

CELULOZA I TEHNOLOGIJA PAPIRA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Drvo i kemija drva

Drvo i drvna vlakna

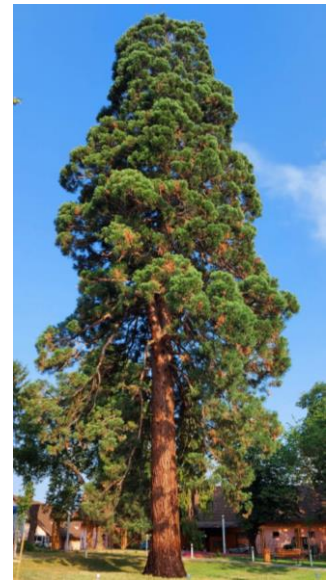
Drvo je osnovni izvor celuloznih vlakana.

Drvo služi kao građevni i tehnički materijal, a i kao sirovina u kemijskoj industriji: produkti su celuloza, šećeri, boje, eterična ulja, smole.

Osim drva, celulozu sadrže i druge biljke.

Celuloza se najvećim dijelom koristi za proizvodnju raznih vrsta papira (papir za pisanje, papir za tisak, papir za izradu ambalaže, omotni papir)

Drvo sadrži: celulozu, lignin, hemicelulozu, vodu, mineralne tvari, akcesorske sastojke (proteini, smole, masti, tanin, boje, škrob, eterična ulja)



Kako odvojiti celulozu iz biljnih materijala? Za što ona služi?

Podjela drvnih vrsta

- listače
- četinjače

Listače mogu biti tvrde i meke.
Kritosjemenjače.

Listopadno drvo ili bjelogorica.

Tvrde: hrast, javor, bukva, grab, kesten

Meke: lipa, breza, topola, vrba

Četinjače - crnogorično drveće i grmlje
Golosjemenjače, konifere.

Isključivo su meko drvo.

Za proizvodnju vlakana upotrebljavaju
se uglavnom bor, jela i smreka.

Najviše su rasporostranjene u sjevernom dijelu
američkog i euroazijskog kopna.

Najveće površine: kanadska sjeverna šuma.

Celuloza dobivena preradom četinjača (eng. softwood pulp)

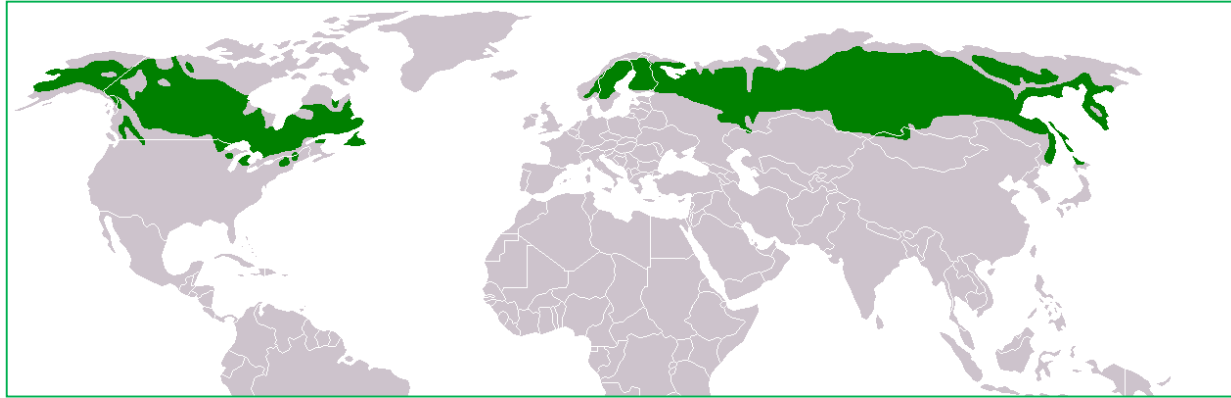


breze (*Betula*)
Lokve, 2020.



jela (*Abies alba*)
Delnice, 2023. 4

Tajga se proteže od Skandinavije preko Rusije sa Sibirom do sjeverne Kine pa prema sjevernom Japanu, sjevernom dijelu SAD-a i Kanadi.



Zbog hladne klime, oštih i dugih zima, tajga ne sadržava puno drvnih vrsta. Ovim šumama dominira meko drvo, ruska tajga predstavlja najveće zalihe mekog drveta.

Smreka i bor dominantni su u Skandinaviji.

U Sibiru je najviše breza, a ima i ariša koji je čest i u sjevernom Japanu

Sjeverna Amerika: meke vrste (bor, sekvoja, jela)
i tvrde vrste (hrast i javor)

Miješane šume nalaze se južno od tajge.

Ove su šume bogate drvnim vrstama zbog povoljne klime.



Sadrže meko i tvrdo drvo (u promjenljivim omjerima).

Srednja Europa: meko drvo u planinskim predjelima (smreka i ariš) i tvrdo drvo (bukva i hrast).

Jugoistočni dijelovi Sjeverne Amerike: miješane šume.

Azija: južno od tajge i tamo gdje nije pustinja; dio Kine i veći dio

Japana: dosta tvrdog drva, a i uobičajene vrste miješanih šuma te posebne vrste: bambus (zapravo nije pravo drvo, već trava) i ginko.

Južni dijelovi Zemlje: tvrdo drvo (eukaliptus, mahagonij), meko drvo (araukarija).



čileanska araukarija



mahagonij



eukaliptus

Šume mediteranskog tipa obuhvaćaju stabla koja rastu u područjima s mediteranskom klimom: različite vrste palmi* (nisu ni tvrdo ni meko drvo), šume stabala tvrdog drva, borovi i cedrovi (meko drvo).



**Palme zapravo nisu ni tvrdo ni meko drvo, one su posebna kategorija.*

Tropske kišne šume rastu sve do ekvatora u Srednjoj i Južnoj Americi, u središnjoj Africi, zapadnoj obali Indije i jugoistočnoj Aziji uključujući Indoneziju.

U njima rastu brojne vrste drveća. Njima dominira tvrdo drvo, a u nekim se šumama javljaju i papratnjače.

Tu su i tropske šume u kojima nema toliko vlage i oborina i u kojima dominiraju palme (npr. na Karibima) i bambus (u jugoistočnoj Aziji).

Gotovo polovica (47 %) svjetskih šuma nalazi se u tropskom pojasu.



Različiti oblici stabala

Tip palme



Palm type, large leaves on the top. Normally on stem and no branches.

Tip smreke

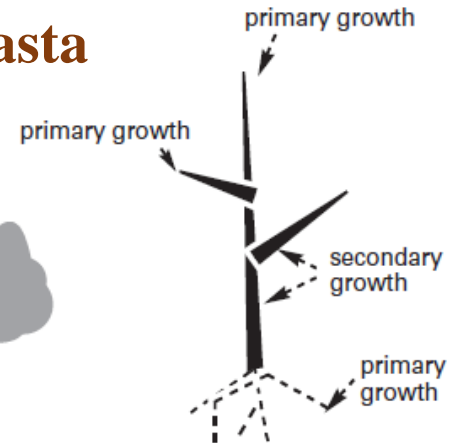


Spruce type, bottle-brush structure. Short branches. Mostly one stem.

Tip hrasta



Oak type, long branches forming crowns. Often multiple stems.



Primary growth prolongs the tips of stem, branches and root
Secondary growth makes the stem branches and roots thicker

Figure 2.8. Different shapes of trees. The palm type differs from the other two main types in the aspect that they lack secondary growth.

Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.

Drvo – prirodno dobro, sirovina.

Drvo kao industrijska sirovina: stablo s kojeg su odvojeni kora, korijen, grane, lišće i liko.

Drvo ima:

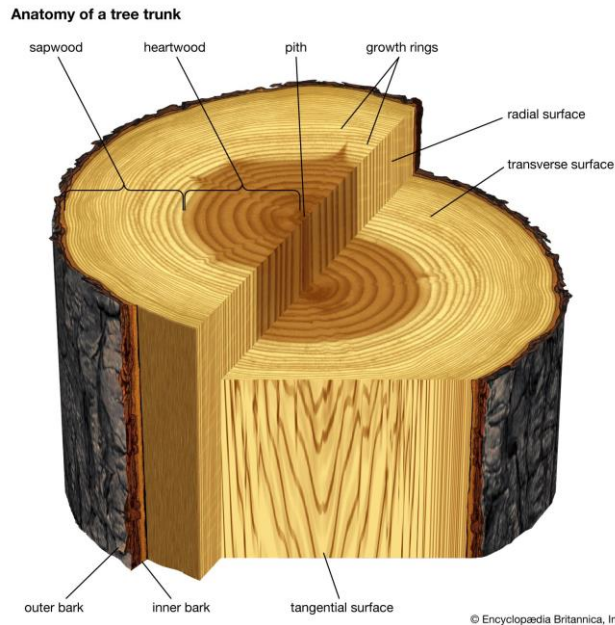
a) provodnu funkciju: provodi vodu i sokove koji su biljna hrana (od korijena do listova i obratno)

b) mehaničku funkciju: nosi drvenu masu i drži je uspravno

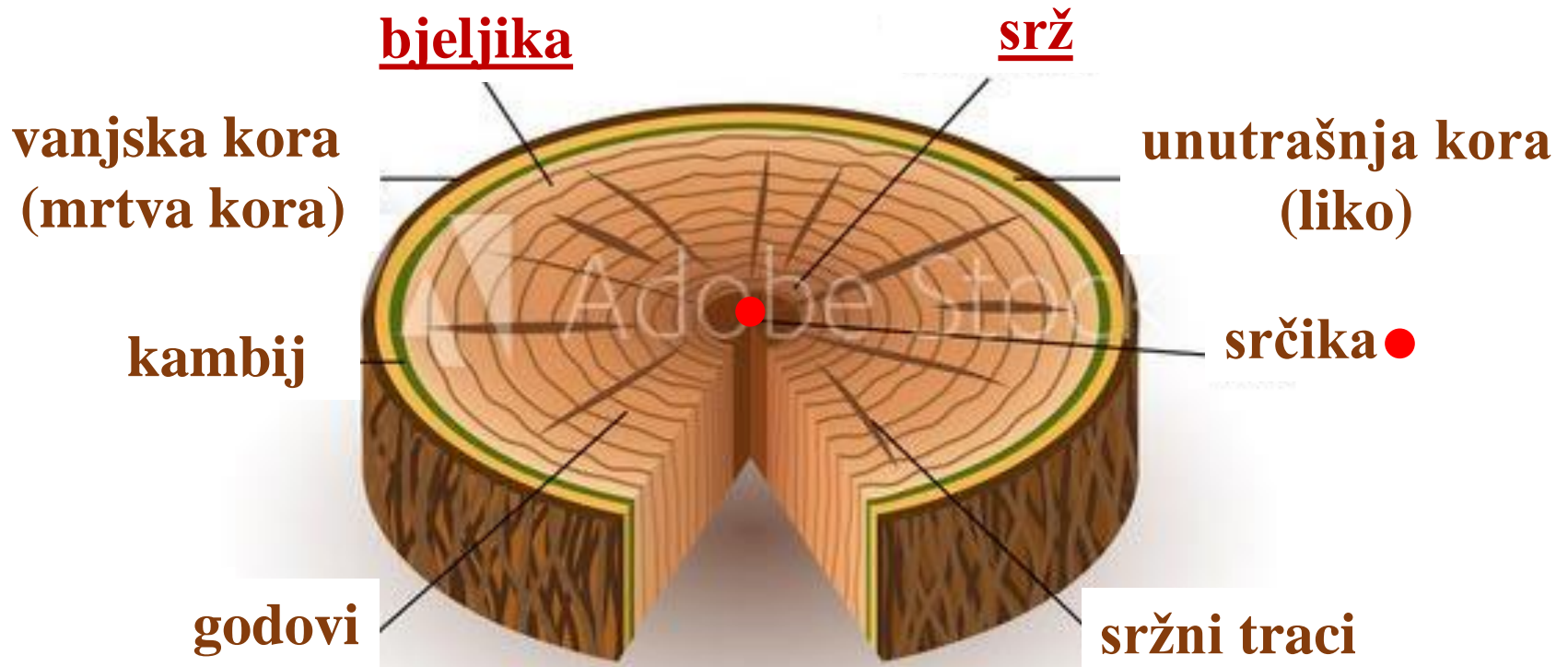
Drvo kao materijal: dobra mehanička, izolacijska, zvučna i estetska svojstva.

Poprečni presjek drva:

- vanjska kora
- unutrašnja kora ili liko
- kambij
- bjeljika (bijel)
- srž ili jezgra
- srčika



Makroskopska struktura drva



Bjeljika i srž čine stvarnu drvnu masu iz koje se izdvajaju celulozna vlakna.

1. **vanjska kora** služi za zaštitu drva, tj. kao omotač (mrtvi sloj)
2. **unutrašnja kora ili liko** – nastaje diobom stanica kambija prilikom rasta drva
3. **kambij** – nalazi se između lika i bjeljike, sadrži žive biljne stanice koje se razmnožavaju i drvo raste. Sam se rast odvija tako da se diobom stanica stvara drvena masa (prema srži), a kora se stvara prema vanjskoj strani
4. **bjeljika (bijel)** – dio drva koji čine vanjski slojevi drva bliže kori, različite je debljine (ovisno o starosti drva), ponekad se ne razlikuje od srži jer mogu biti istog obojenja, *eng. sapwood*
5. **srž** – obično je tamnija od bjeljike, nalazi se između bjeljike i srčike, u tom su dijelu živom stablu sve stanice odumrle, *eng. hearthwood*
6. **srčika** – središnja jezgra stabljike, *eng. pith*

U zoni bjeljike i srži nalaze se ***koncentrični prstenovi (godovi)***. Oni su širi ako su povoljniji uvjeti života stabla, tj. gdje ima više vlage i gdje je povoljnija temperatura.

Pore (jažice) i sržni traci služe za prijenos vode i sokova u drvu, obično se zamjećuju kao svjetliji tragovi.

Mikroskopska struktura drva

Poput drugih živih biljnih organizama, drvo se sastoji od biljnih stanica koje su njegovi osnovni životni dijelovi.

Živa se biljna stanica sastoji od:

stanične membrane, staničnog soka, stanične jezgre, protoplazme.

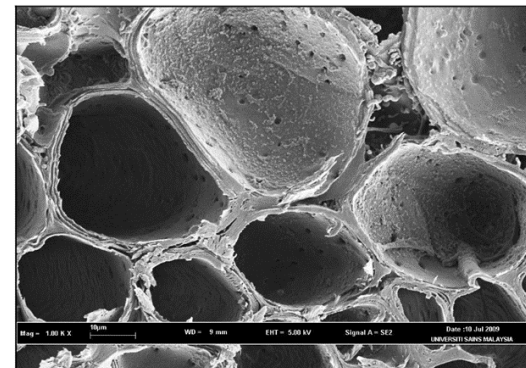
Stanica prestaje proizvoditi sokove i vodu s prestankom života i tada gubi jezgru i protoplazmu, a preostaje joj membrana koja je tada glavni dio mrtve biljne stanice. Od tih su stanica izgrađene srž i bjeljika i one služe za očvršćivanje drva. Stanice u srži često sadrže smolu i tanin koje ih čine otpornima i zbog njih je srž tamnije boje.

Grupe biljnih stanica (razlikuju se po funkciji i obliku):

- 1. parenhimske:** služe za spremanje hrane u biljci, neotporne su, od njih su izgrađeni kambij i liko, kratke su i velikog promjera, jajolike ili oblika poliedra, tankih su membrana

Parenhimske stanice

Abdullah et al., Palm trunk polymer composite: morphology, water absorption, and thickness swelling behaviour, *BioResources* 7(3), 2012, 2948-2959.

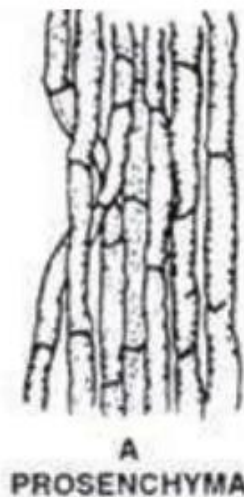


2. prozenhimske: značajne su za industriju celuloze, provode hranu u biljci, vlaknastog su oblika, izdužene i šuplje

U listačama se zovu traheje (kraće i većeg promjera), a u četinjačama traheide (izdužene i malog promjera).

Prozenhimske stanice

<https://www.plantscience4u.com/2018/11/5-different-types-of-fungal-tissue.html>

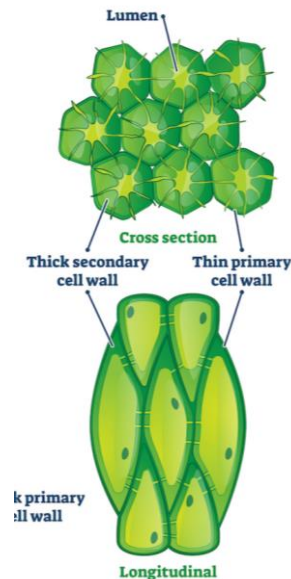


3. sklerenhimske: pojavljuju se isključivo kod listača, vrsta su mrtvih stanica koje imaju zadebljanu staničnu membranu, pružaju mehaničku potporu i snagu biljkama. Kad se nalaze u snopićima, zovu se libriform ili drvena vlakna. Listače su po sastavu složenije od četinjača, tj. četinjače su primitivnije drvene vrste.

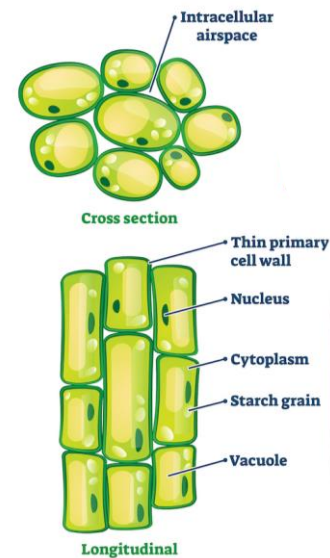
Sklerenhimske i parenhimske stanice

<https://open.lib.umn.edu/horticulture/chapter/6-1-plant-cells-and-tissues/>

Sclerenchyma tissue



Parenchyma tissue



Da bi se u drvu provodila biljna hrana, stanice su međusobno povezane, tj. stanične su membrane vrlo tanke i propusne. To nije moguće kod membrana koje su mrtve ili zadebljane.

Struktura stanične membrane također je važna za celuloznu industriju jer je važno znati kako što pravilnije provesti kuhanje drva da bi se izdvojili pojedini sastojci.

Stanična membrana ima nekoliko slojeva. Kod listača sekundarna i tercijarna stijenka sadrže najviše celuloze, a srednja najviše lignina.

Kod četinjača je raspodjela kemijskih sastojaka drva u slojevima membrane biljne stanice ravnomjerna.

Jažice (pore) služe za prolaz tekućine, one su otvori u sekundarnome sloju stijenke stanica drva, otvorene su prema lumenu stanice (staničnoj šupljini), a prema susjednim su stanicama zatvorene jažičnom membranom. One su važne u tehnološkom procesu prerade drva: brzina difuzije kemikalija pri kuhanju drva ovisi o obliku, broju i veličini jažica.

Drvena vlakna

Dimenzije vlakana*: duljina, širina, debljina membrane, promjer lumena (šupljina).

vrsta	duljina vlakna	promjer vlakna (širina)	odnos duljine i širine vlakana
jela	3,0	0,035	86
bor	3,5	0,05	70
smreka	3,2	0,047	68
bukva	1,2	0,022	54
breza	1,2	0,030	40
topola	1,15	0,032	36

Drvne vrste koje brzo rastu imaju kratka i široka vlakna (npr. topola).

Drvne vrste koje sporo rastu imaju duga i tanka vlakna (npr. jela). Iz njih se dobiva celuloza boljih mehaničkih svojstava.

*Napomena: Kod istih vrsta, dimenzije vlakana mogu se razlikovati zbog različitih uvjeta rasta.

Fizička svojstva drva

U mehaničkoj preradi drva, važna su fizička svojstva. Poznavanje tih svojstava omogućuje dobro vođenje tehnološkog procesa kuhanja drva, određivanje količine drva i kemikalija u tom procesu.

1. Gustoća drva (volumenska masa): omjer mase i volumena drva, ovisi o vrsti drva i uvjetima rasta (građa svake vrste drva, tj. veličina i broj šupljina, debljina stijenki staničnih membrana, broj i položaj jažica)

Primjeri prosječnih gustoća apsolutno suhog drva (osušeno do konstantne mase na 103 ± 2 °C): **bor 520 kg/m^3 , breza 600 kg/m^3 bukva 700 kg/m^3**

Gustoća drva ovisi i o vremenu sječe, a najbolje je drva sjeći zimi kada drvo sadrži manje vode i sokova jer je proces rasta gotovo prekinut.

2. Nasipna masa sječke:

Drvo se u tvornicama prerađuje u sječku i kuha da bi se tako proizvela celuloza pa je važno poznavati nasipnu masu sječke: masa 1 m^3 sječke, varira ovisno o zbijenosti, važno ju je znati radi doziranja u kotlove za kuhanje: **breza 195 kg/m^3 bukva 210 kg/m^3**

3. **Sadržaj vlage (vode u drvu):** to je relativna vlažnost drva
kg vode/kg vlažnog drva

Varira ovisno o uvjetima rasta i vremenu sječe.

Svježe posječeno drvo može imati i više od 50 % vlage.

Bjeljika drva sadrži najviše, a srž najmanje vlage.

hrast



bukva



jela



bor



Kemija drva

CELULOZA

Anselme Payen utvrdio je 1838. da je vlaknasta komponenta biljnih vrsta imala jedinstvenu kemijsku strukturu kojoj je dao ime celuloza.

Celuloza je glavna tvar u staničnoj stijenci viših biljaka. Proizvode je i neke alge, bakterije, gljive i protozoe.

Najraširenija je vrsta prirodnih polimera.

Makromolekularna priroda celuloze određena je oko 1930.

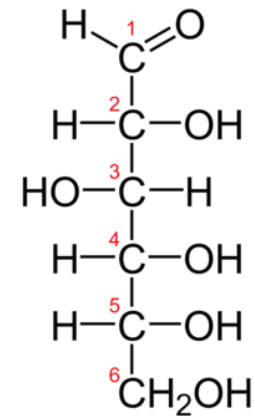
Tada je ustanovljeno da je celuloza polimer s jedinicama glukoze.

Kemija drva

Naziv dolazi od latinske riječi *cellula* – ćelija.

Celuloza je bijela vlaknasta tvar bez okusa i mirisa, ona je linearni polisaharid (složeni šećer) sastavljen od molekula monosaharida glukoze.

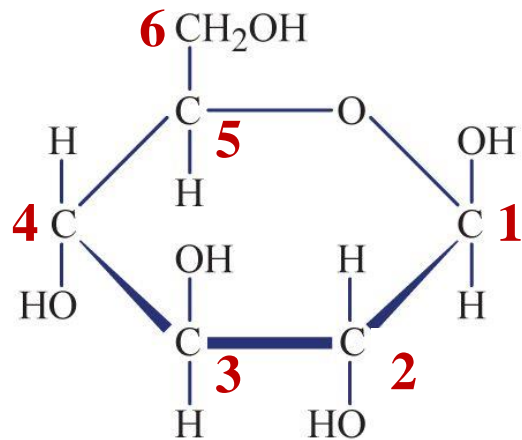
glukoza $C_6H_{12}O_6$



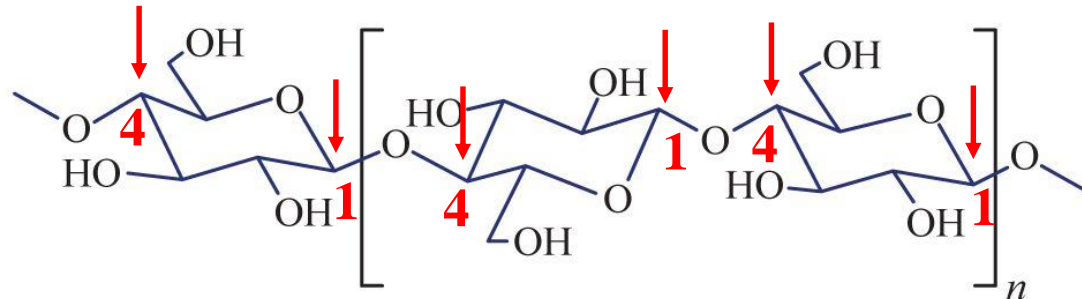
Da bi se dobila ponavljajuća jedinica u celulozi, treba formuli $C_6H_{12}O_6$ oduzeti molekulu vode:

formula celuloze $(C_6H_{10}O_5)_n$

n – stupanj polimerizacije, broj ponavljajućih molekula glukoze, može biti i do 10 000 jedinica glukoze



glukoza



celuloza

Haworthova strukturna formula celuloze

Hidroksilne skupine na prvom i četvrtom atomu ugljika u ponavljajućoj jedinici uspostavljaju kisikove mostove sa susjednim jedinicama i tako se vežu u niz, tj. u lanac celuloze.

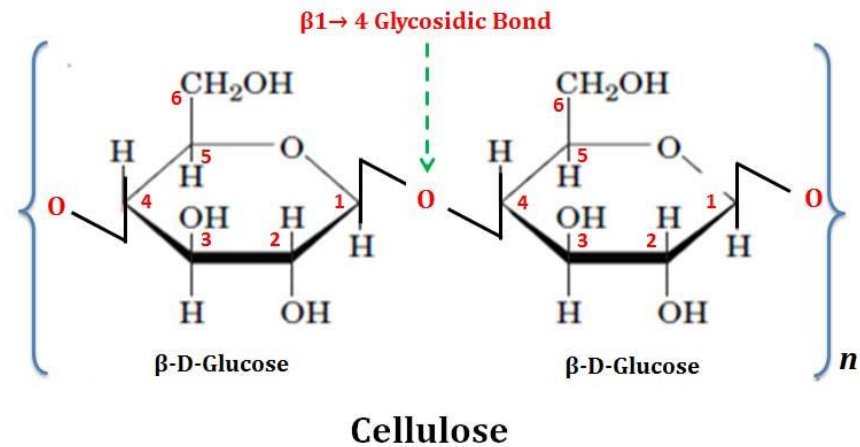
Ovu formulu treba zamisliti u prostoru, tada je šesti ugljikov atom u prvom prstenu (prvoj ponavljajućoj jedinici) iznad, a u drugom prstenu ispod zamišljene horizontalne ravnine.

Prostorni je položaj jedne molekule glukoze, u odnosu na sljedeću, zaokrenut za 180 °.

Celuloza je 1,4- β -D-glukopiranoza:

prsteni D-glukopiranoze međusobno su povezani β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama.

- **oznaka 1-4:** 1-4 kemijske veze susjednih molekula
- **oznaka β :** β -oblik veze



- **oznaka D:** zakreće ravninu polarizirane svjetlosti nadesno (optička aktivnost)
- **ime glukopiranoza:** osnovna je molekula glukoza, a struktura je slična heterocikličnom spoju piranu C_5H_6O (monosaharidi koji sadrže šesterolančane prstenove poznati su kao piranoze)

Razlika između škroba i celuloze:

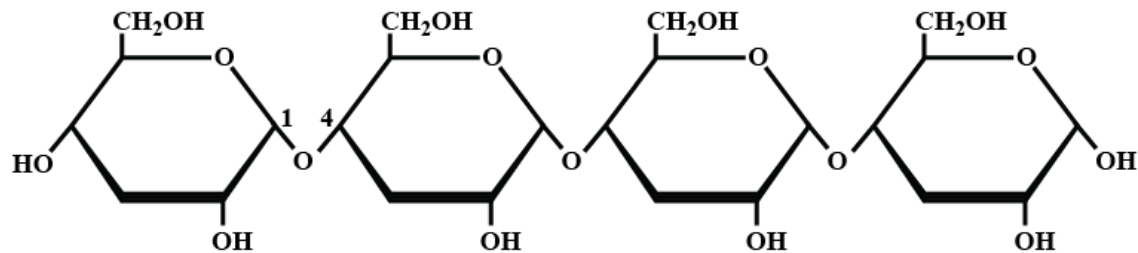
Škrob ima α oblik veze između monomera glukoze, a celuloza β oblik veze između monomera.

Molekula škroba je razgranata, a molekula celuloze linearna.

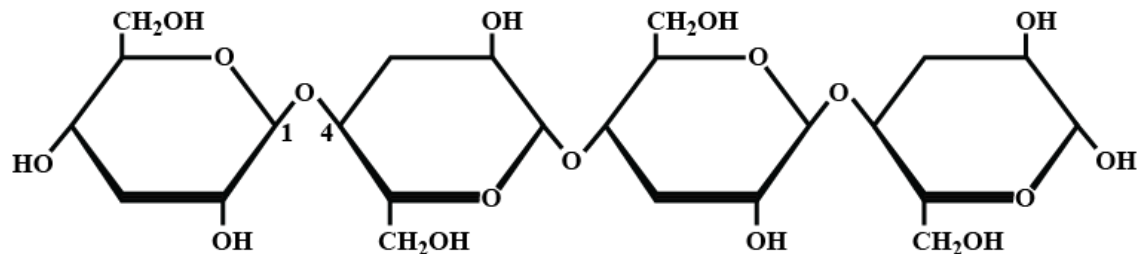
Prostorni je položaj svih ponavljajućih jedinica kod škroba isti, orijentirane su u istom smjeru.

Prisustvo β veza u celulozi čini celulozu neprobavljivom za ljude jer u ljudskom tijelu ne postoje enzimi koji bi razorili ovu vezu. Za razliku od celuloze, škrob je probavljiv za ljude (razaraju se veze, nastaje glukoza).

Starch vs. Cellulose



(b) Starch: 1-4 linkage of α glucose monomers



(c) Cellulose: 1-4 linkage of β glucose monomers

HEMICELULOZA

Naziv dolazi od latinske riječi *hemi* – pola.

Hemiceluloze su slične celulozi pa se zato upotrebljava ovaj naziv,
To su polisaharidni pratioci celuloze.

U biljci su rezervna tvar.

One su amorfni dio polisaharida u drvu, pokazuju svojstva organskih kiselina.

Kemijski sastav hemiceluloza sličan je celulozi, ali, uz monosaharid glukoza, sadrže i druge jednostavne šećere (monosaharide) čije su molekule izgrađene od prstenova koji imaju 5 i 6 ugljikovih atoma: od pentoza, u drvu se najčešće nalaze ksiloze, a od heksoza, manoza i glukoza.

Hemiceluloze se dijele na pentozane i heksozane.

Pentozani: ksilani i arabani

Heksozani: glukani, manani, fruktani i galaktani

Miješane hemiceluloze: npr. glukoksilani, araboksilani.

Lanci hemiceluloza puno su kraći nego lanci celuloze i sadrže do 200 molekula monosaharida, tj. stupanj polimerizacije hemiceluloza je do 200.

U ukupnoj, suhoj masi drveta, hemiceluloze ima od 20 do 35 %.

Hemiceluloze imaju manju kemijsku i toplinsku stabilnost od celuloze, lakše se otapaju od celuloze.

*Međutim, prilikom kuhanja drva, nastoji se da se po mogućnosti hemiceluloze ne izdvoje kao topljivi sastojak s ligninom jer one vlaknima celuloze, koja se tako proizvedu, poboljšavaju neka mehanička svojstva. **Hemiceluloze poboljšavaju krutost papira (naročito važno svojstvo valovitog kartona i papirne ambalaže).***

Nasuprot tome, hemiceluloze je važno potpuno izdvojiti u postupku dobivanja kemijskih vlakana s celulozonom osnovom (viskozna vlakna). Tada se celuloza obrađuje 18 %-tnim natrijevim hidroksidom. U ovome postupku, prvo se izdvajaju lako hidrolizirajuće hemiceluloze pa teško hidrolizirajuće da bi na kraju ostala čista celuloza.

Izdvojene se hemiceluloze koriste za proizvodnju alkohola i nekih tipova kvasca,

LIGNIN

Naziv dolazi od latinske riječi *lignum* – drvo.

Lignin je drvena komponenta koja ima zadatak pojačati i ukrutiti stijenke stanica. Nalazi se između vlakana, utječe na njihovu krutost i na krutost drva.

Lignin pruža drvu ojačanje.

Lignin je hidrofobni dio drva.

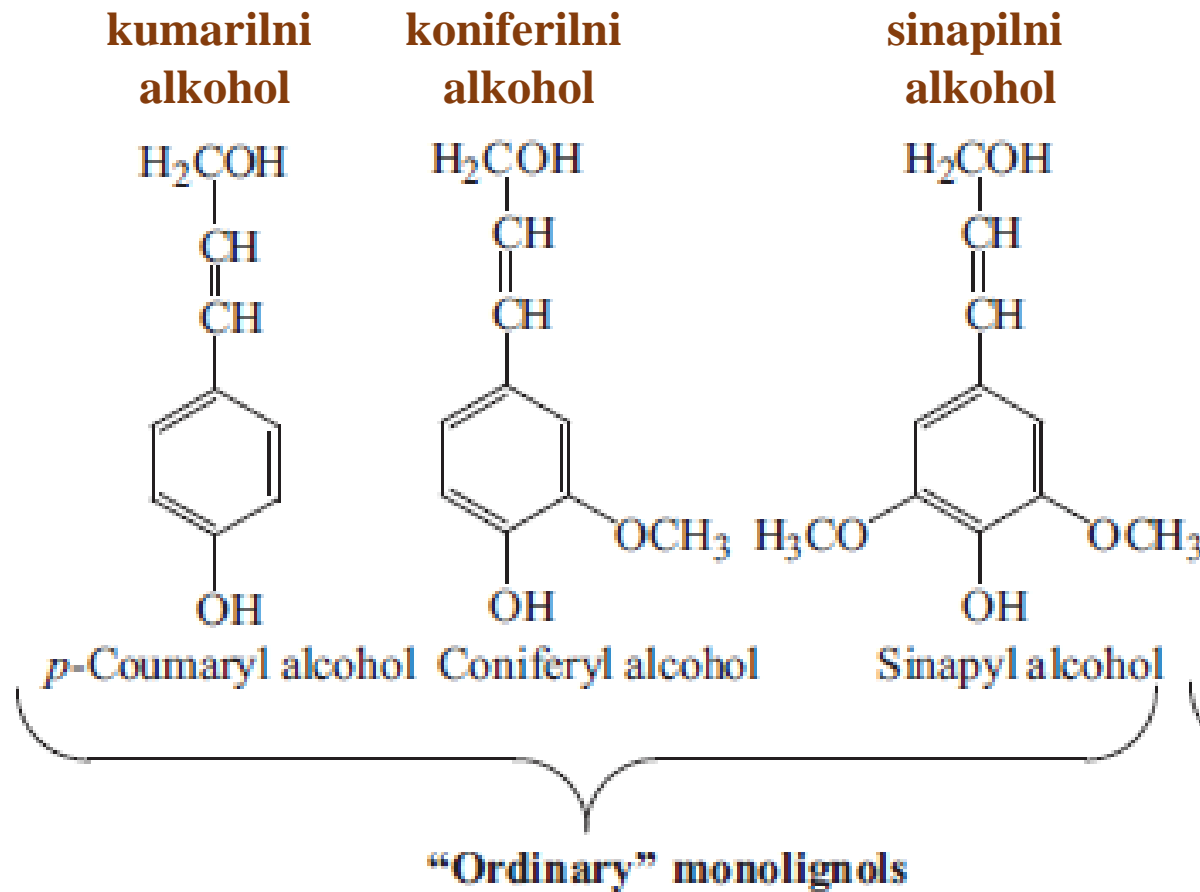
Lignin je otporan na djelovanje mikroorganizama (trajnost drva u odnosu na biljne vrste koje ne sadrže lignin).

Lignin ima složenu strukturu koja zapravo nije do kraja razjašnjena ni točno definirana. Razlog je što se struktura lignina djelomično degradira i promijeni kada se želi izdvojiti iz drva. Ima veliku molekulsku masu. Amorfnu je tvar.

Lignin polimerizira iz tri tipa monomera koji se zovu monolignoli. Razlikuju se prema broju metoksilnih skupina (-OCH₃) vezanih za prsten:

1. kumarilni alkohol (*p*-kumarilni alkohol)
2. koniferilni alkohol
3. sinapilni alkohol

Monolignoli



Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.

Pretpostavljena struktura lignina

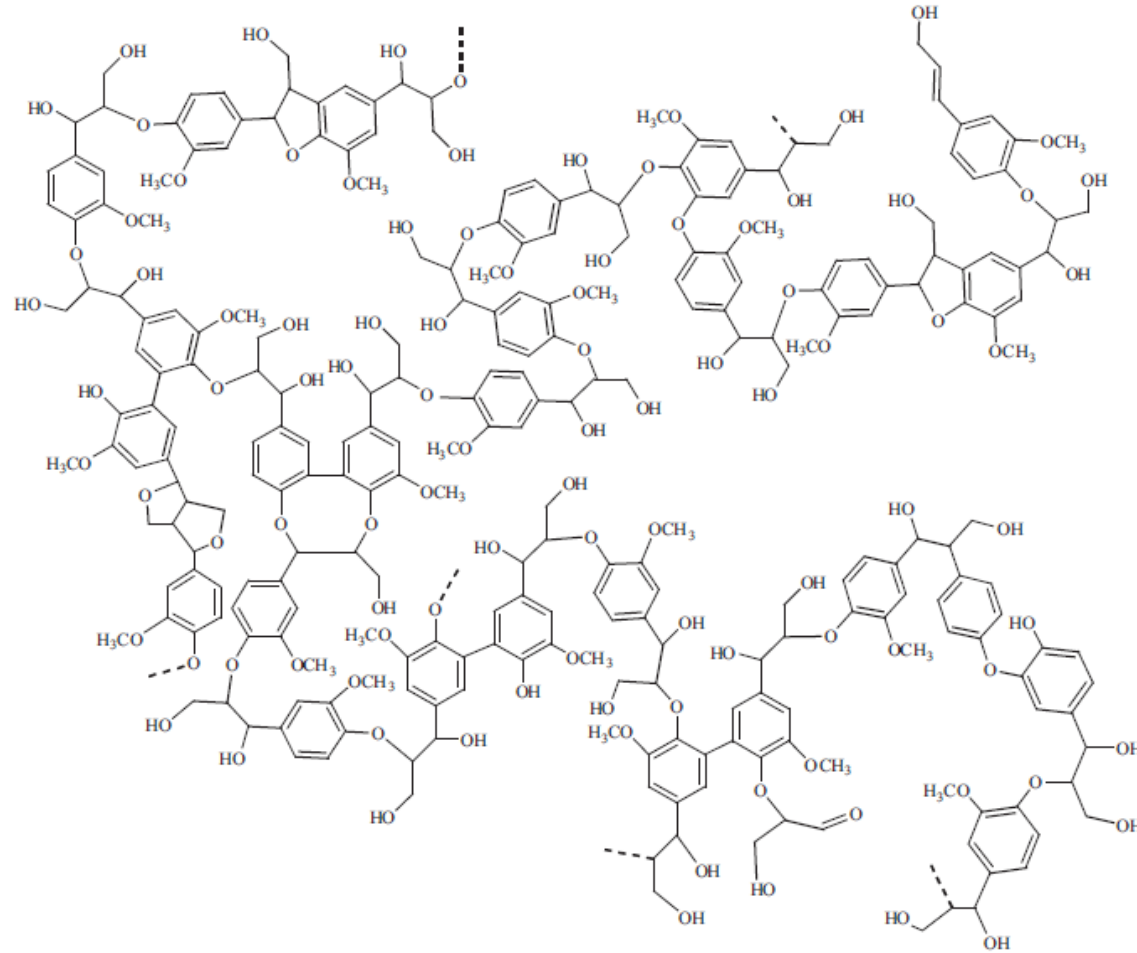


Figure 6.1. A suggested structure of soft wood lignin. The lignins in hardwoods and monocotyledons differs mainly in the content of methoxy groups ($-OCH_3$).

Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.

Lignin nije izrazitije kemijski reaktivan. Na njega slabo djeluju jake anorganske kiseline:

ako se drvo izloži anorganskim kiselinama, razgrade se celuloza i hemiceluloze, a zaostaje lignin (smeđa amorfna tvar).

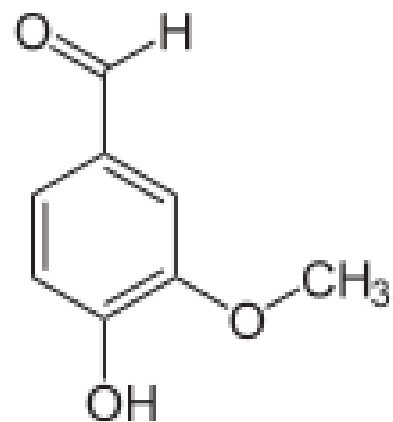
Lignin je sporedni proizvod tehnologija prerade drva (kuhanja drva). Tada su dobivaju ligninske soli: crni lug.

Crni se lug uparava i spaljuje (dobiva se energija i anorganski pepeo).

Upotreba lignina: proizvodnja kemikalija i boja, u građevinarstvu.

Iz lignina se proizvodi vanilin.

(95 % današnje proizvodnje arome vanilije, samo 5 % arome vanilije dolazi iz prirodne vanilije)



AKCESORSKI SASTOJCI DRVA

Uz glavne sastojke drva, celulozu, hemicelulozu i lignin, drvo sadrži brojne dodatne sastojke, ovisno o vrsti drva. Prisutni su u različitim udjelima, obično u vrlo niskim, ali mogu ponekad imati znatan utjecaj na svojstva i izgled drva.

to mogu biti:

1. proteini

2. smole – *udio u drvu utječe na način izdvajanja celuloze, zaštita od nametnika*

3. tanin

4. boje – *izgled drva, estetska vrijednost drva*

5. škrob

6. terpeni (eterična ulja) – *zaštita drva od nametnika*

Neki od ovih sastojaka mogu imati ulogu u metabolizmu živih stanica (parenhimske stanice), a neki štite drvo od gljivica i insekata.

Obično je udio akcesorskih sastojaka u drvu nekoliko postotaka, ali može biti znatno veći u kori ili lišću.

Poznavanje vrsta i udjela akcesorskih sastojaka važno je u tehnologiji papira jer mogu stvarati probleme u proizvodnom procesu i utjecati na svojstva papira.

Neki od njih mogu utjecati na toksičnost otpadnih voda pa je važno u ovim procesima i o tome voditi računa.

Celuloza se industrijski izdvaja pretežno iz drva.

Glavni razlozi za proizvodnju celuloznih vlakana iz drva:

- jednostavno odvajanje celuloze od ostalih sastojaka drva
- velik udio celuloze u drvu
- relativno jednostavan način prikupljanja i transporta drva
- mogućnost relativno dugog skladištenja drva bez propadanja

Osim drva, upotrebljavaju se jednogodišnje i višegodišnje biljke: slama, kukuruzovina, ostaci lana i konoplje, rogoz i trska.



lan



**industrijska
konoplja**



rogoz



trska

Literatura

1. Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.
2. Jasenka Jelenčić, Celuloza i tehnologija papira, predavanja, 2013.
3. Filip Kljajić, Tehnologija celuloze i drvenjače, Školska knjiga, Zagreb, 1986.
4. Jean-Luc Wertz, Olivier Bédué, Jean P. Mercier, Cellulose science and technology, EPFL Press, 2010.
5. <https://www.wood-database.com>



vanilija (*Vanilla*)

Dobrovnik, Slovenija, snimljeno 2018.