

# Proizvodnja i svojstva bezdrvnih papira

---

**Pavlic, Lea**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*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:216:813502>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-26**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**GRAFIČKI FAKULTET**

**ZAVRŠNI RAD**

Lea Pavlic



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko tehnološki smjer

# ZAVRŠNI RAD

## PROIZVODNJA I SVOJSTVA BEZDRVNIH PAPIRA

Mentor rada:

doc. dr. sc. Maja Strižić Jakovljević

Student:

Lea Pavlic

Zagreb, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GRAFIČKI FAKULTET**

**Getaldićeva 2**

**Zagreb, 11. 9. 2023.**

Temeljem podnjetog zahtjeva za prijavu teme završnog rada izdaje se

## **RJEŠENJE**

kojim se studentu/ici Lei Pavlic, JMBAG 0128066855, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada završnog rada, pod naslovom: Proizvodnja i svojstva bezdrvnih papira, pod mentorstvom doc. dr. sc. Maje Strižić Jakovljević.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. prof. dr. sc. Lozo Branka, predsjednik/ica
2. doc. dr. sc. Strižić Jakovljević Maja, mentor/ica
3. izv. prof. dr. sc. Jamnicki Hanzer Sonja, član/ica

Dekan  
Prof. dr. sc. Klaudio Pap

The image shows a circular official stamp of the Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb. The text in the stamp includes 'REPUBLIKA HRVATSKA', 'SVEUČILIŠTE U ZAGREBU', and 'GRAFIČKI FAKULTET'. A handwritten signature is written over the stamp, and the name 'Prof. dr. sc. Klaudio Pap' is printed below it.

# SAŽETAK

Bezdrvni papiri jedni su od najkvalitetnijih papira. Bezdrvni papiri dijele se na bezdrvne premazane papire i bezdrvne nepremazane papire. Bezdrvni papiri ne nose takav naziv jer ne sadrže drvo, već im je određenim postupcima uklonjen lignin. Lignin je glavni sastojak drva te ga on čini čvrstim i krutim te drvo zbog njega ne trune tako lako. Jače grane mogu držati veće plodove bez pucanja. Održava biljke uspravnim u nepovoljnim uvjetima. Lignin također pomaže zaštititi drvo od štetnika i drugih oštećenja. Međutim lignin loše utječe na svojstva papira. Papir požuti s vremenom jer dolazi do oksidacije odnosno jer se molekule lignina počinju mijenjati i postaju nestabilne. Također čini papir manje čvrstim. Iz tog razloga lignin se mora ukloniti iz drvene kaše. Dva najpoznatija procesa izdvajanja lignina iz drvene mase su sulfatni proces koji je lužnati postupak i sulfitni proces koji je kiseli postupak. Spomenuti procesi proizvodnje papira će se opisati, usporediti, te će se izdvojiti osnovne karakteristike svakog procesa pojedinačno.

## **Ključne riječi:**

Bezdrvni papiri, lignin, sulfatni postupak, sulfitni postupak, papir

## **SUMMARY**

Wood-free papers are one of the highest quality papers, which are divided into wood-free coated papers and wood-free uncoated papers. They do not bear such a name because they do not contain wood, but it is because their lignin has been removed by certain procedures. Lignin is the main component of wood, and it makes it strong and rigid, and because of it, the wood does not splinter so easily. Stronger branches can hold larger fruits without breaking which keeps plants upright in adverse conditions. Lignin also helps protect wood from pests and other damage. However, lignin has a bad effect on paper properties. Paper turns yellow over time because oxidation occurs, or because lignin molecules begin to change and become unstable. It also makes the paper less stiff. For this reason, lignin must be removed from wood pulp. The two most well-known processes for extracting lignin from wood pulp are the sulfate process, which is an alkaline process, and the sulfite process, which is an acid process. The mentioned processes of paper production will be described, compared, and the basic characteristics of each process will be singled out.

### **Keywords:**

Wood-free papers, lignin, sulfate process, sulfite process, paper

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. VRSTE PAPIRA</b> .....	2
<b>2.1 Podjela papira prema gramaturi</b> .....	2
2.1.1 <i>Papir</i> .....	2
2.1.2 <i>Karton</i> .....	2
2.1.3 <i>Ljepenka</i> .....	2
2.2.1 <i>Grafički (tiskarski i pisaći) papir</i> .....	3
2.2.2 <i>Ambalažni papir</i> .....	3
2.2.3 <i>Higijenski papir</i> .....	4
2.2.4 <i>Papiri za posebne namjene</i> .....	4
2.3 <i>Reciklirani papir</i> .....	4
2.4 <i>Volumniozni papir</i> .....	5
2.5 <i>Bezdrveni papiri</i> .....	5
<b>3. SIROVINE ZA PROIZVODNJU PAPIRA</b> .....	10
<b>3.1 Celuloza</b> .....	11
<b>3.2 Drvenjača ili drvena celuloza</b> .....	11
<b>3.3 Bezdrva pulpa</b> .....	12
3.3.1 <i>Svojstva bezdrvene pulpe</i> .....	12
<b>3.4 Reciklirana vlakna</b> .....	13
<b>3.5 Veziva (keljiva)</b> .....	14
<b>3.6 Punila</b> .....	14
<b>3.7 Pigmenti ili bojila</b> .....	15
<b>4. INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA PAPIRA</b> .....	16
<b>5. LIGNIN</b> .....	18
<b>5.1 Pozitivan utjecaj lignina na svojstva drva</b> .....	19
<b>5.2 Negativan utjecaj lignina na svojstva drva</b> .....	19
<b>6.1 Sulfatni ili kraft postupak izdvajanja lignina iz drva</b> .....	20
<b>6.2 Sulfitni postupak izdvajanje lignina iz drva</b> .....	24
6.2.1 <i>Usporedba sulfatnog i sulfitnog postupka</i> .....	26
<b>6.3 Soda i alkalni postupak izdvajanja lignina iz drva</b> .....	29
<b>6.4 Organosolv postupak izdvajanja lignina iz drva</b> .....	29
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	31
<b>8. LITERATURA</b> .....	32

## 1. UVOD

U ovom radu prvo će se spomenuti razne vrste papira te njihove razlike. Prvenstveno će se baviti bezdrvnim papirima, njegovim podjelama i svojstvima. Eksperimentalni dio ovog rada bavit će teoretskim istraživanjem dvaju osnovnih postupaka izdvajanja lignina iz drvne kaše, sulfatnim i sulfitnim. Spomenuti procesi proizvodnje papira će se opisati, usporediti, te će se izdvojiti osnovne karakteristike svakog procesa pojedinačno. Razjasnit će se i namjena papira proizvedenih spomenutim postupcima. Proces opisani u radu bit će popraćeni skicama za bolje razumijevanje. Ovaj rad sadržavati će tablicu koja jasno i detaljno prikazuje glavne razlike u svojstvima sulfatnog i sulfitnog procesa. Također će sadržavati tablice koje opisuju svojstva bezdrvnih premaznih papira i bezdrvnih nepremazanih papira. Na kraju rada prikazana je slika izgleda drva prije i nakon delignifikacije. Cilj ovog rada je prikazati i razjasniti razlike između sulfatnog i sulfitnog postupka, te kako ta razlika utječe na proizvodnju bezdrvnog papira.



## 2. VRSTE PAPIRA

### 2.1 Podjela papira prema gramaturi

Težina ili gramatura papira odnosi se na masu jednog kvadratnog metra papira izražena u gramima. Jedinica za gramaturu papira je  $\text{g/m}^2$  (gram po kvadratnom metru). Gramatura papira je važna karakteristika jer pomaže u razlikovanju i klasifikaciji različitih vrsta papira dostupnih na tržištu [1].

#### 2.1.1 Papir

Gramatura papira iznosi do  $160 \text{ g/m}^2$  [2]. Papir je tanki list koji se obično proizvodi od celulozne pulpe dobivene iz drva i drugih lignoceluloznih materijala kao što su pamuk, rižina ili pšenična slama za pisanje, tiskanje i pakiranje [3].

Papir je pronađen u Kini oko 105. godine. Stigao je do središnje Azije do 751. i do Bagdada do 793. godine, a do 14. stoljeća postojale su tvornice papira u nekoliko dijelova Europe. Izum tiskarskog stroja oko 1450. uvelike je povećao potražnju za papirom, a početkom 19. stoljeća drvena i druga biljna masa počela je zamjenjivati krpe kao glavni izvor vlakana za izradu papira [4].

#### 2.1.2 Karton

Gramatura kartona iznosi od  $160 \text{ g/m}^2$  do  $500 \text{ g/m}^2$  [2]. Karton je materijal koji je naširoko prihvaćen za različite svrhe. To je debeli i plosnati komad papira izrađen od mreže vlakana. Jači je od tipičnog papira. Jedan od razloga zašto daje prednost je njegova održivost. Može se napraviti od drveća ili starog papira, a lako se može reciklirati. [5]

#### 2.1.3 Ljepenka

Kao ljepenka spadaju svi materijali koji imaju gramaturu iznad  $500 \text{ g/m}^2$  [2]. Ljepen se široko koristi u industriji ambalaže zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava i čvrstoće. Proces proizvodnje ljepenke uključuje slaganje mokrih listova papira jedan preko drugog, a zatim slijede postupci prešanja i sušenja. Ovaj postupak omogućuje proizvodnju čvrstog i izdržljivog materijala koji se ne može savijati [6].

Osnovne vrste ljepenke su valovita ljepenka i puna ljepenka. Vlaga u ljepenci obično je niska, između 8% i 12%. Što se tiče boje ljepenke, razlike u boji uglavnom su rezultat korištenih sirovina i procesa proizvodnje od kojih postoje bijela, smeđa i siva ljepenka [6].

## **2.2 Podjela papira prema namjeni**

Prema namjeni papiri se dijele na:

- Grafički (tiskarski i pisaći) papir
- Ambalažni papir
- Higijenski papir
- Specijalni papiri

### *2.2.1 Grafički (tiskarski i pisaći) papir*

Sve vrste grafičkih papira koji se proizvode od kemijske pulpe uključuju razne premazane i nepremazane kompleksne papire koji obično imaju malo mehaničke pulpe, ili je uopće nemaju, a sastoje se od 5-25% punila. Odgovarajuća čvrstoća, visoka svjetlina i odgovarajuća sposobnost arhiviranja odnosno dugoročno održavanje najvažnije su karakteristike ovog papira [7]. Opacitet je jedno od najpoželjnijih svojstava papira za ispis i pisanje. Zadovoljavajući opacitet u tiskarskom papiru zahtijeva da se bijeli mineralni pigmenti ugrade u papir ili nanesu kao premaz [8].

Različiti papiri koji se izrađuju od kemijske pulpe obično se proizvode u neutralnom ili alkalnom procesu proizvodnje papira i daju odgovarajuća svojstva čvrstoće za listove papira. Neutralni uvjeti proizvodnje papira omogućili su nam korištenje natrijevog karbonata kao glavnog punila i osigurali dobra arhivska svojstva papira [7].

### *2.2.2 Ambalažni papir*

Prva pojava ambalažnih papira veže se za 1856. godinu. Tada se ambalažni papir prvi put koristio za zaštitu tijekom transporta. Ambalažni papir kao proizvod patentiran je 1871. godine i u početku se uglavnom koristio za zaštitu predmeta tijekom transporta [9].

Danas se ambalažni papiri koriste u širokom rasponu industrija za pakiranje i zaštitu proizvoda. Ambalažni papiri mogu se izrađivati od različitih sirovina, uključujući reciklirane materijale i materijale od čiste celuloze. Danas sve veći broj proizvođača bira kutije izrađene

od ambalažnih papira za pakiranje svojih proizvoda, posebno onih napravljenih od recikliranih papira [9].

### *2.2.3 Higijenski papir*

Higijenski papir, mekani je višeslojni papirni proizvod koji se koristi za osobnu njegu u kupaonici. Tradicionalno se izrađuje od sirove drvene pulpe i proizvodi se kombinacijom tvrdog i mekog drva u otprilike omjeru 70% / 30% [10].

### *2.2.4 Papiri za posebne namjene*

Specijalni papiri oplemenjeni su smolama i voskovima. Specijalni papiri uključuju: filter papir, upojni papir, omotni papir [11].

Filter papir se koristi kao prepreka koja može odvojiti tvari od struje tekućine ili plina, poput vode ili zraka. Uobičajene primjene filter papira uključuju njihovu upotrebu u filtrima zraka oko kuće ili u automobilima, filtrima goriva i filtrima ulja u vozilima, filtrima za kavu kako bi spriječili curenje mljevene kave ili papira za vrećice čaja koji zadržava listove čaja tijekom proces kuhanja [10].

Upojni papir ili bugačica, izrađena od mekanog i poroznog beskiselinskog papira. Najčešća primjena bugačice je upijanje vlage prilikom restauracije papira. Ona je izuzetno učinkovita u upijanju vlage i pomaže u očuvanju papira tijekom restauratorskih postupaka. Zbog svoje mekoće, upojni papir se također koristi za oblaganje lomljivih predmeta kako bi se pružila dodatna zaštita. Važno je napomenuti da se upojni papir ne preporučuje kao trajni separator ili podloga [12].

Omotni papir je materijal za pakiranje koji se lako postavlja i nije skup. Moguće je povećati njegova uporabna svojstva laminacijom ili površinskom obradom (prevlačenjem) [13]. Omotni papir mora biti pakiran u materijale ili spremnike koji ih štite od oštećenja tijekom normalnog rukovanja, skladištenja i transporta [14].

Proces proizvodnje omotnog papira započinje papirom koji se izrađuje u posebnim mlinovima od drvene mase. Celuloza je napravljena od mekog drveta i izbijeljena je [14].

## *2.3 Reciklirani papir*

Reciklirani papir se proizvodi od ostataka korištenih papirnatih proizvoda. Usitnjeni i neisjeckani oblici takvog papira pretvaraju se u papirnu masu kako bi se dobio reciklirani

papir nakon upotrebe. Time se smanjuje rasipanje papira, drva, vode, energije i tiskarske boje, što ga čini idealnim izborom za one koji brinu o okolišu.[15].

Procjene ušteda energije koje se mogu ostvariti recikliranjem papirnatih proizvoda jako variraju. Većina studija pokazuje da su uštede energije od 7 do 57 posto moguće za proizvode od papira kao što su novinski papir, papir za tiskanje, papir za pakiranje i svileni papir. S druge strane, proizvodi od kartona zahtijevaju više energije (40 do 150 posto više) kada su proizvedeni od recikliranog materijala [16].

#### *2.4 Voluminozni papir*

Voluminozni papir se proizvodi kombinacijom drvenjače i bezdrvnog papira, koji se dobivaju posnim mljevenjem. Posnim mljevenjem, vlakna se mehaničkim postupkom skraćuju, što rezultira kratkim vlaknima koja čine voluminozni papir. Skraćivanje vlakana uzrokuje smanjenje dimenzionalne stabilnosti papira i povećanje poroznosti [17].

Voluminoznost papira može biti posljedica prisutnosti pukotina ili praznina između slojeva mreže isprepletenih vlakanaca. Pukotine mogu varirati po volumenu i obliku. Papir s većim brojem pukotina ima tendenciju da bude voluminozniji jer povećane pukotine stvaraju više zračnih prostora unutar papira. Važno je napomenuti da voluminoznost označava debljinu papira, ali ne i njegovu težinu odnosno gramaturu. Voluminozni papir ima žućkastu boju, slaba mehanička svojstva i specifični volumen [17].

#### *2.5 Bezdrvni papiri*

Bezdrvnim papirom se obično naziva papir koji je proizveden bez korištenja drvenih vlakana. Umjesto drvenjače, koristi se čista tehnička celuloza kao sirovina. U sastavu bezdrvnog papira, udio drvenjače ne bi smio prelaziti 5% [17]. Bezdrvni papir zapravo ne znači da papir nije izrađen od drvene pulpe. Već znači da je lignin uklonjen iz pulpe kemijskim postupkom [18].

Lignin je materijal koji daje veliki dio snage stabla. U svom prirodnom stanju daje otpornost i krutost. Ipak, njegova prisutnost uzrokuje da papir slabi i požuti kako stari. Na kraju, papir počinje propadati. Razlog tome je što lignin oslobađa kiselinu kako papir stari, što razgrađuje celulozu. To je prihvatljivo za papire za jednokratnu upotrebu (npr. na požutjele stare novine), ali nije prihvatljivo za primjene u kojima se želi očuvati kvaliteta papirnatoг proizvoda [18]. Bezdrvni papir s vremenom neće požutjeti. Također je svijetao, traje dulje i bolje se skladišti od papira napravljenog mehaničkim pulpiranjem [19]. Manja vjerojatnost da

će se takav papir savijati. Bezdrveni papir je i ekološki prihvatljiviji. Bezdrveni papir je izdržljiviji i ima dulji životni vijek od papira izrađenog od drvene pulpe. Manja je vjerojatnost da će bezdrveni papir s vremenom požutjeti ili izbljediti, a također je manja vjerojatnost da će se potrgati ili zgužvati [20].

Bezdrveni papir dobiva se procesom masnog mljevenja, koji uključuje mehaničke promjene na stjenki vlakna, poznate kao fibrilacija. Fibrilacija rezultira stvaranje resica na površini stjenke vlakna, što uzrokuje povećanje specifične površine vlakna. Osnovni pokazatelji fibrilacije vlakna su dimenzionalna stabilnost i smanjenje poroznosti bezdrvnog papira [17].

Celuloza koja se koristi u bezdrvnim papirima zove se besklorna celuloza. Besklorna celuloza dobiva se bijeljenjem. Bijeljenje se vrši ozonom, peroksidom ili oksidacijom. Takva celuloza sadrži najmanju količinu lignina i zato se koristi u bezdrvnim papirima. Papiri koji su izrađeni od takve celuloze su najefikasniji pisači i tiskači papiri [21]. Zbog svoje finoće, ova vrsta papira uglavnom se koristi za kvalitetne naslovnice za časopise, brošure ili kataloge [17].

Osnovna podjela bezdrvnih papira je:

- Bezdrveni premazani papiri
- Bezdrveni nepremazani papiri
- Bezdrveni satinirani papiri

#### 2.5.1 Bezdrveni premazani papiri

Bezdrveni premazani papiri nazivaju se i umjetnički papir. Takvi papiri uglavnom se koriste za tiskanje časopisa, fotografija, čestitki za vjenčanja, naslovnica knjiga, kataloga i drugih promotivnih materijala [22].

Kod ovih papira potrebno je napraviti razliku između jednoslojnih, dvoslojnih premazanih i troslojnih premazanih papira. Osim toga, također je važno je li se papiri koriste u rolama ili kao izrezani listovi papira. Za jednoslojne premazane bezdrvene papire općenito se provodi unutarlinijsko kalandriranje. Mogu se postići vrijednosti sjaja po Gardneru od 55–65 %. Kako bi se osigurala dobra glatkoća, papiri moraju biti podvrgnuti samo umjerenim linearnim opterećenjem. Do sredine 1990-ih, dvoslojni ili troslojni premazani bezdrveni papiri visokog sjaja s premazom po strani od 20–30 g m<sup>-2</sup> kalandrirani su superkalandrirano. Čak se danas još uvijek kalendariraju izvanlinijsko. [23].

Za razliku od konvencionalnih superkalandera, nove vrste mogu raditi na višim temperaturama, temperaturama koje idu od 100-130 °C. Kao posljedica toga dobivaju se željeni parametri kalandriranja – hrapavost od 0,7–0,9 mm i sjaj po Gardneru od 75–85 %. Danas se može postići puno veća brzina, oko 700–1000 m min<sup>-1</sup>. Daljnje povećanje brzine teoretski bi bilo moguće, ali pretpostavlja se povećanje linearnog opterećenja. Međutim, s rastućim linearnim opterećenjem, negativno bi utjecala na hrapavost, koja je osobito važna za papir. Linearna opterećenja od 200–300 N mm<sup>-1</sup> pokazala su se idealnim. [23].

Kod bezdrvnih premazanih papira koriste se plastični pigmenti u premazivanju papira kako bi se dobila željena površina izgled i mogućnost ispisa. Ako su pravilno odabrani i formulirani, ovi pigmenti pružaju premaz s površinskom glatkoćom, svjetlinom, opacitetom, kao i ravnotežom zadržavanja tiskarske boje i izdržljivost tiskarske boje na koju se ispisa [23].

#### 2.5.1.2 Svojstva bezdrvnih premazanih papira

Premazane papire karakterizira vrlo glatka površina papira visoke glatkoće i dobrog sjaja. Budući da je bjelina upotrijebljenog premaza veća od 90%, a čestice su izuzetno fine i kalandrirane pomoću superkalandera, glatkoća premazanog papira općenito iznosi 600 do 1000 s. Premazani papir imaju veliku čvrstoću premaza, premaz je tanak i ujednačen, nema mjehurića, a količina ljepila u premazu je odgovarajuća kako bi se spriječilo odvajanje papira tijekom tiskanja i apsorpcija paraksilena u premazanom papiru [24].

Premazani papiri nude izvrsno zadržavanje boje i te se dobro ponašaju s područjima jako čvrste boje i metalik boje. Njihova površina, bez obzira na završnu obradu, dobro funkcionira s lakovima, UV premazom i utiskivanjem folije kao elemenata dizajna čak i sa suptilno prozirnom folijom [25].

Neki od nedostataka premazanih papira su da se na njima ne može lako pisati olovkom. Ako projekt zahtijeva puno teksta, odsjaj papira s premazom može otežati čitanje. Iako premazani papiri nude odličan sjaj boje, često im je potreban cjelokupni premaz kako bi se površina zaštitila od ogrebotina i otisaka prstiju [25].

Karakteristike bezdrvnog jednostranog premazanog papira prikazani su u tablici 1 [1].

Tablica 1. Prikaz primjera svojstava bezdrvnog jednostranog premazanog papira

Gramatura ( $\text{g/m}^2$ )	79	Hrapavost po Bendtsenu (ml)	250
Sadržaj vlage (%)	7	Glatkost po Bekku (s)	10
Debljina	$80 \pm 3$	75° Sjaj po Gardneru	27
Specifični volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1.05	Heterogenost sjaja index	55

Izvor: [https://www.researchgate.net/figure/Properties-of-the-wood-free-one-side-coated-paper\\_tbl3\\_282280388](https://www.researchgate.net/figure/Properties-of-the-wood-free-one-side-coated-paper_tbl3_282280388)

## 2.5.2 Bezdrvni nepremazani papiri

Bezdrvni nepremazani papir mogu se izraditi od raznih vrsta materijala, s različitim razinama mineralnog punila i nizom završnih postupaka. Ova vrsta uključuje većinu uredskih papira, kao što su poslovni obrasci, A4 fotokopirni papir, papir za pisanje i knjige [26].

Jedna uobičajena primjena bezdrvnog nepremazanog papira je printanje. Omogućuje se printanje slika i teksta s velikom jasnoćom, a istovremeno zadržava oštrinu i točnost boja. Još jedna popularna primjena nepremazanog bezdrvnog papira je izdavaštvo gdje se novinski papir često koristi zbog svoje glomaznosti i pristupačnosti iako ovoj vrsti nedostaje oštrina koja se nalazi u drugim skupljim opcijama pa je obično najprikladniji za privremenu upotrebu kao što su novine, a ne za trajne svrhe arhiviranja. Ambalaža pruža izvrsnu priliku za korištenje nepremazanih bezdrvnih papira zbog njihovih prednosti za okoliš u kombinaciji sa snažnim fizičkim svojstvima što ih čini sposobnim izdržati zahtjeve povezane s uporabom ambalaže [27].

Papiri za pisanje i tiskanje i papiri za fotokopiranje u prošlosti nisu bili superkalandirani. Jednostavno strojno kalandriranje bilo je ocijenjeno zadovoljavajućim. Osim standardnih kopirnih papira s Bendtsen hrapavošću od  $220\text{--}280 \text{ ml min}^{-1}$  postoji i glatki papir za kopije u boji s hrapavošću manjom od  $80 \text{ ml min}^{-1}$  [23]. Utvrđeno je da linearno opterećenje od  $150\text{--}250 \text{ N mm}^{-1}$  i temperatura površine valjka iznad  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  osiguravaju optimalne uvjete za kalandriranje [23].

Izješća industrije predviđali su pad izvoza iz zapadne Europe u treće zemlje. Od proizvođača papira očekivali su zatvaranje kapaciteta jer se morali prilagoditi opadanju izvoza u druge dijelove svijeta i cilju smanjenja tekućeg viška kapaciteta. Smatralo se da je povećanje cijena teško održati. Očekivalo se da će ukupni kapacitet u zapadnoj Europi za bezdrvne nepremazane papire porasti s 10.980.000 tona na samo 11.040.000 tona (0,5%).

Očekivao se rast kapaciteta u Kini s 4.000.000 tona na 6.630.000 tona (65,8%) između 2007. i 2012 [28].

### 2.5.2.1 Svojstva bezdrvnih nepremazanih papira

Nepremazani papiri dobro funkcioniraju s tehnikama tiska na temelju pritiska kao što su utiskivanje, visoki tisak i utiskivanje folijom. Daju lijep kontrast između površine papira i otiska [25].

Ova vrsta papira ne sadrži nikakav kemijski premaz. To ga čini ekološki prihvatljivijim od ostalih vrsta papira jer se u njegovoj proizvodnji koristi manje kemikalija i proizvodi se manje otpadnog materijala. Nedostatak premaza također čini papir lakšim za recikliranje i ponovnu upotrebu.

Obično ima izvrsnu dimenzionalnu stabilnost koja osigurava nesavijanje pri ispisu više kopija pri velikim brzinama ili velikim veličinama. Osim toga, budući da nepremazani bezdrvni papiri ne zahtijevaju dodatne premaze, oni su relativno jeftini u usporedbi s premazanim varijantama što omogućuje da ih koriste čak i oni s ograničenim proračunom bez velike razlike kvalitete u procesu [27].

Neki od nedostataka nepremazanih papira posljedica su načina na koji upijaju tiskarsku boju. Ovaj nedostatak je sveden na najmanju moguću mjeru ako se radi s glađim opcijama unutar nepremazanih papira [25]. Svojstva bezdrvnih nepremazanih papira prikazani su u tablici 2.

Tablica 2: Prikaz primjera svojstva bezdrvnog nepremazanog papira

Svojstva	Jedinica	Standard	Bezdrvni nepremazani papiri
Gramatura	g/m <sup>2</sup>	ISO 536	200
Debljina	Mm	TAPPI T 411	250
Specifični volumen	cm <sup>3</sup> /g	ISO 534:1995	1.25
Bijelina CIE D65/10	%	ISO 11475	148
Opacitet D65/10	%	ISO 2471	<97
Sjaj Tappi 75	%	TAPPI T480 om-92	3.8
Površinska hrapavost	µm/Pas	ISO 8791-2	300
Površinska energija	mJ/m <sup>2</sup>	ASTM D5946	39.3

Izvor: [https://www.researchgate.net/figure/Properties-of-the-wood-free-paper-substrate\\_tbl1\\_335957855](https://www.researchgate.net/figure/Properties-of-the-wood-free-paper-substrate_tbl1_335957855)



### 2.5.2.2 Ofsetni papir

Ofsetni papir najčešće se koristi u ofsetnoj litografiji za tiskanje knjiga, časopisa, priručnika, kataloga, plakata, kalendara, letaka, memoranduma, unutarnjih listova publikacija, brošura i omotnice. Papir za ofsetni tisak koristi se u tiskarskim strojevima [29].

Uz ISO svjetlinu veću od 80% i gramaturu u rasponu od 40-300 g/m<sup>2</sup>, ofsetni papir ima veću količinu ljepila kako bi izdržao pretjeranu zasićenost vlagom. Ofsetni papir ima dobru dimenzionalnu stabilnost, veću otpornost na savijanje i visoku površinsku čvrstoću [29].

Kod presvučenih varijanti ofsetnog papira, na papir se nanosi sloj premaza. To je učinjeno kako bi se poboljšala trajnost papira, zajedno s poboljšanjem njegove svjetline. Ova vrsta ofsetnog papira često se koristi za tisak naslovnica knjiga, brošura i kalendara. Tisak na premazanom ofsetnom papiru je zahtjevniji od tiska na nepremazanom papiru zbog razmazivanja tiskarske boje i sporijeg sušenja. Premazani materijali ne upijaju lako tiskarsku boju kao nepremazani materijali i zahtijevaju tiskarsku boju s većim prijanjanjem [29].

Različiti ofsetni papiri bez premaza imaju relativno grubu površinu koja povećava njegovu sposobnost upijanja tiskarskih boja i otopina za vlaženje, što ga čini idealnim za ofsetni tisak [29].

### 2.5.3 Bezdrvni satinirani papir

Satinirani papir obično je između sjajnog i mat sjaja. Kao mat, prikladan je za projekte koji imaju puno teksta. Poput papira s premazom sjaja, na njemu se dobro reproduciraju žive boje i fotografije [30]. Satinirani papiri su dodatno polirani. Koriste se za reklamne oglase i tisak časopisa [31].

## 3. SIROVINE ZA PROIZVODNJU PAPIRA

Sirovina koja se široko koristi u proizvodnji papira je celuloza. Mnoge vrste vlakana poput pamučnih vlakana i celuloznih vlakana koriste se za proizvodnju papirne mase. Danas najpopularniji materijal koji se koristi za proizvodnju kvalitetnog papira je drvena pulpa. Sadrži dobru količinu celuloznih vlakana koja je nitaste strukture i djeluju kao građevni blok konačnog proizvoda. Pulpa se miješa s različitim kemikalijama i kemijskim spojevima za izradu papira kako bi se poboljšala svjetlina, stabilnost, sposobnost otpornosti na vodu ili tekućinu te kako bi se uklonile nečistoće iz nje. Na temelju njihovih karakteristika i učinaka

na kvalitetu papira, sirovine koje se koriste u industriji papira mogu se klasificirati u različite kategorije uključujući celulozu, materijale za lijepljenje, mineralna punila i bojila [32].

### **3.1 Celuloza**

Celuloza je najvažniji sastojak u proizvodnji papira i glavna sirovina koja se koristi u najvećem udjelu. Nakon što se dobije, ona se obrađuje kako bi se dobila kaša koja se koristi za izradu papira. Celuloza se proizvodi ili od drvnih ili pamučnih vlakana, a proizvodi se kuhanjem drvene sječke ili pamučnih vlakana na visokim temperaturama i pritiscima u digestoru kako bi se smanjio ili razbio materijal u viskoznu suspenziju. Sirovi materijal se kuha u otopini vode i kemikalija kao što su natrijev hidroksid, natrijev sulfid i kalcijev karbonat, poznat kao bijela tekućina [32]. Nakon što je proces kuhanja završen, pulpa obično prolazi kroz nekoliko faza pranja i izbjeljivanja prije nego što se osuši i preradi [33].

I tvrdo i meko drvo dobiveno iz održivih izvora koristi se za proizvodnju papirne mase na bazi drva. U slučaju pulpe na bazi pamuka, sirovi pamučni linter ili reciklirani ostaci krpe koriste se za proizvodnju papira više kvalitete od onih izrađenih od drvene pulpe. Nakon proizvodnje, pulpa se može odmah koristiti, pohraniti u bačve ili sušiti i pakirati za kasniju upotrebu [33].

Na temelju njenog izvornog medija, celuloza se ponovno kategorizira kao [32]: drvenjača ili drvena celuloza, bezdrvena pulpa, reciklirana vlakna, veziva (keljiva), punila i pigmenti ili bojila.

### **3.2 Drvenjača ili drvena celuloza**

Prema sirovini za izradu drvene celuloze, metodi proizvodnje celuloze i uporabi papira, celuloza se može podijeliti na sulfatnu celulozu, mehaničku celulozu i rafinaciju celuloze, itd. Postoje dva izvora drvene pulpe, tvrdo drvo i meko drvo. U Europi tvrdo drvo pokriva 29%, a meko drvo 71% potrošnje drva. Za papirnu masu proizvedenu istom metodom, tvrdom drvu potrebna je veća stopa tlačenja kako bi se dobila fizička čvrstoća slična mekom drvu. Međutim, vlakno pulpe tvrdog drveta je kraće, obično 0,8-1,1 mm. Potrebno je poboljšati stupanj tlačenja, ali i izbjeći prekomjerno rezano vlakno, stoga bi celuloza tvrdog drveta trebala podnijeti niži specifični pritisak tlačenja, a odgovarajuća je veća koncentracija celuloze tlačenjem. Vlakno celuloze mekog drveta je duže, obično 2-3,5 mm. U proizvodnji papira za vrećice od cementa nije prikladno previše odrezati vlakno, međutim, kada se koristi u proizvodnji maramice, kao što je papir za tipkanje, papirnati pečat

i tako dalje, kako bi se zadovoljio zahtjev jednolikosti papir, treba ga odrezati na 0,8-1,5 mm. Stoga se uvjeti obrade mogu odrediti prema zahtjevima različitih vrsta papira u tlačenju [34].

Danas se više od 90% ukupno proizvedenog papira proizvodi od drvene mase. Drvna pulpa se dobiva kemijskom ili mehaničkom redukcijom drvnih vlakana u lignocelulozni vlaknasti materijal. Različite vrste papira izrađene od drvene pulpe su novine, časopisi, toaletni papiri itd. Četinarsko drveće poput bora i smreke najbogatiji je izvor drvene pulpe. Budući da se drveće može ponovno saditi, lako se bere i lako transportira, drvna masa je ekološki prihvatljiva i idealna sirovina za izradu papira [32].

### **3.3 Bezdrva pulpa**

Neka se pulpa sastoji od biljnih vlakana s brojnim dodacima za reguliranje fizičkih karakteristika, mogućnosti tiska i estetike gotovog proizvoda [30]. Bezdrvena vlakna posjeduju bogat izbor izvrsnih svojstava u fizičkim i optičkim aspektima, koja se mogu koristiti za poboljšanje proizvoda [35]. Visokokvalitetni papir proizvodi se od čvrstih materijala kao što su vlakna pamuka, lana ili konoplje. Ove se sirovine koriste za davanje čvrstoće i krutosti papira [31].

U cijelom svijetu bezdrvena vlakna čine samo mali dio sirovina papira i kartona. Međutim, u nekim zemljama u razvoju, oko 60% celuloznih vlakana dolazi iz nedrvenih materijala, kao što su bagasa, kukuruzna slama, bambus, trska, trava, juta, lan, sisal itd. Konkretno, u Kini i Indiji, 70% sirovina materijala koji se koriste u industriji celuloze potječu od bezdrvenih biljaka uključujući slamu žitarica i bagasse, a te dvije zemlje posjeduju 80% ukupne proizvodnje nedrvne celuloze. U Kini, zbog sve veće proizvodnje papirne celuloze i drvene pulpe, struktura bezdrvene pulpe promijenila se posljednjih godina, od čega je postotak pulpe slame smanjen sa 77,2% u 2004. na 44,4% u 2015. Međutim, bambusova pulpa pokazala je dramatičan trend rasta s 2,7% u 2000. na 21,4% u 2015. godini [35].

#### *3.3.1 Svojstva bezdrvene pulpe*

Kemijski sastav nedrvenih materijala imaju ogromne modifikacije što se tiče kemijskih i fizikalnih svojstva u usporedbi s drvnim vlaknima. Oni variraju ovisno o nedrvenoj vrsti i lokalnim uvjetima, kao što su tlo i klima. Nedrvni materijali općenito imaju veće sadržaj silicija, hranjivih tvari i hemiceluloze nego drvo. Neki dijelovi nevlaknastih materijala mogu se ukloniti prethodnom obradom sirovine, koja ima pozitivan utjecaj na sadržaj pepela i svojstva celuloze i papira [36].

Kratka duljina vlakana, visok sadržaj sitnih čestica i niska gustoća su najvažnije fizičke značajke nedravnih sirovina. Veliki iznos čestica i kratka duljina vlakana (< 2 mm) posebno utječu na drenažna svojstva pulpe. Ta svojstva utječu na odvodnjavanje u papirnim mašinama. Niska gustoća utječe na logistiku nedravnih sirovina. To bi učinilo količinu celuloze kojom se rukuje usporedivo s drvetom [36].

Proizvodnja celuloze iz nedravnih resursa ima mnoge prednosti kao što je brzorastući godišnji resurs vlakana i ima manji sadržaj lignina od drva. Nedrvna pulpa može se proizvoditi na niskim temperaturama s manjim dozama kemikalije, manje tvornice mogu biti izvediva u proizvodnim procesima, dajući pojednostavljen postupak. Tlačenje vlakana nedrvne pulpe je jednostavno za implementaciju. Iz poljoprivrede točke gledišta proizvodnja celuloze od nedravnih vlakana može donijeti dodatne ekonomske koristi od prehrambenih usjeva [35].

Celuloza ima laku sposobnost pulpiranja, izvrsna vlakna za posebne vrste papira i visokokvalitetnu bijeljenu pulpu. Ove omogućuju proizvodnju visokokvalitetnih bijeljenih celuloza postupkom koji manje zagađuje okoliš nego tvrdo drvo pulpe. Međutim, neke mineralne tvari u svojem sastavu, uključujući kalij, kalcij, magnezij, bakar, olovo i željezo, mogu imati negativne učinke na različite faze proizvodnje celuloze i papira, posebno na proces izbjeljivanja. Metali mogu smetati tijekom izbjeljivanja vodikovim peroksidom ili ozonom. Prijelazni elementi tvore radikale koji neselektivno reagiraju s pulpom kada je pulpa izbijeljena bez klora. Izbjeljivanje je popraćeno stvaranjem oksalne kiseline. Kalcij reagira s oksalnom kiselinom te tvore kalcijev oksalat, koji se lako taloži. Stoga će izbjeljivanje bez otpadnih voda biti teško postići u postrojenju za izbjeljivanje [36].

### **3.4 Reciklirana vlakna**

Reciklirana celuloza izrađena je od rabljenog papira koji je bio obrađen kemikalijama, tako da će se tiskarska boja ukloniti s drugim neželjenim elementima i osloboditi papirna vlakna. Reciklirana celuloza sigurna je za korištenje kao sirovina u proizvodnji papira. Većina maramica za lice, toaletnih maramica i novinskog papira obično sadrži 100% recikliranu pulpu, kao i mnoge druge vrste. Reciklirani papir je vrsta papira koji je napravljen od papira i proizvoda od papira koji su prije bili korišteni [15]. Reciklirana celuloza čini jednu trećinu ukupne sirove mase [32]. Reciklirani papiri su ekološki prihvatljivi jer štede ogromnu količinu drva [37].

Proizvodnja recikliranog papira uključuje višefazni proces koji počinje sa sirovinom od otpadnog papira i završava s konačnim proizvodom od recikliranog papira koji je usporediv s papirima od djevičanskih vlakana tehnički, estetski i tiskarski. Reciklirani papir

može se proizvoditi unutarlinijsko (pulpa i papir proizvedeni u jednom procesu) ili se reciklirana celuloza može proizvesti i transportirati u tvornicu papira za proizvodnju papira [38].

### **3.5 Veziva (keljiva)**

Keljenje se koristi u proizvodnji papira kako bi se poboljšala svojstva upijanja i korozija papira. Najčešći materijali koji se koriste u otopinama za keljenje su škrob, lateks, polivinil alkohol (PVA) i karboksimetil celuloza (CMC) [39]. Keljiva se koriste u proizvodnji papira kako bi se postigla željena upojnost papira i poboljšala njegova mehanička svojstva. Kolofonij je smolno keljivo koje se koristi za keljenje papira, ali zbog svoje boje može smanjiti bjelinu papira. Sintetička keljiva, poput AKD-alkil keten dimera, vežu se na vlakna papira i koriste se u neutralnom mediju, iako imaju duži proces keljenja. Škrob, koji je najčešće korišteno keljivo, poboljšava čvrstoću, otpornost na savijanje, kidanje i pucanje papira te smanjuje čupanje i prašenje[40].

Keljenje papira može se provesti dodavanjem keljiva u papirnu masu tijekom proizvodnje ili nanošenjem na površinu gotovog papira. Također je moguće kombinirati ove metode kako bi se postigla željena upojnost. Stupanj keljenja određuje se količinom keljiva koje se koristi, a varira od četvrtkeljenog (1/4) do punokeljenog (1/1) papira, pri čemu veći stupanj keljenja rezultira manjom upojnošću. Keljenje papira ne samo da smanjuje upojnost, već također poboljšava međusobno povezivanje vlakana, smanjuje prašenje papira te poboljšava mehanička svojstva papira kao cjeline. Različite vrste keljiva, kao što su kolofonij, sintetička keljiva, škrob i druge, koriste se u skladu s potrebama i zahtjevima tiskanih proizvoda i procesa [40].

### **3.6 Punila**

Punila se mogu definirati kao netopivi u vodi, čestične tvari u rasponu veličine od oko 0,1 do 10  $\mu\text{m}$  koje se dodaju kašama celuloznih vlakana prije formiranja papira. S obzirom na upotrijebljenu količinu, punila su kategorizirana odmah nakon vlakana kao sastojka papira. Moguće ih je podijeliti u dvije glavne skupine, prirodne i sintetičke. Neki minerali, kao što je kalcijev karbonat, dostupni su kao punila u prirodnom i sintetičkom obliku. Ostali minerali, poput talka i titan dioksida, uglavnom su ograničeni na prirodnu ili sintetičku kategoriju punila [41]. Mineralna punila su često preferirana zbog svoje niže cijene, stoga je poželjno dodavati ih u većoj količini kako bi se smanjili troškovi proizvodnje papira [23]. Punila čine puno više od pukog zauzimanja prostora unutar papira. Punila utječu na

strukturu, izgled i mnoga mjerljiva svojstva papira koji određuju učinkovitost krajnje upotrebe papira u različitim primjenama [41].

Na primjer, punila povećavaju površinsku glatkoću papira, što rezultira boljim prihvaćanjem bojila i smanjenje poroznosti čime se poboljšava kvaliteta ispisa u različitim tiskovnim procesima. Također, punila poboljšavaju čvrstoću, krutost i volumen papira. Punila također poboljšavaju formiranje lista papira. Punila imaju sposobnost ispunjavanja šupljina između vlakana u kaši, što rezultira boljom ravnotežom vlakana i smanjenjem poroznosti lista papira. Punila također pridonose dimenzionalnoj stabilnosti papira [42]. Zbog načina na koji je papir oblikovan, punila mogu značajno utjecati na debljinu papira krajnjeg prizvoda [41].

Izbor punila ima značajan utjecaj na konačna svojstva papira, stoga se u nekim slučajevima može primijeniti kombinacija različitih vrsta punila kako bi se postigle željene karakteristike [42].

### **3.7 Pigmenti ili bojila**

Pigmenti, koji se nazivaju i bojila, daju boju materijalima i stoga se koriste kao sirovine u mnogim industrijama. Ljudi često mijenjaju pigment s bojama no međusobno su različiti. Osnovna razlika između pigmenta i bojila je u njihovim topljivostima. Pigment je vrlo topiv u bilo kojoj nekrutoj smjesi i lako se otapa u vodi i drugim tekućinama. Međutim, to nije slučaj s bojilima. Bojilo se može otopiti u tekućini samo uz pomoć veziva. Bojilo se ne može destabilizirati u krutom obliku na sobnoj temperaturi. Bojila se ne koriste kao otopine, već kao fine mljevene čvrste čestice. Slična bojila koriste se u bojama na bazi ulja i vode, plastici i tiskarskim bojama. Bojila intenzivne nijanse koriste se za davanje boje drugim materijalima [43].

Poput anorganskih materijala, organski materijali se tisućama godina koriste za dobivanje boja. Prva organska bojila poznata čovječanstvu bila su sastavljena od ugljika, vodika, dušika i kisika. Organsko bojilo je općenito prozirno ili bezbojno. Najčešća karakteristika među svim organskim bojilima je njihova sposobnost da imaju nekoliko višestrukih veza jedna uz drugu [43].

Anorganska bojila ne nastaju na temelju ugljikovih lanaca i prstenova. Obično se izrađuju od suhih mljevenih minerala, općenito metalnih soli i metala. Sastav metalnih soli i minerala čini ih neprozirnim i netopljivim u tekućini bez veziva. Niska cijena anorganskih

bojila i njihova visoka otpornost na sunčevu svjetlost čini ih vrlo popularnim izborom. Stoga se više koriste u industriji u usporedbi s organskim bojilima [42].

#### **4. INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA PAPIRA**

U svijetu se svake godine proizvede više od 163 milijuna tona nove celuloze. Više od 95% je napravljeno od drveta. Više od 95 milijuna tona recikliranih vlakana dodaje se tome u izradi godišnjih 246 milijuna tona novog papira i kartona.

Procjenjuje se da je između 10 i 17 stabala potrebno za proizvodnju jedne tone papira. Dovoljno za oko 7000 primjeraka nacionalnih novina. Potrebno je 2,7 kg drva, 130 g kalcijevog karbonata, 85 g sumpora, 40 g klora i 300 litara vode da bi se napravio 1 kilogram papirne mase od drvenih vlakana [44].

Papir se proizvodi sljedećim procesima [45]:

- 1) Postupak pulpiranja kako bi se odvojila i očistila vlakna
- 2) Postupak pročišćavanja nakon procesa proizvodnje celuloze
- 3) Postupak razrjeđivanja da se dobije smjesa tankih vlakana
- 4) Formiranje vlakana na tankom situ
- 5) Prešanje za povećanje gustoće materijala
- 6) Sušenje radi uklanjanja gustoće materijala
- 7) Završni postupak kako bi se osigurala prikladna površina

##### **1. Pulpiranje**

Pulpiranje je ključni korak u procesu proizvodnje papira, tijekom kojeg se drvena sječka, reciklirani papir ili druge sirovine pretvaraju u celulozu koja se zatim koristi za izradu papira. Proces izrade celuloze može se podijeliti u dvije glavne vrste: mehanička obrada celuloze i kemijska obrada celuloze. Mehanička obrada celuloze uključuje mljevenje drvene sječke ili drugih sirovina korištenjem mehaničke sile za odvajanje vlakana. Ova je metoda brza i učinkovita, ali proizvodi celulozu niže kvalitete koja nije prikladna za sve vrste papira [46].

Kemijska proizvodnja celuloze, s druge strane, koristi kemikalije za razgradnju lignina koji povezuje vlakna zajedno, što rezultira kvalitetnijom celulozom. Postoje dvije glavne vrste kemijske obrade celuloze: sulfatna i sulfitna pulpa [46].

Sulfatna pulpa: Ovo je najčešća metoda kemijske pulpe. Drvena sječka se kuha u otopini natrijevog hidroksida (kaustične sode) i natrijevog sulfida (bijele tekućine) na visokim temperaturama i tlaku. Razgrađuje lignin i odvaja vlakna, ostavljajući pulpu koja je snažna i prilagodljiva [46].

Sulfitna pulpa: Ova metoda koristi otopinu sumporne kiseline za razgradnju lignina i odvajanje vlakana. Sulfitna pulpa proizvodi pulpu koja je mekša i fleksibilnija od sulfatne celuloze. Nakon što se pulpa proizvede, prolazi kroz niz procesa rafiniranja, čišćenja i prosijavanja kako bi se uklonile nečistoće i poboljšala kvaliteta pulpe. Celuloza je tada spremna za korištenje u izradi papira ili drugih proizvoda [46.]

## 2. Pročišćavanje

Pročišćavanje je važan korak u procesu proizvodnje papira koji se odvija nakon faze proizvodnje celuloze. Uključuje mehaničku obradu pulpe za daljnje odvajanje i pročišćavanje vlakana kako bi se stvorila pulpa sa željenim svojstvima za određeni proizvod od papira koji se proizvodi. Proces pročišćavanja obično uključuje prolazak pulpe kroz niz stožastih ili cilindričnih pročišćavača, koji koriste rotirajuće diskove ili šipke za mehaničko pročišćavanje vlakna. [46].

## 3. Razrijeđivanje

Voda se dodaje kaši pulpe kako bi se dobila rijetka smjesa koja obično sadrži manje od 1% vlakana. Razrijeđena kaša se zatim čisti u ciklonskim čistačima i prosijava na centrifugalnim sitima prije nego što se unese u „mokri dio“ stroja za oblikovanje papira. Razrijeđeni dio prolazi kroz gornji spremnik koji ravnomjerno raspoređuje kašu od vlakana po širini lista papira koji se oblikuje [45].

## 4. Formiranje

Formiranje je ključni korak u procesu proizvodnje papira koji uključuje pretvaranje pulpe u neprekidan list papira na papirnom stroju. U odjeljku za oblikovanje kaše pulpa se pumpa na pokretno mrežasto sito ili žicu. Dok pulpa putuje duž sita, voda se ispušta, a vlakna se počinju spajati i formiraju mokru mrežu papira [46].

## 5. Prešanje

Faza prešanja uključuje prolazak mokre papirnate trake kroz jedan ili više skupova valjaka ili preša, koje istiskuju vodu i ravnaju papir. Ovaj postupak pomaže u poboljšanju gustoće, čvrstoće i glatkoće papira uklanjanjem viška vode i učvršćivanjem vlakana papira.



Proces prešanja pomaže u uklanjanju većine preostale vode s mokre papirne trake, koja može činiti do 50% težine papira [46].

## 6. Sušenje

Faza sušenja uključuje prolazak papirne trake kroz niz grijanih cilindara ili druge metode sušenja kako bi se uklonila preostala voda i papir doveo do konačnog sadržaja vlage. Proces sušenja može značajno utjecati na konačnu kvalitetu proizvoda od papira, jer može utjecati na čvrstoću, glatkoću i površinska svojstva papira [46].

## 5. LIGNIN

Drvo, koje ljudi koriste tisućljećima, ostaje jedna od najzastupljenijih svjetskih sirovina za industrijske proizvode i obnovljivu energiju. Drvo je tkivo za vertikalni i horizontalni transport vode, hranjivih tvari i ekstrakata. Struktura sekundarne stanične stijenke i sastav drva primarni su faktori njegovih fizikalnih i kemijskih svojstava te njegovog energetskog sadržaja. Drvo se obično sastoji od oko 25% lignina i 70% celuloznih ugljikohidrata, s otprilike 45% celuloze i 25% hemiceluloze [47]. Drvo je glavni izvor lignina u svijetu [48].

Lignin je izveden iz riječi lignum, što na latinskom znači „drvo“ [49]. Lignin opisuje veliku skupina aromatskih biopolimera. Druga je najzastupljenija klasa biopolimera na Zemlji [48]. Lignin kao glavni dio lignoceluloznih biljaka ima trodimenzionalnu polimernu strukturu. Zbog složenosti strukture koja se temelji na tri monolignola: p-kumaril alkohol, koniferil alkohol i sinapil alkohol. Točna struktura lignina još nije poznata. To također uzrokuje probleme u pronalaženju kemijskog sastava drva. Međutim, metodom spektroskopske analize razriješeno je građenje polimera lignina [50].

Lignin zapravo nije jedan spoj nego više njih. Svi su složeni, amorfni, trodimenzionalni polimeri kojima je zajednička fenilpropanska struktura, odnosno benzenski prsten s tri ugljika. U svom prirodnom neprerađenom obliku, oni su toliko složeni da niti jedan od njih nikada nije u potpunosti opisan, a imaju molarne mase koje mogu doseći 15 000 g mol<sup>-1</sup> ili više [50].

Biljke na Zemlji razgrađuju oko 150 milijardi tona lignina, što ovaj biopolimer čini jednim od najobilniji bioresursi koji pohranjuju oko 0,082 % cjelokupnog sunčevog zračenja koja presretne Zemljina površina i oko 95 milijardi tona ugljika u Zemljinoj kori. Svake

godine u svijetu se proizvede otprilike 50 milijuna tona lignina kao nusproizvoda industrije papira [48].

## **5.1 Pozitivan utjecaj lignina na svojstva drva**

### Strukturna potpora

Funkcija lignina u životu biljaka je raznolika. Pruža potporu, strukturu i izdržljivost. Lignin kao polimer grana se po cijelom tijelu biljke, vezujući njezine stanice i uklapajući se između staničnih stijenki [51].

### Otpornost na vodu

Gubitak vode u biljci može se ublažiti prisutnošću lignina, jer on služi kao barijera koja zaključava vodu unutar staničnih stijenki i osigurava put za transport vode unutar biljke. Ovo je posebno važno u sušnim uvjetima. Zapravo, veće količine lignina nalaze se u biljkama koje prežive u uvjetima suše [51].

### Tvrdoća i gustoća

Ovaj polimer je poznat kao ljepilo u strukturi drva i lijepi celulozna vlakna zajedno. Stoga igra važnu ulogu u jačanju drva [52]. Lignin je vitalan za rast i razvoj biljaka. S obzirom da daje snagu stabljikama i granama, izravno je uključen u prinose usjeva. Jače grane mogu držati veće plodove bez pucanja. Održava biljake uspravnim u nepovoljnim uvjetima [51].

Bez lignina, stablo bi moglo narasti samo do visine od oko 6 metara. Lignin također pomaže zaštititi drvo od štetnika i drugih oštećenja [53].

## **5.2 Negativan utjecaj lignina na svojstva drva**

Lignin ima negativan učinak na trajnost papira. On je uzrok ubrzanog starenja papira proizvedenog u kiselim sredinama i prisutnost mljevene drvene pulpe. Zbog primjene drvene pulpe smanjuje se količina dugih vlakana u pulpi, a posljedica je značajno opadanje čvrstoće papira [54].

Lignin nije kiselina, iako većina njih sadrži određene karboksilne kiseline, a drvo otpušta kiseline dok se kvari, kao i papir i karton koji sadrže lignin. To kvari celulozu i druge osjetljive materijale u blizini, kao i celulozna vlakna unutar samog papira koji sadrži lignin

[55]. Vlaknasta komponenta žuti papire zbog visokog sadržaja lignina [54]. Lignin požuti papir zbog oksidacije. To jest, molekule lignina, kada su izložene kisiku u zraku, počinju se mijenjati i postaju manje stabilne. Lignin će apsorbirati više svjetla, dajući tamniju boju. Novinski papir ostao bi bijel kada bi ga potpuno zaštilili od sunčeve svjetlosti i zraka. Međutim, nakon samo nekoliko sati sunčeve svjetlosti i kisika počeo bi mijenjati boju [53].

Još jedna negativnost lignina je lomljivost koja je često povezana s opsežnim umrežavanjem i jakim međumolekularnim interakcijama što rezultira slabom dimenzionalnom stabilnošću [56].

Čvrstoća kiselog papira izrađenog od mljevene drvene pulpe smanjuje se za 80% nakon 20 godina [54]. To je razlog zašto se za izradu papira ne smije koristiti mljeveno drvo ili nebijeljena vlakna [55]. Za razliku od celuloznih i hemiceluloznih polimera, lignin nije otporan na kemikalije [52].

## **6. POSTUPAK IZDVAJANJA LIGNINA IZ DRVA SA RAZLIČITIM METODAMA**

Lignin se može naći u različitim oblicima i može se izolirati sa različitim metodama. Obično je lignin koproizvod u industriji celuloze i papira, kao i nusproizvod u prethodnoj obradi lignocelulozne biomase i saharifikaciji. Ovi procesi čine lignin potencijalni izvor proizvoda s dodanom vrijednošću u kemijskoj, prehrambenoj, farmaceutskoj, tekstilnoj i kozmetičkoj industriji. Staljećima se nekoliko procesa kao što su sulfatni, sulfitni, soda i Organosolv razvijali i primijenjivali u papiru i celulozi industrije u kojima se želi ukloniti lignin [48].

Dvije glavne kemijske metode uklanjanja lignina je lužnati postupak kao što je sulfatni proces i kiseli postupak, kao što je sulfitni proces. Postupci proizvodnje celuloze korišteni tijekom godina, kako za drvena tako i za nedrvena vlakna, uglavnom se temelje na kemikalijama [36].

### **6.1 Sulfatni ili kraft postupak izdvajanja lignina iz drva**

Sulfatni ili kraft proces je najvažniji proces proizvodnje celuloze u industriji kartona i papira te je najveći opskrbljivač lignina [57]. Također je najčešće korištena metoda

delignifikacije u papirnoj industriji [55]. U svijetu se godišnje proizvede oko 130 milijuna tona sulfatne celuloze što je oko 80% proizvedene kemijske celuloze i oko 50-55 milijuna metričkih tona lignina u obliku crne tekućine [57].

Sulfatni postupak se najviše primjenjuje (96 % tržišta) za izolaciju lignina iz drvnog materijala. Uglavnom se koristi u industriji celuloze i papira. Sulfatni proces koristi velike količine natrijevog hidroksida (NaOH) i natrijevog sulfida ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) na visokoj temperaturi (150-180 °C) na oko 2 sata [48]. Proces se obično mora zaustaviti prije nego što se sav lignin ukloni, jer lignin postaje otporniji na uklanjanje, a celuloza postaje osjetljivija na korištene kemikalije. Kad bi se proces pulpiranja nastavio dok ne nestane sav lignin, nestala bi i većina celuloze [55]. Tijekom faze kuhanja, glavni dio lignina postaje topiv i zarobljen u potrošenoj tekućini za pulpu koja se naziva „crna tekućina”. Crna tekućina također sadrži značajnu količinu drvnih hemiceluloza [48].

Kuhana drvena sječka se zatim ispere, a crna tekućina se najprije koncentrira pomoću isparivača na 40-50 % sadržaja krutine. a zatim spali zbog svoje toplinske vrijednosti [48]. Izgaranje organskih tvari otopljenih u crnoj tekućini (uglavnom lignina) daje toplinu koja se koristi za stvaranje pare koja služi za pretvaranje natrijevog sulfata u natrijev sulfid. Velika količina pare proizvedene u ovom koraku čini crnu tekućinu petim najvažnijim gorivom na svijetu. Anorganske kemikalije prisutne u crnoj tekućini skupljaju se na dnu peći [57]. To omogućuje i regeneraciju reaktivne tvari za kuhanje (natrij sulfit) kroz ciklus kaustizacije. Količina lignina proizvedenog kuhanjem bilja je veća nego energija proizvedena u tvornicama te bi se mogao vrjednovati u drugim domenama. U tu svrhu, komercijalni proces LignoBoost izolira Kraft lignin iz crne tekućine visoke čistoće zakiseljavanjem tekućine s  $\text{CO}_2$  [48].

Moguće je obnoviti lignin dobiven sulfatnim postupkom snižavanjem pH vrijednosti crne tekućine [57]. Snižavanje pH vrijednosti provodi se korištenjem mineralnih kiselina kao što su sumporna ili kloridna kiselina [48]. Ugljikov dioksid koji se ispušta iz elektrana ili kotlova u obliku dimnih plinova može se koristiti za snižavanje pH vrijednosti crne tekućine, što zauzvrat pomaže da se lignin taloži na površini. Nakon toga, istaloženi lignin se može oporaviti iz crne tekućine jednostavno filtracijom i pranjem [57]. Nakon taloženja, krutine se odvajaju filtracijom, zatim se ponovno suspendiraju u vodi i sumpornoj kiselini ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kako bi se dobio niži pH od 2,5 kako bi se uklonile nečistoće [58].

Lignin dobiven nakon filtracije i ispiranja ne sadrži šećere i sumpor. U sulfatnom procesu, djelovanje jake vodene lužine uz prisutnost hidrosulfidnih iona mijenja i depolimerizira strukturu lignina. Ove strukturne promjene uključuju dodavanje tiolnih skupina, cijepanje međujediničnih eterskih veza i povećanje postojanih C–C veza i broja

fenolnih hidroksilnih skupina. Jedan od glavnih nedostataka sulfatnog lignina je da je jako kontaminiran ugljikohidratima koji dolaze iz hemiceluloza kao i nekih masnih kiselina. Osim toga, znatna količina sumpora (1-3 wt.%) obično je kovalentno vezana na sulfatni lignin u obliku tiola. Uzimajući u obzir sve ove nedostatke i veliki potencijal sulfatnog lignina kao goriva, samo 2% svih industrijskih lignina i samo 100 000 tona dostupnih sulfatnih lignina godišnje se valorizira umjesto da se spali. Kraft lignini se mogu koristiti kao disperzanti (disperzanti za boje, agrokemijski disperzanti) i emulgatori (emulgatori za asfalt). Lignin dobiven kraft postupkom ima nisku ogrjevnu vrijednost i emitira više otrovnih plinova u usporedbi s ugljenom [57].

U proizvodnji sulfatne celuloze, oko 90% drvnog lignina se otopi u tekućini za kuhanje. Preostalih 10% lignina uglavnom je odgovorno za smeđu boju kraft celuloze i nebijeljenog papira [57].

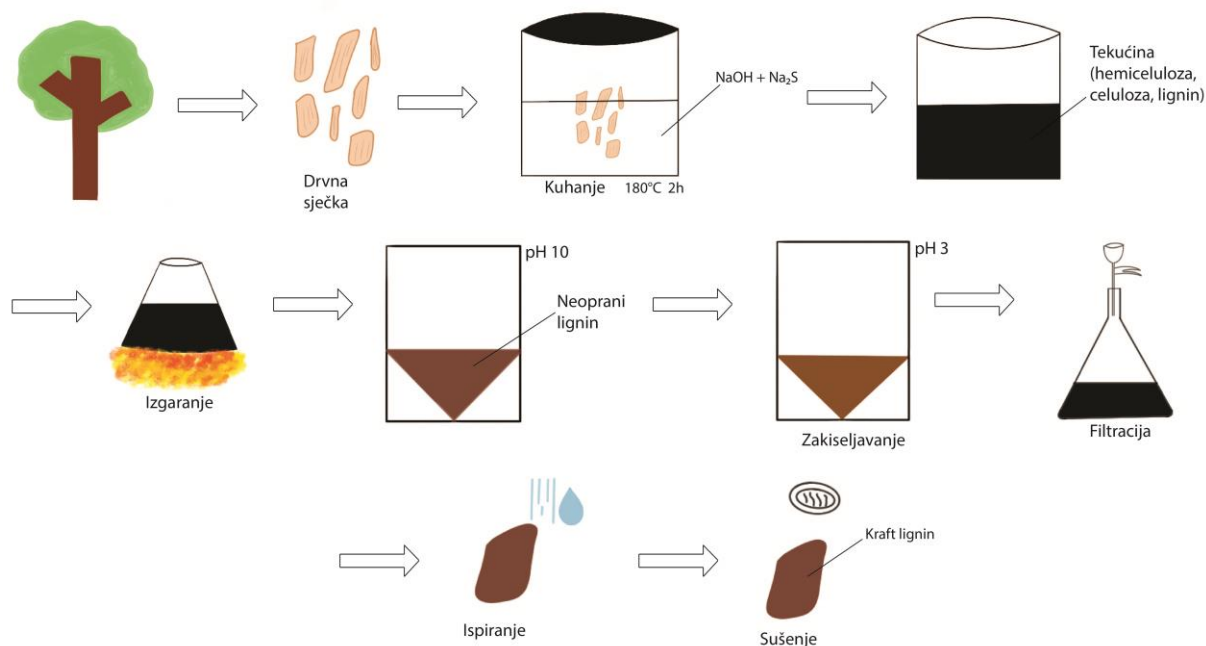
Tamno smeđi proizvod, nebijeljena sulfatna celuloza, sastoji se od dugih, jakih vlakana koja su idealna za vreće za namirnice i spremnike za transport od valovitog kartona [59].

Primarni cilj izbjeljivanja je što selektivnije uklanjanje zaostalog lignina iz pulpe, bez degradacije celuloze, jer bi se smanjio viskoznost i čvrstoća [57]. Procesi izbjeljivanja sastoje se od nekoliko faza kako bi se smanjila uporaba kemikalija i kako bi se održala čvrstoća pulpe. Pulpa se obično pere nakon svake faze izbjeljivanja kako bi se uklonio bilo koji organski materijal koji se može isprati vodom. Prve faze u procesu izbjeljivanja uklanjaju većinu preostalog lignina u nebijeljenoj pulpi; posljednje faze posvijetljuju pulpu. U prvoj fazi izbjeljivanja pulpa je izložena oksidansima koji razgrađuju polimer lignina i čine ga reaktivnijim sa drugim kemikalijama za izbjeljivanje. Klor, jeftino i snažno sredstvo za izbjeljivanje, i male količine klor dioksida, snažno oksidirajuće sredstvo, koji se već tradicionalno koriste u ovoj fazi, selektivno napaju lignin [59].

U sljedećoj fazi procesa izbjeljivanja, pulpa se izlaže otopini natrijevog hidroksida. U ovoj fazi, poznatoj kao alkalna ekstrakcija, natrijev hidroksid reagira s razgrađenim ligninom tako da se otapa u vodi i može se isprati iz pulpe. Budući da se većina preostalog lignina uklanja iz pulpe u ovoj fazi, stupanj izdvajanja je glavni izvor boje i organskog materijala u otpadnim vodama. U završnim fazama mogu se koristiti klor dioksid, natrijev hipoklorit ili vodikov peroksid za posvijetljivanje pulpe. U tradicionalnim procesima izbjeljivanja, organski otpad je relativno mali nastao tijekom posljednjih faza procesa [59].

Drvena sječka nastaje guljenjem kore drva i usitnjavanjem na manje komade kako bi se povećala površina radi boljeg prodiranja tekućine za kuhanje i učinkovitije uklanjanje lignina.

Zatim slijedi priprema tekućine za kuhanje. Tekućina za kuhanje koja se koristi u postupku kuhanja poznata je i kao bijela tekućina. Priprema se otapanjem natrijevog hidroksida (NaOH) i natrijevog sulfida (Na<sub>2</sub>S) u vodi. Ova tekućina odgovorna je za razgradnju lignina tijekom procesa kuhanje. Bijela tekućina se zajedno s drvnom sječkom miješa u digestoru i kuha. Proces kuhanja traje oko 2 sata a kuha se na temperaturi od 180°C. Tijekom kuhanja bijela tekućina prodire u drvenu sječku i otapa lignin, hemicelulozu i druge tvari iz drva. Celuloza ostaje netaknuta. Nakon kuhanja dobivena otopina naziva se crna tekućina. To je smjesa koja sadrži otopljeni lignin, hemicelulozu, anorganske kemikalije i ostatke sirovog drva. Crna tekućina se podlaže procesu izgaranja gdje se natrijev hidroksid i natrijev sulfid odvajaju i regeneriraju za ponovnu upotrebu. Nakon što se natrijev hidroksid i natrijev sulfid oprave, crna tekućina sadrži otopljeni lignin. Crna tekućina zatim se zakiseljuje da bi se lignin odvojio. Za kiseljenje crne tekućine najčešće se koristi sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) koja snižava pH vrijednost crne tekućine. Crna tekućina prije zakiseljavanja ima pH vrijednost 10, a zakiseljavanje pH vrijednost crne tekućine iznosi 3. Zakiseljavanje uzrokuje taloženje lignina kao krutine. Talog lignina poznat je kao Kraft lignin. Istaloženi lignin odvaja se od tekućine filtracijom. Zatim se ispere vodom kako bi se uklonile zaostale kemikalije i nečistoće. Posljednji proces je sušenje. Sušenje se koristi kako bi se smanjio sadržaj vlage.



Slika 1. Prikaz sulfatnog postupka izdvajanja lignina iz drva

Vlastita slika

## 6.2 Sulfitni postupak izdvajanje lignina iz drva

Godine 1867. Benjamin Chew Tilghman je patentirao postupak u kojem se razgradnja drva sumpornom kiselinom ili njezinim solima koristi za proizvodnju vlaknaste pulpe za proizvodnju papira [60]. Carl Daniel, Švedski inženjer i izumitelj eksperimentirao je izbjeljivanjem drvene mase. Prokuhao je pulpu pod pritiskom u tekućini koja je sadržavala sumpornu kiselinu. To je uzrokovalo otapanje lignina, ostavljajući samo celulozu. Svoje testove papirne mase poslao je vlasniku tvornice, Englezu T. M. Weguelinu, koji se zainteresirao za novu metodu. To je dovelo do izgradnje nove tvornice za proizvodnju papirne mase u Bergviku 1874. On je plasirao na tržište prvu sulfitnu pulpu [61]. Gotovo istodobno s Ekmanom, Alexander Mitscherlich u Njemačkoj je radio na sulfitnom procesu kuhanja drva i 1880. pokrenuo je tvornicu sulfitne celuloze u Zelli u južnoj Njemačkoj [60].

Ova metoda proizvodnje celuloze ima niske troškove proizvodnje jer su glavne kemijske sirovine koje su se koristile su sumpor i vapnenac. Rezultat pulpiranja je pulpa svjetlije boje te se može koristiti izravno za proizvodnju mnogih vrsta papira bez izbjeljivanja. Čistoća pulpe je visoka i lako se dalje prerađuje i pročišćava. Ove važne prednosti činile su proizvodnju sulfitne celuloze najproduktivnijom metodom kemijske proizvodnje celuloze između 1890. i 1937. Međutim, ova tradicionalna metoda kiselog sulfita ima širok raspon prilagodbe biljnim materijalima. Ova metoda ne bi se trebala koristiti za borove i neke materijale od širokolisnog drva i trave. Otpadna tekućina od kuhanja proizvedena postupkom proizvodnje celuloze u to vrijeme nije imala dobru metodu recikliranja, što je uzrokovalo ozbiljno onečišćenje okoliša nakon ispuštanja [62].

Sulfitna tekućina za pulpu priprema se apsorpiranjem sumporovog dioksida (pripremljenog spaljivanjem sumpora uz kontrolirani višak kisika i brzim hlađenjem plina produkta na oko 200°C kako bi se spriječila daljnja oksidacija u sumporov trioksid) u različite baze [61]. Ovisno o količini dodane baze, pH procesa može se podesiti između 1-633K, a temperatura se održava između 140° i 160° C [63].

Kuhanje je jezgra proizvodnje sulfitne kaše. U procesu kuhanja sve fizikalne i kemijske reakcije se dijele na dvije vrste. Prvi učinak je prodiranje i sulfoniranje sirovine pomoću tekućine za kuhanje, a drugi učinak je otapanje produkta reakcije i odvajanje sirovine u vlaknastu pulpu. Prodiranje tekućine za kuhanje u sirovinu oslanja se i na difuziju same tekućine za kuhanje i na kapilarno djelovanje sirovine, kao i na prisilnu infiltraciju pomoću povišenog tlaka u procesu kuhanja. Nakon što tekućina za kuhanje prodre u sirovinu, ona uglavnom reagira s ligninom u sirovini i formira ligninsulfonsku kiselinu ( $R-SO_3H$ , R ovdje

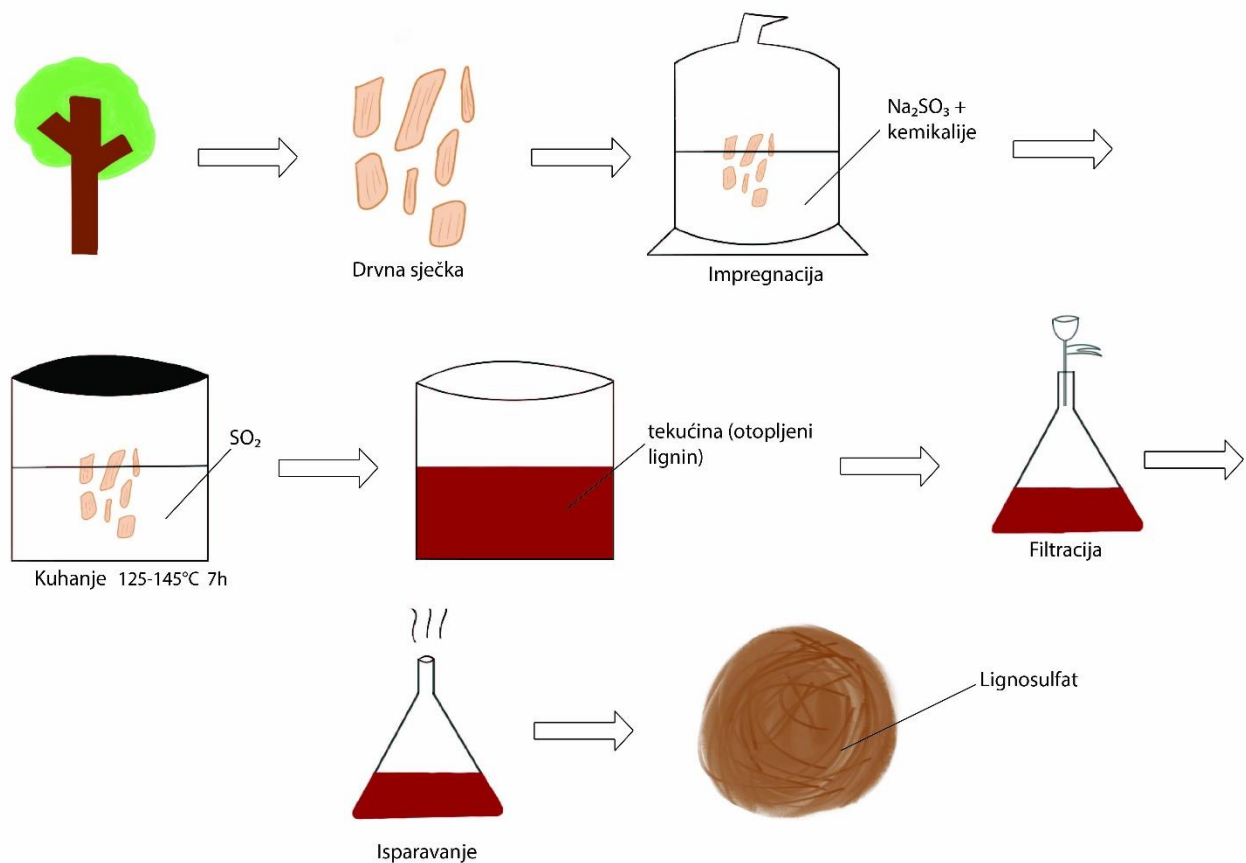
predstavlja ligninski ostatak) ili lignosulfat, koji je lako topljiv u kiseloj otopini [62]. Lignosulfati se također mogu proizvesti iz sulfatne crne tekućine. Imaju komercijalnu vrijednost jer se mogu koristiti u puno različitih svrha. To uključuje upotrebu za smanjenje prašine na cestama i kao dodatak betonskim smjesama, tekstilnim bojama, glini za opeke, stočnoj hrani i kartonu [55]. Osim toga, celuloza i hemiceluloza sadržane u vlaknima također se razgrađuju u različitoj temperaturi u kiselom ili alkalnom mediju tekućine za kuhanje, te djelomično hidroliziraju i druge komponente kao što su mast, vosak, tanin. Doći će do nekih kemijskih reakcija i većina će se otopiti [62].

Otpadna tekućina nastala kuhanjem odvojena pranjem od uparene kaše sadrži razrijeđeni produkt nastao reakcijom tekućine za kuhanje s vlaknastim sirovim materijalom i zaostalom tekućinom za kuhanje. Ova otpadna tekućina ima visoku biokemijsku potrošnju kisika i tamnu boju. Ako se izravno ispusti u vodenu površinu, uzrokovat će ozbiljno onečišćenje okoliša. Stoga je obrada i iskorištavanje otpadne tekućine od kuhanja postalo važan dio proizvodnje sulfite celuloze. Otpadna tekućina nastala kuhanjem u kiselju tekućini za kuhanje naziva se crvena tekućina. Sastav otopljenju crvene tekućine uvelike varira ovisno o korištenim sirovinama i tekućini za kuhanje. Među njima, anorganske tvari su uglavnom zaostale tekuće komponente kuhanja i anorganske soli koje se razrjeđuju iz sirovina. Organska tvar je uglavnom hidrolizat lignosulfata razrijeđen iz sirovog materijala, te hidrolizirano razrijeđen nakon razgradnje hemiceluloze i celuloze. Heksoze se uglavnom koriste u crvenju tekućini od drvene pulpe, a pentoze se uglavnom koriste u crvenju tekućini od slamnate pulpe, a prisutna je i mala količina nižih alkohola i aldaldehida. Među elementarnim sastavima crvenih tekućih suhij tvari, ugljik čini oko 32%, vodik čini 3,5% do 4,5%, a sumpor čini 3% do 10%. Stoga, uz odgovarajuću koncentraciju, crvena tekućina se može spaliti kako bi imala određenu kalorijsku vrijednost, a niska kalorijska vrijednost 1 g crvene tekuće suhe krutine je oko 1200 do 1800 J. Ove karakteristike crvene tekućine omogućuju obnavljanje anorganskih kemikalija i topline koncentriranim izgaranjem [62].

Drvena sječka se guli od kore drva te se usitnjava na manje komade kako bi se povećala površina radi boljeg prodiranja tekućine za kuhanje i učinkovitijeg uklanjanja lignina. Zatim slijedi postupak impregnacije. Postupak impregnacije ključan je jer osigurava ravnomjernu raspodjelu tekućine za kuhanje kroz drvenu sječku. Drvena sječka se stavlja u impregnator gdje se miješa s otopinom sulfita koji sadrži natrijev sulfat i druge kemikalije. Otopina sulfita koja se koristi u procesu sastoji se od natrijevog sulfita ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Često se dodaju i druge kemikalije kako bi se poboljšao proces proizvodnje kaše. Ovi dodaci mogu



uključivati kalcijev hidroksid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ili magnezijev hidroksid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) za prilagodbu pH vrijednosti i povećanja lužnatosti tekućine za kuhanje. Kuhanje drvene sječke izvodi se u digestoru. Kuhanje traje 7 sati na temperaturi 125-145°C. Nakon procesa kuhanja, istrošena tečnost koja se naziva i crvena tekućina sadrži otopljeni lignin, šećere i druge nusproizvode. Istrošena tekućina se odvaja od drvenih vlakana filtracijom. Nakon što se odvoji, crvena tekućina prolazi kroz proces oporavka kako bi se izdvojio lignin i hemiceluloza. Proces oporavka obično uključuje neutralizaciju istrošene tekućine, nakon čega slijedi isparavanje radi koncentriranja tekućine i odvajanja lignina kao krutine. Izdvojeni lignin poznat je kao Lignosulfat.



Slika 2. Prikaz sulfitnog izdvajanja lignina iz drva

Vlastita slika

### 6.2.1 Usporedba sulfatnog i sulfitnog postupka

Karakteristike sulfatnog i sulfitnog procesa mogu se usporediti na tablici 3.

Tablica 3. Prikaz karakteristika sulfatnog i sulfatnog procesa

Proces	Postotak (%) ukupne proizvodnje celuloze	Vista lignina	Stupanj iskorištenja (%)	Trenutno	Mogućnost	Molekulama masa	Disperznost	Sadržaj sumpora (%)	Sadržaj pepela (%)	Topljivost	Boja
Sulfatni	85	Kraft lignin		~0.25	Do 10	2000–3000 <sup>a</sup>	2–4	1–2.5	1–6	Alkalije, organska otapala	Tamno smeđa
Sulfitni	6	Lignosulfat		~25	Do 90	20 000–50 000 <sup>b</sup>	6–8	1.25–2.5	Do 25	Voda, ne u organskim otapalima	Svjetlo smeđa

Izvor:

<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/kraft-process>

Sulfatna proizvodnja celuloze proces dominira industrijom zbog prednosti u kemijskoj uporabi i čvrstoći pulpe [64].

Otpriblike 85% proizvedene kemijske celuloze diljem svijeta je sulfatna pulpa. Čvršća je od sulfitne pulpe, ima manji stupanj bjeline i proizvodi se s manjim prinosom. Sulfitna pulpa zahtijeva duže vrijeme probave [65]. Sulfitne pulpe nisu tako čvrste, a učinkovitost i djelotvornost procesa je osjetljivija na karakteristike vrste drva nego što je to slučaj s postupkom proizvodnje sulfatne celuloze. Stoga je upotreba sulfitne celuloze opala u usporedbi sa sulfatnom pulpom [64].

Uvjeti proizvodnje sulfitne celuloze dovode do opsežne hidrolize ugljikohidrata, a sulfitne celuloze obično imaju manji potencijal čvrstoće od sulfatne celuloze u primjenama u proizvodnji papira. Oporaba i regeneracija kemikalija u otpadnim tekućinama su teži nego kod sulfatne tekućine [66].

Celuloza se mora više izbjeljivati u sulfatnom procesu u usporedbi sa sulfitnim procesom [67].

Kod sulfatnog postupka dolazi do manjeg otapanja hemiceluloza nego kod sulfitnog postupka, a time se utječe na bolja mehanička svojstva vlakanaca, pa kasnije i papira proizvedenog od tih vlakanaca. Kod sulfatnog postupka iskorištenje celuloze iznosi do 50 % u odnosu na suhu drvenu sječku [68].

U usporedbi s lignosulfonom, kraft lignin sadrži manje ostataka ugljikohidrata i anorganske nečistoće; sadržaj sumpora je također manji, predstavljajući stoga viši stupanj čistoće. Papir izrađen sulfitnim postupkom ima manja mehanička svojstva te će brže ostariti, odnosno požutiti će brže za razliku od papira izrađenog sulfatnim postupkom. Sadržaj sumpora u oba izolirana lignina smanjuje broj primjena lignina. Lignin se može podvrgnuti katalitičkoj nadogradnji. Za većinu korištenih katalizatora, sumpor je otrov, sprječavajući korištenje lignina za daljnje korake razgradnje. Za razliku od sulfitnog procesa kod kojeg se favorizira cijepanje  $\alpha$ -aril eterske veze, u alkalnim uvjetima i  $\alpha$ - i  $\beta$ -eterske veze mogu se podvrgnuti cijepanju. Iz tog razloga kraft lignin ima nižu molarnu masu (do 25.000 g mol<sup>-1</sup>) i manji indeks disperznosti (2,5-3,5) od lignosulfata [63]. Ključna razlika između kraft lignina i lignosulfata je u tome što kraft lignin može inducirati ojačanje i povećati stakleni prijelaz i topljivost u vodi, dok lignosulfat može imati plastificirajući učinak na mehanička svojstva [69].

Celuloza sulfatnog procesa je smeđe boje. Teško se uklanja osim ako se klorov dioksid (ClO<sub>2</sub>) ne koristi kao završni izbjeljivač. Celuloza sulfitnog procesa je mutno bijele boje. Lako se izbjeljuje [70].

Namjena papira proizvedena sulfatnim postupkom su: snažne smeđe vreće, smeđi omotni papir, kartonske kutije, čvrsti bijeli papir. Namjena papira proizvedena sulfitnim postupkom su: papir za knjige i higijenske maramice [70].

### **6.3 Soda i alkalni postupak izdvajanja lignina iz drva**

Soda proces izolacije je industrijaliziran od 1853. godine i općenito se primjenjuje za nedrvnu biomasu (npr. slama, šećerna trska, bagasa) [63]. Soda proces razvijen je nekoliko godina prije sulfatnog procesa [48].

U ovoj metodi, lignoceluloza je tretirana s visoko koncentriranom (13-16 %) vodenom otopinom NaOH na oko 140-170°C, dajući lignin niske molekularne težine ( $M_w$  između 1000-3000  $g\ mol^{-1}$ ) s disperznošću koja se može usporediti s onom dobivenom sulfatnom metodom proizvodnje celuloze (2,5-3,5) [63].

Dodatak antrakinona (0,1 %) stabilizira hidroceluloze, sprječava njihov napad alkalnog medija i katalizira delignifikaciju. Dio crne tekućine koja sadrži lignin se koncentrira i spaljuje u kotlu za stvaranje energije i obnavljanje soli polazne tekućine. Drugi dio crne tekućine može se tretirati za obnavljanje lignina, uglavnom korištenjem postupka kiselog taloženja [48].

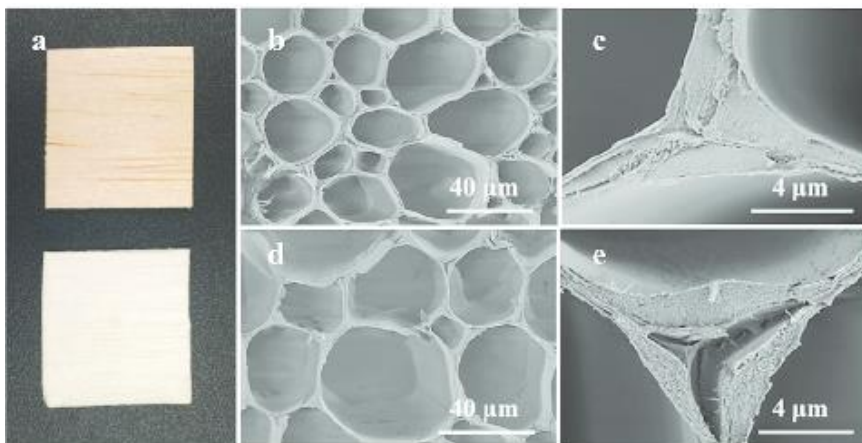
Delignifikacija je posljedica hidrolize esterskih veza između lignina i hemiceluloze, dok je djelomična dekonstrukcija lignina uzrokovana cijepanjem  $\alpha$ - i  $\beta$ -eterske veze. Soda lignin, oporavljen kao talog nakon zakiseljavanja tamne tekućine, bez ikakvih dodataka kao što je sumpor. Osim upotrebe natrijevog hidroksida, istraženi su alkalni hidrotermalni procesi s različitim bazama. Obrada klipova kukuruza s  $Ca(OH)_2^{44}$  i ražene slame s  $Ba(OH)_2^{45,46}$  omogućuje istovremeno stvaranje mliječne kiseline i lignina [63]. Prednost soda procesa je odsutnost sumpora u proizvodima kuhanja što je glavni način da se dobije lignin čišći od Kraft lignina [48].

### **6.4 Organosolv postupak izdvajanja lignina iz drva**

Organosolv je lignin koji je odcijepljen od lignoceluloznih materijala i otopljen u organskim otapalim. Obično je organosolv lignin po strukturi bliži prirodnom ligninu u usporedbi s drugim tehničkim ligninima. Međutim, to uvelike ovisi o težini izdvajanja. Otapalo također igra značajnu ulogu u prinosu i sastavu proizvoda [71].

Metode izdvajanja temelje se na hidrotermalnoj obradi biomase s mješavinom vode, organskog otapala i povremeno dodatnih aditiva za dobivanje visokokvalitetnog lignina bez sumpora. Većina korištenih otapala ima niska vrelišta i stoga se mogu lako ukloniti i reciklirati. Dobiveni lignin ima mali broj modifikacija u usporedbi s prirođenim ligninom. Organosolv postupak zapravo prvenstveno cijepa veze ugljikohidrata i lignina ostavljajući visoku molekularnu masu i samo djelomično modificiran lignin. Iz tog razloga, organosolv lignin je dobar kandidat za pripremu polimera, poput fenola na biološkoj bazi. Obično se koriste organska otapala kao što su metanol, etanol, aceton ili njihova smjesa. Lignin se obnavlja na kraju procesa kao talog, nakon dodatka velike količine vode. Dodatak kiselog katalizatora u medij za izradu kaše uzrokuje cijepanje više eterske veze, ali također pogoduje pojavi intramolekularne kondenzacijske reakcije, što dovodi do složenije strukture lignina [63].

Na slici 1. Prikazano je koliko delignifikacija utječe na izgled drva. Na slici a prikazana je optička slika drva prije (gore) i poslije (dolje) delignifikacije. Slike povećanja (b, c) presjeka izvornog drva pokazuju mikrostrukturu drva. Slike povećanja (d, e) poprečnog presjeka delignificiranog drva koje potvrđuju prisutnost dobro očuvane strukture drva.



Slika 3. Izgled drva prije i poslije delignifikacije

Izvor: [https://www.researchgate.net/figure/Delignification-of-wood-a-an-optical-image-of-wood-before-up-and-after-down\\_fig1\\_297608059](https://www.researchgate.net/figure/Delignification-of-wood-a-an-optical-image-of-wood-before-up-and-after-down_fig1_297608059)

## 7. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je prikazati i razjasniti razlike između sulfatnog i sulfitnog postupka, te kako ta razlika utječe na proizvodnju bezdrvnog papira. Sulfatni i sulfitni procesi razlikuju se u svom načinu odvajanja lignina iz drvene kaše. Koriste različite kemikalije odnosno tekućine za odvajanja lignin. Sulfatni postupak koristi otopinu natrijevog hidroksida i natrijev sulfida za odvajanje (otapanje) lignina dok sulfitni postupak koristi otopinu natrijevog sulfita. Razlikuju se po vremenu i stupnjevima kuhanja drvene sječke u tim tekućinama. Naime, kuhanje u sulfatnom postupku je znatno manje, a temperatura nešto veća nego što je to slučaj u sulfitnom procesu. Također razlikuju se i u boji tekućina koja se dobiva nakon kuhanja drvene sječke. Tekućina u sulfatnom postupku je crne boje dok je u sulfitnom postupku crvene boje. Razlikuju se u i vrstama bezdrvnih papira dobivenih tim postupcima. Sulfatni proces proizvodi materijale za pakiranje i industrijski papir kao što su smeđe vreće, smeđi omotni papir, čvrsti bijeli papir. Sulfitni proces proizvodi fini papir kao što je papir za knjige i higijenske maramice. Istraživanjem ove teme zaključeno je da je bezdrveni papir koji je napravljen sulfatnim postupkom izdvajanja lignina čvršći, odnosno ima bolja mehanička svojstva te kako s vremenom neće tako brzo ostariti i požutjeti u odnosu na bezdrveni papir koji je napravljen sulfitnim postupkom izdvajanja lignin. Međutim celuloza u sulfatnom postupku mora se više izbjeljivati u usporedbi sa sulfitnim postupkom. Razlog tomu je što je sama celuloza sulfatnog procesa smeđe boje dok je u sulfatnom procesu bijele boje.

## 8. LITERATURA

- [1] <https://www.kopitehna.hr/blog/vrste-papira> (pristup: 09.06.2023.)
- [2] <https://www.prontopack.com/en/words-of-paperboard-paperboards-grammage/> (pristup: 09.06.2023.)
- [3] <https://extension.okstate.edu/fact-sheets/basics-of-paper-manufacturing.html> (pristup: 04.06.2023.)
- [4] <https://www.britannica.com/technology/paper> (pristup: 04.06.2023.)
- [5] <https://www.prestonboard.co.uk/2018/04/18/what-is-paperboard-used-for/> (pristup: 04.06.2023.)
- [6] <http://materijali.grf.unizg.hr/media/10%20Karton%20i%20ljepenka.pdf> (07.06.2023.)
- [7] <https://www.sadramin.com/en/product/writing-paper/>
- [8] <https://www.britannica.com/technology/papermaking/Paper-grades> (pristup: 05.06.2023.)
- [9] <https://papircoop.rs/ambalazni-papir/> (pristup: 07.06.2023.)
- [10] <https://www.thomasnet.com/articles/plant-facility-equipment/types-of-paper/> (pristup: 05.06.2023.)
- [11] <https://dokumen.tips/documents/vrste-papira-antun-a.html?page=1> (pristup: 10.06.2023)
- [12] <https://www.crescat.hr/proizvod/bugacica-upojni-papir/> (pristup: 11.06.2023.)
- [13] <https://www.tart.eu/en/products/packaging-materials/wrapping-paper/> (pristup: 11.06.2023.)
- [14] [http://www.puntofocal.gov.ar/notific\\_otros\\_miembros/ken404\\_t.pdf](http://www.puntofocal.gov.ar/notific_otros_miembros/ken404_t.pdf) (pristup: 11.06.2023.)
- [15] <https://www.architecturelab.net/types-of-paper/> (pristup: 11.06.2023.)
- [16] <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/recycled-paper> (pristup: 11.06.2023.)
- [17] Šušić, T (2014.) Istraživanje utjecaja različite vrste i gramature papira na kvalitetu forme bešavnog uveza. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet
- [18] <https://www.peterspapers.co.za/know-your-paper-terms-wood-free-paper/> (pristup: 19.06.2023.)
- [19] <https://cliffe-enterprise.com/printing/paper/magazine-printing-paper/> (pristup: 19.06.2023.)
- [20] <https://www.adazing.com/encyclopedia/woodfree-paper/> (pristup: 11.06.2023.)
- [21] Lozo, B. (2014.) Papir [online] Zagreb: Grafički fakultet: Sveučilište u Zagrebu
- Dostupno na:

- <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Nastavni%20materijali%20kolegij%20Papir.pdf> [19. lipnja 2023.]
- [22] What are the most used Printing Paper Grades? (2020.) Dostupno na: <https://www.plgimpex.com/post/woodfree-papers> [19. lipnja 2023.]
- [23] Herbert, H. (2006.) Handbook of Paper and Board. Weinheim: Druckhaus Diesbach GmbH
- [24] The main characteristics of coated paper (2019) Dostupno na: <http://www.arteckpaper.cn/news/10.html> [19. lipnja 2023.]
- [25] <https://paper.domtar.com/blog/coated-vs-uncoated-paper-when-to-use-which/> (Danielle Sinclair 2019.)
- [26] What are the most used Printing Paper Grades? (2020.) Dostupno na: <https://www.plgimpex.com/post/woodfree-papers> [19. lipnja 2023.]
- [27] Uncoated WoodFree Paper. Dostupno na: <https://europeprintpapers.com/shop/europe-papers/uncoated-woodfree-paper/> [19. lipnja 2023.]
- [28] REGULATION (EC) No 139/2004 MERGER PROCEDURE (2006.) Dostupno na: [https://ec.europa.eu/competition/mergers/cases/decisions/m5283\\_20081031\\_20310\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/competition/mergers/cases/decisions/m5283_20081031_20310_en.pdf) [19. lipnja 2023]
- [28] Uncoated WoodFree Paper. Dostupno na: <https://europeprintpapers.com/shop/europe-papers/uncoated-woodfree-paper/> [19. lipnja 2023.]
- [29] Offset paper primer. Dostupno na: <https://www.paperindex.com/academy/paper-grades/offset-paper-primer> [21. lipnja 2023.]
- [30] Paper 101: The Different Types of Paper Finishes (2023.) Dostupno na: <https://www.wcpsolutions.com/news/paper-101-the-different-types-of-paper-finishes/> [19. lipnja 2023.]
- [31] Lučić Tomac, S. Vrste papira, Predavanje, Grafička tehnologija. Dostupno na: [https://nastava.asoo.hr/wp-content/uploads/2020/03/Grafi%C4%8Dki-tehni%C4%8Dar\\_Grafi%C4%8Dka-tehnologija\\_Vrste-papira\\_2.-razred.ppsx](https://nastava.asoo.hr/wp-content/uploads/2020/03/Grafi%C4%8Dki-tehni%C4%8Dar_Grafi%C4%8Dka-tehnologija_Vrste-papira_2.-razred.ppsx)
- [32] The Raw Material Used for Paper Industry (2017.) Dostupno na: <https://balajichemsolutions.com/the-raw-material-used-for-paper-industry/> [6. lipnja 2023.]
- [33] <https://www.aboutmechanics.com/what-is-paper-pulp.htm> (Paul Scott 2023.)
- [34] What Is Wood Pulp? (2017.) Dostupno na: <https://www.aymachinery.com/news/what-is-wood-pulp.html> [6. lipnja 2023.]



- [35] Zhong Liu, Huimei Wang and Lanfeng Hui, *Pulping and Papermaking of Non-Wood Fibers*, 2017.
- [36] The environmentally benign pulping process of non-wood fibres [online]. Dostupno na: <https://www.thaiscience.info/journals/Article/SJST/10890500.pdf> [27. lipnja 2023.]
- [37] M. Medved (2018) Pogoni za proizvodnju papira. Završni rad. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Fakultet elektronike, računarstva i informacijskih tehnologija.
- [38] <https://recycled-papers.co.uk/green-matters/recycled-paper-manufacture>
- [39] <https://www.vaisala.com/en/industries-applications/pulp-paper-and-wood/paper-sizing-process>
- [40] Gullichsen, J.; Paulapuro, H. „Papermaking Science and Technology“, 19 books, SBN 952-5216-00-4, Fapet Oy, Helsinki, 2000.
- [41] Martin A. Hubbe, Robert A. Gill (2017.) *Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role*  
[https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes\\_11/BioRes\\_11\\_1\\_2886\\_Review\\_Hubbe\\_Gill\\_Fillers\\_Papermaking\\_Props\\_Usage\\_Prac\\_Mechanistic\\_Role\\_8676.pdf](https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes_11/BioRes_11_1_2886_Review_Hubbe_Gill_Fillers_Papermaking_Props_Usage_Prac_Mechanistic_Role_8676.pdf)
- [42] Nikolina J. Utjecaj strukture papira i koncentracije crnog pigmenta na formiranje raster-skih elemenata. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet
- [43] <https://www.dhanveenpigments.com/know-everything-about-various-kinds-of-pigments> (pristup: 20.06.2023.)
- [44] [https://www.rainforestinfo.org.au/good\\_wood/wfr\\_papr.htm](https://www.rainforestinfo.org.au/good_wood/wfr_papr.htm) (pristup: 20.06.2023.)
- [45] Pulp and Paper Manufacturing Process in the paper industry. Dostupno na: <https://www.pulpandpaper-technology.com/articles/pulp-and-paper-manufacturing-process-in-the-paper-industry> [22. lipnja 2023.]
- [46] Paper Manufacturing Process: How Paper is Made? Dostupno na: <https://www.deskera.com/blog/paper-manufacturing-process-how-paper-is-made/> [22. lipnja 2023.]
- [47] Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees Dostupno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2949025/> [26. lipnja 2023.]
- [48] Triblota, A., Amerb, G., Abdou Alioa, M., Baynasta, H., Delattrea, C., Ponsa, A., Mathiasb, J., Calloisc, J., Viala, C., Michauda P., Dussapa, C. Wood-lignin: supply, extraction

processes and use as bio-based material (2019.) Dostupno na: <https://hal.inrae.fr/hal-02608823/document> [27. lipnja 2023.]

[49] Kai, D., Ping Chow, L., Jun Loh, X. (2018) Lignin and Its Properties: Introduction, Singapore, Department of Materials Science and Engineering, National University of Singapore

[50] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4242356/> (pristup: 25.06.2023.)

[51] <https://study.com/academy/lesson/lignin-definition-properties-function.html>

(pristup: 25.06.2023.)

[52] Evaluation and prediction of wood properties in pulp and paper production

Dostupno na: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:941001/FULLTEXT01.pdf>

[27. lipnja 2023. ]

[53] Why do newspapers turn yellow over time? Dostupno na: [27. lipnja 2023.]

[54] Malachowska, E., Dubowik, M., Boruszewski P., Lojweska J., Przybysz, P. Influence of lignin content in cellulose pulp on paper durability (2020). Dostupno:

<https://www.nature.com/articles/s41598-020-77101-2> [27. lipnja 2023.]

[55] <https://cool.culturalheritage.org/byorg/abbey/ap/ap04/ap04-4/ap04-402.html> (pristup: 27.06.2023.)

[56] Zollfrank, C., Dörrstein, J., Scholz, R., Schwarz, D., Schieder, D., Sieber, V., Walther, F.

(2018) Effects of high-lignin-loading on thermal, mechanical, and morphological properties of bioplastic composites [online]. Dostupno na:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263822317324352> [27. lipnja 2023.]

[57] Fernández-Rodríguez, J. (2019) Separation of functional molecules in food by membrane technology: Kraft process [online]. Dostupno na:

<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/kraft-process>

[58] Jardim, M., Hart, P., Lucja, L., Jameel H. Insights into the potential of hardwood kraft lignin to be a green platform material for emergence of the biorefinery (2020.) Dostupno na:

<https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1795>

[59] Environmental comparison of bleached kraft pulp manufacturing technologies (1995)

[online]. Dostupno na:

[https://web.archive.org/web/20041217104453/http://www.environmentaldefense.org/documents/1626\\_WP5.pdf](https://web.archive.org/web/20041217104453/http://www.environmentaldefense.org/documents/1626_WP5.pdf) [12. srpnja 2023.]

- [60] Fernández-Rodríguez, J. (2019) Lignin separation and fractionation by ultrafiltration: Sulfite process [online]. Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/sulfite-pulping>
- [61] <https://www.tekniskamuseet.se/en/learn-more/swedish-inventors/carl-daniel-ekman-sulphite-process/> (pristup: 02.07.2023.)
- [62] <https://www.paperpulp.com/news/How-much-do-you-know-about-sulfite-pulping.html> (pristup: 02.07.2023.)
- [63] Graglia, M. Lignin Valorization: Extraction, Characterization and applications (2016.) Dostupno na: <https://d-nb.info/1219077585/34>
- [64] Juliana Jardim, M., Hart, P., Lucian, L., Hasan, J. Insights into the Potential of Hardwood Kraft Lignin to Be a Green Platform Material for Emergence of the Biorefinery (2020.) Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1795>
- [65] Helmut, K. Handbook of Print Media (2001.) Heidelberger Druckmaschinen AG Kurfürsten-Anlage 52–60 69115 Heidelberg Germany
- [66] H.L. Hintz (2001.) Encyclopedia of Materials: Science and Technology: Sulfite and Solvent Pulping Processes [online]. Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/sulfite-pulping>
- [67] [https://nitsri.ac.in/Department/Chemical%20Engineering/M2\\_Paper,\\_Sugar,\\_Soap,\\_Oils.pdf](https://nitsri.ac.in/Department/Chemical%20Engineering/M2_Paper,_Sugar,_Soap,_Oils.pdf) (pristup: 5.8.2023.)
- [68] Zrnčević, S. Obrada industrijske otpadne vode iz proizvodnje celuloze i papira (2019.) Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/file/338845>
- [69] What is the Difference Between Kraft Lignin and Lignosulfonate (2022.) Dostupno na: <https://www.differencebetween.com/what-is-the-difference-between-kraft-lignin-and-lignosulfonate/> [6. srpnja 2023].
- [70] M.Gopala Outlines of chemical technology-for the 21<sup>st</sup> century, New Delhi, 1973.
- [71] Applications of Lignin in Wood (2018.) Dostupno na: <https://encyclopedia.pub/entry/9569> [26. lipnja 2023.]