvene hemiceluloze [55].....	22
Slika 9. Osnovna struktura hemiceluloza: a) galaktoglukomanana iz četinjača, b) glukoronoksilana iz listača [61].....	23
Slika 10. Osnovne monomerne jedinice u molekuli lignina [39].....	24
Slika 11. Glavni tipovi veza i njihova učestalost u ligninu četinjača i listača [39].....	24
Slika 12. Model kemijske strukture lignina smreke i topole [62].....	25
Slika 13. SEM slike posljedica hornifikacije pod različitim povećanjem.....	32
Slika 14. Shematski prikaz ofsetnog tiska [78].....	34
Slika 15. Shematski prikaz istraživanja.....	40
Slika 16. Shematski prikaz postupka izdvajanja primarnih celuloznih vlakanaca iz slame žitarica 1. postupkom obrade.....	41
Slika 17. Shematski prikaz postupka izolacija primarnih celuloznih vlakanaca iz slame žitarica 2. postupkom obrade.....	42
Slika 18. Induktivno spregnuta plazma-maseni spektrometar, ICP-MS (Zavod za opću i anorgansku kemiju, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije) ...	43
Slika 19. Shematski prikaz određivanja kemijskog sastav svih uzoraka.....	45
Slika 20. Sartorius analizator vlage.....	46
Slika 21. Spaljivanje uzoraka u peći za žarenje.....	47
Slika 22. Ekstrakcija u Soxhlet-ov ekstraktoru.....	48
Slika 23. Dobiveni uzorak lignina.....	49
Slika 24. Dobiveni uzorak Kuschner-Hoffer celuloze.....	50
Slika 25. Dobiveni uzorak α -celuloze.....	51
Slika 26. Shematski prikaz toka procesa izrade uzoraka papira za novinski tisak.....	52
Slika 27. Uzorak papira za novinski tisak sačinjen od vlakanca zadržanih na situ.....	53
Slika 28. Uređaj za probno otiskivanje.....	55
Slika 29. Shematski prikaz procjene kvalitete uzoraka papira za novinski tisak.....	56
Slika 30. Kidalica.....	57
Slika 31. Uređaj za određivanje otpornosti prema prskanju.....	59
Slika 32. Uređaj za određivanje otpornosti prema cijepanju.....	60
Slika 33. Uređaj za određivanje glatkosti papira.....	61
Slika 34. Tribometar za određivanje otpornosti otisaka prema otiranju.....	62
Slika 35. CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja, te razlika između dvije boje [102, 103].....	63
Slika 36. Koncentracija makroelemenata u slami i u vlakancima pšenice.....	67
Slika 37. Koncentracija mikroelemenata u slami i u vlakancima pšenice.....	68
Slika 38. Koncentracija metala i polumetala u slami i u vlakancima pšenice.....	69
Slika 39. Koncentracija makroelemenata u slami i u vlakancima ječma.....	70
Slika 40. Koncentracija mikroelemenata u slami i i u vlakancima ječma.....	71
Slika 41. Koncentracija metala i polumetala u slami i u vlakancima ječma.....	72
Slika 42. Koncentracija makroelemenata u slami i u vlakancima pšenoraži.....	73
Slika 43. Koncentracija mikroelemenata u slami i u vlakancima pšenoraži.....	74

Slika 44. Koncentracija metala i polumetala u slami i u vlakancima pšenoraži	75
Slika 45. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami i u vlakancima pšenice	78
Slika 46. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami i u vlakancima ječma	80
Slika 47. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami i u vlakancima pšenoraži.....	82
Slika 48. Maseno iskorištenje slame žitarica u ovisnosti o postupku obrade	83
Slika 49. Mikroskopski snimak tržišnog novinskog papira, UPM News C papir; povećanje:	84
Slika 50. Mikroskopske snimke celuloznih vlakanaca pšenice; povećanje:	86
Slika 51. Mikroskopske snimke celuloznih vlakanaca ječma; povećanje:.....	87
Slika 52. Mikroskopske snimke celuloznih vlakanaca pšenoraži; povećanje:	88
Slika 53. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na prekidnu duljinu uzoraka papira.....	90
Slika 54. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na prekidno istezanje uzoraka papira	91
Slika 55. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na indeks kidanja uzoraka papira	92
Slika 56. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na indeks prskanja uzoraka papira	93
Slika 57. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na indeks cijepanja uzoraka papira	94
Slika 58. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na prekidnu duljinu uzoraka papira.....	95
Slika 59. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na prekidno istezanje uzoraka papira	96
Slika 60. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na indeks kidanja uzoraka papira	97
Slika 61. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na indeks prskanja uzoraka papira	98
Slika 62. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na indeks cijepanja uzoraka papira	99
Slika 63. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na prekidnu duljinu uzoraka papira.....	100
Slika 64. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na prekidno istezanje uzoraka papira	101
Slika 65. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na indeks kidanja uzoraka papira	102
Slika 66. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na indeks prskanja uzoraka papira.....	103
Slika 67. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na indeks cijepanja uzoraka papira.....	104
Slika 68. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na ISO svjetlinu uzoraka papira	106
Slika 69. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na opacitet uzoraka papira.....	107
Slika 70. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na L* a* b* vrijednosti uzoraka papira	108
Slika 71. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na ISO svjetlinu uzoraka papira	109
Slika 72. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakanaca iz slame ječma 1. i 2. postupkom na opacitet uzoraka papira.....	110

Slika 73. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na $L^* a^* b^*$ vrijednosti uzoraka papira	111
Slika 74. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na ISO svjetlinu uzoraka papira	112
Slika 75. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na opacitet uzoraka papira.....	113
Slika 76. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na $L^* a^* b^*$ vrijednosti uzoraka papira	114
Slika 77. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na maseni udio pepela u uzorcima papira	116
Slika 78. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na maseni udio pepela u uzorcima papira	117
Slika 79. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na maseni udio pepela u uzorcima papira	118
Slika 80. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na glatkost uzoraka papira s: a) gornje (pustene strane), b) donje (sitove) strane	120
Slika 81. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na glatkost uzoraka papira s: a) gornje (pustene strane), b) donje (sitove) strane	121
Slika 82. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na glatkost uzoraka papira s: a) gornje (pustene strane), b) donje (sitove) strane	122
Slika 83. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 6 sati nakon otiskivanja.....	124
Slika 84. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenice 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 24 sata nakon otiskivanja	125
Slika 85. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 6 sati nakon otiskivanja.....	126
Slika 86. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame ječma 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 24 sata nakon otiskivanja	127
Slika 87. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 6 sati nakon otiskivanja.....	128
Slika 88. Utjecaj masenog udjela izdvojenih vlakana iz slame pšenoraži 1. i 2. postupkom na Euklidovu razliku boje (ΔE^*) određivane 24 sata nakon otiskivanja	129
Slika 89. Maseni udio organskih i anorganskih tvari u slami žitarica.....	134
Slika 90. Maseni udio α -celuloze u slami žitarica.....	135
Slika 91. Usporedba koncentracije makroelemenata u slami žitarica i u izdvojenim vlakancima u ovisnosti o postupku obrade slame	140
Slika 92. Usporedba koncentracije željeza, mangana i bakra u slami žitarica i u izdvojenim vlakancima u ovisnosti o postupku obrade slame	141
Slika 93. Usporedba koncentracije silicija u slami svih žitarica i iz njih izdvojenih vlakana u ovisnosti o postupku obrade slame.....	142
Slika 94. Maseni udio α -celuloze u ukupnoj celulozi slame i izdvojenih vlakana.....	143
Slika 95. Maseni udio lignina u vlakancima izdvojenim iz slame žitarica	145
Slika 96. Indeks kidanja laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica.....	148
Slika 97. Indeks prskanja laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica.....	149
Slika 98. Indeks cijepanja laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica.....	150
Slika 99. ISO svjetlina laboratorijskog papira za novinski tisak u ovisnosti o masenom udjelu vlakana i postupku njihovog izdvajanja iz slame žitarica	154

Slika 100. Otpornost prema otiranju, iskazana Euklidovom razlikom boja, za laboratorijske listove načinjene s vlakancima žitarica izdvojenim prvim postupkom; $t_{\text{sušenja otiska}} = 6$; 24 sata	157
Slika 101. Otpornost prema otiranju, iskazana Euklidovom razlikom boja, za laboratorijske listove načinjene s vlakancima žitarica izdvojenim drugim postupkom; $t_{\text{sušenja otiska}} = 6$; 24 sata	157

Popis tablica:

Tablica 1. Prosječna potrošnja sirovina i pomoćnih sredstava za proizvodnju papira, kartona	11
Tablica 2. Dimenzije primarnih vlakana ovisno o vrsti [41]	11
Tablica 3. Popis izvora prirodnih vlakana i gruba procjena njihovih količina u.....	15
Tablica 4. Kemijski sastav četinjača i listača kao drvene sirovine [55]	18
Tablica 5. Kemijski sastav nekih vrsta četinjača i listača [45]	18
Tablica 6. Kemijski sastav nekih od najčešćih prirodnih vlakana [41].	19
Tablica 7. Strukturne formule građevnih jedinica celuloze [55]	20
Tablica 8. Prosječan sadržaj elemenata u suhoj tvari četinjača i listača [63]	26
Tablica 9. Broj prodanih i planiranih novinskih naklada dnevnih novina prijavljenih	31
Tablica 10. Optimalne vrijednosti nekih karakteristika novinskog papira [68]	33
Tablica 11. Karakteristike sjemena ratarskih kultura proizvođača sjemena [80]	36
Tablica 12. Podaci o sorti, vremenu sjetve i žetve te lokalitetu uzgoja	37
Tablica 13. Tehnički podaci za UPM News C papir [81]	37
Tablica 14. Uzorci papira za novinski tisak definiranog sastava ovisno o udjelu pojedine sirovine u njegovoj izradi.	54
Tablica 15. Vrijednosti i tolerancije ΔE Euklidove razlike boja [105]	64
Tablica 16. Mehanička svojstva referentnog uzorka papira	89
Tablica 17. Optička svojstva referentnog uzorka papira	105
Tablica 18. Udio pepela u vlakancima korištenim za izradu uzoraka papira	115
Tablica 19. Usporedba eksperimentalno određenih koncentracija makroelemenata u suhoj tvari slame žitarica s literaturnim podacima [2, 4, 109]	132
Tablica 20. Usporedba eksperimentalno određenih koncentracija mikroelemenata i metala u suhoj tvari slame žitarica s literaturnim podacima [110].	133
Tablica 21. Usporedba eksperimentalno dobivenih rezultata analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica s literaturnim podacima [4, 111].	136
Tablica 22. Usporedba eksperimentalno dobivenih rezultata analize organskih i anorganskih tvari slame žitarica s literaturnim podacima za četinjače i listače [45, 55].	137
Tablica 23. Najčešće korištena kemijska sredstva pri komercijalnim i laboratorijskim metodama razvlaknjivanja nedrvenih sirovina [24].	138
Tablica 24. Usporedba mehaničkih svojstava papira gramature 115 g m^{-2} načinjenih iz drvnih i nedrvenih celuloznih vlakana [16].	151
Tablica 25. Usporedba mehaničkih svojstava tržišnog novinskog papira i laboratorijskog papira načinjenog iz tržišnog novinskog papira.	152
Tablica 26. ISO svjetlina tržišnog novinskog papira i izdvojenih vlakana iz slame žitarica	153
Tablica 27. ISO svjetlina drvnih i nedrvenih vlakana ovisno o načinu	154
Tablica 28. CIELAB $L^*a^*b^*$ vrijednosti tržišnog novinskog papira	155
Tablica 29. Elementarni kemijski sastav slame i celuloznih vlakana žitarica ovisno o načinu obrade određen masenim spektrometrom	177
Tablica 30. Kemijski sastav slame i celuloznih vlakana žitarica ovisno o načinu obrade	178
Tablica 31. Mehanička svojstva neotisnutih uzoraka papira u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakana žitarica	179
Tablica 32. Optička svojstva neotisnutih uzoraka papira u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakana žitarica	180
Tablica 33. Udio vlage i pepela u neotisnutim uzorcima papira ovisno o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakana žitarica, te sirovinama za njihovu izradu	181
Tablica 34. Vrijednosti glatkosti površine uzoraka papira po Bekk-u u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakana žitarica	182

Tablica 35. L* a* b* vrijednosti otisnutih uzoraka papira mjerene prije i nakon otiranja provedenog 6 sati od otiskivanja.....	183
Tablica 36. L* a* b* vrijednosti otisnutih uzoraka papira mjerene prije i nakon otiranja provedenog 24 sati od otiskivanja.....	184
Tablica 37. Vrijednosti Euklidove razlike boja (ΔE^*) kao posljedice otiranja uzoraka papira, određivane 6 sata nakon otiskivanja, u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakana žitarica izračunate na temelju vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^*	185
Tablica 38. Vrijednosti Euklidove razlike boja (ΔE^*) kao posljedice otiranja uzoraka papira, određivane 24 sata nakon otiskivanja, u ovisnosti o postupku obrade slame i masenom udjelu vlakana žitarica izračunate na temelju vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^*	186

ŽIVOTOPIS

Ivana Plazonić rođena 19. lipnja 1982. godine u Sisku, osnovnu i srednju školu završila je u Zagrebu. Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer Profesor biologije i kemije, upisala je 2000. godine. Diplomirala je 2006. godine na Zavodu za animalnu fiziologiju pod vodstvom mentorice dr. sc. Nada Oršolić, prof. s temom: *“Protutumorska aktivnost makrofaga aktiviranih vodenom otopinom propolisa i njenim polifenolnim sastavnicama”*.

Po završetku studija radila je kao profesor kemije u strukovnoj srednjoj školi, smjer ekološki tehničar.

Od 2007. godine zaposlena je na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu na Katedri za Kemiju u grafičkoj tehnologiji. Kao asistentica sudjeluje u izvedbi nastave laboratorijskih vježbi kolegija Kemija I i Kemija II, te je neposredni suradnik u laboratorijskim istraživanjima pri izradi diplomskih i završnih radova. Na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala je sveučilišni poslijediplomski znanstveni studij grafičko inženjerstvo.

S interesom za kontinuiranim usavršavanjem boravila je u sklopu projekta E48 na trojednom stručnom usavršavanju u Njemačkoj, Bietigheim-Bissingen, INGEDE-International Association of the Deinking Industry. Od 2009. godine suradnica je na znanstvenom projektu: *“Standardizacija ekološki prihvatljivih procesa grafičkih komunikacija”*, voditeljice projekta dr. sc. Diana Milčić, prof. U 2013. godini postaje suradnica na SuZ financijskoj potpori istraživanju: *“Slama pšenoraži kao izvor vlakanaca u proizvodnji novinskog papira”*, voditeljice potpore izv.prof.dr.sc. Željke Barbarić-Mikočević.

Sudjelovala je na mnogim međunarodnim i domaćim znanstvenim konferencijama, te objavila 2 znanstvena rada u međunarodnim časopisima s međunarodnom recenzijom (CC i SCI kategorije).

POPIS RADOVA I ZNANSTVENE DJELATNOSTI

Poglavlja u knjizi

1. Plazonić, Ivana; Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna.
Office Papers Stability During Accelerated Ageing. // *DAAAM International Scientific Book 2009* / Katalinić, Branko (ur.). Viena : DAAAM International, 2009. Str. 333-340

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Barbarić-Mikočević, Željka; Plazonić, Ivana; Džimbeg-Malčić, Vesna.
The deinking improvement of offset prints made from a two-side coated substrate. // *BioResources*. **8** (2013), 557-570 (članak, znanstveni).
2. Barbarić-Mikočević, Željka; Plazonić, Ivana; Džimbeg-Malčić, Vesna.
Effects of pulping temperature and accelerated ageing on the optical properties of digital duplicator print handsheets. // *Cellulose chemistry and technology*. **44** (2010), 10; 499-504 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Plazonić, Ivana; Džimbeg-Malčić, Vesna; Barbarić-Mikočević, Željka.
A Novel Eco-Alkali Chemistry in Newspaper Flotation Deinking. // *Acta graphica*. **23** (2012), 91-98 (članak, znanstveni).
2. Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna; Plazonić, Ivana.
Chemical deinking flotation efficiency of coloured toner. // *Acta graphica*. **20** (2009), 1-8 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarunardnom recenzijom

1. Bates, Irena; Plazonic, Ivana; Koren, Tajana.
The reproduction quality of the lines on paper substrates with straw fibers // *Proceedings of joint conference Wood Pulp & Paper Polygrafia academica 2014.* / Dvonka, Vladimir at. al. (ur.). Bratislava : Slovenska tehnicka fakulteta v Bratislave, 2014. 276-281.
2. Plazonic, Ivana; Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna.
Chemical composition of triticale straw as a paper fiber source // *Proceedings of joint conference Wood Pulp & Paper Polygrafia academica 2014.* / Dvonka, Vladimir at. al. (ur.). Bratislava : Slovenska tehnicka fakulteta v Bratislave, 2014. 292-297.
3. Zekić, Ana; Barbarić-Mikočević, Željka; Plazonić Ivana.
Analysis of CaCO₃ in photocopy papers treated in surfactant solutions. // *Proceedings of 13th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić* / Prof. PhD Zdenka Bolanča (ur.). Zagreb : Zagreb: Faculty of Graphic Arts ; Ljubljana: Faculty of Natural Science and Engineering ; Senj: Matica hrvatska, Ogranak ; Ljubljana: Pulp and Paper Institut, 2009. 249-253.
4. Plazonić, Ivana; Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna; Milčić, Diana.
Efficiency of Carbon Toner Removal by Double Stage Flotation. // *Proceedings of the 1st International Scientific and Expert Conference TEAM 2009* / Stoić, Antun (ur.).

Slavonski Brod : University of Applied Sciences of Slavonski Brod, 2009. 127-131.

5. Đermanović, Ivana; Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna; Ćosić, Kristina
Surfactants Influence on the Paper Optical Characteristics Exposed to Ageing. // *Proceedings of the 19th International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation : Focus on Next Generation of Intelligent Systems and Solutions"* / Katalinić, Branko (ur.). Viena : DAAAM International, 2008. 375-376.
6. Đermanović, Ivana; Vojvodić, Sanja; Barbarić-Mikočević, Željka.
Treatment of coated paper with H₂O₂ solutions different concentration. // *Zbornik radova Četvrtog naučno - stručnog simpozijuma GRID 2008* / Novaković, Dragoljub (ur.). Novi Sad : Fakultet tehničkih nauka, Grafičko inženjerstvo i dizajn, 2008. 261-268.
7. Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna; Bolanča Mirković, Ivana; Đermanović, Ivana.
Recycling of the Office Papers by Chemical Deinking with Double Stage Flotation. // *12. savjetovanje o materijalima, tehnologijama, tranju i trošenju (: MATRIB'07) : zbornik radova = 12th Conference on Materials, Processes, Friction and Wear : proceedings /* Grilec, Krešimir (ur.). Zagreb : Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2007. 13-19.

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. Đermanović, Ivana; Barbarić-Mikočević, Željka; Babić, Darko.
Chemical and Biological Requirements for Different Types of Food Packaging. // *Proceedings of 11th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications "Blaž Baromić 07"* / Bolanča, Zdenka (ur.). Zagreb : Grafički fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2007. 27-31.

Sažeci u zbornicima skupova

1. Plazonić, Ivana; Barbarić-Mikočević, Željka; Džimbeg-Malčić, Vesna; Ignjatić Zokić, Tatjana; Milčić Diana.
The New Environmental Friendly Newspaper Deinking Approach. // *ANQUE ICCE 2012* / Carlos Negro Alvarez (ur.). ANQUE, 2012. SPP-70-SPP-71.