

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Durmić Adnan



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Smjer: Tehničko – tehnološki



ZAVRŠNI RAD

MEHANIZMI DEGRADACIJE PAPIRA U RAZLIČITIM UVJETIMA

Mentor:

prof.dr.sc. Rožić Mirela

Student:

Durmić Adnan

Zagreb, 2017. godine

Sažetak

Papir, kao materijal koji se u najvećoj mjeri sastoji od celuloze, hemiceluloze, lignina te različitih aditiva (npr. CaCO_3 , kaolina) podložan je kemijskim i fizičkim promjenama u različitim uvjetima. U ovom radu prikazana su dva mehanizma degradacije voluminoznog papira u različitim uvjetima, ubrzanog starenja te biorazgradnje u anaerobnim uvjetima. Promjene su praćene FT-IR spektrima. Značajne promjene uočene su tijekom biorazgradnje za karakteristične vrpce celuloze te vrpce odgovornih za samu strukturu polimera. Promjene u spektru od $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na znatno narušavanje strukture papira tijekom biorazgradnje. U ovom području tijekom ubrzanog starenja papira nisu uočene značajnije promjene, kao ni promjene u karakterističnim vrpcama celuloze. Najznačajnije promjene za ubrzano starenje uočene su u području koje prikazuje oksidaciju papira, i to od $1500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ gdje je vidljivo nestajanje određenih vrpca i nastanak novih (karbonilne skupine). Promjene upućuju na hidrolizu i oksidaciju organskih komponenata papira, celuloze i lignina.

Ključne riječi: voluminozni papir, ubrzano starenje, biorazgradnja, FTIR

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Papir	3
2.1.1. Celuloza.....	4
2.1.2. Lignin	5
2.1.3. Hemiceluloza	5
2.1.4. Punila u papiru.....	6
2.2. Degradacija papira	6
2.2.1. Kisela hidroliza.....	10
2.2.2. Lužnata hidroliza	11
2.2.3. Enzimatska hidroliza	11
2.2.4. Oksidacija	12
2.2.5. Degradacija zračenjem	14
2.3. Ispitivanje razgradnje polimera.....	14
2.3.1. Ubrzano (umjetno) starenje	15
2.3.2. Biorazgradnja	16
2.3.3. Analitičke metode u praćenju razgradnje polimera.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Materijali	21
3.2. Metode.....	21
3.2.1. Ubrzano starenje	21
3.2.2. Test biorazgradnje	21
3.2.3. FTIR analiza	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. IR spektar čistog (netretiranog) voluminoznog papira.....	23
4.2. IR spektar voluminoznog papira nakon testova razgradnje u različitim uvjetima	24
4.3. Određivanje omjera kristalnosti i oksidacijskog indeksa papira prije i nakon testova razgradnje.....	28
4. ZAKLJUČAK	29
5. LITERATURA	30

6. POPIS SLIKA.....	32
7. POPIS TABLICA	33

1. UVOD

Velika potražnja za papirom vidljiva je već od samog početka njegove proizvodnje. Kroz prošlost papir je bio prenositelj pisanih informacija. U 19. stoljeću povećanje potražnje za papirom usmjerava pozornost na proizvodnju iz najbogatijeg, jeftinijeg i obećavajućeg izvora celuloze, drva. Od tada, razvijeno je nekoliko procesa za proizvodnju papira iz drveta. Međutim, korištena tehnologija (mehaničko usitnjavanje, prevođenje u suspenziju – pulpu, izbjeljivanje i dimenzioniranje) uzrokovala je da papir, proizveden od sredine 19. stoljeća do kraja 20.-og stoljeća, je bio manje izdržljiv. Stoga se veliki broj rukopisa, knjiga i karti tiskanih na takvom papiru danas ne može koristiti zbog visokog stupnja degradacije nastale uglavnom oksidacijom lignina koji na kraju utječe na mehaničku stabilnost papira. Danas su procesi proizvodnje papira visokokvalitetni, međutim, još uvijek se koristi i nisko kvalitetna pulpa u proizvodnji papira kratkog životni vijeka poput novinskog papira ili kutija [1]. Globalna godišnja potrošnja papira trenutno se procjenjuje na 270×10^6 tona [2].

Papir se može opisati kao materijal koji se u velikoj mjeri sastoji od celuloznih vlakana, koja se povezuju zajedno u vodikovoj strukturi. Osim celuloznih vlakana, papir može sadržavati hemicelulozu, lignin, različite aditive, npr. punila, pigmente i metalne ione.

Papir podliježe prirodnim procesima starenja koji uzrokuju molekularnu degradaciju njegove glavne komponente, celuloze, što zauzvrat uzrokuje gubitak čvrstoće vlakana. To se očituje u nižoj mehaničkoj stabilnosti koja ponekad može dovesti do potpunog raspada listova papira. Postupci degradacije polimernih celuloznih i / ili ligninskih veza mogu biti uzrokovani zbog prisutnost vlage, kiselinskih tvari, oksidacijskih sredstava, tragova prijelaznih metalnih iona (Fe (III), Cu (II), Cr (III)), svjetlosti kao i mikroorganizama.

Kako je već spomenuto, papir i papirni proizvodi imaju raznovrsnu primjenu. Velika potražnja rezultirati će u konačnici i velikim količinama papira u komunalnom otpadu. Iako se veliki postotak papira prikupljeno odvaja i reciklira, velike količine ipak se mogu pronaći u smeću koje završi na odlagalištima. Danas se sve više zagovara

zatvaranje odlagališta otpada, te otvaranje mehaničko bioloških centara za obradu otpada. U njima, otpad će se prvo mehanički razvrstavati i obrađivati dok će posljednji stadij biti biološka obada aerobnim ili anaerobnim procesima. Anaerobni procesi obrade otpada sve više se zagovaraju jer kao nusprodukt nastaje bioplina koji ima raznovrsnu primjenu.

Cilj ovog rada je ispitati primjenu FTIR - ATR tehnike u karakterizaciji uzorka papira te određivanju mehanizama njegove razgradnje pri različitim uvjetima. Da bi se utvrdio utjecaj abiotičkih i biotičkih čimbenika na razgradnju papira, papirni uzorak bio je izložen UV zračenju te biorazgradnji u anaerobnim uvjetima tla. Degradacija uzoraka praćena je FTIR spektrom. Analizirane su razlike između dobivenih spektara. Prati se nestanak pojedinih vrpca i nastajanje novih koje se mogu pripisati formiranju celuloznih oksidativnih i hidrolitičkih produkata razgradnje.

Na osnovu promjene dobivenih spektara nakon razgradnje, donose se zaključci o mehanizmima razgradnje celuloze i lignina u papiru.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Papir

Jedan od najstarijih medija koji nosi informaciju jest papir koji je izumljen u Kini početkom 2. stoljeća. Papir je višekomponentni materijal, a zbog svoje složene i raznovrsne prirode, istraživanja u kemiji papira mogu biti teško interpretirana, što zahtjeva kemijske i fizikalne metode kako bi razumjele njegove karakteristike. Sveobuhvatno ponašanje papira (kemijska i mehanička svojstva, stabilnost, razgradnja itd.) snažno ovisi o prirodi, podrijetlu i karakteristikama komponenata, kao i o njihovim interakcijama. Struktura papira i njegova svojstva također će ovisiti o proizvodnim procesima. Komponente papira mogu se klasificirati prema njihovom podrijetlu, kemijskoj strukturi i funkciji, kao što su vlakna (sastavljena uglavnom od celuloze, ali i lignina, hemiceluloze i drugih manjih komponenti), mineralnih čestica (talk, kaolin, škrob), ili sintetički (alkil keton dimer (AKD)), bojila i druge tvari [3].

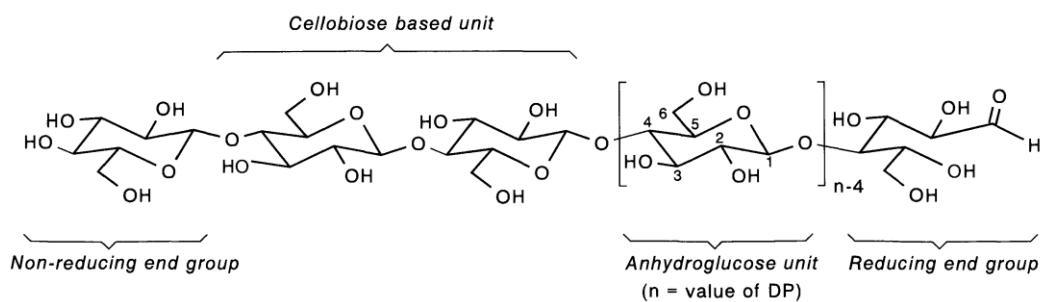
Sastoji se većinom od celuloznih vlakna dobivena iz različitih biljnih izvora kao što su pamuk i lan, kukuruz i bambus, konoplja, juta te drvo. Ovisno o izvoru, celulozna vlakna imaju svoje karakteristične osobine koje utječu na trajnost i stabilnost papira. Celuloza iz prirodnog drveta pokazuje stupanj polimerizacije do 10 000, dok iz pamuk može doseći do 15 000 [1]. Osim celuloze, papir može sadržavati lignin, hemicelulozu i aditive (punila, pigmenti, metalni ioni). Lignin u papiru djeluje poput "ljepila" koji drži celulozu i hemicelulozna vlakna zajedno [4].

Papir se proizvodi od vlakana koja su u suspenziji vode, protiskuju kroz sito, tvrdo prešaju i dehidriraju, da se dobije list izgrađen nasumičnim povezivanjem izmiješanih vlakana. Završni list kemijski se obrađuje s različitim premazima kao što su polivinil acetat (PVA) ili škrob za proizvodnju različitih vrsta papira. Ravnomjerno obrađivanje površine papira obično se obavlja kaolinom, CaCO_3 , CaSO_4 i TiO_2 . Zbog tih proizvodnih procesa / tretmana, sastav papira varira ovisno o proizvođaču i njegovoj upotrebi [5]. Fizikalna svojstva, tj. boja, otpornost na trganje, sadržaj vlakana, debljina, fluorescencija mogu se koristiti za razlikovanje različitih vrsta papira, ali proces proizvodnje papira toliko je složen i također čini da se papiri fizički ne razlikuju po izgledu [2].

2.1.1. Celuloza

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer, linearni polisaharid sastavljen isključivo od β -D- glukopiranoznih jedinica međusobno povezanih $\beta(1-4)$ glikozidnim vezama, da se dobije linearni polimerni lanac od preko 10.000 glukoznih ostataka, molekulske formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Unatoč svojoj kemijskoj jednostavnosti, fizička i morfološka struktura nativne celuloze je složena i heterogena. Ove lanci drže zajedno međumolekulske vodikove veze u kojima molekule vode imaju vrlo važnu ulogu. Mreža vodikovih veze uzrokuje nakupljanje celuloze u kristalne oblike [6]. Stupanj polimerizacije lanaca celuloze i stupanj kristaliničnosti mikrofibrila celuloze ovise o prirodi i podrijetlu biljnih vlakana. Stupanj polimerizacije (DP) celuloze prisutnih u živom stablu je nepoznat, dok se za čiste molekule često navodi da su prisutne od 5000 do 10000 glukopiranoznih jedinica [3].

Hidroksi skupine na oba kraja celuloznog lanca pokazuju različito ponašanje. Krajnji atom C-1 ima reducirajuće svojstvo, dok krajnja skupina glukoze s slobodnom C-4 hidroksi skupinom nije reducirajuća. Povezivajući atomi kisika i oni koji su u prstenu, pretežno su uključeni u intra- i intermolekularne interakcije, uglavnom vodikove veze i reakcije degradacije (Slika 1) [7].



Slika 1. Struktura celuloznog lanca [7]

U molekularnoj strukturi papira razlikuju se kristalna i amorfna celuloza. Kristalna celuloza sastavljena je od velikog broja vodikovih veza organiziranih u pravilnu strukturu dok je amorfna celuloza nepravilna i labava. Postojanje intramolekularnih vodikovih veza između O-3-H i O-5 te između O-2-H i O-6' u nativnoj kristaliničnoj celulozi odgovorni su za znatnu krutost lanca celuloze i stabiliziranje dvostruke *helix* konformacije kristalinične celuloze [7].

Kao sirovina, koristi se u različite svrhe, najviše kao konstrukcijski materijal, prirodno tekstilno vlakno (pamuk) te za proizvodnju pulpe i papira. Da bi se poboljšala aktivnost celuloze, vodikove veze se moraju razbiti. Neki jednostavni postupci, kao što su izrada papira, degumiranje tekstila, provode se radi dobivanja celuloznih vlakana. U tim se procesima većina hemiceluloze i lignina odstranjuje iz staničnih stijenki, ostavljajući celulozne mikrofibrile, koji su glavna sirovina za celulozna vlakna [8].

2.1.2. Lignin

Uz celulozu i hemicelulozu, lignin je također jedan od najrasprostranjenijih prirodnih polimera. Lignin je kompleksne strukture, sastavljen od jedinica fenil – propana. Lignin je amorfan, aromatski, u vodi netopljivi spoj, heterogeni, trodimenzionalni i umreženi polimer. Smatra se da nastaje iz kopolimera koji proizlaze iz nezasićenih alkoholnih derivata fenil-propana. Nastaje dehidrogenativnom polimerizacijom, kataliziranom peroksidazom u prisutnosti vodikovog peroksida, od tri alkohola: *p* – kumaril (trans-3-(4-hidroksifenil) -2-propen-1-ol), koniferil (trans- 3-metoksi-4-hidroksifenil) -2-propen-1-ol) i sinapil (trans-3- (3,5-dimetoksi-4-hidroksifenil)-2-propen-1-ol). Također je prisutan i prirodni smolasti materijal, aluminijski sulfat i kaolin (punilo) [1].

Lignin se ne sastoji od točno ponavljajućih jedinica i više se može točno opisati kao makromolekula nego kao polimer. Fenil-propanoidne jedinice povezane su zajedno s više od deset različitih vrsta aril etera i ugljikovodičnih veza. Osim metoksi skupina, lignin ima i druge funkcionalne skupine, uključujući fenil hidroksil, benzil alkohol i karbonil. Funkcija ove mreže je pružanje mehanički jakog kompozitnog materijala s celuloznim vlaknima [3].

2.1.3. Hemiceluloza

Hemiceluloza je prirodni polimer koji je izgrađen ne samo od glukoznih monomera već i drugih monosaharida kao što su ksiloza, manoza, arabinoza i galaktoza. Oni su međusobno povezani uglavnom s β -1,4-glikozidnim vezama, ali β -1,3-, β -1,6-, α -1,2-, α -1,3- i α -1,6 glikozidne veze također se mogu naći. Stupanj polimerizacije (DP) hemiceluloze je od 100 do 200, što je znatno niže od celuloze. Hemiceluloza i lignin su

kovalentno vezani zajedno, a ovo vezanje daje dodatnu čvrstoću [3]. Oblikuje razgranati kostur s amorfnom strukturom koja adsorbira vodu mnogo brže od celuloze.

2.1.4. Punila u papiru

U proizvodnji papira, kemikalije se mogu dodati ili u papirnu pulpu prije formiranja listova papira, tj. na ili kraju mokrog procesa (*wet – end*), ili na dobivene listove nakon potpunog ili djelomičnog sušenja, tj. površinsko ili suho dodavanje. Odabrana metoda ovisi o zadržavanju i željenom učinku. Aditivi za proizvodnju papira mogu se kategorizirati kao procesni aditivi ili funkcionalni aditivi. Procesni aditivi su materijali koji poboljšavaju rad stroja za papir, kao što su retencijske i drenažne kemikalije, biocidi, sredstva za dispergiranje i sredstva protiv pjenjenja. Oni se prvenstveno dodaju stroju za papir na kraju mokrog procesa. Funkcionalni aditivi su materijali koji poboljšavaju ili mijenjaju specifična svojstva papirnog proizvoda, kao što su punila, keljiva, boje, optička bjelila, aditivi za čvrstoću, itd. Mogu se dodati interno ili na površinu listova [9].

Punila se koriste za poboljšanje određenih svojstava konačnog proizvoda. Punila za papir su pigmentni prah koji se proizvodi uglavnom od minerala. Veličine čestica punila koje se koriste u proizvodnji papira iznose otprilike od 2 do 10 μm . Koriste se za poboljšanje optičkih svojstva papira, opaciteta, bjeline i boje. Punila također mogu poboljšati površinska svojstva papira i tako pozitivno utječu na tiskarska svojstva konačnog proizvoda. Upotreba punila međutim donosi i mnoge izazove u proizvodnji papira. Punila imaju slabu sposobnost vezanja koja ograničava njihovu upotrebu. Slabo vezivanje rezultira manjom čvrstoćom papira. Najčešća punila koji se koriste u proizvodnji papira su zemljani kalcijev karbonat (*ground* CaCO_3 – GCC), kaolin, precipitirani kalcijev karbonat (PCC), talk i TiO_2 . U papiru koji se koristi za tiskanje i pisanje, GCC i kaolin se koriste manje od 40%. Talk i TiO_2 se upotrebljavaju u vrlo malim količinama i samo za posebne namjene [10].

2.2. Degradacija papira

Papir je relativno stabilan materijal koji podliježe procesima prirodnog starenja uzrokujući prvenstveno degradaciju celuloze ali i lignina koji može biti prisutan. Ovaj proces prirodnog starenja može se povezati sa prisustvom kiselih komponenti, vlage,

oksidacijskih tvari, mikroorganizama, prisutnosti metalnih iona (Fe(III), Cu(II), Cr(III)), svjetlosti. Npr, prisutnost kiselih komponenti u papiru uzrokuje kiselu hidrolizu celuloze što rezultira skraćivanjem lanaca te promjene u udjelu kristalne celuloze [6].

S obzirom na mehanizam degradacije, moramo uzeti u obzir spontanu promjenu celuloze (kristalizacija) i one izazvane okolišom (unutarnji i vanjske) [11]. Okolišni faktori koji uzrokuju degradaciju papira mogu se podijeliti na endogene (pH, ioni metala, lignin, degradacijski produkti) i egzogene (toplina, vlažnost, plinovi). Čvrstoća papira određuje se intrinzičnom (unutarnjom) čvrstoćom vlakana te jakosti veza između vlakana. Osim mogućeg slabljenja veza između vlakana, snaga papira se smanjuje zbog gubitka intrinzične čvrstoće vlakana zbog degradacije celuloze [3], [11].

Celuloza je prilično inertni polimer te je stabilna u vodi neutralnog ili blago alkalnog pH, kao i u velikom broju organskih tekućina različite polarnosti. S druge strane, polimer je osjetljiv na nekoliko načina degradacije. Od velike praktične važnosti su:

1. Hidrolitička razgradnja u kiselom vodenom kao i ne – vodenom mediju, cijepanjem glikozidne veze;
2. Hidrolitičko cijepanje glikozidne veze u vodi ili u vlažnom okolišu, katalizirano staničnim enzimima raznih gljivica i bakterija kao osnovni proces u truljenju celuloze;
3. Postupci oksidacije koji prolaze kroz nekoliko putova što dovodi do nastanka karbonilnih i karboksilnih skupina, i konačno cijepanje u lancu do različitih fragmenata. To je proces koji treba izbjegavati u izbjeljivanju celuloze s klorom, kao i oksidantima bez klora;
4. Termička razgradnja na temperaturi iznad 180 – 200°C različitim i prilično složenim reakcijskim rutama, što dovodi do plinovitih proizvoda i stvaranja čađe. Proces koji se može kontrolirati dodavanjem različitih aditiva za usporavanje plamena [7].

Čak preko 140 hlapljivih spojeva (alkoholi, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline, alifatski i aromatski ugljikovodici, esteri, terpenoidi i terpeni) mogu se osloboditi tijekom procesa degradacije iz papirnatih listova ovisno o kemijskim svojstvima papira [6].

Degradacija celuloze može bit uzrokovana raznim vrstama energije, tj. kemijskom, toplinskom, mehaničkom ili energijom zračenja (Tablica 1.), a može se odvijati putem brojnih reakcija [3], [7]. U gotovo svim oblicima razgradnje celuloze, osim možda onom koja je izazvana visokim energetske zračenjem, supramolekulska struktura celuloze (kristalna ili fibrilarna morfologija) ima odlučujuću ulogu u određivanju brzine i tijeka procesa degradacije. Visoki supramolekularni poredak polimernog lanca općenito ometa degradaciju [3].

Tablica 1. Načini degradacije celuloze [3], [7]

Vrsta ulazne energije	Način djelovanja
Kemijska	Kisela hidroliza Enzimatska hidroliza Lužnata hidroliza Oksidacija
Mehanička	Suho mljevenje Mokro mljevenje Ultrazvučno miješanje
Toplinska	Toplinski tretman u različitim temperaturnim uvjetima i različitim medijima
Zračenje	UV/vidljivo zračenje Visoko energetske zračenje

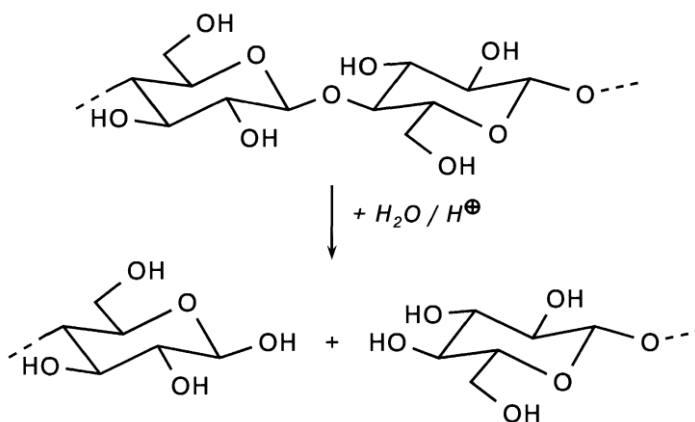
Neovisno o složenosti papirne građe, glavna dva kemijska puta u degradaciji su hidroliza i oksidacija. Sažetak glavnih reakcija i produkata za celulozu tijekom prirodnog starenja prikazan je u Tablica 2. Dok hidrolitička degradacija rezultira pucanjem (1 → 4) β-glikozidnih veza te pojavom i formiranjem aldehidnih skupina, oksidativna razgradnja celuloze rezultira otvaranjem β-D glukopiranoznog prstena, uzrokujući stvaranje karboksilnih i aldehidnih skupina [12]. U ovom radu posebna pažnja posvetit će se kemijskim oblicima razgradnje te utjecaju zračenja na papir.

Tablica 2. Prikaz degradacijskih produkata celuloze

Degradacijska reakcija	Kataliza	Nusprodukti reakcije	Mjerljivo svojstvo
Hidroliza	Kisela	Glukoza	Stupanj polimerizacije,
	Lužnata	1,6-anhidro- β ,D glukopiranoza	molekulska masa, -CHO grupe
Oksidacija	Lužnata	Glukonska kiselina Manonska kiselina Arabinska kiselina	Stupanj polimerizacije, molekulska masa, -CO grupe
	Lužnata ili kisela	Aldonska kiselina	-CHO grupe
		2-metil-2-karboksi- β ,D furanoza	-COOH
		Furanozna kiselina	Kiselost
		Glukozna kiselina	Proizvedeni plinovi

Najvažniji analitički kriterij za procjenu kvantitativne razgradnje celuloze je promjena u stupnju polimerizacije, u kombinaciji s promjenom neravnomjernosti distribucije duljine lanca i kemijske karakterizacije uzorka na makromolekularnoj razini prije i poslije degradacije. To omogućuje sveobuhvatni opis homogenog postupka degradacije. U slučaju heterogene razgradnje s polimerom koji tvori čvrstu fazu, te podatke treba nadopuniti informacijama o supramolekularnom poretku i morfologiji, a osobito u slučaju vlakana, s rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava kao što su vlačna čvrstoća [7].

Hidrolitičko cijepanje glikozidnih veza između dvije jedinice anhidroglukoze najvažniji je put degradacije celuloze (Slika 2). Ovo cijepanje (1 \rightarrow 4) β -glikozidne veze katalizirano je s H^+ ionima kiseline ili djelovanjem staničnih enzima [7].



Slika 2. Hidrolitička degradacija glikozidnih veza u celulozi [7]

Sve kemijske reakcije se javljaju na hemicetalnoj vezi (glikozidnoj) i/ili na –OH skupini [6]. Zbog složenosti papirnih materijala, hidroliza i oksidacija su dva kemijska puta prisutna u degradaciji papira. Uglavnom, ta dva procesa djeluju zajedno, pružajući katalitički učinak jedan na drugi. Nastajanje karboksilnih skupina nakon oksidacije katalizira hidrolizu i obratno, a hidroliza osigurava nove krajnje redukcijske skupine za oksidaciju.

Oksidacija celuloze u kiselim i neutralnim medijima može se odvijati na hidroksilnim skupinama na C(2), C(3) i C(6) atomima u prstenu glukopiranoze. Stvaranje hidroperoksida tijekom oksidacije dovodi do formiranja različitih karbonilnih skupina, od ketona na C(2) i C(3), do konjugiranih diketona ili polazeći od aldehida i karboksilnih skupina na C(6) ugljikovim atomima glukopiranoze. Oksidativno cijepanje glikozidne veze može se postići izravno na C(1) atomu, ali u manjoj mjeri. Realni uzorci papira sadrže već degradiranu celulozu i lignin, koji može biti izvor aktivnih kisikovih vrsta i radikala potrebnih za pokretanje oksidacije papira. Lignin može imati dvostruku ulogu u razgradnji celuloze: kao oksidacijski katalizator (izvor radikala) i kao antioksidans [11].

2.2.1. Kisela hidroliza

Procesi starenja u papiru dovode do efekta žućenja i gubitka snage, u kojem je najviše istaknuta reakcija hidrolitičke degradacije celuloznih makromolekula. Brzina hidrolitičkog procesa određena je temperaturom, kiselošću te prisutnosti vode u papiru [3].

Homogena hidroliza glikozidne veze u kiselom mediju odvija se u tri stupnja:

- I. Brzo formiranje odgovarajuće kiseline dodavanjem protona;
- II. Formiranje piranoznog kationa;
- III. Dodavanje i heterolitičko cijepanje molekule vode, a time se odvija zamjena OR skupine hidroksilnom skupinom i regeneriranje H⁺ iona.

Kiselinska hidroliza glikozidne veze slijedi kinetiku prvog red. Konstanta brzine reakcije k ovisi o koncentraciji H₃O⁺ iona te o temperaturi, ali isto tako i o prirodnom okolišu u kojemu se nalazi glikozidna veza, npr. prisutnosti vode u papiru. Uz povećanje koncentracije kiselih iona i temperature, brzina reakcije je veća [7].

Upotreba aluminij-kolofonijskog punjenja u proizvodnji papira prepoznato je kao glavni uzrok razgradnje papira. Tipični aluminijevi spojevi koji se koriste u izradi papira hidroliziraju s oslobađanjem kiselosti, a poznato je da su kiseli uvjeti odgovorni za promicanje razgradnje celuloze, smanjujući stupanj polimerizacije. Kiseline iz onečišćene atmosfere može ući u otvorene strukture niske gustoće te amorfne regije vlakana i uzrokovati degradaciju polimernog lanca hidrolizom. Papir koji je napravljen pod neutralnim uvjetima i koji sadrži oko dvije trećine drvenjače je pokazao izvrsnu mehaničku stabilnost pod testovima starenja vlagom i toplinom. Dominantna reakcija degradacije celuloze je kiselna hidroliza - autokatalizirana reakcija. Sadržaj hemiceluloze može biti faktor koji pridonosi razgradnji vlakana od drvne pulpe [3].

2.2.2. Lužnata hidroliza

Kada se podvrgne jakoj bazi, završni lanac celuloze može reagirati i podvrći se reakciji depolimerizacije. Alkalni razgradni mehanizam celuloze uključuje sljedeću sekvencu: izomerizaciju; eliminacija β -alkoksi ("reakcija *peeling*"); tautomerizacije; te premještanje benzilnih kiselina do glukoza-akarinske kiseline. Ova reakcija objašnjava štetno djelovanje na trajnost papira pretjerano jakih baza kao što su čestice kalcijevog hidroksida ili alkoholat (RO⁻). Ovi spojevi, kada su izloženi zraku, brzo se transformiraju u odgovarajuće karbonate, koji više ne izazivaju ovu reakciju depolimerizacije. Oksidirane skupine celuloze su "potencijalna" mjesta degradacije, budući da oksidirani lanci celuloze nisu "zapravo" razbijeni, ali se mogu lako degradirati i u kiselom i alkalnom mediju, čak i pri sobnoj temperaturi u blagim uvjetima. Ovaj mehanizam je važan u istraživanju brzine degradacije oksidirane celuloze u alkalnom mediju, tj. nakon deacidifikacije. U ovom slučaju, ukupna kinetika odgovara zbroju stvarne (hidrolitičke) i potencijalne (oksidativne) degradacije [3].

2.2.3. Enzimatska hidroliza

Osim fizikalno-kemijske razgradnje, papir može razgraditi i pod biološkim djelovanjem. Biološka razgradnja može se odvijati čak i u knjižnicama i arhivima, a njihov učinak može varirati ovisno o okolnim situacijama te sastavu papira. Kukci i plijesni najčešći su uzrok biološke razgradnje [3].

Enzimski katalizirana reakcija razgradnje glikozidne veze celulitičkim enzimatskim skupinama poprima sve veću pažnju zbog svog ekološkog aspekta, posebno kada se radi o razgradnji otpadnih celuloznih materijala u korisne nusprodukte. U usporedbi s kiselom hidrolizom mogu se naći i sličnosti, kao i razlike u mehanizmu, te u svojstvima proizvoda hidroliznih ostataka [7].

Enzimatsko cijepanje lanca odvija se u razrijeđenim vodenim sustavima u pH rasponu 4-9, po mogućnosti u puferiranom sustavu pri oko pH 5, s koncentracijom celuloznog supstrata između 1 i 10%, i količinom proteina enzima na 1% razine supstrata. Načelo enzimске razgradnje sastoji se od ravnotežne reakcije enzim – supstrat kompleksa koji se javlja prije koraka koji određuje brzinu cijepanja veza uz obnavljanje enzima prema jednadžbi 1. Ravnoteža stvaranja i razgradnje intermolekularnog kompleksa između molekula proteina enzima i supstrata karakterizira konstanta disocijacije K_M , Michaelis-Mentenova konstanta prema jednadžbi 2. U stvarnosti, enzimatska hidroliza pokazuje puno složeniji proces nego kiselinska hidroliza. Enzimatska hidroliza slijedi Mihaelis - Mentenovu kinetiku.



Gdje su E – enzim, S – supstrat te P – produkt.

$$K_M = \frac{[E][S]}{[E \times S]} \quad (2)$$

Katalizator (enzim) se ne sastoji od definiranih pojedinačnih vrsta, ali je sastavljen kao multienzimski sustav brojnih aktivnih proteina, koji pokazuju sinergistički učinak, ali različita djelovanja na polimerni lanac, što rezultira superpozicijom različitih mehanizama pucanja lanca. Glavne komponente celuloznog enzimskog sustava su endoglukanaze (cijepanje makromolekula), egzoglukanaze (celobiohidrolaze - cijepanje celobioznih jedinica iz lanaca) i β -1,4 glukozydaze (celobiaze), razgrađuju celobiozu do glukoze.

2.2.4. Oksidacija

Oksidativna degradacija celuloze prvenstveno je inducirana prisustvom kisika iz zraka. Oksidacija celuloznog polimera uvodi strane skupine, aldehide i ketone, koji čine molekulu lakše hidroliziranom. Slobodni radikali koji nastaju oksidacijom ili svjetlom također mogu degradirati celulozni lanac. Oksidacija celuloze također pridonosi

povećanju koncentracije kiseline u papiru, jer kroz fotoksidaciju, primarne skupine alkohola u celuloznom polimeru mogu se oksidirati u aldehide, a kasnije i u karboksilne kiseline [3].

Za razliku od kiseline hidrolize, s jasnim mehanizmom cijepanja lanca u tri koraka, oksidacijska degradacija celuloze može se odvijati putem različitih putova koji obuhvaćaju brojne paralelne i uzastopne korake reakcije. Oksidativna degradacija obično započinje konverzijom pojedinačnih anhidroglukoznih jedinica na nestabilne derivate, nakon čega slijedi otvaranje prstena i / ili cijepanje lanca. Procesi oksidativne degradacije pokrivaju širok raspon između umjerene depolimerizacije što rezultira makromolekularnim produktom i potpunim uništenjem polimera do konačnih spojeva CO₂ i H₂O [7].

Celuloza pokazuje visoku stabilnost na atmosferski kisik u neutralnim i kiselim uvjetima. Elementarni kisik na povišenoj temperaturi sada je široko korišten u eko-kompatibilnom izbjeljivanju suspenzija vodene pulpe puferirane na pH > 9, kako bi se uklonio preostali lignin. Međutim, pri visokoj lužnatosti, tj. kod pH > 14, celuloza u dodiru s otopinom lužine se vrlo brzo razgrađuju kompleksnim skupom reakcija autoksidacije u temperaturnom rasponu između 20 i 40°C, koji započinje u dodiru s atmosferskim kisikom. Degradacija lanca veća je uz povećanje temperature reakcije i jačim pritiskom jer dolazi do difuzije kisika u vlakana [7]. Eksperimentalno je moguće pratiti autoksidaciju celuloze u alkalnim medijima ispitivanjem brzine apsorpcije kisika, promjenom stupnja polimerizacije, promjenama funkcionalnih skupina i kemijskim sastavom dobivene celuloze te produkata razgradnje niske molekularne mase. Mala količina apsorbiranog kisika dovodi do znatne promjene stupnja polimerizacije, što ukazuje na to da se oksidacija odvija duž cijele makromolekule celuloze, ne samo na njezinim krajevima. Obje, aldehydne i ketonske skupine formiraju se u alkalnoj oksidaciji celuloze, ali karbonilne skupine prolaze dodatnu oksidaciju ili druge reakcije. Sadržaj karboksi skupina postupno se povećava s povećanjem trajanja oksidacije [3].

Autoksidacija obuhvaća slobodne radikale. U reakcijskoj shemi autoksidacije, prijelazni metali igraju izuzetno važnu ulogu jer oni kataliziraju proizvodnju slobodnih radikala iz hidroperoksida, intermedijernih reakcijskih produkata atmosferskog kisika i organske tvari. Ova katalitička reakcija može biti ometena uvođenjem sredstava za

kompleksiranje (preventivni antioksidanti) koji deaktiviraju prijelazni metal, bilo mijenjanjem njegovih reduktivnih / oksidativnih svojstava ili time što postaju nedostupni hidroperoksidima. Sadržaj prijelaznih metala u većini celuloznih materijala je dovoljno nizak pa ne predstavlja akutni problem. Međutim, kod određenih tiskarskih boja i pigmenata prisutne su velike količine željeza i bakra koje mogu dovesti do velike lokalizirane degradacije [3].

2.2.5. Degradacija zračenjem

Čista celuloza nije značajno degradirana vidljivom ili infracrvenom svjetlošću, ali se može oštetiti i promijeniti kemijska struktura djelovanjem različitih puteva UV zračenja, posebno u području valnih duljina ispod 300 nm. U UV području, posebno uz prisutnost kisika, temperature i fotosenzibilnih aditiva i / ili supstituenata može se utjecati na brzinu i tijek fotodegradacije. Dodatak TiO_2 može poboljšati fotoosjetljivost do 20%. Značajan učinak željezovih ili bakrovih ioni na fotodegradaciji pamuka u UV području je dobro poznat. Degradacija u prisustvu atmosferskog kisika javlja se i bez slobodnih krajnjih karbonilnih skupina i nastavlja se cijepanjem C-1-C-2 i C-1-glikozidne-O veze. Razina degradacije povećava se s kisikom i temperaturom. Očito je da se degradacija polimernog lanca odvija u amorfnim područjima celulozne strukture [7].

2.3. Ispitivanje razgradnje polimera

Kao i svi ostali organski materijali, papir je podložan nizu temeljnih procesa razgradnje. U normalnim uvjetima skladištenja ti procesi su vrlo spori. Međutim, oni naposljetku i neizbježno dovode do poznatih učinaka starenja, npr. žutost i gubitak čvrstoće. Toplina i vlaga su dva najvažnija učinka iz okoliša koji uvelike utječu na stabilnost papira [12]. Bilo koja fizička ili kemijska promjena polimera kao posljedica čimbenika okoliša, kao što su svjetlost, temperatura, vlaga, kemijski uvjeti ili biološka aktivnost uzrokuje degradaciju [13].

Da bi se ispitao mehanizam razgradnje papira, papir može biti izložen različitim okruženjima kao što su ubrzano (umjetno) starenje ili biorazgradnja u aerobnim i anaerobnim uvjetima.

2.3.1. Ubrzano (umjetno) starenje

Na umjetnim ili ubrzanim postupcima starenja, materijal je izložen u klimatskoj komori do ekstremnih uvjeta u smislu temperature i vlažnosti u određenom vremenskom razdoblju, tijekom kojeg se mjere promjene u materijalu. Testovi umjetnog starenja često se koriste za određivanje trajnosti papira, tj. brzine njegove degradacije, kao i da bi se predvidjelo dugoročni učinak procesa konzervacije. Štoviše, izlaganje svjetlosti može uzrokovati žućenje i može skratiti korištenje i životni vijek papira. Stupanj žućenja papira varira od vrste osvjetljenja i raste s porastom intenziteta svjetla. Tijekom ubrzanog starenja, mjerene varijable mogu uključivati vrijeme izlaganja, izloženost UV zračenju preko specifičnih raspon valnih duljina i izloženost vlazi kao broj ciklusa ili vremena [12].

Umjetno starenje papira čiste celuloze s niskim početnim pH i stupnjem polimerizacije rezultira povećanom krhkošću, uz značajan gubitak čvrstoće papira. Taj je učinak uglavnom posljedica smanjenja čvrstoće vlakana zbog degradacije celuloze uzrokovane kiselom hidrolizom [3].

Umjetno starenje je jedna od metoda za simulaciju starenja papira. No, nedostatak ove metode je da uvjeti u testu umjetnog starenja nisu isti kao oni koji se javljaju tijekom prirodnog starenja. Kinetika degradacije ovisi o različitim uvjetima kao što su UV zračenje, temperatura, tlak i sadržaj vlage. Umjetno starenje koje se provodi radi procjene degradacije papira dovodi do rizika neadekvatnosti rezultata koji mogu ili ne moraju odražavati pojave koje se javljaju tijekom prirodnog starenja. Da bi se izbjegao neodgovarajući rezultat, predlaže se da se umjetno starenje za papir treba provesti ispod 100°C kako bi se spriječila intenzivna oksidacija, dehidracija ili uklanjanje alkoksija u celuloznim lancima kao mogućih reakcijskih puteva ili kako bi se izbjegla desorpcija vode [14].

Prema [14] kad je celuloza izložena porastu temperature, nove reakcije se počinju razvijati i prevladavati. Rasponi temperatura mogu se ugrubo opisati kao:

- 20 – 100°C — desorpcija vode, rekristalizacija, cijepanje glikozidnih veza;
- 100 – 150°C — formiranje funkcionalnih grupa;
- 150 – 250°C — novi niz proizvoda razgradnje;
- 250°C — piroliza, dehidratacija.

Oksidacija tijekom termičkog ubrzanog starenja uzrokovana je djelovanjem kisika (autoksidacija). Atmosferski kisik djeluje kao nespecifično sredstvo za oksidaciju putem različitih složenih mehanizama, eventualno prevođenjem karbonila u perokside, stvarajući tako nove karbonile i karboksile, sa ili bez otvaranja prstena. Oksidirana celuloza brzo se degradira kiselom ili alkalnom hidrolizom. Reakcija počinje izdvajanjem vodikovog atoma vezanog na ugljik pomoću hidroksilnog radikala. Hidroksialkilni radikal je proizveden i pretvoren uz pomoć kisika u odgovarajuću karbonilnu strukturu, s alkoksidom na β položaju karbonila. Susjedni H^+ ion se zatim izdvoja s OH^- , i nastaje karbamanion, koji je stabiliziran pomakom naboja i cijepanjem glikozidne veze. Ova reakcija uzrokuje neposredan i štetan učinak kod slabog keljenja papira [3].

2.3.2. Biorazgradnja

Osim ubrzanog starenja, kako i svi ostali polimeri, tako i papirni materijali su izloženi djelovanju mikroorganizama, biorazgradnji, kako tijekom skladištenja tako i prilikom procesa obrade otpada kao provizorne metoda za smanjenje polimernog otpada. Biorazgradnja je proces kojim organske tvari razgrađuju živi organizmi. Termin se često koristi vezano za ekologiju, gospodarenje otpadom, sanaciju okoliša (bioremedijaciju) te plastične materijale, zbog dugog vijeka trajanja [13].

Biorazgradnja se definira kao razgradnja tvari djelovanjem mikroorganizama, u kojemu se događa recikliranje ugljika i mineralizacija (CO_2 , H_2O i soli) organskih tvari te stvaranje nove biomase [15]. Organski materijal može se degradirati aerobno, s kisikom, ili anaerobno, bez kisika. Polimeri se aerobno biološki razgrađuju u prirodi, anaerobno u sedimentima i odlagalištima, a djelomično aerobno i djelomično anaerobno u kompostima i tlu. Ugljikov dioksid i voda nastaju tijekom aerobne biorazgradnje, a ugljični dioksid, voda i metan nastaju tijekom anaerobne biorazgradnje. Biorazgradnja je uvjetovana različitim čimbenicima poput svojstava polimera, vrstu mikroorganizma i prirodu predobrade. Svojstva polimera kao što su njegova kristalnost, molekularna masa, tip funkcionalnih skupina i supstituenti koji su prisutni u njegovoj strukturi, ali i plastifikatori ili aditivi dodani polimeru igraju važnu ulogu u njegovoj degradaciji. Općenito, povećanje molekularne mase polimera rezultira a smanjenom mogućnosti polimera da bude razgrađen pomoću mikroorganizmima. Nasuprot tome, monomeri, dimeri i oligomeri ponavljajućih jedinica polimera lako se razgrađuju i mineraliziraju.

Visoke molekulske mase polimera dovode do smanjenja topljivosti što ih čini nepovoljnim za mikrobnii napad, jer bakterije zahtijevaju da se supstrat asimilira kroz staničnu membranu, a zatim da se dalje degradira pomoću staničnih enzima [13].

Mikroorganizmi poput bakterija i gljivica uključeni su u razgradnju prirodnih i sintetičkih polimera. Općenito, razgradnja velikih polimera zahtijeva nekoliko različitih mikroorganizama, s tim da se polimer razgrađuje u njegove sastavne monomere a potom se ti monomeri mineraliziraju. Većina polimera je prevelika za prolaz kroz stanične membrane pa se prvo moraju depolimerizirati na manje monomere prije nego što se mogu apsorbirati i biorazgraditi unutar mikrobnih stanica.

Biorazgradnja nije jednostavan proces, zapravo je vrlo složen. Početna faza razgradnje polimera može biti rezultat različitih fizičkih i bioloških sila [13]. Biorazgradnja upućuje na to da je u samoj razgradnji dominantna biološka aktivnost. U prirodi, biotički i abiotički faktori djeluju zajedno. Polimerni materijali izloženi vanjskim uvjetima (vrijeme, starenje) mogu se podvrgnuti različitim promjenama (mehanička, svjetlosna, toplinska i kemijska) te koja mogu utjecati na proces biorazgradnje određenih materijala. Abiotički faktori mogu uzrokovati slabljenje polimerne strukture te biti korisni kod iniciranja procesa biorazgradnje. Potrebno je proučiti uključivanje abiotičkih uvjeta za bolju procjenu trajnosti polimernih materijala [15].

2.3.3. Analitičke metode u praćenju razgradnje polimera

Razgradnja papira prati se na mehaničkim ili fizičkim svojstvima papira, kao što su vlačna čvrstoća, indeks savijanja, indeks kidanja, dinamički modul. Drugi parametar je stupanj polimerizacije koji predstavlja prosječno polimerizacijsko stanje lanaca celuloze. Iako su od najveće važnosti i praktične primjene, ti parametri pružaju samo makroskopske informacije o stanju papira ali ne daju molekularni uvid u mehanizam degradacije u materijalima na bazi celuloze.

Postoji veći broj testova koji se koriste kako bi se odredio stupanj degradacije. Mnogi testovi su respirometrijski, određujući količinu ugljičnog dioksida i/ili metana koji se oslobađa nakon izlaganja gljivicama, bakterijama, aktivnom mulju (aerobno ili anaerobno), kompostu ili tlu. Neki testovi koriste gubitak težine ili promjene fizičkih svojstava kao što su vlačna čvrstoća i usporedba spektroskopskih podataka (FTIR, DSC,

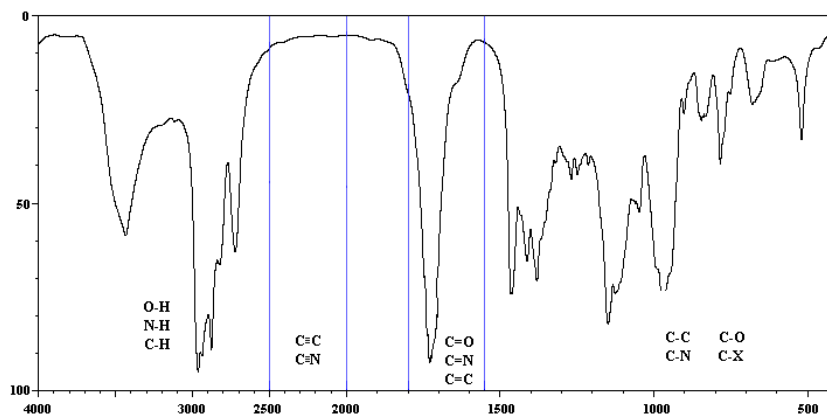
NMR, SEM, AFM, XRD). Važno je imati usporedive međunarodne standardne metode određivanja opsega razgradnje. Nažalost, trenutačni se standardi, do sada, međusobno nisu izjednačili i obično se koriste u zemljama u kojima su nastali [npr. ASTM (SAD), DIN (Njemačka), JIS (Japan), ISO (međunarodni standardi), CEN (Europa)]. Mnogi, koji su inače skladni, razlikuju se u detaljima ispitivanja [13].

2.3.3.1. Infracrvena spektroskopija

Bez obzira na brojne primjere, vibracijska spektroskopija koristi se za uvid u celuloznu strukturu, kristalnu fazu te mrežu vodikovih veza. Vibracijska spektroskopija koja je vrlo osjetljiva na strukturalne promjene u materijalima, još uvijek ima neiskorišteni potencijal u modeliranju kinetike razgradnje celuloze. Do sada su korištene mnoge tehnike uzorkovanja za proučavanje papirnih materijala poput: spektara prijenosa kroz KBr palete, spektri refleksije uporabom ATR ili DRIFT tehnika. Međutim, svaka od njih ima nekoliko nedostataka [16]. Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekulima.

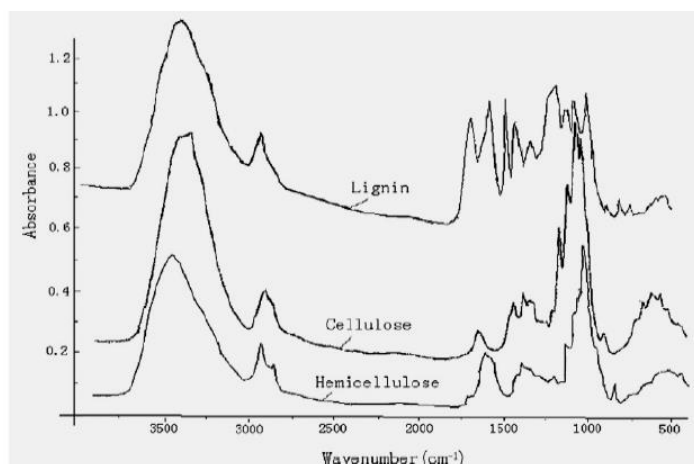
IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekulima. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije, a jačina veze se određuje iz energija disocijacije molekule promatrane molekule. Postoje dvije vrste vibracija: rastezanje (*stretching*), kojima odgovaraju veće vrijednosti valnog broja te svijanje (*bending* ili deformacijske vibracije), kojima odgovaraju niži valni brojevi, a koje mogu biti simetrične i asimetrične [17].

Infracrveni spektar (Slika 3.) prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati transmitancija (%) (apsorbancija) (Slika 3).



Slika 3. IR spektar [17]

Područje od 500-1500 cm^{-1} , naziva se područje “otiska prsta” (*fingerprint region*). IR spektar molekule obično sadrži veliki broj pikova, a dodatni pikovi rezultat su preklopljenih (*overtone, harmonic*) pikova koji su slabiji i niže frekvencije [17]. Svaka tvar (molekula) ima svoj karakteristični IR spektar što je vidljivo iz Slike 4.

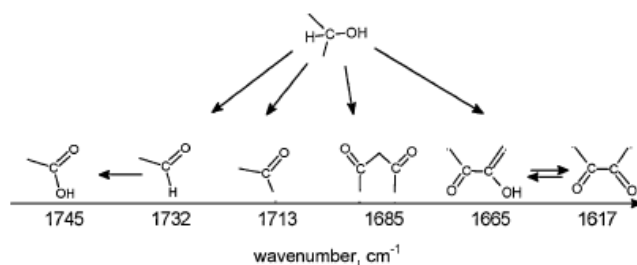


Slika 4. IR spektar celuloze, lignina i hemiceluloze

FTIR tehnika je vrlo učinkovita u analizi materijala te proučavanju njihovi promjena. Različiti autori potvrdili su uspješnost ove metode u proučavanju mehanizama degradacije papira [1], [6], [11], [12], [18]. Npr., tijekom oksidacije C atomi koji najviše podliježu oksidaciji zauzimaju 2, 3 i 6 poziciju glukopiranoznog prstena unutar celuloznog lanca. Te 1,4 poziciju krajnjeg anomera koja se može mijenjati ovisno o hidrolizi te može postojati kao otvoreni i zatvoreni prsten. Oksidacijom daju različite produkte kako je prikazano na Slika 5. Produkti sadržavaju

različite funkcionalne skupine koje se pojavljuju na glukopiranoznom prstenu na različitim pozicijama. Mogu se pojaviti na različitim pozicijama u prstenu, što rezultira širokim vrpčama sastavljenim od mnogih vibracija koje dolaze iz jedne funkcionalne skupine u različitim sredinama [16].

Pretpostavlja se da karboksilna vibracija oko 1745 cm^{-1} predstavlja konačni stupanj oksidacije ugljikovih atoma u glikopiranoznom prstenu, a karbonilne vrpce na 1710 cm^{-1} i oko 1618 cm^{-1} proizlaze iz oksidacijskih međuprodukata. Vrpca na 1660 cm^{-1} pripisuje se enolnoj skupini koji je u ravnoteži sa svojim tautomerom, konjugiranom karbonilnom skupinom. Nadalje, druga moguća konfiguracija karbonilnih skupina, diketona, mogla bi se pripisati vrpci na 1685 cm^{-1} [16] (Slika 5).



Slika 5. Produkti oksidacije celuloze i njihove vibracije u IR spektru [16]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Voluminozni papir Munken Print White (80g/m²), koji sadržava mehaničku pulpu (lignin) je korišten u ovom istraživanju. Papir je izložen utjecajima umjetnog starenja uz xenon lampu kako bi se simuliralo ubrzano starenje te biorazgradnji u anaerobnim uvjetima tla kako bi se ispitale promjene u strukturi i mehanizmi degradacije u različitim uvjetima.

3.2. Metode

3.2.1. Ubrzano starenje

Test ubrzanog starenja je postignut izlaganjem uzoraka xenon lampi u uređaju Solarbox 1500e (CO.FO.ME.GRA). Uzorak papira izložen je filtriranoj xenon svjetlosti ispod 550 W / m², tijekom 12 i 48 sati na temperaturi od 60 °C. Vrsta UV filtera korištena je za promjenu krivulje spektra xenon lampe u ultraljubičasto područje. Unutarnji filter koristio se za simulaciju uvjeta unutarnjeg izlaganja (ekvivalentan sunčevim zrakama filtriranim kroz prozorsko staklo).

3.2.2. Test biorazgradnje

Laboratorijski test biorazgradnje u tlu pri anaerobnim uvjetima izvođeni su na sobnoj temperaturi. Uzorci papira postavljeni su vodoravno u laboratorijske staklene posude ispunjene tlom. Uzorci su izrezani na veličinu 4 x 5 cm. Svi uzorci su zakopani u tlu tijekom 50 i 80 dana u staklenim posudama ispunjenim tlom. Sadržaj vode u tlu prilagođen je na 40% maksimalnog kapaciteta zadržavanja vode. Komercijalni dostupni reagens (*Anaerocult A, Merck*) korišten je kako bi se omogućio razvoj anaerobnih uvjeta.

3.2.3. FTIR analiza

Snimljeni su infracrveni (IR) spektri na uzorcima voluminoznog papira prije i poslije testova razgradnje, tj ubrzanog starenja i biorazgradnje. IR spektri svih uzoraka papira snimani su tehnikom prigušene totalne refleksije (*Attenuated Total Reflectance - ATR*). Za snimanje infracrvenih spektara korišten je Michealsonov interferometar. Spektri su

zabilježeni u području između 4000 - 600 cm^{-1} , uz razlučivanje od 4 cm^{-1} te su rezultat uprosječivanja 15 spektara. Iz dobivenih IR spektara određen je omjer kristaliničnosti (*Cr.R*) prema jednadžbi 3 dok je oksidacijski indeks (*Ox.I*) određen prema jednadžbi 4 **Ox. I. = I_{1730} / I_{1620}** (4, kako slijedi:

- Omjer apsorbancija vrpci pri 1430 cm^{-1} (A_{1430}) i 898 cm^{-1} (A_{898}) [19]:

$$\text{Cr.R.} = A_{1430} / A_{898} \quad (3)$$

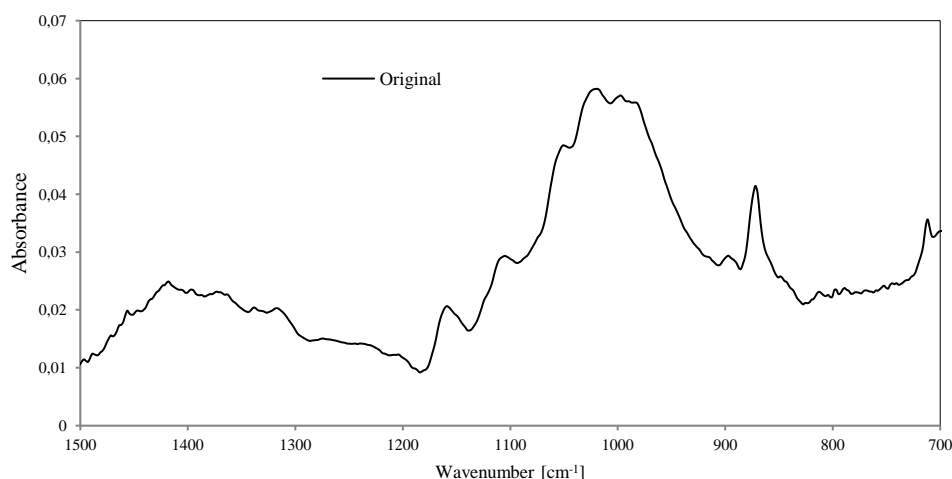
- Omjer integrala vrpci pri 1730 cm^{-1} (I_{1730}) i 1620 cm^{-1} (I_{1620}) [16]:

$$\text{Ox. I.} = I_{1730} / I_{1620} \quad (4)$$

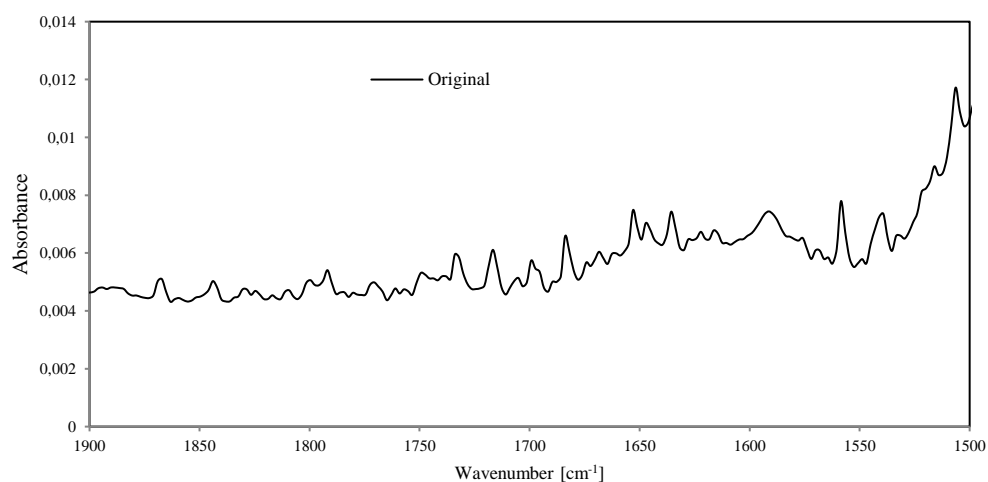
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. IR spektar čistog (netretiranog) voluminoznog papira

Iz IR spektara proučavanog papira vidi se kompleksnost njegove structure, gdje su uz vrpce celuloze prisutni još i hemiceluloza, lignin, punila i keljiva. U području spektra otiska prsta (Slika 6), kalcij karbonat (CaCO_3) može se opisati sa tri karakteristične vrpce pri 1420, 870 i 710 cm^{-1} [20], [21]. U ovom slučaju, uočljiva je široka vrpca oko 1417 cm^{-1} , što se djelomično može pripisati asimetričnom vibracijskom istežanju CO_3 . Druge dvije vrpce vidljive su pri 871 i 711 cm^{-1} . Ove vrpce mogu se pripisati CO_2 i CO_3 savijajućim vibracijama kalcij karbonata. Na Slika 6. vidljive su jake vrpce antisimetričnog istežanja C-O-C skupina pri 1159 cm^{-1} te istežanja C-O skupina u celulozi/hemicelulozi pri 1105 i 1024 cm^{-1} . Najjača vrpca pri 1024 cm^{-1} popraćena je sa dva karakteristična pika pri 1051 i 997 cm^{-1} [20]. IR vrpca pri 896 cm^{-1} pripisana C-O-C istežanju β -(1-4)-glikozidne veze, zove se “amorfná” vrpca dok IR vrpca pri 1430 cm^{-1} pripisana simetričnom savijanju CH_2 se smanjuje, naziva se “kristalna” vrpca [19]. Širenje vrpce pri 896 cm^{-1} pokazuje na veći udio neuređene strukture. Prisutnost lignina u papiru je jasno vidljiva u IR spektru kao tri vrpce pri 813, 1510 i 1590 cm^{-1} (Slika 7) [1], [18], [22]. Vrpce pri 1509 cm^{-1} (jako slaba), 1602 cm^{-1} (jaka) mogu se pripisati vibracijama fenilnog prstena. Vrpca pri 1640 cm^{-1} karakteristična je za savijajuće vibracije adsorbiranih molekula vode.



Slika 6. FTIR spektar voluminoznog papira prije UV starenja i biorazgradnje (700-1500 cm^{-1})



Slika 7. FTIR spektar voluminoznog papira papira prije UV starenja i biorazgradnje (1500 - 1900 cm^{-1})

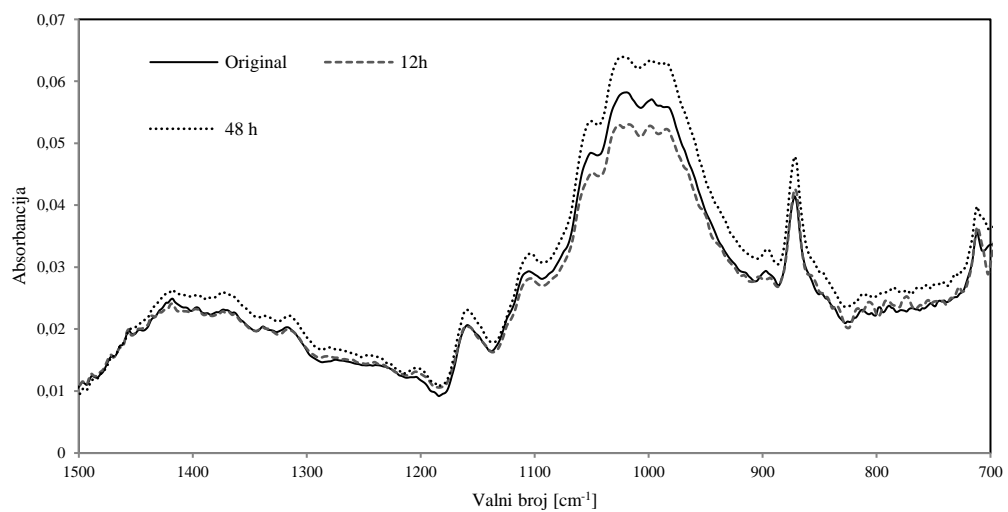
4.2. IR spektar voluminoznog papira nakon testova razgradnje u različitim uvjetima

Slika 8 i Slika 9 pokazuju utjecaj xenon testa na razgradnju papira dok Slika 10 i Slika 11 pokazuju utjecaj biorazgradnje. Uspoređujući rezultate svih uzoraka, može se vidjeti da IR spektar u području otiska prsta ($700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) je značajno promijenjen tijekom biorazgradnje nego kod uzoraka koji su izloženi xenon testu. Najznačajnije promjene vidljive su u području od $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ u kojemu se nalaze vrpce karakteristične za celulozu, dok su kod uzoraka izloženih xenon testu, vrpce u području otiska prsta karakteristične za celulozu (područje od $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) su ostale nepromijenjene. Također, najznačajnije promjene karakterističnih vrpce amorfne celuloze pri 898 cm^{-1} , najvidljivije su u slučaju biorazgradnje jer je upravo amorfna celuloza više podložna degradaciji nego kristalna i više dostupna bakterijama [4]. Tijekom biorazgradnje, ova vrpca se smanjuje tijekom vremena. Vidljivo je i širenje vrpce pri 813 cm^{-1} te smanjenje njezina intenziteta, najviše u slučaju izlaganja papira xenon testu. Ovo se može povezati sa oksidacijom lignina.

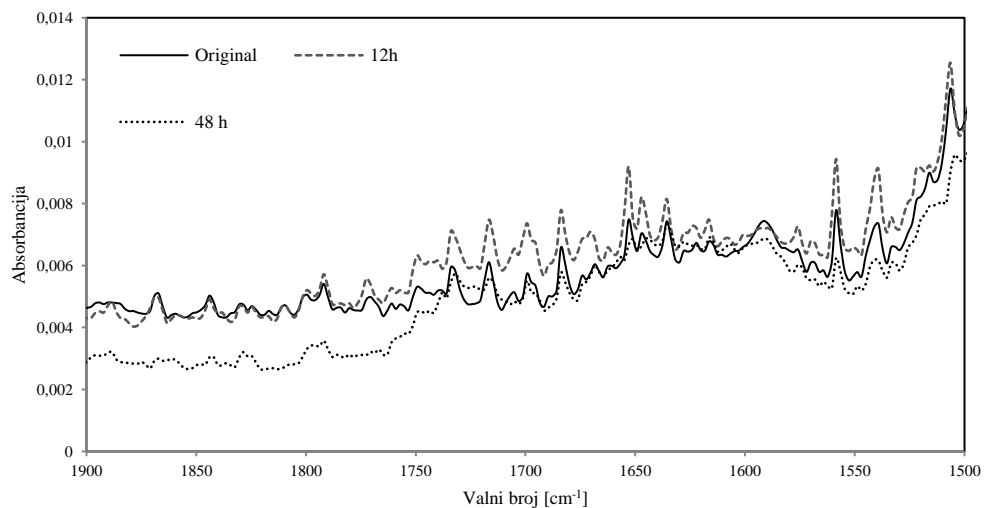
Područje između $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ se može koristiti za određivanje strukturalnih promjena celuloze. Na temelju promjena savijanja u ravnini C – C – H, O – C – H, C – O – H, te H – C – H i H – O – H savijanja molekula vode, oksidacijske reakcije u

celulozi utječu na njezinu polimernu strukturu uzrokujući reorganizaciju mreže vodikovih veza [1], [6]. Spomenuto područje naviše je promijenjeno tijekom biorazgradnje upućujući na oštećenu strukturu papira.

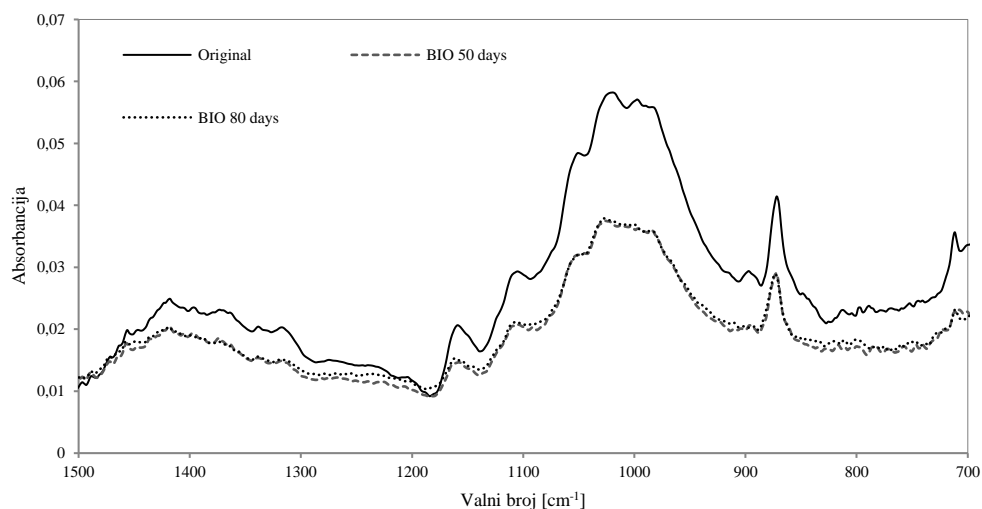
U području otiska prsta, vrpca pri 1456 cm^{-1} u potpunosti nestaje nakon 48 h zračenja xenon testom, što nije uočeno nakon 12 h izlaganja uzorka xenon testu, niti prilikom testa biorazgradnje. Ovo se može pripisati oksidaciji hidroksilnih skupina, jer područje od $1457 - 1462\text{ cm}^{-1}$ odgovara OH savijanju u ravnini [23].



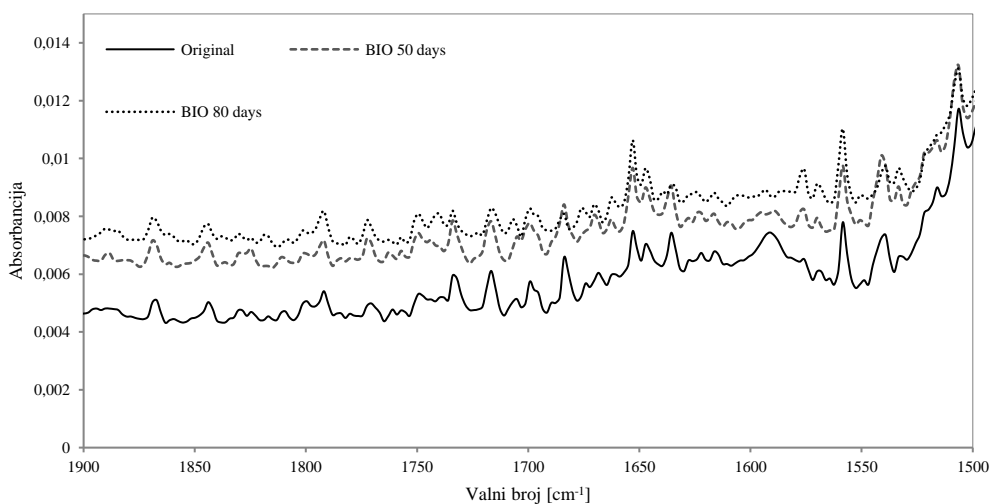
Slika 8. FTIR spektar voluminoznog papira nakon ubrzanog starenja ($700-1500\text{ cm}^{-1}$)



Slika 9. FTIR spektar voluminoznog papira nakon ubrzanog starenja ($1500 - 1900\text{ cm}^{-1}$)



Slika 10. FTIR spektar voluminoznog papira nakon biorazgradnje ($700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$)



Slika 11. FTIR spektar voluminoznog papira nakon biorazgradnje ($1500\text{ - }1900\text{ cm}^{-1}$)

Slika 9 i Slika 11 pokazuju utjecaj xenon testa i biorazgradnje na degradaciju voluminoznog papira u području spektra od $1500\text{ - }1900\text{ cm}^{-1}$ gdje se najbolje može pratiti oksidacija tijekom degradacije papira zbog formiranja karbonilnih skupina. Stoga su u ovom području najznačajnije promjene. Rezultati pokazuju da se najviše promjena dogodilo u području $1500\text{ - }1900\text{ cm}^{-1}$ tijekom 48 h izlaganja papira xenon testu te nakon 80 dana biorazgradnje.

Kao i u području otiska prsta, vidljivo je smanjenje vrpce lignina pri $1510\text{ i }1593\text{ cm}^{-1}$, najviše u slučaju xenon testa. Iako su neki autori prikazali vrlo slabu razgradnju lignina u anaerobnim uvjetima [24], dobiveni rezultati pokazuju smanjenje vrpce lignina

tijekom biorazgradnje upućujući na moguću razgradnju u anaerobnim uvjetima. Vidljivo je i širenje vrpce lignina pri 1593 cm^{-1} i pomak ka manjim valnim brojevima. Nakon 48 h izlaganja uzorka papira xenon testu, vrpca pri 1593 cm^{-1} nestaje. Kad određene karakteristične vrpce aromatskih prstenova slabe ili se smanjuju, to upućuje da se aromatski prstenovi u ligninu djelomično otvaraju [25]. Tijekom 12 h izlaganja uzoraka xenon testu, nema značajnih promjena u IR spektru, osim za vrpce karakteristične za lignin.

Također su vidljive dvije široke vrpce oko 1610 (konjugirane karbonilne skupine) i 1730 cm^{-1} (aldehidne/ karboksilne grupe) koje potječu od karbonilnih skupina glukopiranoznog prstena celuloznih lanaca i oksidacije [18]. Karboksilne ili aldehidne vrpce iz celuloze iznad 1700 cm^{-1} proizlaze iz otvorenog glukopiranoznog prstena ili oksidacije C-OH skupina, sa maksimumom oko 1730 cm^{-1} , mogu se pripisati hidrolizi hemicetalne veze koja eventualno može stvarati aldehidne skupine tijekom otvaranja prstena [16].

Nakon 12 h izlaganja uzorka papira xenon testu, vidljivo je formiranje novih vrpca oko 1606 i 1600 cm^{-1} . Osim ovih vrpca, vrpce pri 1890 i 1722 cm^{-1} su također prisutne. U originalnom, netretiranom voluminoznom papiru tih vrpca nema. Stoga se može zaključiti da ove vrpce predstavljaju produkte razgradnje – karboksilne i konjugirane karbonilne grupe. Nakon 48 h izlaganja papira xenon testu, promjene u IR spektru su značajnije nego one nastale tijekom 12 h izlaganja. Neke vrpce prisutne u netretiranom papiru u potpunosti nestaju. Nove vrpce koje ukazuju na novonastale produkte razgradnje papira su uočene, slično uzorku tretiranom 12 h. Formiranje nove vrpce pri 1606 cm^{-1} je također snimljeno u uzorku, kao i vrpca oko 1722 cm^{-1} . Vrpca pri 1660 cm^{-1} pomaknuta je ka 1656 cm^{-1} . Vrpce pri 1652 , 1647 i 1734 cm^{-1} su pomaknute ka manjim valnim brojevima 1651 , 1645 i 1732 cm^{-1} . Vrpca pri 1660 cm^{-1} predstavlja lignin konjugiran sa nezasićenim karbonilnim vezama [23].

Tijekom biorazgradnje formiranje novih karboksilnih vrpca pri 1722 cm^{-1} i konjugiranih karbonilnih grupa oko 1610 cm^{-1} je također vidljivo. Tijekom 80 dana biorazgradnje, vrpca pri 1780 cm^{-1} se formirala. Oštrenje vrpce oko 1740 cm^{-1} se može vidjeti u uzorku nakon 48 h xenon testa (1737 cm^{-1}) te u uzorku nakon 80 dana biorazgradnje (1739 cm^{-1}) predstavljajući produkte djelomične oksidacije celuloze.

Formiranje vrpce pri 1707 cm^{-1} tijekom 80 dana biorazgradnje predstavlja produkte djelomične oksidacije celuloze [18]. Formiranje – COOH oko 1745 cm^{-1} predstavlja posljednju fazu oksidacije ugljikovih atoma glukopiranoznog prstena [16], [18].

4.3. Određivanje omjera kristalnosti i oksidacijskog indeksa papira prije i nakon testova razgradnje

Uspoređujući indeks kristalnosti (Tablica 3) netretiranog voluminoznog papira s tretiranim uzorcima, vidi se blago smanjenje u omjeru kristalnosti tijekom izlaganja uzoraka xenon testu ukazujući na neznatnu promjena u kristalnoj ili amorfnoj celulozi u papiru.

Tablica 3. Indeks kristalnosti i oksidacije ispitivanih uzoraka papira

		<i>Cr.R.</i>	<i>Ox. I.</i>
Voluminozni papir (original)		0,85	1,21
Xenon test	12 h	0,85	1,37
	48 h	0,80	1,37
Biorazgradnja	50 dana	0,99	1,34
	80 dana	0,96	1,07

Tijekom biorazgradnje, ovaj omjer se povećava nakon 50 dana biorazgradnje, ali nakon 80 dana biorazgradnje ova vrijednost je manja. Ovo se može objasniti time da mikroorganizmi prvo razgrađuju amorfnu celulozu, prije nego kristalnu. Veći omjer kristalnosti ukazuje na to da kristalna celuloza u papiru ostaje ne promijenjena. Smanjenje udjela amorfne celuloze u voluminoznom papiru tijekom biorazgradnje također je potvrđeno FTIR spektrom.

Prema [16] najveći doprinos vrpce pri 1730 cm^{-1} dolazi iz karboksilnih ili aldehidnih skupina, a vrpce pri 1620 cm^{-1} dolazi iz karbonilnih skupina. Omjer između integrala ove dvije vrpce može se koristiti kao indeks oksidacijskog stanja celuloze u papiru (oksidacijski indeks). Rezultati pokazuju (Tablica 3) da u oba testa tijekom vremena dolazi do porasta oksidacijskog indeksa, s većim vrijednostima za xenon test što je također potvrđeno FTIR spektrima. U biorazgradnji, oksidacija je manja, naročito za 80 dana potvrđujući da je tu dominantna reakcija razgradnje papira hidroliza.

4. ZAKLJUČAK

Razgradnja voluminoznog papira provedena pomoću testa ubrzanog starenja i biorazgradnje u anaerobim uvjetima pokazuje da se papir degradira reakcijama oksidacije i hidrolize. Nastanak novih karboksilnih skupina pri 1722 cm^{-1} , ukazuje na hidrolizu hemicetalne veze u celulozi. Oksidacija papira potvrđena je nastankom vrpce karakterističnih za konjugirane ketone iz hidroksilne skupina celuloze. Uspoređujući dva različita degradacijska okoliša, najznačajnije promjene uočene su za karakteristične vrpce celuloze koje proizlaze iz biorazgradnje, dok su za xenon test promjene prisutne u području od $1500 - 1900\text{ cm}^{-1}$ gdje je vidljiv nastanak novih karbonilnih skupina, a neke vrpce su pomaknute ili kompletno nestale.

U testu biorazgradnje, u području u kojemu se opisuje struktura papira (polimera) zabilježeno je više promjena FTIR spektra, nego u xenon testu. Xenon test je više učinkovit u oksidaciji lignina nego biorazgradnja što se može iščitati iz smanjenja i širenja vrpce lignina. Tijekom biorazgradnje, narušavanje strukture papira je također jako vidljivo dok kod xenon testa nema vidljivih promjena.

5. LITERATURA

- [1] L. M. Proniewicz, C. Paluszkiewicz, A. Weselucha-Birczyńska, A. Barański, and D. Dutka, "FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper," *J. Mol. Struct.*, vol. 614, no. 1–3, pp. 345–353, 2002.
- [2] M. A. Hubbe, J. J. Pawlak, and A. A. Koukoulas, "Paper's appearance: A review," *BioResources*, vol. 3, no. 2, pp. 627–665, 2008.
- [3] M. C. Area and H. Cheradame, "Paper aging and degradation: Recent findings and research methods," *BioResources*, vol. 6, no. 4, pp. 5307–5337, 2011.
- [4] J. P. H. Van Wyk and M. Mohulatsi, "Biodegradation of Waste Cellulose," *J. Polym. Environ.*, vol. 11, no. 1, pp. 23–28, 2003.
- [5] R. Kumar, V. Kumar, and V. Sharma, "Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics for the characterization and discrimination of writing/photocopier paper types: Application in forensic document examinations," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 170, pp. 19–28, 2017.
- [6] L. M. Proniewicz, C. Paluszkiewicz, A. Weselucha-Birczyńska, H. Majcherczyk, A. Barański, and A. Konieczna, "FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose," *J. Mol. Struct.*, vol. 596, no. 1–3, pp. 163–169, 2001.
- [7] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry - Fundamentals and Analytical Methods*, vol. 1. Weinheim: Wiley - VCH, 1998.
- [8] X. Guo, Z. Jiang, H. Li, and W. Li, "Production of recycled cellulose fibers from waste paper via ultrasonic wave processing," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 19, pp. 1–9, 2015.
- [9] M. A. Dulany, G. L. Batten, M. C. Peck, and C. E. Farley, "Papermaking additives," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, no. 3, John Wiley & Sons, 1993, pp. 1–28.
- [10] J. Grönfors, "Use of fillers in paper and paperboard grades," Tampere University of Applied Sciences, 2010.
- [11] T. Lojewski, K. Zieba, A. Knapik, J. Bagniuk, A. Lubanska, and J. Lojewska, "Evaluating paper degradation progress. Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 100, no. 3, pp. 809–821, 2010.
- [12] M. Karlovits and D. Gregor-Svetec, "Durability of cellulose and synthetic papers exposed to various methods of accelerated ageing," *Acta Polytech. Hungarica*, vol. 9, no. 6, pp. 81–100, 2012.
- [13] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: A comprehensive review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no. 3, pp. 246–265, 2008.

- [14] T. Łojewski, P. Miśkowiec, M. Molenda, A. Lubańska, and J. Łojewska, "Artificial versus natural ageing of paper. Water role in degradation mechanisms," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 100, no. 3, pp. 625–633, 2010.
- [15] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. E. Nava-Saucedo, "Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review," *Chemosphere*, vol. 73, no. 4, pp. 429–442, 2008.
- [16] J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, and L. M. Proniewicz, "Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 512–520, Jun. 2005.
- [17] I. Škorić, "Molekulska spektroskopija," Zagreb, 2017.
- [18] J. Łojewska, A. Lubanska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, and L. M. Proniewicz, "FTIR in situ transmission studies on the kinetics of paper degradation via hydrolytic and oxidative reaction paths," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 83, no. 4, pp. 597–603, 2006.
- [19] D. Ciolacu, F. Ciolacu, and V. I. Popa, "Amorphous Cellulose – Structure and Characterization," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 13–21, 2011.
- [20] P. J. Ferreira, A. Gamelas, I. M. Moutinho, A. G. Ferreira, N. Go, C. Molleda, and M. M. Figueiredo, "Application of FT-IR-ATR Spectroscopy to Evaluate the Penetration of Surface Sizing Agents into the Paper Structure," pp. 3867–3872, 2009.
- [21] S. Grilj, M. Klanjšek Gunde, R. Szentgyörgyvölgyi, and D. Gregor-Svetec, "FT-IR and UV / VIS analysis of classic and recycled papers," *Papíripar*, no. 4, pp. 7–13, 2012.
- [22] M. Poletto, H. L. Ornaghi Júnior, and A. J. Zattera, "Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 9, pp. 6105–6119, 2014.
- [23] P. Calvini and a. Gorassini, "FTIR – Deconvolution Spectra of Paper Documents," *Restaurator*, vol. 23, no. 1, pp. 48–66, 2002.
- [24] D. P. Komilis and R. K. Ham, "The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid wastes," *Waste Manag.*, vol. 23, no. 5, pp. 419–423, 2003.
- [25] X. Ouyang, Y. Tan, and X. Qiu, "Oxidative degradation of lignin for producing monophenolic compounds," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 42, no. 6, pp. 677–682, 2014.

6. POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura celuloznog lanca [7].....	4
Slika 2. Hidrolitička degradacija glikozidnih veza u celulozi	9
Slika 3. IR spektar [17]	19
Slika 4. IR spektar celuloze, lignina i hemiceluloze.....	19
Slika 5. Produkti oksidacije celuloze i njihove vibracije u IR spektru	20
Slika 6. FTIR spektar voluminozno papira prije UV starenja i biorazgradnje (700-1500 cm ⁻¹).....	23
Slika 7. FTIR spektar voluminoznog papira papira prije UV starenja i biorazgradnje (1500 - 1900 cm ⁻¹)	24
Slika 8. FTIR spektar voluminoznog papira nakon ubrzanog starenja (700-1500 cm ⁻¹).....	25
Slika 9. FTIR spektar voluminoznog papira nakon ubrzanog starenja (1500 - 1900 cm ⁻¹).....	25
Slika 10. FTIR spektar voluminoznog papira nakon biorazgradnje (700-1500 cm ⁻¹).....	26
Slika 11. FTIR spektar voluminoznog papira nakon biorazgradnje (1500 - 1900 cm ⁻¹).....	26

7. POPIS TABLICA

Tablica 1. Načini degradacije celuloze [3], [7].....	8
Tablica 2. Prikaz degradacijskih produkata celuloze.....	9
Tablica 3. Indeks kristalnosti i oksidacije ispitivanih uzoraka papira	28

ŽIVOTOPIS

Adnan Durmić rođen je 1993. godine u Zagrebu. Maturirao 2011/2012 u prirodoslovnoj školi „Vladimira Preloga“, Zagreb. Od 2013. godine student Grafičkog fakulteta, smjer tehničko tehnološki. 2016. zajedno sa dvoje kolega, ostvaruje plasman drugog mjesta vodećeg regionalnog natjecanja *Case Study Competition 2016* kojeg organizira eSTUDENT, u svrhu rješavanja stvarnih poslovnih slučajeva različitih poslovnih interesa (plasirani u finale za Privrednu banku Zagreb i Splitsku banku - osvojeno drugo mjesto za Splitsku banku). Od lipnja 2016 kao student zaposlen u Novartis Pharmaceutical u odjelu marketinga gdje aktivno sudjeluje i kalkulira u prodaji lijekova na regionalnom tržištu. U koautorstvu sa Mirelom Rožić i Marinom Vukoje sudjelovao na međunarodnoj znanstvenoj konferenciji *Tiskarstvo i Dizajn 2017* s radom pod naslovom „*Mechanisms of paper degradation in different conditions*“.