

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Karlo Bošnjak

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

Reciklaža papirnih ambalažnih proizvoda

Mentor:

dr. sc. Ivana Bolanča Mirković

Student:

Karlo Bošnjak

Zagreb, 2019.

SAŽETAK

Reciklaža papirnih ambalažnih proizvoda jedna je od najproblematičnijih postupaka reciklaže papirnih proizvoda. Na uspješnost reciklaže utječu ljepila, karakteristike celuloznih vlaknaca koja obično potječu od recikliranih vlaknaca i tehnika tiska. U ovom završnom radu posebni naglasak bit će dan na probleme u samom postupku reciklaže papirne ambalaže. Obradit će se utjecaj ljepljivih čestica na kvalitetu i uspješnost postupka reciklaže. Završni rad dat će svoj doprinos teorijskom pregledu postupka reciklaže papirnih ambalažnih proizvoda sve s krajnjim ciljem povećanja održivosti procesa dobivanja nove sirovine odnosno papira za ambalažu.

KLJUČNE RIJEČI

recikliranje, ambalaža, papir, karton, ljepenka

SADRŽAJ

1. UVOD

2. POVIJEST PAPIRNE AMBALAŽE

3. MATERIJAL

3.1. Laminirani materijal

4. UTJECAJ PAPIRNE AMBALAŽE NA OKOLIŠ

5. RECIKLAŽA PAPIRNATIH AMBALAŽNIH PROIZVODA

6. PROBLEMATIKA RECIKLIRANJA PAPIRNATIH AMBALAŽNIH PROIZVODA

6.1. Ljepljive čestice

6.2. Određivanje ljepljivih čestica

7. ZAKLJUČAK

8. LITERATURA

1. UVOD

Papir je, uz plastiku, materijal koji se najviše koristi za izradu ambalažnih proizvoda. Papirnata ambalaža je svestrana i ekonomična, prikladna za transport i zaštitu širokog spektra proizvoda. Papirnata ambalaža ima dobar omjer čvrstoće i mase, i lako se prilagođava potrebama proizvoda ili kupca. Odlična je tiskovna podloga, što se koristi u marketingu kod ambalaže za krajnjeg kupca.

Reciklaža papirnih ambalažnih proizvoda jedna je od najproblematičnijih postupaka reciklaže papirnih proizvoda. Na uspješnost reciklaže utječu ljepljivost, karakteristike celuloznih vlaknaca koja obično potječu od recikliranih vlaknaca i tehnika tiska. U ovom završnom radu posebni naglasak bit će dan na probleme u samom postupku reciklaže papirne ambalaže. Obradit će se utjecaj ljepljivih čestica na kvalitetu i uspješnost postupka reciklaže. Završni rad dat će svoj doprinos teorijskom pregledu postupka reciklaže papirnih ambalažnih proizvoda sve s krajnjim ciljem povećanja održivosti procesa dobivanja nove sirovine odnosno papira za ambalažu.

2. POVIJEST PAPIRNE AMBALAŽE

Papir je kroz većinu povijesti bio preskup za korištenje za ambalažu. Ručno se izrađivao od krpa sedamnaest stoljeća nakon svog izuma. Korištenje papira je bilo otežano napornim procesom izrade papira i limitiranom dostupnošću sirovina sve do otkrivanja procesa izrade pulpe od slame, drveta i starog papira sredinom devetnaestog stoljeća. Mogućnost izrade papira od obilnih prirodnih resursa kao što ga danas proizvodimo je dovelo do njegovog statusa jeftine robe široke palete upotrebe kakav je danas.

Najraniji materijal nalik papiru je bio papirus, kojeg su koristili Egipćani, Grci i Rimljani od 3000 godine prije nove ere. [1] Papirus se izrađuje stavljanjem paralelnih, tankih traka iz središta biljke papirus, te postavljanjem drugog sloja okomito na prvi. Tako formiran list se preša i/ili udara kako bi se uklonila voda i oslobodilo prirodno ljepljivo koje lijepi trake zajedno. Onaj najniže kvalitete i korišteni papirus su upotrebljavani za ambalažu. [2] Plinije bilježi u prvom stoljeću prije nove ere kako je

papirus izrađivan od vanjskih slojeva biljke, neupotrebljiv za izradu podloge za pisanje, korišten za izradu ambalažnog papirusa.

Nešto kasnije su Azteci i Maje razvili sličnu metodu proizvodnje papira bez prethodne prerade sirovine u puplu, takozvani *amatl*. [1] Proizvodili su ga od unutarnje kore fikusa i murve. Nije zabilježeno da se koristio za ambalažu kao što je mi danas poznajemo, ali je korišten u ceremonijama za zavijanje prinesenih žrtava, jedan drugačiji oblik pakiranja, ali ipak oblik pakiranja.

Papir kakvog ga znamo potječe iz Kine oko sto i pete godine prije nove ere, a izum se pripisuje Ts'ai Lunu. U principu je njegov način proizvodnje jednak kao i onaj koji se koristi danas. Usitnio je unutarnju koru drveta murve, omekšao je limetom, pomiješao s ostacima lana i konoplje, i tu smjesu usitnio u pulpu. Dodao je vodu u pulpu, procijedio dobivenu mješavinu kroz gazu na kojoj su ostale niti, što je zatim ostavio na suncu da se osuši. Nakon sušenja, uklonio je dobiveni komad papira s gaze. 750. godine je, nakon više stotina godina, osim glasova o papiru na Zapad konačno došla i tehnika njegove izrade, putem zarobljenika zarobljenih u Sjevernoj Africi u borbi kod Samarkanda. Prvi put je zabilježena upotreba papira za ambalažu 1035. godine kada je Perzijski putnik posjetio trgovce u Kairu i vidio kako povrće, začine i alate zamataju u papir za kupca nakon kupnje.

Mauri su donijeli izradu papira u Španjolsku i Italiju, a tijekom 11. stoljeća je prva europska "tvornica" papira otvorena kod Valencije. Do 12. i 13. stoljeća tehnika je stigla do Njemačke i Francuske, a do Engleske krajem 15. stoljeća. U SAD-u papir se počeo izrađivati krajem 17. stoljeća, gdje se prvi put uz bijeli papir za pisanje počeo proizvoditi i smeđi i plavi ambalažni papir. [1]

Ipak, prije 19. stoljeća papir koji se koristio za ambalažu je bio loše kvalitete i redovito korišten prije toga za druge svrhe. Papir je bio skup zbog sirovine, s obzirom na to da je sav papir na zapadu bio izrađivan od starih krpa, čija je ponuda bila puno manja od sve veće potražnje za papirom. Proces izrade je također bio skup s obzirom na to da se papir izrađivao ručno.

Tijekom 19. stoljeća tri tehnološka izuma su omogućila masovnu proizvodnju papirnate ambalaže: proizvodnja papira papir strojem koja je omogućila jeftinu i bržu proizvodnju; proces pretvaranja slame, starog papira i drveta u pulpu koji je omogućio

jeftinu sirovinu; litografski tisak koji je omogućio reklamiranje proizvoda u publikacijama koje su također pojeftinile zbog jeftinog papira i tiska. Do sredine 19. stoljeća je cijena strojno proizvedenog papira, koji je tada još bio lošije kvalitete od ručnog (dakle prvenstveno korišten za ambalažu), je bila osam puta manja od cijene papira proizvedenog ručno.

Kako je cijena starih krpa jako porasla, bilo je potrebno naći dodatne izvore sirovina. Rađeni su papiri od kukuruzne stabljike, konoplje, jute, sirovog pamuka, šećerne trske, bambusa, treseta, slame. Papir je bio niže kvalitete, ali dovoljne za zamatanje. Juteni, slamnati i papir od starog papira je komercijalno zaživio prije drvnog papira. Juteni papir, koji se izrađivao od starog papira pomiješanog s čvrstim vlaknima jute, se zadržao sve do početka 20. stoljeća, a sve do sredine se valovita ljepenka izrađivala barem djelomično od jutenog papira. Još komercijalnije uspješniji od jutenog je bio slamnati papir (i karton) koji se široko koristio stotinjak godina, kao papir za zamatanje, za meso i za transport. Zavijeni kornet od slamnatog papira se koristio prije papirnatih vrećica, sve do kraja 19. stoljeća. Ipak, prvenstveno se koristio za kartonske kutije i korice knjiga, kada je otkriven način da se proizvodi višeslojni. Njegova prirodna tvrdoća ga je činila pogodnim za ambalažu, pa se koristio i nakon što je drvena pulpa postala glavna sirovina. Prvi se koristio za kartone i ljepenke, a zadnje se koristio u valovitim ljepenkama sve do sredine 20. stoljeća.

U Engleskoj slamnati papir nikad nije naročito zaživio jer je bilo više starih krpa, pa im je cijena bila manja. Tamo se pak sredinom 19. stoljeća razvio papir od esparto trave uvežane iz Sjeverne Afrike i Španjolske. Međutim, papir je bio visoke kvalitete, dovoljne za tisak, pa time i cijene previsoke za ambalažno korištenje.

Tek sredinom 19. stoljeća komercijalno postaje isplativ papir proizveden od drvene pulpe. Još početkom 18. stoljeća je primijećeno da se može raditi fini bijeli papir od drveta, ali sve do 1840. godine u Njemačkoj nije bilo komercijalno proizvedenog drvnog papira. Međutim, vrlo brzo nakon toga drveni papir je zavladao. 1860-ih i 1870-ih godina je u Londonu papir bio korišten za izrađivanje ogrlica, manžeta, pregača, zavjesa, šalica, tepiha, namještaja, kofera, pa čak i ljesova. Među svim tim je korištenje papira za ambalažu bilo vrlo ubrzano.

Masovna proizvodnja je donijela potrebu za masovno proizvedenim pakiranjem, a masovna distribucija jeftinu, jednokratnu transportnu ambalažu. Kemijski proces koji je posebno omogućio korištenje papira za ambalažu je bio kraft, ili sulfatni, postupak kojim se dobiva posebno čvrst i otporan papir. Kraft papir odnosno karton se većinski i danas koristi.

Mnogi izumi su doveli papirnatu ambalažu do razine na kojoj je danas. Litografija i druge tehnike tiska su omogućile tisak na etikete koje su se stavljale na ambalažu, ili pak otisak na samu ambalažu. U početku je bio tiskan samo tekst, a s vremenom i ilustracije, crno bijele i na poslijetku u boji. Masni papiri su omogućili pohranjivanje mokrih namirnica kao što su meso, ili pak zaštitu od vlage onih proizvoda koji to zahtijevaju, kao što su duhan i suha hrana. Celofan je stvoren početkom 20. stoljeća od topljene celuloze, pa bismo ga također mogli smjestiti među papire. Značajno je smanjio cijenu proizvodnje, a pogotovo transporta i skladištenja kartonskih kutija i izum sklopive kutije, koja se transportirala i skladištila ne-složena.

Nakon što su papirnatu vrećicu i kutije riješile problem transporta i držanja krutina, trebalo je riješiti problem tekućina. Kartonska pakiranja za mlijeko su promijenila tržište jer su bila bolja sa sanitarnog stanovišta, lakša pa time i jeftinija za transport, te su eliminirala potrebu za skupljanjem staklenih boca. Karton se iznutra "presvuče" folijom, laminira, koje je nepropusna. [2]

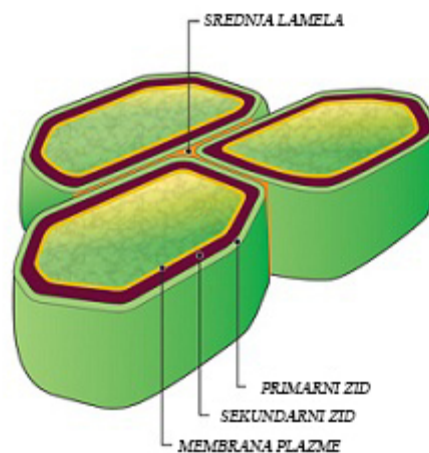
Valovita ljepenka, gdje su spojeni slojevi papira odnosno kartona spojeni naizmjenično jedan ravan i jedan valovit, je omogućio masovni transport osjetljivije robe, s obzirom na izuzetna zaštitna svojstva koje pruža.

3. MATERIJAL

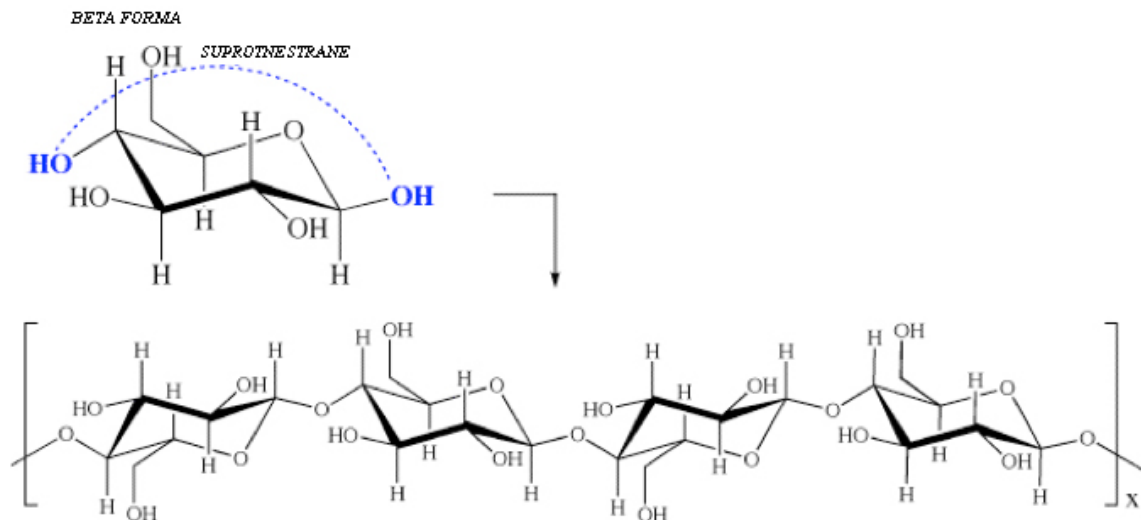
Papir se proizvodi na papir stroju u kontinuiranoj traci. Njegov osnovni sastojak su celulozna vlakna, a na svojstva proizvedenog papira se utječe različitom vrstom i načinom obrade vlakana, te dodacima kao što su punila, keljiva i premazi. [2] Izvor vlakana su prvenstveno višegodišnje biljke; crnogorica i bjelogorica se prerađuju u drvenjaču, polucelulozu i tehničku celulozu. Osim toga sirovina se dobiva i recikliranjem starog papira, od polutvorina i iz jednogodišnjih biljaka, ali i životinjskog

porijekla (vunena vlakna), mineralna (staklena vlakna) ili sintetska. Vlakna životinjskog porijekla se većinom koriste u kombinaciji s vlaknima biljnog porijekla kako bi dobili papire s određenim svojstvima, dok se sintetska vlakna mogu koristiti samostalno.

Glavni sastojci drveta su celuloza, hemiceluloza i lignin, a građa je tipično vlaknasta. Veći broj slojeva stijenki vlakna i lamele obavijaju staničnu šupljinu, lumen, zbog koje vlakno predstavlja kapilaru. [3] Glavni sastojak stijenki je celuloza, koju sačinjava niz glukoza jedinica međusobno povezanih u dugačke paralelne lance koji su međusobno povezani vodikovim vezama (Slika 2.). Ti lanci su nadalje nakupljeni u skupine koje nazivamo fibrilima, a zbog kojih je biljni materijal vlaknaste strukture. Celuloza je prirodni polimer, polisaharid, čiji meri $(C_6H_{10}O_5)_n$ su povezani u lance čiji broj određuje duljinu lanca. Taj broj iznosi od svega nekoliko stotina pa do nekoliko tisuća, a naziva se stupanj polimerizacije. Vlakno je dugačko do nekoliko milimetara, a debelo manje od 0,1 milimetar.



Slika 1. Struktura stanica i njihovih stijenki. [1]

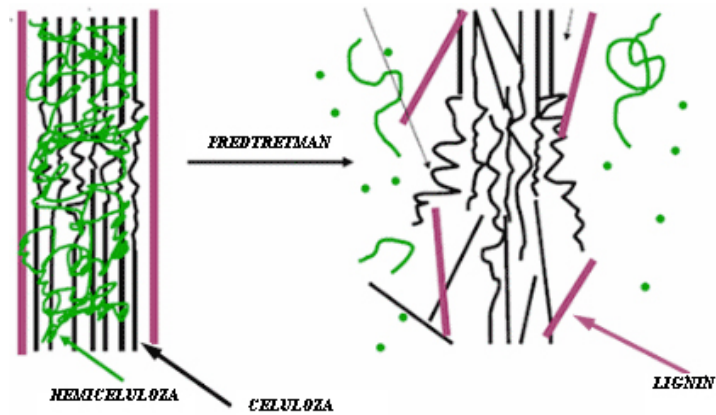


Slika 2. Beta – Celuloza i celulozni lanac. [2]

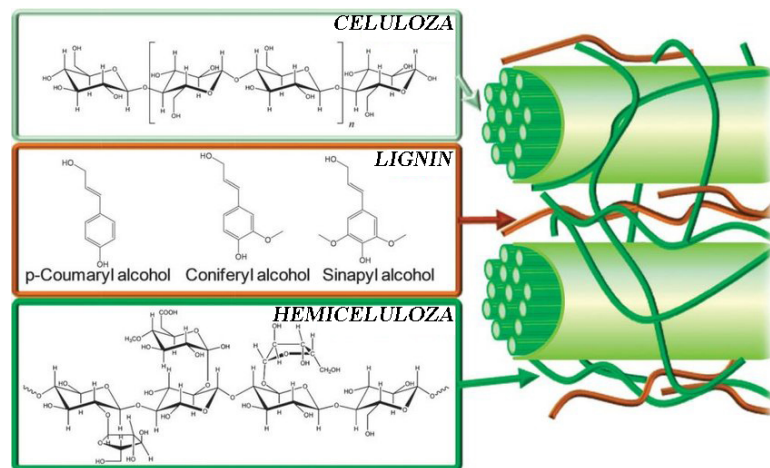
Hemicelulozu tijekom postupka izrade papira treba do neke mjere ukloniti, a njena laka topljivost pogoduje uklanjanju. Lignin je u obliku amorfnih molekula, a služi kao poveznica među vlaknima i značajno pridonosi čvrstoći drveta. S obzirom na to da lako oksidira, pri čemu postaje tamniji i utječe na ton boje papira, pri izradi papira ga je u što već mjeri potrebno ukloniti. On se nikada ne može ukloniti u potpunosti, pa je svaki papir više ili manje podložan promjeni tona boje tijekom vremena.

Celuloza se za potrebe izrade papira obrađuje na nekoliko načina, pa poznajemo i par tipova celuloze: kemijsku ili tehničku celulozu, poluceluloza, drvenjača, polutvorina te celuloza iz jednogodišnjih biljaka. [2]

Biljna vlakna se kemijski obrađuju kako bi se razvlaknili komadići drva na individualna vlakanca uz istovremeno izdvajanje lignina. Dva osnovna postupka se koriste, kiseli ili sulfitni postupak i lužnati ili sulfatni postupak. U oba slučaja se celuloza kuha u kiselom ili lužnatom mediju radi uklanjanja lignina, međutim kod lužnatog dolazi do manjeg otapanja hemiceluloze, pa sulfatna celuloza ima bolja mehanička svojstva. Nakon procesa kuhanja dolaze dodatni procesi čišćenja, gdje se uklanjaju komadići nerazvlaknjenog drva, grudice i ostale nečistoće. Nakon toga se celuloza dodatno bijeli, o čemu sam više pisao kasnije.



Slika 3. Prostorni prikaz celuloze, lignina i hemiceluloze. [3]



Slika 4. Kemijska struktura i prikaz celuloze, lignina i hemiceluloze. [4]

Poluceluloza je celuloza koja je obrađena polukemijski, a kod nje zaostaje veći udio lignina, pa se zbog toga koristi za izradu ambalažnih papira, prvenstveno flutinga za izradu srednjeg valovitog sloja ljepenke.

Drvenjača ili mehanička pulpa se dobiva mehaničkim razvlaknjivanjem drva, a karakterizira je značajna iskoristivost (oko 80%, dok je kod kemijske celuloze 50%) [2], ali i velika prisutnost lignina. Zbog toga je krajnji proizvod loših mehaničkih svojstava i nepoželjne žuto-smeđe boje (ali su i velikog opaciteta). Zbog toga se od drvenjače

proizvode papiri za tisak tiskovina bez trajne vrijednosti kao što su novine, higijenski papiri ili kartoni.

Polutvorina se dobiva iz tekstilnih vlakana, pa se može smatrati sekundarnom sirovinom jer se najčešće dobiva iz otpada tekstilne industrije. Vlakna spadaju većinom na jednogodišnje biljke kao što je pamuk, lan, konoplja itd., s iznimkom vune koja je životinjskog podrijetla. [2]

Kako bi se postigla željena svojstva papira tijekom proizvodnje se u smjesu dodaju već spomenuta punila, keljiva (ljepila), bojila i ostalo. Osim tijekom proizvodnje mogu se nanijeti i na gotovi papir kao površinski premaz.

Punila su anorganski, najčešće mineralni dodaci u proizvodnji papira koji se mogu dodavati tijekom proizvodnje (kao praškasti bijeli pigmenti) ili naknadno površinski premazati. Najčešće su karbonati kao što je kalcijev karbonat, oksidi kao što je titan oksid ili silikati kao što je magnezijev silikat. Čestice punila se smještaju između vlakana i djelomično popunjavaju šupljine u vlaknastoj strukturi papira, a njihova uloga je povećanje gramature bez povećanja debljine, doprinosi optičkim svojstvima (svjetlina, bjelina i opacitet), te pospješivanje tiskovnih svojstava papira jer su podatniji za tisak zbog veće kompaktnosti i glađe površine.

Keljiva su organski dodaci papiru koji se dodaju također tijekom ili nakon proizvodnje. Biljnog su, životinjskog ili sintetskog porijekla, npr. Biljne smole, škrob, parafin i slično. Papiri se kelje kako bi se homogenizirala struktura papira i kako bi se doprinijelo smanjenju upojnosti, čime se posredno doprinosi i dimenzionalnoj stabilnosti papira jer se smanjuje mogućnost kontakta vode i prirodno higroskopnih vlakana.

Bojila se dodaju u samu masu tijekom izrade a mogu biti topiva ili pigmentna, a služe za povećanje stupnja bjeline ili za izradu obojenih papira. Tu spadaju i optička bjelila.

Papir i karton međusobno se razlikuju prema debljini, gramaturi a u određenoj mjeri i u postupku izrade. Ne postoji oštra granica koja dijeli papir, karton i ljepenu, ali postoje određene podjele. Jedna od njih je sljedeća: [4]

Papir: do 150 g/m², debljine do 0,3 mm;

Karton: od 150 do 450 g/m², debljine od 0,3 do 2,0 mm;

Ljepenka: iznad 450 g/m², debljine iznad 2,0 mm.

Kod kartona se listovi mokrog papira prenose beskonačnim valjcima trakom na prešanje i sušenje te eventualno kalandriranje. Vanjski slojevi su napravljeni od recikliranih vlakana od novinskog papira ili kartonske ambalaže, a unutrašnji sloj (filer) može biti od sličnog recikliranog materijala, ali slabije kvalitete. Gornji i donji sloj se mogu razlikovati, primjerice kada se za gornji sloj koriste bijela reciklirana vlakna bez sita (bijeli top liner), karton nazivamo kromo-nadomjestak. Također jedan ili oba vanjska sloja možemo premazati ili kalandrirati, npr. jednostrano premazani karton nazivamo kromo-karton. [4]

Ljepenka je višeslojni karton gdje su svi slojevi iste kvalitete, ne može se savijati a pravi se od mokrih listova papira koji se slažu jedan na drugog nakon čega se prešaju i suše. Poznajemo punu i valovitu ljepenku. Puna je ravna a papirnati slojevi su međusobno lijepljeni, a razlikujemo sivu, bijelu i smeđu.

Valovita ljepenka je sastavljena od više slojeva različitih vrsta papira koji se razlikuju po sastavu odnosno vlaknima, a ta različitost pretežno ovisi o svojstvima koje gotov ambalažni proizvod treba imati. Ravni gornji i donji dio veće gramature se izrađuje od nebijeljene sulfatne celuloze ili recikliranog papira istog podrijetla, a naziva se kraftliner ili testliner. Valoviti sloj se izrađuje od nebijeljene poluceluloze (stabilan papir fluting), nebijeljene drvenjače, recikliranog papira ili nebijeljene celuloze od slame. Ravni sloj unutar višeslojne ljepenke je istog sastava kao valoviti.

Razlikuju se sljedeći tipovi vala: [4]

A val: 120 valova/metru (tzv. veliki val);

B val: 167 valova/metru (tzv. mali val);

C val: 140 valova/metru (tzv. srednji val);

E val: 295 valova/metru (tzv. sitni val).

U opisu vala koristi se i parametar visina vala koji je u razmjeru s parametrom korak vala: [4]

A val: 4,0 do 4,4 mm;

B val: 2,2 do 3,0 mm;

C val: 3,2 do 3,9 mm;

E val: 1,0 do 1,8 m.

Najčešće se proizvodi dvoslojna, troslojna i peteroslojna valovita ljepenka, a moguće je proizvesti i sedmeroslojnu ljepenku. U opisu ljepenke broje se svi korišteni slojevi, ravni i valoviti.

3.1. Laminirani materijal

Trenutno najbrže rastući tip ambalaže u svijetu je fleksibilna ambalaža. Papiri, filmovi i folije su toliko svestrani da se novi tipovi i njihove kombinacije neprestano razvijaju. Kombinacije materijala, adheziva i premaza su nebrojene i ovise o tome kako se želi poboljšati i promijeniti svojstva osnovnog materijala. Niti jedan materijal sam po sebi u principu ne može u potpunosti zadovoljiti sve ambalažne potrebe. Zbog toga se konstantno ulažu naponi kako bi se poboljšala snaga, izolacija od vlage i kisika, zadržavanje okusa, nepropusnost za miris, toplinska izolacija, otpornost na habanje i obradivost. Laminirani materijali su u upotrebi već preko 40 godina, međutim tek osamdesetih godina dvadesetog stoljeća je postao dostupan velik broj različitih kombinacija. S preko 10 vrsta papira, oko 20 vrsta filmova, s dodatkom metalnih folija i tkanih i netkanih tkanina, broj kombinacija je naizgled neograničen. [5]

Laminiranje je spajanje dva (ili više) sloja fleksibilnih materijala pomoću nekog adhezivnog sredstva kako bi se dobio jedan materijal koji ispunjava sve potrebne ambalažne zahtjeve. Granice između konvencionalnih metoda laminiranja definitivno postaju nejasnije, ali ipak razlikujemo pet osnovnih metoda, među adhezivnim i ekstruzivnim metodama: [5] (1) adhezivi na bazi vode, (2) adhezivi na bazi otapala, (3) termoplastike, (4) *hot-melt* premazi i (5) koekstruzija.

Adhezivi na bazi vode postaju sve popularniji zbog svojih za okoliš povoljnih svojstava. Ovaj proces zahtjeva da barem jedna strana laminacije bude permeabilna, kako bi voda iz adheziva imala kuda izaći. Primjer ovog laminata je aluminijska folija laminirana tankim papirom, gdje je adheziv obično na bazi kazeina ili natrijevog silikata. Ovaj proces, međutim, ima relativno usko područje upotrebe.

Adhezivi na bazi otapala se također koriste u mokrim procesima, a imaju šire područje upotrebe. Međutim, postaje ih sve skuplje i skuplje koristiti jer isparenja koja nastaju kao rezultat procesa moraju biti uhvaćena kako bi se zadovoljile ekološke regulacije. I ovdje jedan sloj mora biti propustan kako bi se adheziv osušio. Iznimka za to pravilo su takozvani suhi procesi gdje se adhezivom na bazi otapala premazuje jedan sloj, pusti se da se adheziv osuši kako bi se otapalo uklonilo, a tek se onda drugi sloj kombinira termalnim laminatorom i/ili laminatorom na bazi pritiska.

Termoplastični materijali su oni slojevi koji su prethodno premazani termoplastikom koja se vrlo jednostavno laminira primjenom topline i pritiska. Ova jeftina metoda se puno koristi jer postoje proizvođači koji se specijaliziraju za proizvodnju jednog osnovnog sloja kao što je papir oslojen polietilenom, koji se onda dalje laminira na druge slojeve.

Hot-melt laminiranje se razlikuje od gore spomenutih u tome što se koriste adhezivi koji se tope na manjim temperaturama, kao što su voskovi, a finalni proizvod koji se dobiva je niže cijene ali i limitirane kompleksnosti.

Na koncu, koekstruzija je mlad proces, prvi put načinjen 1964. godine, gdje su svi slojevi konstituenti finalnog proizvoda simultano ekstrudirani pomoću ravnog kalupa, ili napuhani i kombinirani u otopljenom stanju. Velik dio primarnih konstituenata su bazirani na polipropilenu (PP) i polietilenu (PE), ali koristi se i najlon, PVC, PVDC, EVOH, EVA i druge termoplastike, kao i specijalni adhezivi koji dodatno poboljšavaju spajanje slojeva. [5]

S obzirom na to da sva plastika počinje kao fluid i zajedno se hladi, koekstruzija eliminira potrebu za dodatnim koracima koji postoje kod većine drugih metoda. U velikim količinama, koekstruzija može koštati manje od nekih drugih metoda. Međutim, gubici koji nastaju tijekom namještanja i modificiranja stroja čine proces manje atraktivnim u manjim nakladama. I ovdje se posebno proizvode određeni slojevi koji se

onda naknadno mogu spajati po potrebi s drugim slojevima od strane manjih proizvođača.

U laminatu adheziv se mehanički povezuje sa slojevima u koje on može penetrirati, i povezuje ih tako da stvara kemijsku vezu između dva materijala i adheziva, ili stvara površinsku privlačnost stvaranjem elektrostatskih sila, koje onda pak stvaraju površinsku energiju. Posebno je važno kompletno močenje slojeva materijala koje laminiramo u slučaju nepolarnih materijala kao što su polioleofini. Na izbor može utjecati i ekonomski faktor, gdje su kopolimeri s više korisnih svojstava jeftiniji od monolitnih plastika, ali nekada su i njihova svojstva dovoljna.

Bez obzira na izbor adheziva, pri laminiranju se mogu dogoditi određene greške. Loša jasnoća je česta greška koja se javlja kao posljedica prisutnosti kontaminanata (pogotovo na valjcima laminatora), preniske temperature ili pritiska, te loše adhezije između sloja i sloja. Loš kontakt između slojeva tijekom prolaza između valjaka, loša napetost pojedinih slojeva i loš nanos adheziva su također greške koje rezultiraju lošim proizvodom.

4. UTJECAJ PAPIRNE AMBALAŽE NA OKOLIŠ

Proizvodnja samog papira utječe na onečišćenje zraka, vode i zemlje, dok papirnati otpad čini otprilike 25% komunalnog otpada. Industrija proizvodnje pulpe i papira je treći po redu onečišćivač zraka, vode i zemlje u Kanadi, te šesti po redu u SAD. Od toga u SAD dvije trećine štetnih emisija ide u zrak, 10% u vodu, a preostala četvrtina u zemlju, dok je u Kanadi velika većina štetnih emisija u zrak, 96%. [6] Na globalnoj razini, papirna industrija koristi oko 4% energije, što je stavlja na peto mjesto na listi najvećih potrošača energije. Međutim, kombinirano i s tiskarskim sektorom postotak kojim sudjeluje u emisiji stakleničkih plinova je ispod 1%, zbog vrlo visokog stupnja korištenja obnovljivih izvora energije. Što se tiče korištenja vode, papirna industrija koristi više vode za proizvodnju jedne tone proizvoda nego bilo koja druga industrija. Tijekom procesa *deinking* flotacije također se događaju štetne emisije kemikalija u otpadnu vodu. [9]

Na globalnoj razini je potrošnja papira porasla četverostruko u zadnja četiri desetljeća. Trećina svog odrezanog drveća se koristi za papir, i dok većina drveta jest iz drvenih plantaža, te plantaže su najčešće monokulture, što ima negativni ekološki utjecaj. Deforestacija je također problem koji stvara proizvodnja papira.

2015. godine je u SAD papirna industrija zauzela od petine emisija u zrak. Od tih emisija, 60% je bio metanol, koji nije postojan, bioakumulativan niti toksičan (PBT), a nije ni karcinogen. Ipak, tijekom proizvodnje papira se ispuštaju u zrak neke postojane, bioakumulativne i toksične kemikalije, kao što su: olovo, heksaklorbenzen, dioksini, furani i policiklički aromatski ugljikovodici. U Kanadi su među emisijama PBT kemikalija manje od 2% otpada na papirnu industriju, isto koliko u SAD (osim heksaklorbenzena, gdje skoro četvrtina otpada na proizvodnju papira). Osim kemikalija, proizvodnja papira ispušta u zrak i lebdeće čestice PM_{2.5}, gdje PM stoji za *particle matter*, a 2.5 radijus tih čestica u mikronima, gdje su one tolikog promjera ili manje, a mogu penetrirati u dišni sustav i uzrokovati ozbiljne zdravstvene posljedice. Papirna industrija je zaslužna za 10% emisija tih čestica u SAD i Kanadi. Međutim, kada se u obzir uzmu neindustrijski izvori kao što je loženje na drva, građevinski sektor i prašina s makadamskih cesta, taj postotak pada na svega 0.5%. [6]

Dušikovi oksidi (NO_x), sumporovi oksidi (SO_x), i ugljikov dioksid (CO₂) su emitirani tijekom proizvodnje papira. NO_x i SO_x su glavni sastojci kiselih kiša, a CO₂ je staklenički plin koji pridonosi klimatskim promjenama. U 2014. godini, papirna industrija u Sjevernoj Americi je bila zaslužna za svega 0.5% emisije SO_x i NO_x plinova.

Otpadne vode pak iz pogona za proizvodnju papira sadrže krutine, nutrijente i otopljenu organsku materiju kao što je lignin. Također sadrži alkohole, neorganske materijale kao što su klorati i spojeve prijelaznih metala. Hranjive tvari kao što su dušik i fosfor mogu uzrokovati eutrofikaciju slatkih voda (jezera i rijeke). Organska tvar otopljena u slatkoj vodi, mjerena biološkom potrošnjom kisika (BPK), mijenja ekološke karakteristike te vode. Organoklorovi spojevi također mogu biti prisutni u otpadnim vodama, od kojih su neki od njih prirodno iz drveta, ali većina dolazi kao posljedica izbjeljivanja klorom. 2015. godine je u Kanadi primjerice papirna industrija sudjelovala u ukupnoj količini otpadnih voda s 5%. Godinu prije je velika većina uzoraka ispunila

zahtjeve regulativa za ispitivanje toksičnosti na ribama (97.5%), biološke potrebe za kisikom (99.9%) i ukupne količine suspendiranih krutih tvari (99.8%). Tijekom proizvodnje papira se također u otpadne vode oslobađa i značajna količina teških metala. U Kanadi je primjerice treći najveći izvor olova u otpadnim vodama.

Papirni otpad je 2014. godine u SAD imao udio od 26% (67 milijuna tona u 258 milijuna tona) krutog kućanskog otpada, a preko 14% mu je bio udio u onom dijelu otpada koji završi na smetlištima. Papirni otpad može sadržavati otrovne tinte, bojila i polimere, koji mogu biti kancerogeni pri spaljivanju, ili se mogu pomiješati s podzemnim vodama pri metodama ukopa koje se provode na suvremenim odlagalištima otpada. Recikliranje papirnog otpada, kao i svakog drugog, rješava ovaj dio problema, ali i dalje ostaje ekološki i ekonomski utjecaj energije utrošene na proizvodnju, transport i zbrinjavanje papira. Specifično, papirna ambalaža se reciklira u većem postotku nego papir generalno. Čak 73.2% papirnih ambalažnih materijala se reciklira, a taj broj se penje i do 91% ako se govori o valovitoj ljepenki. [7]

Posebno se mora spomenuti i utjecaj kemijskog bijeljenja pulpe, prvenstveno putem ispuštanja organskih materijala putem otpadnih voda. Pogoni su gotovo uvijek locirani kraj velikih voda jer zahtijevaju velike količine vode. Konvencionalni postupak izbjeljivanja koristeći elementarni klor proizvodi i ispušta u okolinu velike količine kloriranih organskih spojeva, uključujući i dioksine, koji se u prirodi dugo zadržavaju. Dioksini su vrlo otrovni, i imaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje, uključujući probleme s reproduktivnim, razvojnim, imunološkim i hormonalnim sustavima, a i karcinogeni su. Zbog toga što se dioksini akumuliraju u hranidbenom lancu u masnim naslagama životinja, preko 90% dioksina s kojima ljudi dođu u doticaj dolazi iz hrane, posebice mesa, mliječnih proizvoda, ribe i školjaka. Zbog toga je proces izbjeljivanja elementarnim klorom zamijenjen procesima bez elementarnog klora i onim koji su potpuno bez klora.

5. RECIKLAŽA PAPIRNATIH AMBALAŽNIH PROIZVODA

Reciklirana vlakna danas igraju vrlo važnu ulogu u globalnoj papirnoj industriji kao zamjena za djevičanska vlakna. Stope povrata papira se i dalje svake godine

povećavaju u Sjevernoj Americi i Europi. Povećanje recikliranja papira se može pripisati povećanoj jednostavnosti i lakoći kojom privatne i pravne osobe mogu reciklirati otpadni papir, gdje npr. 87% stanovnika SAD ima pristup spremnicima za odbacivanje starog papira. S brzim napretkom *deinking* procesa za ponovnu upotrebu sekundarnih vlakana, proces recikliranja postaje sve učinkovitiji. Kvaliteta papira proizvedenog od sekundarnih vlakana se približava kvaliteti djevičanskog papira. [8] Proizvodnja papira od sekundarnih vlakana je puno ekološki prihvatljivija od proizvodnje djevičanskog papira. Glavni pokretač povećane stope recikliranja papira je tradicionalno bio ekonomski faktor, odnosno limitirana dostupnost i samim time veća cijena djevičanskih vlakana. Međutim, tijekom posljednjih desetljeća, ekološki faktori imaju sve većeg udjela u tom povećanju. Kako papirnata industrija teži potpunoj održivosti, recikliranje postaje sve važnija komponenta opskrbnog lanca.

Tržište i zakonske regulative u velikom broju zemalja promiču korištenje recikliranog papira. Dodatni razlozi su učinak koji imaju razni "zeleni" pokreti i aktivisti, te činjenica da je papir proizveden od sekundarnih vlakana vrlo prihvaćen u industriji. Recikliranje čuva šume i štedi se energija potrebna za proizvodnju mehaničke pulpe za proizvodnju papira, a sav papir koji biva sakupljen i recikliran ne završi u smetlištima. Procesuiranje sakupljenog papira troši manje vode po toni dobivenog proizvoda nego u slučaju papira proizvedenog od djevičanskog vlakna. Ipak, i ovdje dolazi do problema, a to su prvenstveno krute tvari koje bivaju odbačene te mulj, nusprodukt procesuiranja sakupljenog papira. Stopa formiranja takvog taloga je između 5% i 40%, ovisno o nivou kvalitete sakupljenog papira, te nivou kvalitete papira koji proizvodimo. Prosječna stopa odbačenih krutina i mulja je oko 15%. [7] S obzirom na to da odlaganje organske materije nije poželjno u većini zemalja, većina organskog otpada zahtjeva spaljivanje. Postoje efikasne, čiste tehnologije spaljivanja koje kontroliraju emisiju plinova, a toplina stvorena pri spaljivanju se koristi za što energetski učinkovitije spaljivanje. Konačni ostatak se može koristiti kao sirovina za druge industrije, ili se može odbaciti. Sve veći postotak odbačenih krutina i mulja se može koristiti za proizvodnju građevinskog materijala, za cementnu industriju i drugo.

Većina proizvođača papira u svijetu povećava konstantno udio sekundarnih vlakana koje koristi u proizvodnji papira. U proteklih deset godina postotak recikliranih

vlakana se gotovo udvostručio u papirima i kartonima svih kvaliteta, a u nadolazećih desetak godina očekuje se da će se utrostručiti. To je moguće jer se danas sekundarna vlakna ne koriste samo za dobivanje proizvoda niže kvaliteta, nego je napredak tehnologije doveo do toga da gotovo zamjenjivo možemo koristiti stara i nova vlakna i za proizvode najviše kvalitete.

Velika količina dostupnog papirnog otpada je smanjila cijenu recikliranja i stvorila velik broj recikliranih papira i proizvoda od recikliranog papira. Proces dakako započinje sa sakupljanjem, koji je (još) uvijek najskuplji dio recikliranja papira. Osim samog sakupljanja, u taj dio procesa također spada i sortiranje otpada u kategorije, baliranje te transport do pogona gdje će sakupljeni otpad biti pretvoren u pulpu. [9] Prvi korak toga je stavljanje sakupljenog papirnog otpada u velike spremnike s vodom gdje se papir razvlaknuje u vlakna. Kada se boja počinje odvajati od vlakana, dodaju se kemikalije koje sprječavaju ponovno primanje te boje na vlakna. Nakon toga se boja uklanja iz pulpe *deinking* procesom, koji je slijed nekoliko sita koji uklanjaju boje i druge dodatke. Potom se pulpa nekoliko puta čisti toplinom i kemikalijama, koje dodatno uklanjaju boju. Pulpa nakon toga ulazi u flotacijski uređaj, gdje se dodaje kemijska smjesa koja sadrži kalcijev sapun. Nakon propuštanja zraka se na površini pojavljuju mjehuri na kojima se skuplja preostala boja, koja se tako prihvaćena na mjehuriće zraka na površini lako uklanja. Nakon *deinking* flotacije, pulpa se opet pretvara u papir ili papirnati proizvod na sličan način na koji bi taj papir ili papirnati proizvod bio proizveden od djevičanske pulpe.

Neke vrste papira i kartona se mogu proizvoditi isključivo od recikliranih vlakana, kao što su neki slojevi valovite ljepenke, testliner, ili novinski papir. Druge vrste papira i kartona koriste mješavinu recikliranih i djevičanskih vlakana. Europa je najveći svjetski proizvođač papira za pisanje i tisak, dok je Sjeverna Amerika, točnije Kanada, najveći proizvođač novinskog papira, rupčića, kartona i ljepenke. [4]

Udaljenost između sakupljenog papira i mjesta gdje se obrađuje taj papir je ključni faktor kada se sekundarna vlakna koriste kao sirovina. Logično, poželjno je da je put papira što manji kako bi korištenje tog izvora sekundarne sirovine bio što ekonomski isplativiji, ali i da bi ugljični otisak bio što manji. Papir za tisak, pogotovo višebojni tisak s grafičkim elementima, zahtjeva papir vrlo dobrih i određenih kvaliteta

za tisak, pa je za tu potrebu često nedovoljno dobar papir proizveden od sekundarnih vlakana. Čvrstoća lista i kvaliteta otiska koji je na neki papir moguće otisnuti jako ovisi o vrsti i kvaliteti reciklirane pulpe koja se koristi za njegovu proizvodnju. [7] Papir loše kvalitete dovodi do većeg škarta pri tisku.

Danas se većina recikliranih vlakana koristi za izradu ambalažnog kartona i ljepenke, zbog toga što njihova proizvodnja ne zahtijeva *deinking* i/ili izbjeljivanje. S obzirom na to, proces proizvodnje ambalažnog proizvoda je generalno jeftiniji i često manje ekološki štetan od proizvodnje proizvoda gdje su ta dva procesa potrebna. Preko 90% sakupljenog papira se koristi za izradu papirnatih proizvoda koji nisu papir za pisanje odnosno tisak, kao što je novinski papir, rupčići, valovite ljepenke i drugog ambalažnog papira odnosno kartona. Oko 6% recikliranih vlakana u svijetu se koristi za proizvodnju tiskovnog papira, i prognoza je da će taj postotak možda samo malo porasti do 2025. godine. Većina pak prognoza prognozira dodatni porast udjela recikliranih vlakana u ostalim vrstama papirnatih proizvoda.

Ipak, sa stanovišta privatnih i pravnih osoba izvan industrije papira, prije svega bi se trebala smanjiti količina ambalaže koja se koristi. I dok papirnata ambalaža je, u većini slučajeva kada ju je moguće koristiti, najekološkije prihvatljivija opcija, još ekonomski i ekološki isplativije je korištenje što manje ambalaže. Jedna od mjera je da transportno-distribucijsko pakiranje bude i ono finalno u kojem se proizvod izlaže krajnjem kupcu, a veće količine proizvoda po kontejneru također smanjuju cijenu komada pakiranja. Osim toga, još zanimljivija mjera je namjerno i svjesno smanjivanje količine ambalaže putem eliminacije dijela ambalaže, smanjivanja mase ambalaže, redizajna, promjene materijala od kojih se izrađuje, ili povećavanja koncentracije proizvoda.

Jedan pristup je primjerice uklanjanje kartonske kutije oko primarnih kutija proizvoda iz linija za kupaonske potrepštine. Drugi primjer je paletiranje i omotavanje robusnijih proizvoda shrink folijom kako bi se uklonila potreba za voluminozno zahtjevnom kutijom od valovite ljepenke, i time uštedio prostor unutar kontejnera za prijevoz. [3] Neki industrijski proizvodi kao što su cijevi ili metalne konstrukcije ne zahtijevaju nikakvu ambalažu, te se samo etiketiraju i tako transportiraju, iako su nekoć i takvi proizvodi bili ambalažirani. Uz to, poželjna je i redukcija u masi same ambalaže.

Primjerice, korištenje krajeva limenke manjih dimenzija ili zamjene čvrstih kontejnera s fleksibilnim. Glavni poticaj za ove mjere je ekonomski, smanjenje cijene, ali ako se primjerice debljina stranice pakiranja mlijeka može reducirati, to je i ekološki prihvatljivije pakiranje, osim ekonomski. Razvoj tehnologije pakiranja u smjeru pojačavanja strukturne čvrstoće i barijernih svojstava je ono što omogućuje te redukcije. S obzirom na to, proizvođači ambalaže bi trebali s vremena na vrijeme proučiti svoja pakiranja kako bi se ustanovilo da li je moguće proizvesti istovjetna pakiranja potrebnih performansi koristeći manje materijala. Osim što je povoljnije ekološki, povoljnije je i ekonomski.

Negdje između recikliranja i smanjenja korištenja po ekološkoj povoljnosti je ponovno korištenje, međutim kod papirne ambalaže je to vrlo problematično. Za razliku od primjerice stakla koje je gotovo neprobojno za kemikalije, velika većina papirne ambalaže nakon jedne uporabe strukturno nije postojana i/ili se zaprlja. Izuzetak od toga može biti transportna ambalaža, primjerice kontejneri za rasuti teret od valovite ljepenke, koji se mogu napuniti i isprazniti više puta. Takva ambalaža se sve više koristi pri transportu prašaka i granuliranog proizvoda. U slučaju gdje može biti problem pri korištenju istog kontejnera za različite proizvode, može se promijeniti samo unutarnja presvlaka. Određeno voće i povrće se također može više puta transportirati u istim kartonskim kašetama, iako su plastične ovdje puno više u upotrebi jer se mogu oprati. [4]

6. PROBLEMATIKA RECIKLIRANJA PAPIRNATIH AMBALAŽNIH PROIZVODA

Određeni trendovi stvaraju nove tehničke izazove za proizvođače i korisnike recikliranog papira i proizvoda od recikliranog papira. Potreba za vlaknima na svjetskoj razini konstantno raste, pa tako raste i potreba za korištenjem sve većeg udjela sekundarnih vlakana u proizvodnji. [6] Također, u nekim dijelovima svijeta sistemi sakupljanja otpada sve više postaju takozvani single stream collection sistemi, odnosno sistemi sakupljanja iz jednog toka, gdje je sav otpad koji se reciklira (papir, plastika i staklo) pomiješani. Sve veći uvoz iz Azijskih zemalja povećava udio stare valovite

ljepenke i kartona inferiorne kvalitete u tokovima sakupljenog papirnog otpada u cijelom svijetu. Kako bi se pozicija industrije održala odnosno poboljšala, postoji potreba za povećanjem profitabilnosti putem inovacija koje će smanjiti cijenu proizvodnje i poboljšati kvalitetu vlakana koje se koriste za izradu papira. 2001. godine je Tehnološki Summit značajno izmijenio fokus i ciljeve istraživanja unutar industrije recikliranja. Novi izazov je učiniti reciklirana vlakna zamjenjivima s djevičanskim vlaknima što se tiče kvalitete proizvoda i njegove ekonomske isplativosti. Danas se više nego ikada sekundarna vlakna moraju direktno natjecati s djevičanskim vlaknima na svim poljima: dobavlјivosti, čvrstoći, kvaliteti (jednolikosti i minimalnoj onečišćenosti), performansama tijekom tiska i naravno cijeni. Dva područja gdje se posebno očekuje poboljšanje kompetitivnosti recikliranih vlakana je veća kvaliteta i kvantiteta sakupljenog papira u pogone za recikliranje, te poboljšani procesi unutar pogona za recikliranje, uključujući razvoj novih generacija uređaja i metoda za procjenu vlakana, razvlaknjivanje i dekontaminaciju.

Dok se neki materijali mogu reciklirati naizgled nebrojeno puta, papir se može reciklirati svega između pet i sedam puta. Papirna vlakna postaju kraća pri svakom recikliranju, te nakon određenog broja postaju prekratka za ponovnu uporabu. Svaki put kada se papir reciklira, određena količina djevičanskih vlakana mora biti dodana kako bi zamijenila onaj dio vlakana koji se ne mogu više koristiti, tako da je i pri proizvodnji recikliranog papira jedan dio vlakana uvijek nov.

Identifikacija glavnih nedostataka u tehnologiji recikliranja bi trebala biti glavni predmet istraživanja u industriji, uz popravljivanje nedostataka procesa u tvornicama. Glavni nedostaci procesa reciklacije su značajni gubitci od velikih onečišćenja i mješavina tipova vlakana kojima se postrojenja ne mogu nositi. Jednom kada se neprikladna vlakna unesu u jedinicu za stvaranje pulpe, dijelovi procesa koji slijede ih ne mogu adekvatno ukloniti ili izbijeliti. Drugi nedostaci su: manjak metoda za kontrolu i razvrstavanje tipova papira; sama industrija papira percipira sekundarna vlakna kao inferiorna naspram djevičanskih vlakana; trenutna struktura nabave rezultira velikim fluktuacijama cijene i dugoročnim nestašicama vlakana; komercijalizacija novih tehnologija traje predugo.

Nadalje, nedostaci su: procesi razvlaknjivanja i repulpinga se nisu značajno promijenili desetljećima, manjak procesnog znanja za konsolidaciju rada pojedinih jedinica, manjak aplikacija novih tehnologija iz drugih grana industrije, prevelike varijacije u karakteristikama i performansama recikliranih papira (koje su posljedica u prevelikih varijacija kod vlakana), te neoptimalan odnos cijene i kvalitete. Nove tehnologije bi trebale nadomjestiti brojne procese manjim brojem procesa koji daju veći prinos, koriste manje energije, koriste manje vode i opet koriste već iskorištenu vodu. Potreban je jednostavniji tok procesa koji ujedinjuje postojeće procese i jedinice, te bolje analizira svojstva vlakana.

Najveći problem pri recikliranju je uklanjanje zaostalog bojila iz sakupljenog otisnutog papira. Iako to nije potrebno raditi za proizvodnju svih vrsta papira, oni pri čijoj proizvodnji se nije učinilo imaju sivo obojenje. Pri proizvodnji papira visoke kvalitete, visoke bjeline i čistoće, mora se ukloniti bojilo. Moraju se koristiti dodatne kemikalije, koje se kasnije ispiru velikim količinama vode. Nekada se papir dodatno izbjeljuje koristeći vodikov peroksid ili klor i klorove spojeve, što može dovesti do ranije navedenih problema.

Postoji više vrsta *deinking* procesa koji se koriste ovisno o tipu sakupljenog papira koji biva recikliran i željenih kvaliteta pulpe koju ćemo dobiti. Flotacijski *deinking* je selektivniji od *deinkinga* ispiranjem, pa stoga daje bolje rezultate. Selektivnost i u flotacijskom i u *deinkingu* ispiranjem može biti značajno povećana koristeći jednu ili više specijaliziranih kemikalija, koje su različite za jedan i za drugi tip *deinkinga*, s obzirom na različita fizička i kemijska svojstva koja njima dominiraju. [10] Kao i kod većine stvari, biranje kemikalija je kompromis između željenog efekta i cijene. Neke tvornice uopće ne koriste *deinking* kemikalije, nego osiguravaju ciljanu kvalitetu tako što pažljivo biraju visoko-kvalitetni i skuplji sakupljeni papir. Drugi pak pogoni koriste jeftinije izvore papira lošije kvalitete pa onda na njima koriste *deinking* kemikalije. U zadnje vrijeme, s obzirom na povećanje cijena kemikalija, energije i pulpe, tvornice istražuju nove načine uštede koristeći nove načine obrade recikliranih vlakana. S obzirom na kompleksnost cijelog procesa, nije dovoljno gledati samo na troškove u dijelu procesa kao što je *pulping* ili flotacija, nego se treba sagledati proces u cjelini.

Proces deinkinga sadrži više koraka, kao što je razvlaknjivanje sakupljenog papira, grubo filtriranje, pulping, fino filtriranje, flotacija (u jednom ili više koraka), zgušnjavanje, izbjeljivanje (oksidacijsko i/ili redukcijsko), itd. Glavne kemikalije koje se koriste i faza u kojoj se dodaju su prikazani u tablici 6.1. [6]

Kemikalija	Faza u kojoj se dodaje
Natrijev hidroksid	Razvlaknjivanje, izbjeljivanje, dispergiranje
Vodikov peroksid	Razvlaknjivanje, izbjeljivanje, dispergiranje
Natrijevi silikati	Razvlaknjivanje, izbjeljivanje
Sredstva za keliranje	Razvlaknjivanje, flotacija
Sapun	Razvlaknjivanje, flotacija
Površinski aktivne tvari	Razvlaknjivanje, flotacija
Talk	Razvlaknjivanje, flotacija, konačni proizvod
Kalcijeve soli	Flotacija
Sumporna kiselina	Konačni proizvod
Natrijev hidrosulfit	Konačni proizvod
Natrijev hipoklorit	Konačni proizvod
Kemikalije za flokulaciju	Otpadna voda

Tablica 6.1. Glavne kemikalije u procesu razvlaknjivanja.

Kako bi čestica boje bila uklonjena iz mješavine vode i vlakana, mora se prihvatiti za mjehurić zraka i na njemu isplivati na površinu. To će se najbolje dogoditi ako je čestica boje promjera od 10 do 150 μm , ako joj je površina pretežno hidrofobna, i ako nije spojena za vlakno. *Deinking* kemikalije koje se dodaju tijekom procesa razvlaknjivanja pomažu pri uklanjanju otiska s površine vlakana. Kemikalije dodane u proces razvlaknjivanja i u flotacijsku ćeliju povećavaju hidrofobna svojstva uklonjene čestice boje. Uloga pojedine od uobičajeno korištenih kemikalija prikazana je u tablici 6.2.

<i>Natrijev hidroksid</i>	Proširenje vlakana, razbijanje nosača obojenja saponifikacijom ili hidrolizom, disperzija boje
<i>Natrijevi silikati</i>	Izvor lužnatosti, pufer, močenje, disperzija boje, stabilizacija peroksida
<i>Površinski aktivne tvari</i>	Močenje, uklanjanje i disperzija boje, emulzifikacija
<i>Vodikov peroksid</i>	Izbjeljivanje, degradacija boje
<i>Sapun</i>	Sakupljanje boje (čini je hidrofobnom, olakšava njeno pričvršćivanje na zračni mjehur)
<i>Kalcijeve soli</i>	Reagiraju sa sapunom i stvaraju netopive čestice kalcijevog sapuna koje se prihvaćaju na čestice boje; pomažu aglomeraciju čestica boje u velike hidrofobne nakupine
<i>Sredstva za keliranje</i>	Uloga kelanata je stvaranje topivih spojeva s ionima teških metala, što ih sprečava da raspadaju vodikov peroksid

Tablica 6.2. Uloga pojedinih kemikalija u procesu razvlaknjivanja.

Natrijev hidroksid (NaOH) se koristi kako bi učinio otopinu lužnatom, s pH vrijednosti 9-10. [6] NaOH se također dodaje kako bi se boja bolje odvojila od vlakana, te kako bi se dispergirala. Odvajanje boje od vlakna se događa iz dva razloga: vlakno se proširuje; događa se kemijska hidroliza nekih veza između supstrata i nekih vrsta boje. Kod *deinkinga* novinskog papira i revijalnog papira, pH vrijednost nakon razvlaknjivanja je od 8.5 do 10.5. Proširenje vlakana pomaže mehaničkom odvajanju krutih čestica boje. Lužnata okolina saponificira masne kiseline i vrši hidrolizu nad smolama u boji. NaOH ionizira karboksilnu skupinu celuloznih vlakana, a saponificira veziva i kisele smole u boji. Oslobođanje tinte nastaje zbog nekoliko razloga: ionizacije vlakana i površinskih grupa boje; stvaranje odbojnih elektrostatskih sila; mehaničko naprezanje između čestica boje i vlakna uslijed proširenja vlakana i otpuštanja masnih kiselina sapuna. Adsorpcija hidroksidnog iona povećava elektrostatsko odbijanje između vlakna i čestice boje. Povećana pH vrijednost izaziva pojačano žutilo pulpe koja sadrži drvo, a to se može spriječiti dodavanjem vodikovog peroksida (H_2O_2), koji dodatno potiče izaziva otapanje topivih komponenti papira. [6]

Pigment u bojilu se oslobađa tako što se razbija masna punila koja ga nose. NaOH reagira s oleofilnim bojilima kao produkt saponifikacije nastaju sapun i alkohol. Međutim, bojila na bazi umjetnih smola i specijalna bojila se ne mogu ukloniti lužnatim postupkom. Blaže lužine kao što je natrijev karbonat (Na_2CO_3) mogu djelomično zamijeniti NaOH. *Deinking* proces bez dodavanja NaOH je uspješan u slučaju kada je sakupljeni papir visoke kvalitete (bezdrvni uredski papir), dok je kod papira proizvedenih od drvenjače primijećen značajan pad svjetline.

Uloga natrijevog silikata je višestruka, dok je njegova glavna funkcija stabilizacija vodikovog peroksida koji služi za izbjeljivanje pulpe. Uz to služi kao pufer i saponificira, pomaže u disperziji bojila i utječe na veličinu čestica istog, skuplja ih na sebe, smanjuje gubitak vlakana i smanjuje flotaciju punila. Eliminacija natrijevog silikata iz procesa *deinkinga* rezultira naglim padom njegove uspješnosti. Višestruka uloga u *deinking* sistemu se istraživala s tipičnom bojilom za novinski tisak, uz prisutnost nevlaknastih materijala tipičnih za novinski tisak, prvenstveno kalcijevih iona i sapuna masnih kiselina. Natrijev silikat sam po sebi ima slaba disperzijska svojstva na tipično bojilo za novinski tisak, ali značajno poboljšava efekt kalcija na veličinu i morfologiju čestice bojila. To se događa zbog kelacije kalcijevih iona natrijevim silikatom, što rezultira većim koncentracijama sapuna u otopini, što vodi do povećane disprezije čestica bojila pa time i do boljeg uklanjanja s površine vlakana tijekom *pulpinga*. To jasno dovodi i do bolje flotacije.

Kada se doda tijekom procesa *pulpinga* natrijev silikat stabilizira vodikov peroksid tako što deaktivira ione teških metala koji bi ga razgradili. Već spomenut efekt poboljšane disperzije bojila objašnjava se prihvaćanjem na koloidne čestice. U niskim koncentracijama, silikati su dobri emulgatori. Natrijev silikat pomaže i moćenje i disperziju vlakana.

Vodikov peroksid se koristi u flotacijskom *deinkingu* gdje se obično dodaje u proces razvlaknjivanja. Glavni razlog je da spriječi žućenje papira koje se događa zbog dodatka NaOH. To se događa zato što stvara perhidroksilne anione u vodi, koji se vežu na kromofore u ligninu koji izazivaju žutilo. Vodikov peroksid također prekida alkilne kemijske veze koje se stvaraju kada se bojilo suši. Osim za izbjeljivanje, vodikov peroksid pospješuje i sam proces *deinkinga*, tako što penetrira u vlakna i tako ih

rašćlanjuje. Zbog toga je učinkovitije dodati vodikov peroksid već u procesu razvlaknjivanja, nego tek kasnije u proces izbjeljivanja poslije flotacije. Jedna mogućnost koja objašnjava zašto je to tako je mogućnost da vodikov peroksid uništava materijale koji se lužinom oslobađaju iz vlakana, a koji daju česticama bojila hidrofilna svojstva i sprječavaju ih da se hvataju na mjehuriće zraka tijekom flotacije. Osim efekta uklanjanja bojila s vlakana, usitnjuje čestice bojila koje onda bolje plutaju, što smanjuje nečistoće na papiru.

Problem s korištenjem vodikovog peroksida se javlja kada dolazi do njegovo raspada zbog enzima katalaze, kojeg stvaraju bakterije kako bi se zaštitile od efekta peroksida, a koji vrlo brzo katalitički uništava perokside. Posljedica je naglo potamnjenje produkta. Ako se raspad peroksida u testiranoj otpadnoj vodi događa brzo, znamo da su prisutni ili katalaze ili ioni teških metala. Ako je to slučaj, da bi se saznalo što je točno prisutno, voda se prokuhava. Ako loš efekt na peroksid prestaje, riječ je o enzimu katalaze, koji se kuhanjem uništava, a na metalne ione nema nikakav učinak. Ako zaista je riječ o enzimu katalaze, vrlo je teško sistem osloboditi od njega. Nekada se problem može riješiti povećavanjem ili spuštanjem temperature kako bi se stresirala bakterija. Dodavanje velikih količina peroksida također može uspjeti, kao i korištenje peroctene kiseline ili hipoklorina. Pražnjenje i mehaničko čišćenje također pospjeva, dok korištenje biocida ne pospjeva, s obzirom na to da biocidi većinom djeluju u kiselim ili neutralnim okolinama.

Osim kemikalijama, *deinking* se može vršiti i enzimima. Njihova najveća prednost je što djeluju u neutralnim uvjetima, pa se time izbjegava korištenje nekih drugih kemikalija i tako se smanjuje nepovoljan ekološki utjecaj. Enzimi koji se koriste za *deinking* su hemicelulaze, celulaze, lipaze, esteraze, amilaze, pektinaze i ligninolitički enzimi, a većina literature se bavi celulazom i hemicelulazom. Kao što znamo, *deinking* proces uključuje odvajanje čestica bojila od vlakna i odvajanje tih čestica ispiranjem ili flotacijom. Enzimski pristup uključuje "napad" ili na vlakna ili na bojilo. Lipaze i esteraze razgrađuju bojila na bazi biljnih ulja, a ostali spomenuti enzimi mijenjaju površinu vlakna ili se vežu uz čestice bojila tako je oslobađajući za ispiranje ili flotaciju.

6.1. Ljepljive čestice

Ljepljive čestice su u gotovom svakom proizvodu danas, pa tako i u proizvodima papirne ambalaže, primjerice u papirnoj vrećici. Količina ljepljivih čestica naspram čestica materijala koji bivaju lijepljeni je zanemariva u vidu možebitne posebne reciklacije adheziva. Međutim, ljepljive čestice predstavljaju poseban problem u postupcima recikliranja koji se dešavaju pri niskim temperaturama kao što je recikliranje plastike i papira. Mogu stvarati probleme ili u samom procesu, ili mogu utjecati na kvalitetu sekundarne sirovine. Na prosječnoj temperaturi sušenja od 80 °C do 120 °C mnogi termoplastični materijali postaju meki i ljepljivi, i to može dovesti do problema u dijelu procesa za sušenje papira. [11] Ali već i na sobnim temperaturama ili onima samo malo većim termoplastični materijali mogu pokazati svoja ljepljiva svojstva. Sve ne-papirne komponente papira koja mogu stvoriti dovoljnu adheziju i koheziju mogu biti izvor nečistoća koje zovemo ljepljive čestice, a to su primjerice smole iz drveta, vezivo premaza, vezivo boje, premazi, impregnacije, ljepila. Da bi imali i dovoljnu adheziju i koheziju, ljepljive čestice moraju biti tekuće ili barem dovoljno mekane, a osim toga moraju biti dovoljno velike i imati dovoljno kohezije da se njihov učinak primijeti. Te dovoljno velike ljepljive čestice dospijevaju u proces na dva načina: dolaze iz sakupljenog papira u dio procesa za sušenje već dovoljno velike ili se aglomeriraju tijekom procesa, stvarajući velike čestice od manjih.

Adhezivi su uvijek bili važan dio ambalaže od papira, kartona li ljepenke. Početkom prošlog stoljeća papirna ambalaža je bila lijepljena prirodnim adhezivima na bazi proteina, celuloze ili škroba. [12] Danas međutim, većina potreba se može zadovoljiti samo sintetičkim adhezivima. Osim deinkinga, većina procesa recikliranja papira je mehaničko i bazira se na sortiranju. Zbog tog sortiranja zahtjev je ili želja da sve nepapirne komponente budu dimenzionalno i mehanički stabilne, ili da budu velike čestice, koje se ne usitnjavaju tijekom procesa pulpinga, centrifuga, filtriranja, itd., primjerice folije s korica, klamerice, debeli slojevi ljepila. Nepoželjni su materijali vrlo

malih dimenzija, ili oni koji to mogu postati, zbog toga što ih ne znamo ukloniti koristeći današnje konvencionalne metode sortiranja. Komponente koje se tope tijekom reciklacije pri uvjetima kakvi tijekom nje vladaju ($\text{pH} = 8 - 10$, dakle lužnati uvjeti) [11] i dospijevaju u procesnu vodu mogu vrlo lako dospjeti u bilo koji dio stroja. Zbog toga je daljnja potreba da sakupljeni papir sadrži što manju količinu čestica koje se mogu u tim lužnatim uvjetima otopiti i postati ljepljive, ili izazvati diskoloraciju. Zbog toga tvornice papira koje proizvode papir od sekundarnih vlakana imaju sisteme za čišćenje. Nakon razvlaknjivanja, suspenzija prolazi kroz više uzastopnih sustava čišćenja u kojima se nečistoće razdvajaju po gustoći, veličini i/ili obliku. Današnji filteri širine proreza do 0.15 mm se smatraju najučinkovitijima što se tiče uklanjanja ljepljivih čestica. Suvremeni sustavi sortiranja omogućavaju sortiranje velikih (većih od 0.2 mm) i kompaktnih nečistoća, međutim unatoč svim dosegima tehnologije, čestice topljive u vodi ili vrlo sitno disperzirane još uvijek ne mogu biti uklonjene sortiranjem. [13] Tako male čestice mogu aglomerirati tijekom procesa i postati dovoljno velike da mogu prouzročiti probleme u stroju za proizvodnju papira ili negativno utjecati na kvalitetu krajnjeg proizvoda.

Da li je adhezivni materijal mehanički stabilan dovoljno da može podnijeti proces recikliranja papira neoštećen, te da nije usitnjen na čestice dovoljno male da prođu kroz sve sustave filtracije ovisi prvenstveno o njegovoj inherentnoj čvrstoći i geometriji. Isti adheziv će se ponašati sasvim drugačije ovisno o geometriji sloja u kojem je nanesen ili o temperaturi pri kojoj se proces recikliranja događa, s obzirom na to da se kohezija svih materijala smanjuje s porastom temperature. Iako se debeli, kompaktni slojevi adheziva neće usitniti pri umjerenim temperaturama, to nije ono što je većinom poželjno proizvođačima ambalaže, koji u pravilu pokušavaju koristiti što je manje adheziva moguće, prvenstveno zbog ekonomskih razloga. Suvremeni, računalno kontrolirani aplikatori adheziva nanose precizno brizgalicama vrlo male točkaste nanose, do nekoliko stotina njih po sekundi, tako da se upotrebljena količina adheziva svodi na minimum. Osim uštede adheziva i učinkovite proizvodnje, takvi sustavi imaju i ekološke prednosti. Zatvoreni sustavi izbacuju minimalne količine sredstava za čišćenje, pa i u slučaju kad adhezivi završe u vodi, rezultat je relativno malo zagađenje otpadne vode. Čak i kod mehanički i dimenzionalno stabilnih ljepljivih čestica postoji opasnost

da će proći kroz svaki sustav filtriranja, s obzirom na vrlo male dimenzije nanosenih kapljica. Što je nanos tanji, to je energija koju on može apsorbirati manja, pa se tim prije odnosno lakše može dezintegrirati i manje dijelove. [11] Osim adheziva, ljepljive čestice mogu biti i sljedeće: stiren-butadien guma, vinil akrilati, poliizopreni, polibutadieni i *hot meltovi*.

6.2. Određivanje ljepljivih čestica

Ljepljive čestice imaju širok raspon točaka taljenja i različite stupnjeve ljepljivosti, ovisno o njihovom sastavu. Klasificiraju se na sljedeći način: [11]

- (1) Makro ljepljive čestice – ljepljive čestice koje ne mogu proći kroz filter veličine 100 μm . Ova kategorija ljepljivih čestica je povezana s vlaknastim dijelom pulpe
- (2) Mikro ljepljive čestice – veličina ovih ljepljivih čestica je od 100 μm do 5 ili 1 μm , što znači da mogu proći kroz filter od 100 μm . Ove čestice su povezane s finim dijelovima pulpe.
- (3) Koloidne ljepljive čestice – najmanje ljepljive čestice, manje od 5 ili 1 μm , a pripadaju neaktivnom tipu ljepljivih čestica, potencijalno su opasne u slučaju da u procesu dođe do poremećaja odnosno ne ravnoteže koje bi mogle dovesti do njihovog taloženja.

Ljepljive se čestice kontroliraju mehaničkim i kemijskim metodama. Mehaničke metode koriste filtere, čistače, flotaciju i faze ispiranja kako bi se uklonile ljepljive čestice. Za to se koristi jedna ili više vrsta opreme, ovisno o njihovoj veličina, točki tališta, itd. Mehaničke metode mogu biti učinkovitije ako se kontroliraju parametri kao što su temperatura i pH, koji se moraju namjestiti tako da ljepljive čestice budu u idealnom stanju za uklanjanje. [13] Međutim, ne postoje uvjeti pri kojima su sve ljepljive čestice u idealnom stanju za uklanjanje. Zato postoje kemijske metode, većinom raspršivači, polimeri i/ili absorbenti. Sve kemikalije rade na jedan od sljedećih načina: "zalijepe" se za ljepljivu česticu ili je učine pasivnom; ili pak učine podlogu pasivnom ili je očiste nakon što su se ljepljive čestice već nataložile na strojne dijelove.

Kao i kod mehaničkih metoda, uspješnost uklanjanja ovisi o prirodi ljepljive čestice, kao što je njena veličina, točka teljenja, konformitet, a ovisi i o faktorima kao što su temperatura i pH.

Problemi koje mogu izazvati ljepljive čestice su brojni, i primarno se dijele na probleme izazvane taloženjem ljepljivih čestica na dijelove stroja, te taloženje u ili na proizvedeni papir. U prvom slučaju govorimo o pucanju role papira izazvanom slabim točkama i mjestimičnom lijepljenju za role papir stroja; sakupljanju vlakana na ljepljive čestice; vremenski dugotrajnom čišćenju stroja; a u drugom slučaju o: smanjenoj kvaliteti papira zbog onečišćenja; u tom slučaju tijekom naknadne proizvodnje ili tiska zbog visoke temperature i/ili pritiska, ljepljive čestice migriraju na površinu papira. Posebno je skupo ako se dogodi nakon tiska, laminiranja, itd.; Problemi nastaju tijekom daljnje proizvodnje proizvoda zbog adhezije među listovima, ali i tijekom odmotavanja role.

Nadalje se situacija komplicira činjenicom da poznajemo dva različita tipa ljepljivih čestica, primarne i sekundarne. [11]

Primarne čestice su netopive komponente koje su ljepljive pod normalnim uvjetima i prisutne su u prikupljenom papiru, primjerice u hot melt i drugim ljepilima, bojama, voskovima, plastici, smolama, itd.

Sekundarne ljepljive čestice su topive komponente adheziva i kemikalija korištenih u proizvodnji papira i papirnih proizvoda. Sekundarne čestice su formirane kao posljedica naglih promjena u kemijskom sastavu, temperaturi ili pH faktoru pa se stvaraju netopive ili ljepljive čestice nalik gelu. Mogu biti teže za ukloniti od primarnih čestica.

Kontrola čestica se obavlja na tri glavna načina: izborom izvora vlakana, mehaničkim metodama i kemijskim metodama. [13] Ovisno o mehanizmu, ljepljive čestice se nastoji učiniti sitnijima, manje ljepljivima, ili ih privezati na druge čestice kako se ne bi nataložile na dijelove stroja.

7. ZAKLJUČAK

Potreba za jednokratnom, jeftinom ali i čvrstom, svestranom ambalažom te potreba za ambalažom na koju se može lako i kvalitetno tiskati dovela je do velike upotrebe baš papirnate ambalaže. Već i sama proizvodnja papira negativno utječe na okoliš, a njegova potrošnja iz godine u godinu raste te ne pokazuje znakove prekida tog trenda. S obzirom na to da je četvrtina svog komunalnog otpada papir, njegovo zbrinjavanje je važno. Recikliranje je, osim samog zbrinjavanja otpada, bitno i zbog toga što su sekundarna vlakna vrlo bitan nadomjestak odnosno dodatak djevičanskim vlaknima pri proizvodnji papira, pogotovo ambalažnog. Postotak otpadne papirnate ambalaže koja biva reciklirana je velik, oko tri četvrtine ukupnog otpada. Sam proces recikliranja svake godine daje sve kvalitetniji papir, koji se približio papiru od djevičanskih vlakana. Pokretač za recikliranje je prvenstveno bio i dalje je ekonomski, međutim ekološki aspekt ima sve veću ulogu. Međutim, i samo recikliranje nije bez svojih problema.

Nisko kvalitetni izvori sekundarnih vlakana, odnosno otpadni papir niske kvalitete, onečišćen papir, te papir pomiješan s drugim otpadom koji se dodatno mora sortirati, čini finalni proizvod skupljim i lošijim. Osim što treba težiti što većoj kvaliteti sakupljenog papira, teži se i poboljšanju procesa unutar pogona za recikliranje, kao što je razvoj novih generacija uređaja i metoda za procjenu vlakana, razvlaknjivanje i dekontaminaciju.

Glavni problem je uklanjanje preostale tiskarske boje iz sakupljenog papira. To nije potrebno raditi za proizvodnju svih vrsta papira, nego kod onih gdje ne smeta sivo obojenje koje je posljedica preostalih bojila. Boja se uklanja procesom *deinkinga*, koji papir čini skupljim, a i nepovoljan za okoliš.

Drugi veliki problem su ljepljive čestice, koje su u i na gotovo svakom ambalažnom proizvodu danas, primjerice na etiketama ili ljepilo koje se koristi pri konstrukciji proizvoda, a koje ili utječu na kvalitetu finalnog proizvoda, ili izazivaju probleme u samom procesu recikliranja. Zato se one kontroliraju mehaničkim i kemijskim metodama, te se njihov utjecaj smanjuje tako što ih se čini sitnijima, manje ljepljivima ili ih se privezuje na druge čestice.

Što se ranije u životnom procesu papirnatog proizvoda vodi računa o njegovom utjecaju na okoliš i na pulpu u kojoj razvlaknjivanje kasnije eventualno završava, to bolje. Buduće generacije proizvoda biti će kvalitetnije, a sam proces održiviji.

8. LITERATURA

1. Twede D. (2005) The Origins of Paper Based Packaging, *The Future of Marketing's Past*, Conference on Historical Analysis and Research in Marketing (CHARM), Long Beach, 288-300
2. Biermann, C. J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*, Academic Press, San Diego
3. Hanlon J. F., Kelsey R. J., Forcino H. (1998). *Handbook of Package Engineering*, Technomic Publishing Company, Lancaster
4. Twede D., Selke S. E. M., Camden D.-P., Shires D. (2015). *Cartons, Crates and Corrugated Board: Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, DEStech Publications, Lancaster
5. Ivanov D. (2009). <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/barijerni-viskobarijerni-ambalazni-materijali> - Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali, 08.01.2019.
6. Bajpai, P. (2013). *Recycling and Deinking of Recovered Paper*, Elsevier, London
7. Worrell E. (ed.) , Reuter. M (ed.) (2014). *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, Elsevier, Amsterdam
8. Faul A. M. (2009) Quality Requirements In Graphic Paper Recycling, *Cellulose Chemistry and Technology*, 44 (1-3): 57-64
9. Jiang C., Ma J. (2000) De-Inking Of Waste Paper: Flotation, *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, San Diego, 2537-2544

10. Dumea N., Lado Z., Poppel E. (2009) Differences in the recycling behaviour of paper printed by various techniques, *Cellulose Chemistry and Technology*, 43 (1-3): 57-64
11. Onusseit H. (2011). *The influence of adhesives on material recycling*, Recent Developments in Polymer Recycling, Fainleib A., Grigoryeva O. (ed.), 22 str. (239 – 260), Transworld Research Network, Kerala
12. Naithani V., Lucia A. L., Banerjee S. (2015) Soy flour detackification of stickies from paper recycling, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30: 541-545
13. Upola H., Laitinen O., Körkkö M., Ämmälä A. (2015) Applying image analysis to measure flake content and flakesize distribution in pulping of packaging board, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30: 535-540

Izvori slika:

[1] <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/B10/3.html>

[2] <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/B10/3.html>

[3] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple and M. Ladisch, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass," *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 673-689, 2005.

[4] Alonso, D.M., Wettstein, S.G., Dumesic, J.A. (2012) "Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals," *Chemical Society Reviews*, 41(24), 8075–8098.