

**Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet**

**Lucija Gamulin**

**FT RAMAN SPEKTROSKOPIJA U ANALIZI I  
DIFERENCIJACIJI RAZLIČITIH TIPOVA FOTOKOPIRNIH  
PAPIRA**

**Zagreb, 2017.**

Ovaj rad izrađen je na Katedri za temeljna i opća znanja Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Vesne Džimbeg Malčić u okviru znanstvene suradnje sa Zavodom za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

## SADRŽAJ

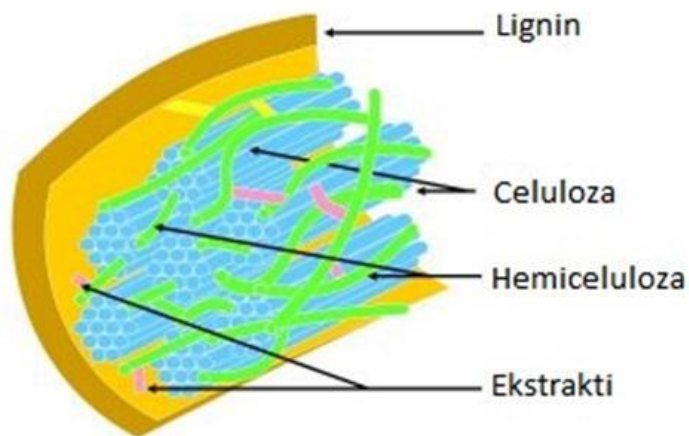
1. UVOD .....	1
1.1. Papir .....	1
1.1.1. Celuloza.....	1
1.1.2. Hemiceluloza .....	3
1.1.3. Lignin.....	3
1.2. Obrada celuloze.....	3
1.2.1. Kemijska celuloza ili tehnička celuloza.....	3
1.3. Dodatci vlaknima u proizvodnji papira .....	4
1.3.1. Punila .....	5
1.3.2. Keljiva ili ljepila.....	6
1.3.3. Bojila.....	6
1.4. Reciklacija papira.....	6
1.4.1. Sitne čestice .....	7
1.5. Raman spektroskopija .....	7
2. HIPOTEZA.....	9
3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	9
4. MATERIJAL I METODE .....	10
4.1. Uzorci papira.....	10
4.2. Korištena aparatura i snimanje uzoraka metodom FT Ramanove spektroskopije .....	10
4.3. Statistička analiza spektara.....	11
5. REZULTATI .....	12
5.1. Validacija i razvoj modela.....	16
6. RASPRAVA .....	20
7. ZAKLJUČAK .....	22
8. ZAHVALE .....	23
9. POPIS LITERATURE.....	24
10. SAŽETAK.....	26
11. SUMMARY .....	27
12. ŽIVOTOPIS .....	28

## 1. UVOD

### 1.1. Papir

Osnovni sastav papira čine celulozna vlakanca te dodatci kao što su punila, keljiva, bojila, premazi i sl., koji se koriste ovisno o vrsti i načinu obrade vlakana. Svaki dodatak koji se nalazi u papiru ima svoju funkciju i utjecaj na svojstvo gotovog papira. Vlakna mogu biti biljnog i životinjskog porijekla te mineralna i sintetska.

Vlakna biljnog porijekla dijele se na vlakna dobivena iz višegodišnjih biljki tj. drva i jednogodišnjih biljki, različite vrste slama. Drvo kao izvor vlakana se razlikuje prema tvrdoći drva i dijeli se na mekano (crnogorično) i tvrdo (bjelogorično) drvo. Vlakna životinjskog porijekla su vunena vlakna dok su mineralna vlakna staklena vuna, a sintetska vlakna su različiti sintetski polimeri u obliku vlakana. Vlakna životinjskog i mineralnog porijekla se uglavnom koriste za izradu papira u kombinaciji s vlaknima biljnog porijekla za izradu specijalnih papira, dok se vlakna sintetskog porijekla mogu koristiti za izradu papira u cijelosti samostalno. <sup>[1]</sup>

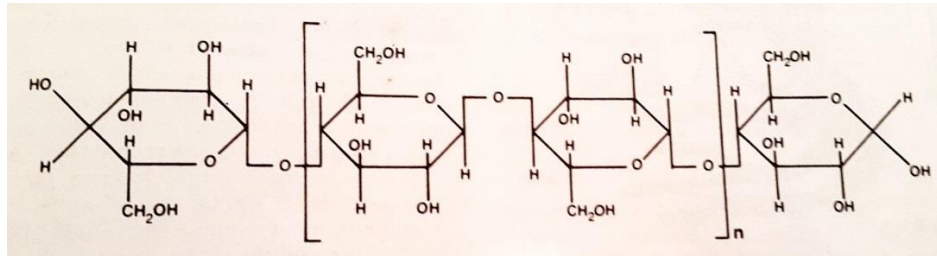


Slika 1:Kemijski sastav drva <sup>[3]</sup>

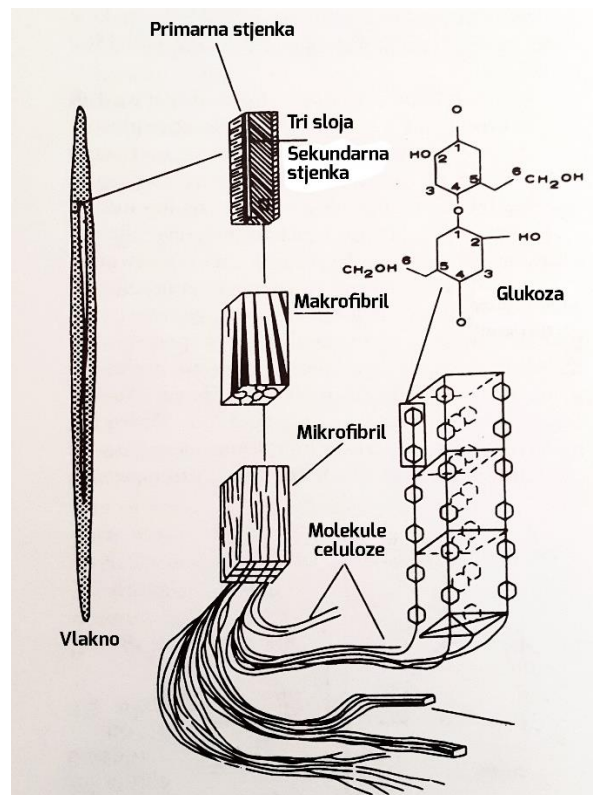
#### 1.1.1. Celuloza

Celuloza je ugljikohidrat što znači da se sastoji od ugljika, vodika i kisika. Spada pod polisaharid sastavljen od dugih nizova međusobno povezanih monosaharida glukoze, čija je kemijska formula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , gdje je n stupanj polimerizacije. Vrijednost n varira

ovisno o izvorima i vrsti obrade celuloze. Prosječan proizvedeni papir sadrži vlakna stupnja polimerizacije u rasponu od 600-1500. Struktura celuloze prikazana je na slici 2.<sup>[2]</sup>



Slika 2: Struktura celuloze <sup>[2]</sup>



Slika 3: Mikroskopski i submikroskopski prikaz strukture celuloze <sup>[2]</sup>

U strukturi biljnih vlakana stjenke vlakana okružuju staničnu šupljinu, tj. lumen. Stjenke biljnog vlakna sastoje se najčešće od tri sloja: primarna, sekundarna i tercijska stjenka. Poveznice između biljnih vlakana zovu se lamele koje su također višeslojne. Primarna stjenka vlakna je vanjska i graniči s lamelama, a tercijska stjenka je unutarnja i graniči

s lumenom. Srednju stjenku biljnih vlakana grade mikrofibrili. U mikrofibrilima se nalaze micele, to su kristalinične nitaste tvorevine sastavljene od više celuloznih molekula. <sup>[1]</sup>

### 1.1.2. Hemiceluloza

Hemiceluloze su također ugljikohidrati, a u građi drvnog vlakna nalaze se pretežito u primarnoj i tercijarnoj stjenki. Za razliku od celuloze koja je polimer samo od glukoze, hemiceluloza je polimer od pet različitih šećera: heksoza: glukoza, manoz, galaktoza; pentoza: ksiloza, arabinoza. Ovisno o biljnoj vrsti, šećeri u kombinaciji s kiselinom formiraju različite polimerne strukture; jedan dio se povezuje s celuloznim dijelom biljke, dok se drugi dio povezuje s ligninom. <sup>[2]</sup>

Budući da hemiceluloze nemaju istu strukturu kao celuloza potrebno ju je do neke mjere izdvojiti u postupku prerade celuloze. Puno lakše ih je degradirati i otopiti nego celulozu što pogoduje njihovom uklanjanju. <sup>[1]</sup>

### 1.1.3. Lignin

Lignin se u obliku amorfnih molekula nalazi u lamelama, pretežito u srednjoj lameli. Služi kao poveznica među vlaknima i u znatnoj mjeri doprinosi čvrstoći drva. U postupku prerade celuloze potrebno je u što većoj mjeri izdvojiti lignin budući da lako oksidira pri čemu postaje tamniji i utječe na promjenu tona boje gotovog papira. Bez obzira koje se metode upotrebljavaju za preradu celuloze, lignin se nikada ne može u potpunosti izdvojiti te je tako svaki papir u većoj ili manjoj mjeri podložan promjeni tona boje nakon određenog vremena. <sup>[1]</sup>

## 1.2. Obrada celuloze

### 1.2.1. Kemijska celuloza ili tehnička celuloza

Svrha kemijske obrade biljnih vlakana je razvlaknjivanje komadića drva, sječke na individualna vlakanca te izdvajanje lignina. Koriste se dva osnovna postupka kemijske obrade sječke. To su kiseli ili sulfitni postupak i lužnati ili sulfatni postupak.

Kako bi dobili sulfitnu celulozu provodi se kuhanje u kiselom mediju pomoću kojeg se vrši delignifikacija odnosno omogućava prevođenje lignina u topive spojeve. Također

dolazi i do otapanja hemiceluloza. Kiseli postupak kemijske obrade se primjenjuje za oko 10% od ukupne svjetske proizvodnje, a iskoristivost materijala u odnosu na ulaznu sirovinu iznosi 45-50 %.

Drugi postupak koji se primjenjuje za preradu celuloze sa svrhom otapanja lignina i hemiceluloze je lužnati ili sulfatni postupak. Provodi se oko 90% od ukupne svjetske proizvodnje kemijske celuloze. Kod ovog postupka obrade dolazi do manjeg otapanja hemiceluloza nego kod sulfitnog postupka što utječe na bolja mehanička svojstva vlakana i kasnije na proizvedeni papir od tih vlakana. Iskorištenje celuloze kod sulfatnog postupka iznosi oko 50% u odnosu na suhu drvenu sječku.

Celuloza nakon postupka kuhanja, bez obzira koji se postupak primjenjivao za razvlaknjivanje i delignifikaciju, nije još čista te se provode postupci čišćenja. Izdvajaju se zaostali komadići nerazvlaknjenog drva, grudice i ostala eventualna nečistoća iz mase. Nakon čišćenja celuloza još nije bijela te ju je potrebno dodatno izbjeliti i time povećati stupanj bjeline budućeg papira.

Nebijeljena sulfatna celuloza se može koristiti za izradu određenih vrsta papira te se takva celuloza naziva kraft celuloza, što znači čvrsta celuloza. Takva celuloza se najčešće koristi za izradu ambalažnih materijala kod kojih traže dobra mehanička svojstva, a tamnija boja celuloze ne predstavlja upotrebn problem budući da primarna svrha takvih papira nije vezana za tisak.

Danas se bijeljenje provodi oksidacijom, peroksidom ili ozonom. Tako procesirana celuloza je najčišći oblik celuloze koji se može postići iako u takvim pulpama i dalje zaostaje određeni udio lignina. Papiri proizvedeni od tako obrađene celuloze su najkvalitetniji tiskovni i pisaći papiri. <sup>[1]</sup>

### **1.3. Dodatci vlaknima u proizvodnji papira**

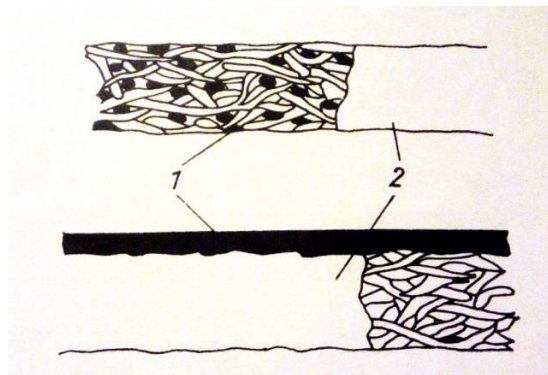
Kako bi se postigla željena svojstva budućeg papira, ovisno o njegovoj namjeni, dodaju se različiti dodaci papirnoj masi u tijeku proizvodnje papira. Najvažnije skupine dodataka su punila, keljiva i bojila, premda postoje i drugi dodaci. Osim što se navedeni dodaci mogu dodavati papirnoj masi za vrijeme proizvodnje, mogu se ponekad nanositi i na gotovi papir u obliku površnog premaza.

### 1.3.1. Punila

Punila su slabo topivi anorganski pigmenti bijele boje, najčešći dodatci proizvodnji papira koji se mogu dodavati u masu prilikom proizvodnje ili naknadno u obliku površinskog premaza i tada se dobivaju premazani papiri. Najčešće korištena punila su karbonati (kalcijev karbonat), oksidi (titan dioksid, cinkov oksid), silikati (magnezijev silikat, aluminijev silikat), sulfati (kalcijev sulfat, barijev sulfat).<sup>[3]</sup>

Čestice punila smještaju se između vlaknaca i djelomično popunjavaju šupljine u vlaknatoj strukturi papira. Ipak, prilikom nalijevanja pulpe na sito papir-stroja i prilikom prve odvodnje, retencija punila može izostati, dolazi do djelomičnog ispiranja punila iz papira. Razdioba punila u presjeku papira po njegovom z-smjeru ili po debljini lista, nije ravnomjerna. S gornje strane lista popunjenost punilima veća je od donje strane lista, one koja naliježe na sito.

Dodatak punila utječe na mogućnost povećanja gramature papira bez povećanja debljine do koje bi došlo dodavanjem vlaknaca. Punila također doprinose optičkim svojstvima papira (povećanje svjetline i bjeline papira), opacitetu te pospješuju tiskovna svojstva jer papiri su kompaktniji i površina im je glađa. Punila se mogu dodavati u rasponu od 5% do najviše 30% u odnosu na suhu vlaknatu masu jer bi veći dodatak punila mogao negativno utjecati na svojstva papira, prije svega na mehanička svojstva papira ili čvrstoću površine. Naime, veći udio punila među vlaknima doveo bi do slabljenja veza među vlaknima i nemogućnosti da se vlakanca isprepletu oko punila. Rezultat toga bi bio smanjen otpor papira prema kidanju, cijepanju prskanju i pojava površinskog prašenja papira.<sup>[1]</sup>



Slika 4: Smještanje punila u listu (gore) i na listu kod premazivanja (dolje); 1. Punilo, 2.

Papir<sup>[4]</sup>



### 1.3.2. Keljiva ili ljepila

Regulirana upojnost papira postiže se keljenjem, odnosno postupkom zatvaranja vlakana. Keljiva su organski dodatci papiru koji se mogu dodavati u masu prilikom proizvodnje papira ili u obliku tankog površinskog premaza. Mogu biti biljnog, životinjskog ili sintetskog porijekla. U proizvodnji se koriste sljedeća keljiva: kolofonij, sojin protein, škrob (kukuruzni i pšenični), aluminijev sulfat, sintetička veziva, parafin, umjetne smole, vosak (za otpornost na vlagu i sprečavanje probijanje mirisa) i dr. [3]

Keljiva se u papir dodaju 3-4% u odnosu na suhu masu vlakana, a ovisno o količini korištenog keljiva papiri se dijele na nekeljene, četvrt-keljene, polu-keljene, tri-četvrt-keljene i puno-keljene papire. Uloga keljiva je homogenizirati strukturu papira i doprinijeti smanjenju upojnosti, čime se posredno doprinosi dimenzionalnoj stabilnosti papira. Dodavanjem keljiva ne može se promijeniti higroskopan karakter vlakana, ali se može utjecati na smanjenje ili sprečavanje kontakta vlakana s vodom, npr. s tekućinom za vlaženje. [1]

### 1.3.3. Bojila

Bojila se najčešće dodaju u masu prilikom izrade papira, a mogu biti topiva ili pigmentirana. Bojila služe za povećanje stupnja bjeline kod izrade bijelih papira ili za izradu obojenih papira u bilo kojem tonu. U skupinu bojila spadaju i specijalni dodatci za izradu izrazito bijelih papira tkz. optička bjelila (FWA - Fluorescentna izbjeljivačka sredstva). Bojila su pigmenti koji djelomično apsorbiraju ultraljubičasto zračenje, a reflektiraju zrake vidljivog dijela u ljubičasto plavom ili plavom dijelu spektra čime stvaraju dojam iznimne bijele površine papira. [5]

## 1.4. Reciklacija papira

Papiri proizvedeni od recikliranih vlakana razlikuju se od papira primarnih vlakana po razlikama koje se mogu svrstati u optičke i fizikalne karakteristike. Uzrok tim razlikama su promjene na samim vlaknima te prisutnost nečistoća koje se ne uklanjaju u potpunosti iz pulpe. Efikasnije uklanjanje nečistoća moglo bi negativno manifestirati na gubitak mase tj maseno iskorištenje čitavog procesa.

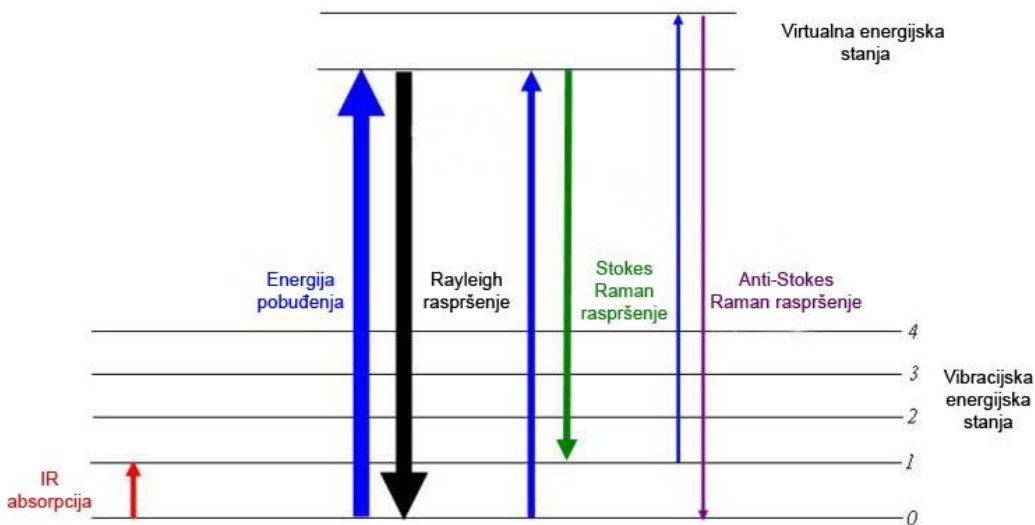
#### 1.4.1. Sitne čestice

U recikliranim papirima prisutna je određena količina sitnih čestica. U kategoriju sitnih čestica spadaju sve čestice u pulpi koje mogu proći kroz sito od 200 žica po inču. Te čestice se dimenzionalnom klasifikacijom razvrstaju po vrsti tj. porijeklu. One tako mogu biti sama kratka vlakna nakon mljevenja, krhotine vlakana i dijelici stijenki vlakana, tkz. vlaknati „fines“ čije su dimenzije od 1 do 100  $\mu\text{m}$ , međutim pod sitne čestice spadaju i punila jer su čestice punila obično sitnija od 0.1 mikrometar te manjim dijelom čestice tiskarske boje, polimeri i drugi aditivi iz prethodnog ciklusa.

Vlaknate sitne čestice se razlikuju po teksturi od ostalih sitnih čestica. One se u pulpi mogu grupirati u flokule i nakupine te mogu pridonijeti boljem vezivanju vlakana međusobno jer se formiranjem lista miješaju u međuvlaknate prostore i popunjavaju ih. Vlaknate sitne čestice jednakog su sastava kao vlakna pa se dobro vežu i isprepliću s duljim vlaknima. S druge strane, sitne čestice punila dovode do smanjenja mehaničkih svojstva i to najviše indeksa prskanja, pa cijepanja, te prekidne dužine. <sup>[5]</sup>

#### 1.5. FT Raman spektroskopija

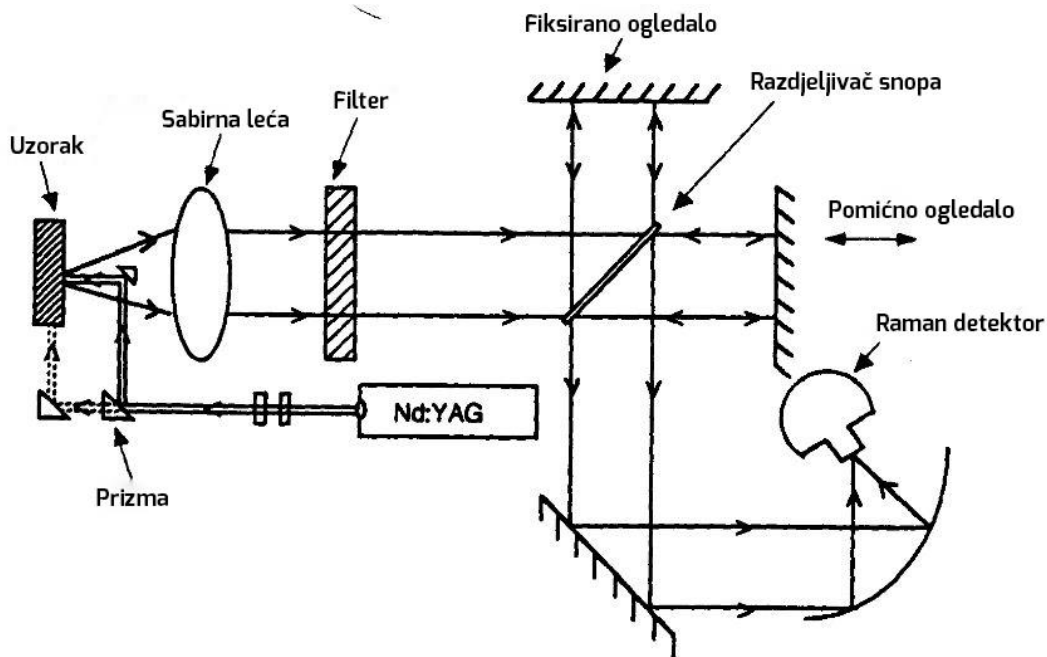
FT (engl. Fourier transform) Raman spektroskopija je potencijalno nova tehnika za analizu papira. Raman spektroskopija je tehnika kojom promatramo interakciju svjetlosti i materije tj. promatranje vibracijskih i rotacijskih stanja molekula. Ramanova spektroskopija, bazirana je na Ramanovom učinku. Foton iz snopa upadnog svjetla može u reakciji s molekulom biti elastično ili neelastično raspršen. Raspršenje je relativno slab proces i samo oko 1 od  $10^6$  fotona koji prolaze kroz medij bude elastično raspršen. To je Rayleighovo raspršenje u kojem apsorbirani foton ima istu valnu duljinu  $\lambda$  kao i emitirani foton. Neelastično raspršenje još je slabijeg intenziteta. To je Ramanovo raspršenje nazvano po Sir Chandrashekaru Ramanu koji ga je prvi opisao 1928. Kod Ramanovog raspršenja mijenjaju se i smjer i energija raspršenog fotona. Foton ulaznog zračenja pobuđuje molekulu iz njenog osnovnog stanja u pobuđeno stanje (Slika 5). <sup>[6] [7]</sup>



Slika 5: Moguća stanja i vrste neelastičnih raspršenja molekula nakon pobuđivanja Raman signalom<sup>[9]</sup>

Molekula se relaksira u neko drugo vibracijsko stanje emisijom fotona manje energije od ulaznog fotona. Razlika energija odgovara energiji prijelaza između dva vibracijska stanja. Ovakva vrsta promjene energije fotona naziva se Stokesov pomak. Postoji mogućnost da upadni foton prebacuje molekulu iz već pobuđenog vibracijskog stanja u osnovno stanje, tada će se emitirati foton veće energije od upadnog fotona. Razlika energije ponovo odgovara razlici između vibracijskih energijskih stanja molekule. Ta se promjena energije upadnog fotona naziva anti-Stokesiv pomak. <sup>[8][9]</sup>

Zbog malog broja neelastično raspršenih fotona u Ramanovoj spektroskopiji potreban je snažan izvor monokromatskog zračenja. Danas je idealni izvor takvog zračenja, kojim se sistem pobuđuje u više vibracijsko stanje, laser čije valne duljine mogu biti od ultraljubičastog (UV) preko vidljivog svjetla do infracrvenog (IR) dijela elektromagnetskog spektra. Detektor mora razabrati neelastično raspršene fotone u prisutnosti mnogo jačeg intenziteta raspršenog i odbijenog svjetla iste frekvencije kao i upadni laser. Ekscitirajući laser je zato usko fokusiran i jakog intenziteta da u tvari neelastično rasprši dovoljno fotona koji se onda prikupljaju i usmjeravaju optikom spektrometra prema uređajima za analizu spektara, monokromatoru u disperznom Ramanu, odnosno interferometru u Fourier transform Ramanu. <sup>[9]</sup>



Slika 6: Shema FT Ramanovog spektrometra.<sup>[11]</sup>

## 2. HIPOTEZA

Hipoteza 1: različite vrste papira, koji su vizualno i po gramaturi isti, mogu se razlikovati po njihovim vibracijskim spektrima.

Hipoteza 2: Pomoću dobivenih vibracijskih spektara mogu se izraditi modeli koji bi ubuduće mogli prepoznavati uzorke papira nepoznate kvalitete.

## 3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Opći cilj rada je razviti model pogodan za distinkciju različitih vrsta papira koji su vizualno isti, ali različitog kemijskog sastava odnosno kvalitete uz pomoć vibracijske spektroskopije.

Specifični ciljevi rada su:

1. Utvrditi postoji li razlika na molekularnoj razini između vizualno i gramaturom istih vrsta papira.
2. Utvrditi koja je molekula ili skup molekula koji uzrokuju tu razliku između proučavanih papira.

## **4. MATERIJAL I METODE**

### **4.1. Uzorci papira**

Za mjerenje korišteno je pet vrsta papira koji su isti po gramaturi (80g) i vizualno (bijeli fotokopirni papir). Četiri vrste papira izrađena su od primarnih vlakana dok se jedna vrsta papira sastoji od recikliranih vlakana. Svih pet vrsta papira su proizvedeni kod različitih proizvođača. U daljnjem tekstu korištene vrste papira nazvane su: Reciklirani, Futura, IQ, Note, Navigator. Za svaku vrstu papira pripremljeno je 20 uzoraka koji su izrezani iz papira A4 formata na veličinu 1x1 cm.

Zatim je za svaku vrstu papira snimljeno 20 Raman spektara, 15 snimljenih spektara je izdvojeno za modeliranje, a 5 za validaciju modela.

### **4.2. Korištena aparatura i snimanje uzoraka metodom FT Ramanove spektroskopije**

Za mjerenje je korišten PerkinElmer GX spektrometar koji je spojen na računalo s pripadajućim softverom Spectrum v3.02, tvrtke PerkinElmer, Inc., te posjeduje detektor kojim se registrira Ramanovo raspršenje. Spektrometar se sastoji od neodimij-itrlij-aluminij (Nd:YAG) lasera koji emitira svjetlost valne duljine 1064 nm te ona prolazi kroz razdjeljivač snopa sve do uzorka. Pri prolazu svjetlosti, uzorak apsorbira dio elektromagnetskog zračenja što rezultira promjenom energetske stanja molekula uzorka, odnosno prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Molekula se relaksira u neko drugo vibracijsko stanje, koje je različito od početnog. Svjetlost koja prolazi kroz uzorak doseže FT Raman detektor koji prevodi intenzitet svjetla u električni signal. Softver na računalo prikuplja i obrađuje podatke da daljnju analizu.

Za svaki uzorak papir izvršeno je 100 skeniranja u području od 200 do 3500  $\text{cm}^{-1}$  sa rezolucijom spektrometra od 4  $\text{cm}^{-1}$ . Snaga lasera bila je 800 mW

### 4.3. Statistička analiza spektara

Analiza dobivenih spektara provedena je programskim paketom MATLAB s dodatnim programskim alatom PLS-Toolbox i Kinetics pomoću kojeg su svim snimljenim spektrima prvo učinjene korekcije bazne linije (eng. Baseline correction) i ostali postupci pretprocesiranja. Cilj pretprocesiranja je stvaranje linearne korelacije apsorbancije i koncentracije. Ono je neophodno za kompenziranje odstupanja od linearnih odnosa te za poboljšanje odnosa između spektralnih signala i koncentracija analita. Korekcijom dolazi do manjih promjena u odnosu na neobrađeni spektar. Polazna vrijednost spektra dana je najnižim točkama duž spektra.

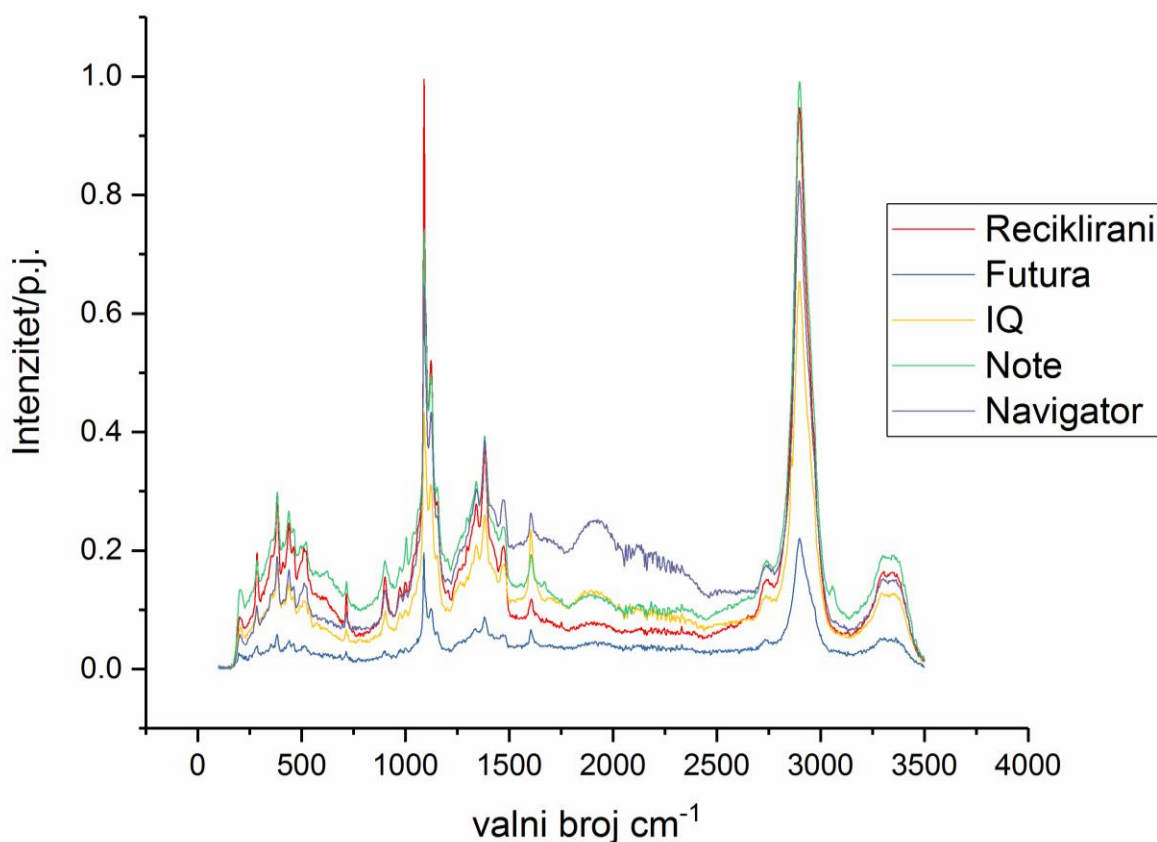
Matlab i PLS-Toolbox su korišteni za dobivanje analize glavnih komponenta, koje pokazuju razlike između spektara.

Snimljeno je 20 spektara za svaki uzorak odnosno 100 spektara sveukupno. Podaci iz snimljenih spektara su obrađeni metodom analize glavnih komponenti, PCA (engl. Principal component analysis). PCA je jednostavna neparametarska metoda za ekstrakciju relevantnih informacija iz kompleksnih kompleta podataka koristeći analitička rješenja iz linearne algebre. Zbog višedimenzionalnosti promatranog sustava PCA se provodi pomoću matričnog računa. Svojevredna vrijednost (eigenvalue) je broj koji govori koliko se varijance nalazi u određenome smjeru, a taj smjer je vlastiti vektor (eigenvector). Odabirom onog vlastitog vektora koji ima najveću vlastitu vrijednost određujemo glavnu komponentu (PC). Nakon toga varijablu koja je okomita na glavnu komponentu, a ima najveću vlastitu vrijednost, označavamo kao drugu glavnu komponentu i tako dalje. PCA transformira podatke u novi, nižedimenzionalni prostor tj. novi koordinatni sustav. Glavna komponenta nam postaje apscisa novog koordinatnog sustava, a druga glavna komponenta ordinata. Vrijednosti podataka valja pomnožiti vlastitim vektorom koji im daje ispravno usmjerenje u novome koordinatnome sustavu. Rezultati PCA se uobičajeno prikazuju u obliku plotova. Rezultati glavnih komponenti (engl. principal component scores)<sup>[12]</sup> projicira podatke u potprostor i služi interpretaciji odnosa između mjerenih uzoraka. Faktor opterećenja (engl. loadings plot)<sup>[12]</sup> pokazuje odnos između originalnih varijabli i potprostornih dimenzija. Varijable koje su sličnih vrijednosti imaju visoku korelaciju, a one koje se razlikuju su negativno korelirane. Scatter plotovi prikazuju rezultate u dvo- ili viševektorskom obliku. Score i loading

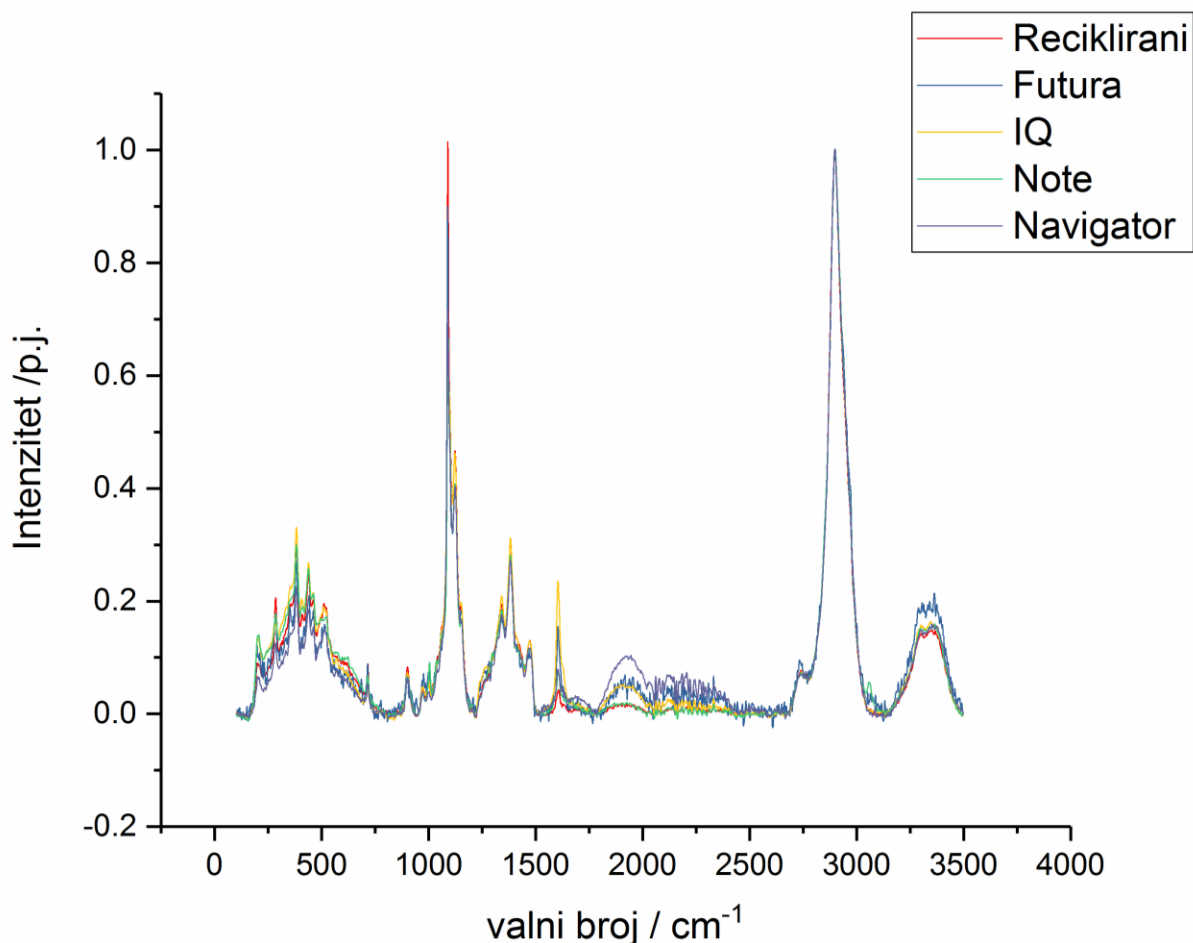
plotovi su međusobno komplementarni i preklopljivi (engl. superimposable). Cilj PCA je reducirati broj visoko koreliranih varijabli kako bismo pojednostavili obradu podataka.

## 5. REZULTATI

Odabrano je 5 vrsta papira za mjerenje. Za svaku vrstu papira izrađeno je 20 uzoraka iz kojih je snimljeno 20 Ramanovih spektara. Prikupljeni podatci iz 15 spektara korišteni su u statističkoj analizi. Na slici 7 je prikazana srednja vrijednost spektra za svaku vrstu ispitanog papira. Svaki prikazani spektar na grafu dobiven je sumacijom 15 spektara snimljenih na različitim uzorcima iste vrste papira. Prikazani srednji spektri pokazuju da postoje spektroskopski vidljive razlike između pojedinih vrsta papira. Da bi se te razlike naglasile napravljena je korekcija bazne linije i normirani su na najintenzivniju vrpca. Za promatrane uzorke to je vrpca na  $2898\text{ cm}^{-1}$  koja pripada  $\text{CH}_2$  molekuli u celulozi. Nakon tog postupka uočene su razlike na pojedinim dijelovima spektra.



Slika 7: Grafički prikaz srednje vrijednost spektra iz pet skupina uzoraka, bez korekcije bazne linije



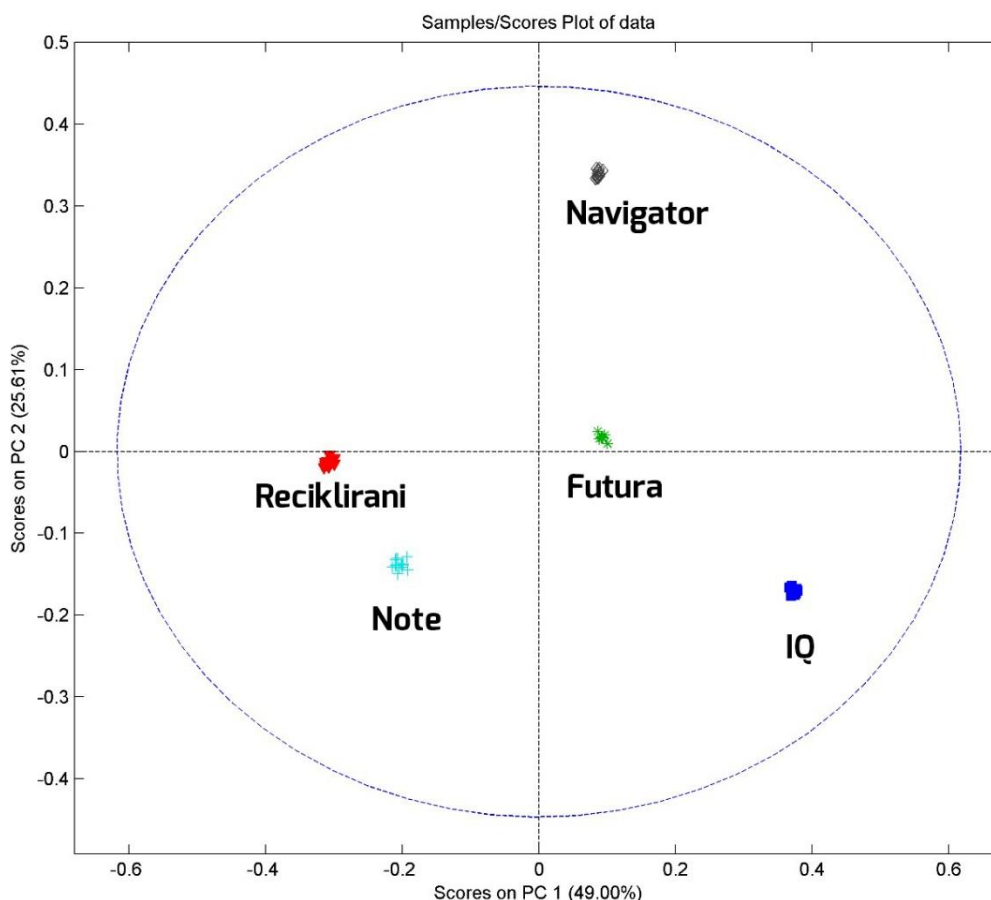
Slika 8: Grafički prikaz srednje vrijednost spektra iz pet skupina uzoraka, sa korekcijom bazne linije

Pomnom analizom normiranih spektara (Slika 8) utvrđeno je da vibracijske vrpce na spektrima pripadaju celulozi (440 cm<sup>-1</sup>, 1096 cm<sup>-1</sup>, 1373 cm<sup>-1</sup>, 2897 cm<sup>-1</sup>), ligninu (1086cm<sup>-1</sup>, 1124cm<sup>-1</sup>, 1605cm<sup>-1</sup>,1658cm<sup>-1</sup>), kalcijev karbonat (282cm<sup>-1</sup>, 712cm<sup>-1</sup>, 1086cm<sup>-1</sup>) i barijev sulfat (1000cm<sup>-1</sup>) [13-17]. Na spektrima svih promatranih papira mogu se uočiti iste vibracijske vrpce. Nekim vibracijskim vrpcama intenziteti se razlikuju ovisno o vrsti papira (između 1600 i 1700 cm<sup>-1</sup>) a za vrpce između 1080 i 1130 cm<sup>-1</sup> mijenja se intenzitet i položaj. Pošto u tom području postoji nekoliko intenzivnijih vrpca koje se međusobno zbrajaju, promjena položaja od 4-5 cm<sup>-1</sup> može se objasniti promjenom intenziteta vrpca koje se tu nalaze. Uočene razlike na spektrima (Slika 8)



ukazuju na mogućnost generiranja modela za razlikovanje papira iz hipoteze 1 ovog rada. Kao algoritam za generiranje modela odabrana je metoda analiza glavnih komponenti (PCA).

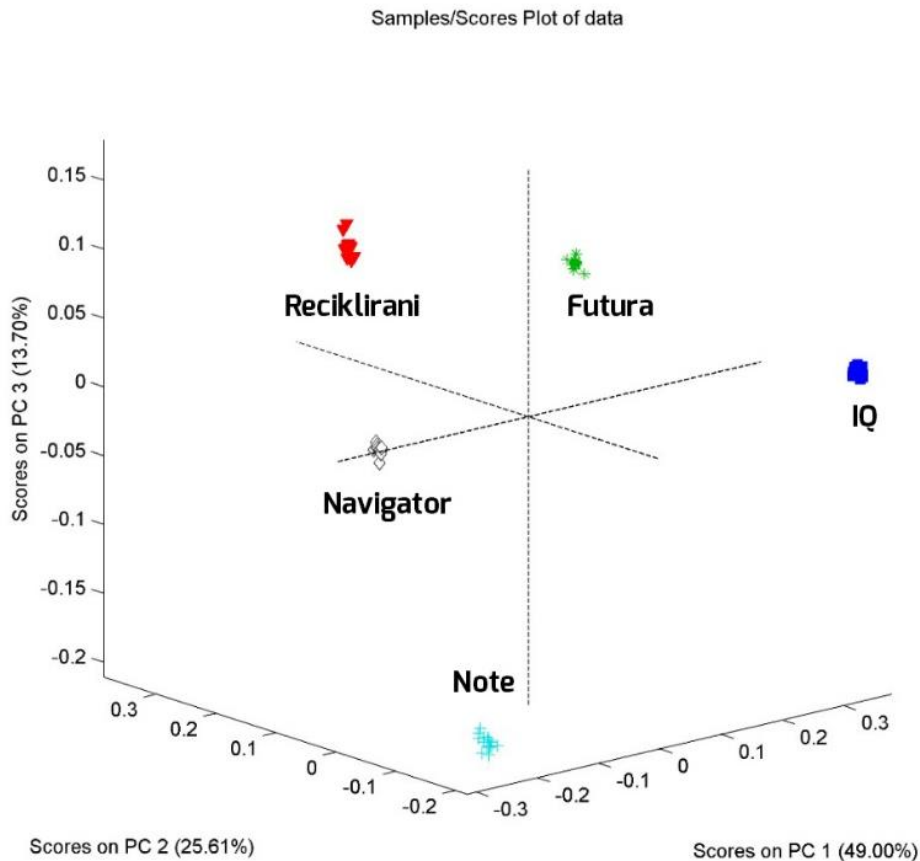
Učinjena je PC analiza dobivenih spektara iz uzoraka dobivenih iz promatranih vrsta papira. Iz 20 spektara snimljenih na uzorcima dobivenim iz jedne vrste papira izdvojeno po je 15 spektara od svake vrste papira pomoću kojih je izrađen model.



Slika 9: Prikaz PC1 i PC2 komponenti. Crveni trokuti - reciklirani papir; zelene zvjezdice - Futura papir; svjetlo plavi plusevi - Note papir; tamnoplavi - IQ papir; sivi rombovi - Navigator papira.

Jasno se vidi razlika između pet skupina papira (Slika 9). U glavnim komponentama PC1-PC2 prostora, postoji jasna razlika između FT Ramanovih spektara zabilježenih iz

svih uzoraka recikliranog, Futura, IQ, Note i Navigator papira. Iako srednja vrijednost na slici 8 ne pokazuje jasnu razliku između krivulja, na slici 9 su ti spektri jasno grupirani na odgovarajućim mjestima u novom koordinatnom sustavu.



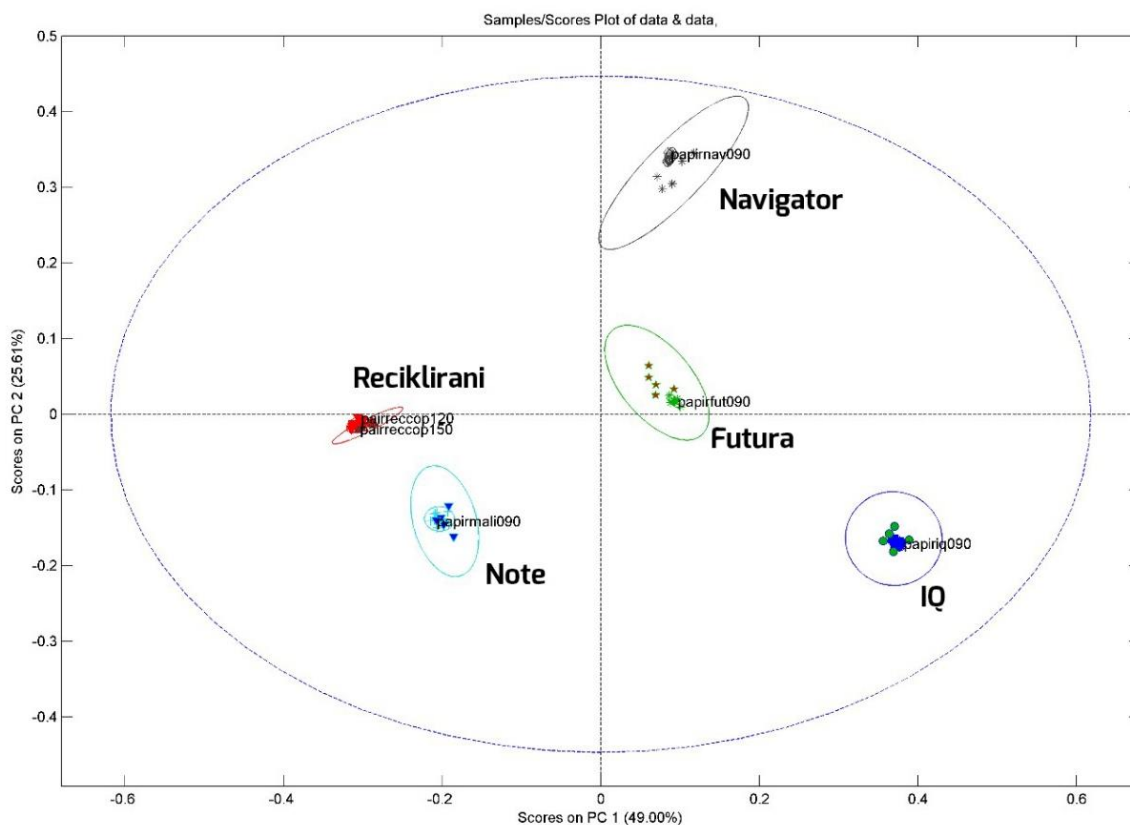
Slika 10: 3D prikaz PC1, PC2 i PC3 komponenti. Crveni trokuti - reciklirani papir; zelene zvjezdice - Futura papir; svjetlo plavi plusevi - Note papir; tamnoplavi - IQ papir; sivi rombovi - Navigator papira.

Ako PCA provedemo s tri glavne komponente, prikaz rezultata modeliranja (Slika 10) u tri dimenzije dodatno potvrđuje postojanje razlika između Ramanovih spektara promatranih vrsta papira.

## 5.1. Validacija i razvoj modela

Da bi provjerili ispravnost modela napravljena je njegova validacija sa 25 preostalih spektara koji nisu korišteni za izradu modela.

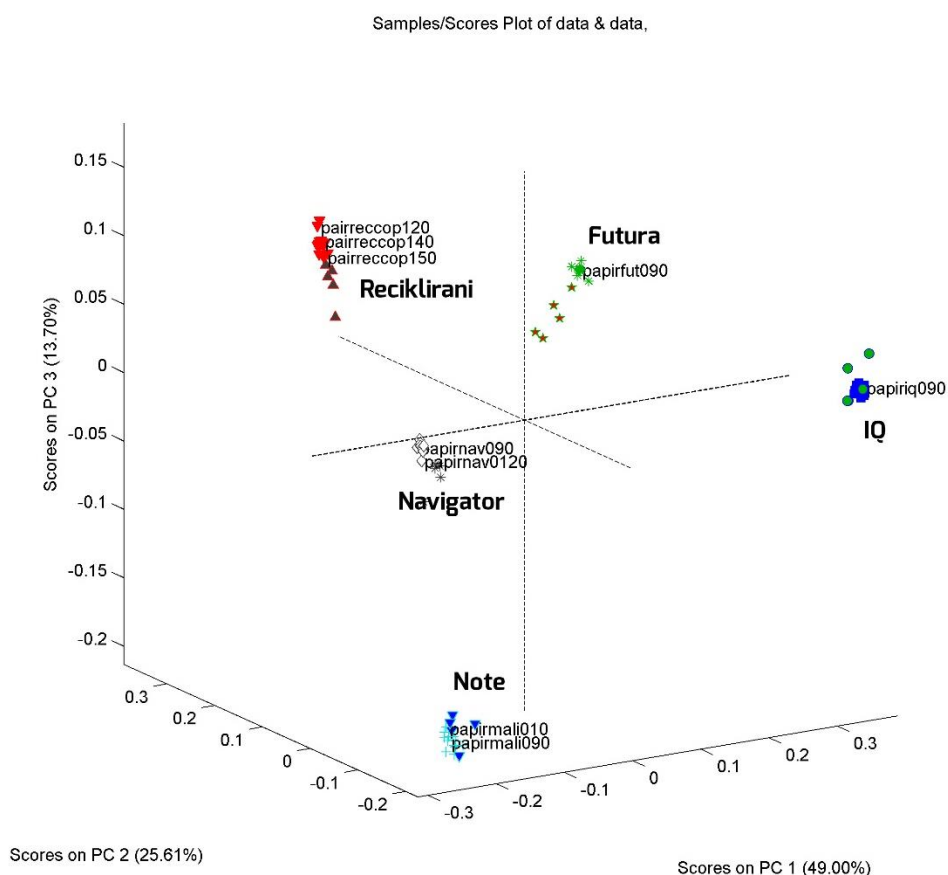
Princip je bio sljedeći: od svih snimljenih spektara slučajnim odabirom izdvojeno je 5 spektara od svake vrste papira, odnosno izdvojeno je 25 „nepoznatih spektara“. Na temelju preostalih 75 spektara u Matlabu se izgradio model koji razlikuje različite vrste papira ovisno o njihovom molekularnom sastavu. Nakon što je model izrađen ubačeni su nepoznati spektri s ciljem da se ispita može li prepoznati podrijetlo nepoznatog uzorka.



Slika 11: Nepoznati spektri ispitivanih uzoraka ispravno grupirani u svoje matične skupine uzoraka. Spektri korišteni za modeliranje označeni su jednim nizom simbola, a spektri korišteni za validaciju drugim nizom simbola. Simboli su opisani u tekstu.

Spektri pojedinih vrsta papira na slici označeni su isto kao i na slikama 9 i 11, a nepoznati spektri korišteni za validaciju označeni su: tamnocrveni trokuti označavaju reciklirani papir, tamnoplavi trokuti označavaju Note papir, narančaste zvjezdice označavaju Futura papir, Plavi krugovi označavaju IQ papir i sive zvjezdice označavaju Navigator papir.

Model je uspješno prepoznao nepoznate spektre smještajući ih u odgovarajuću matičnu skupinu uzoraka (Slika 11 i Slika 12). Time je potvrđena hipoteza 1.



Slika 12: 3D prikaz ispravno grupiranih nepoznatih spektara u svoje matične skupine uzoraka. Spektri korišteni za modeliranje označeni su jednim nizom simbola, a spektri korišteni za validaciju drugim nizom simbola. Simboli su opisani u tekstu.

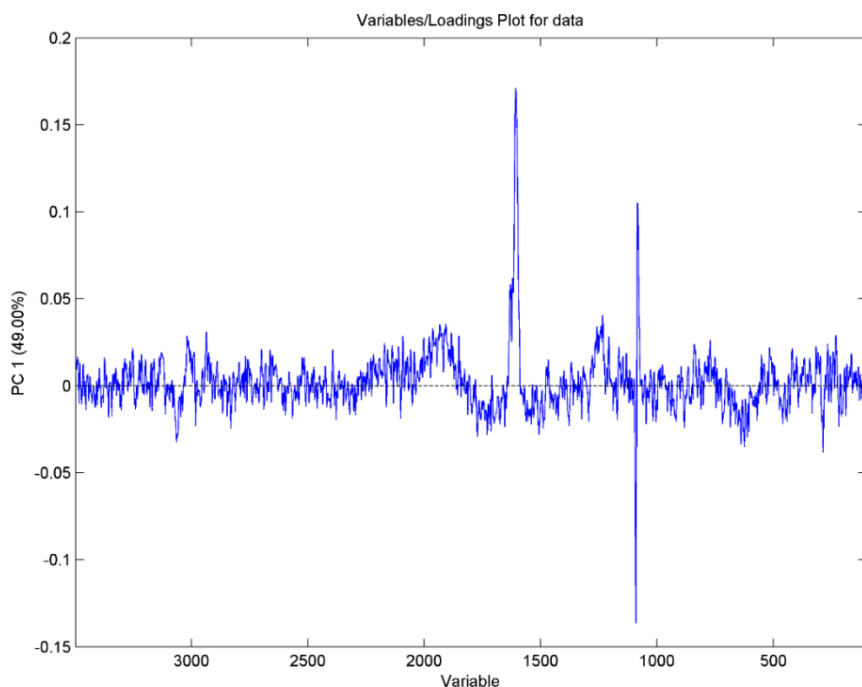
Na trodimenzionalno prikazu može se vidjeti da je nakon uvođenja treće PC komponente, grupiranje spektara ostalo isto. Validacijski spektri priključili su se svojim modeliranim skupinama.

## 5.2. Faktori opterećenja

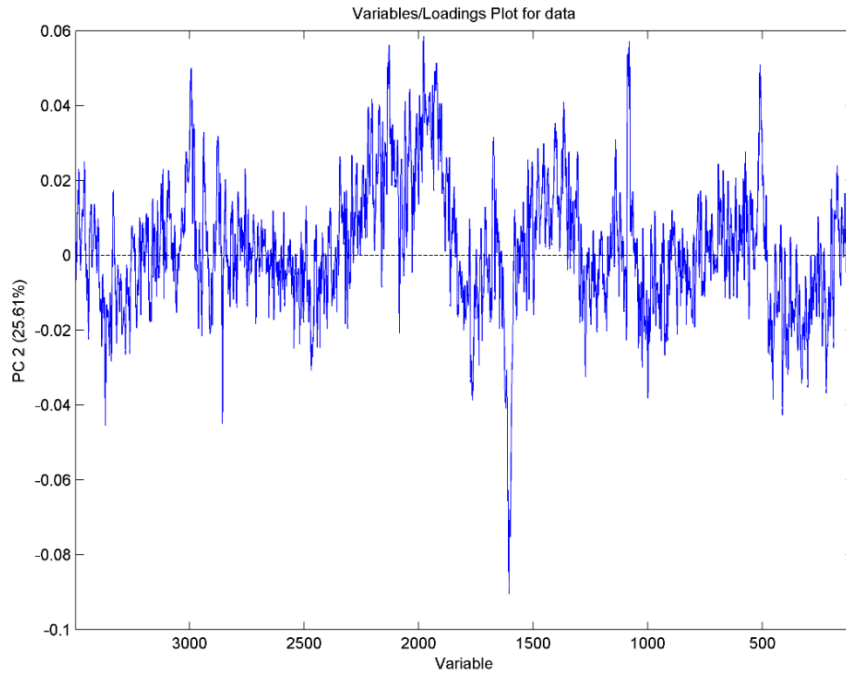
Da bi se doznalo koji spojevi uzrokuju razliku između spektara odnosno papira za promatranu PC1, PC2 i PC3 komponentu usporedili su se podatci faktor opterećenja s položajima pojedinih vrpce u dobivenim spektrima.

Izraženiji dijelovi grafa faktora opterećenja predstavljaju dijelove spektra koji značajnije utječu na razdvajanje spektara u dobivenom modelu.

Na prikazanim grafovima PC1, PC2 i PC3 komponente uočeni su neke izraženije vrpce. Na prikazu PC1 komponente (Slika 13) uočene su kao istaknute vrpce na  $1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $1086\text{ cm}^{-1}$ ,  $1605\text{ cm}^{-1}$

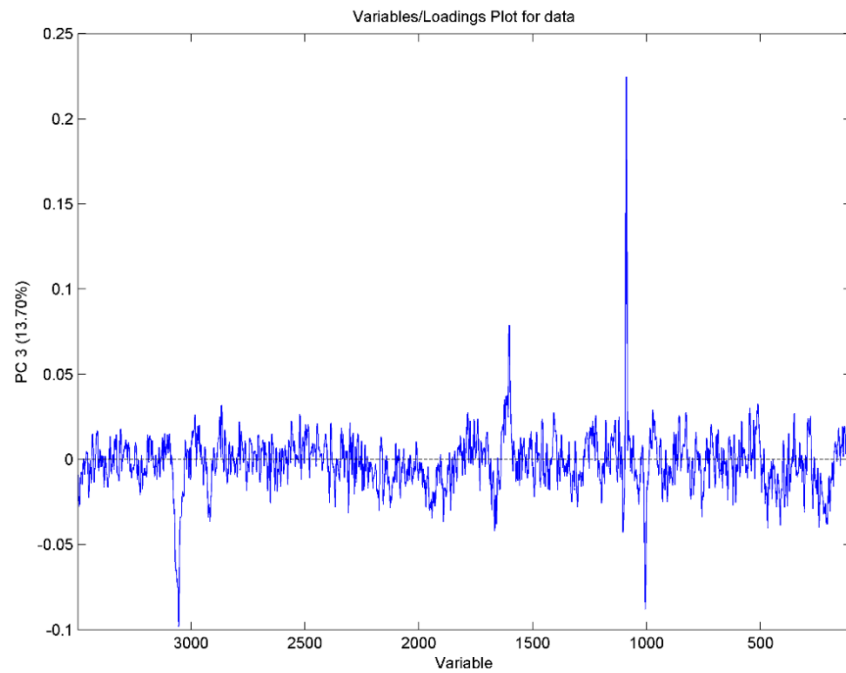


Slika 13: Grafički prikaz faktora opterećenja PC1 komponente



Slika 14: Grafički prikaz faktora opterećenja PC2 komponente

Na prikazu PC2 komponente (Slika 14) istaknute su vrpce  $1086\text{ cm}^{-1}$ ,  $1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $1183\text{ cm}^{-1}$ ,  $1605\text{ cm}^{-1}$ ,  $2897\text{ cm}^{-1}$



Slika 15: Grafički prikaz faktora opterećenja PC3 komponente

Na prikazu PC3 komponente (Slika 15) istaknute su vrpce  $1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1605\text{ cm}^{-1}$ ,  $3053\text{ cm}^{-1}$ .

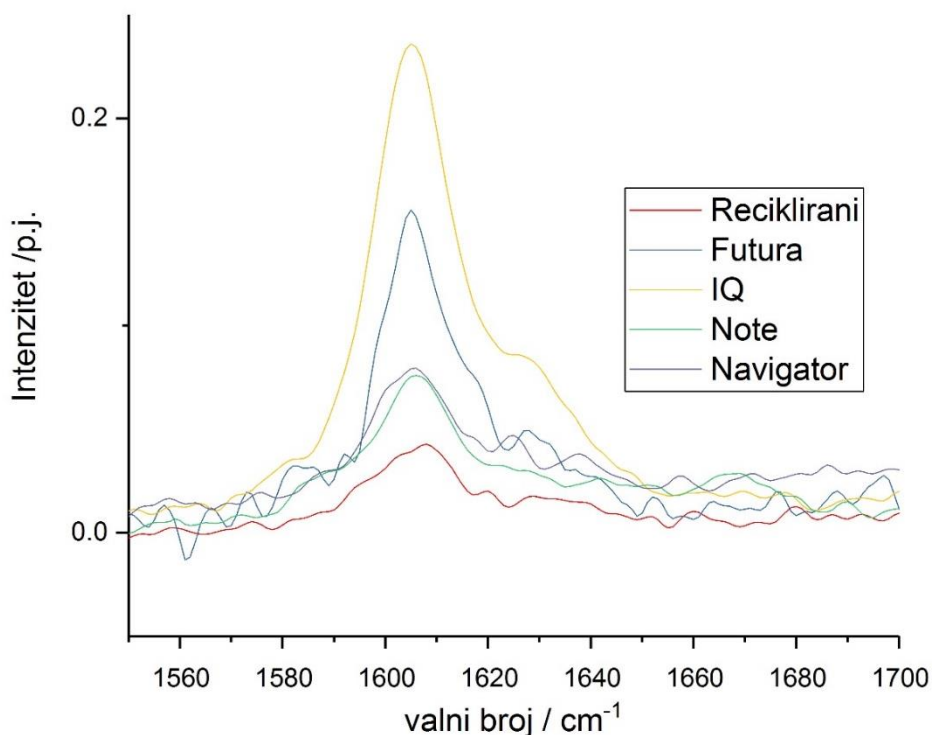
Te vrpce pripadaju ligninu ( $1605\text{ cm}^{-1}$ ), celulozi ( $1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $1183\text{ cm}^{-1}$ ,  $2897\text{ cm}^{-1}$ ) i  $\text{CaCO}_3$  ( $1086\text{ cm}^{-1}$ ).

## 6. RASPRAVA

Model napravljen pomoću Ramanovih spektara papira i analize glavnih komponenti pokazao se uspješan. Spektri promatranih tipova papira uspješno su se grupirali na grafu rezultata glavnih komponenti (slika 9), a validacija je dodatno potvrdila uspješnost modela. Svi probni spektri smjestili su se unutar odgovarajućeg eliptičnog područja koje označava 95% sposobnost predviđanja modela (slika 11). Ta se područja nigdje ne preklapaju što dodatno potvrđuje kvalitetu modela te upućuje na mogućnost daljnjeg razvoja metode. Povezujući takve modele s klasičnim metodama analize kvalitete papira mogu se napraviti modeli koji će omogućiti jednostavnu, brzu i točnu analizu kvalitete papira.

Rezultat analize spektara pokazuje da tri tvari mogu uzrokovati razlike između spektara promatranih vrsta papira, a to su: celuloza, lignin i kalcijev karbonat. Analizom vibracijskih vrpca celuloze nisu uočene značajne promjene između pojedinih vrsta uzoraka. Faktori opterećenja dobiveni PCA analizom pokazuju da neke vrpce koje bi mogle pripadati celulozi utječu na razdvajanje spektara u PCA modelu, ali u tom istom području osim vibracijskih vrpca celuloze postoje i vibracijske vrpce lignina i kalcijevog karbonata. To su vrpce u području od  $1080\text{ cm}^{-1}$  do  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce koje se u tom području mogu preklapati su vrpca kalcijevog karbonata na  $1086\text{ cm}^{-1}$ , vrpca lignina na  $1086\text{ cm}^{-1}$  i  $1124\text{ cm}^{-1}$ , te vrpca celuloze na  $1097\text{ cm}^{-1}$  i  $114\text{ cm}^{-1}$ . One mijenjaju svoj intenzitet u ovisnosti o tipu uzorka, ali mijenjaju i položaj u rasponu od približno  $4\text{ cm}^{-1}$  oko očekivanog položaja vrpce. Pošto su sve vrpce koje vidimo u tom području rezultat zbrajanja nekoliko vrpca različitih tvari, promjena intenziteta neke od njih može prividno promijeniti položaj vrpce na spektru pa ne možemo točno odrediti koja tvar je uzrok promjena. S druge strane, u području od  $1500$  do  $1800\text{ cm}^{-1}$  [12] nema drugih vibracijskih

vrpci osim lignina, a usporedba spektara i faktora opterećenja pokazuje da u tom području postoje promjene koje pri izračunu uzima u obzir model (Slika 16) .



Slika 16: Prikaz vrpci u području između 1500 do 1800  $\text{cm}^{-1}$

Možemo s velikom vjerojatnošću pretpostaviti da je za razliku između pojedinih vrsta papira najodgovorniji lignin jer se na  $1605\text{cm}^{-1}$  nalazi njegova karakteristična vibracijska vrpca. Dodatni argument koji ide u prilog toj tvrdnji mogu se uzeti promjene intenziteta i položaja vrpci u području od  $1080$  do  $1130\text{cm}^{-1}$ . Promjene intenziteta i položaja tih vrpci mogle bi biti uzrokovane vibracijskim vrpcama lignina.

Proizvedeni papir uvijek sadrži određeni udio lignina. Ovisno o tehnici delignifikacije jedna vrsta papira može sadržavati veći ili manji udio u odnosu na drugu vrstu papira što nam omogućava njihovo razlikovanje pomoću Ramanove spektroskopije. Analizom vrpci lignina možemo zaključiti koji od proučavanih papira ima bolja mehanička i optička svojstva. Vrpce lignina koje su manjeg intenziteta ukazuju da je proces delignifikacije bio uspješniji i papir će imati bolja mehanička i optička svojstva.



## 7. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih spektroskopskih mjerenja uspješno je napravljen model koji omogućava razlikovanje pet vizualno i po gramaturi istih fotokopirnih papira. Uspješnost modela pokazuje validacija spektrima nepoznatih uzoraka koja ih je uspješno prepoznala. U spektrima su prepoznate vibracijske vrpce celuloze, lignina i kalcijevog karbonata, a iz detaljnije analize grafova, koji prikazuju faktore opterećenja, kao najvjerojatnija molekula koja uzrokuje razlike između spektara pojedinih vrsta papira prepoznat je lignin. Prema svemu navedenom možemo reći da smo potvrdili hipoteze 1 i 2. U daljnjem istraživanju spektroskopska metoda mogla bi se nadopuniti standardnim metodama ispitivanja kvalitete papira te bi se na osnovu rezultata ovog istraživanja mogao napraviti model koji mogao služiti za brže prepoznavanje i detaljnu analizu kvalitete papira.

## 8. ZAHVALE

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesne Džimbeg Malčić na pomoći i razumijevanju koje mi je pružila pri izradi ovog rada.*

*Ovim putem se zahvaljujem i Zavodu za fiziku i biofiziku, Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na ustupljenom laboratoriju za vibracijsku spektroskopiju.*

## 9. POPIS LITERATURE

1. Lozo B. (2013.) Predavanja iz papira, nastavni materijal Grafičkog fakulteta, Zagreb
2. Smook G.A. (2002.) Handbook for pulp and papers technologists, third edition, Canada; 5-7.
3. Petrić D., Vusić D., Geček R. (2012.): Kartoni: od proizvodnje do konačne primjene, Tehnički glasnik 6, Zagreb
4. Golubović A. (1984.) Tehnologija izrade i svojstva papira, Viša grafička škola, Zagreb
5. Pauler N. (2012.) Paper Optics – optical and colour science related to the pulp and paper industry, Sweden
6. Shivashanker B.(2000.) Application of Raman techniques for paper coatings, B.S. University Department of Chemical Technology (UDCT), India
7. Aggeliki K. (2010.) Infrared and Raman Spectroscopy – What's the difference?; <http://www.brighthubengineering.com/manufacturing-technology/89050-infrared-and-raman-spectroscopy-what-is-the-difference/>;
8. Wang Y, McCreery RL (1989) Analytical chemistry, 61:2647–2651.
9. Ljahnicky I. (2013.) Vibracijska spektroskopija u mikrobiologiji, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
10. Diem M. (2015.) Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy: Theory, Instrumentation and Biomedical Applications. Wiley
11. Agarwal U.P., Atalla R.H. (1995.) Raman Spectroscopy, USDA Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, U.S.A. 8:152-181.
12. Dragoš. M. (2015.) Eksploracijska analiza podataka, završni rad, fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
13. Kuptsov A.H (1994.) Fourier transform Raman spectroscopic investigation of paper, Vibrational Spectroscopy 7, 185-190
14. Hendra P., Jones C. Warners G. (1991.) Fourier Transform Raman Spectroscopy, Ellis Horwood, Chichester, West Sussex, England

15. Agarwal U.P., Atalla R.H. (1993.) Raman Spectroscopy evidence for coniferyl alcohol structures in bleached and sulfonated mechanical pulps, In: Photochemistry of Lignocellulosic Materials Heitner, C. and Scaiano, J.C., Eds. Acs Symposium series 531
16. Ona T., Sonoda T., Ito. K., Shibata M., Kato T. and Ootake Y. (1997.) Non-Destructive Determination of Wood Constituents by Fourier Transform Raman Spectroscopy, J. Wood Chem. Technol. 17:399-417
17. Ona T., Sonoda T., Ito. K., Shibata M., Kato T. and Ootake Y., Tanai Y., Kojima Y. (2000.) Rapid prediction of native wood pulp properties by Fourier Transform Raman Spectroscopy, Journal of Pulp and Paper Science

## 10. SAŽETAK

Lucija Gamulin

### FT RAMAN SPEKTROSKOPIJE U ANALIZI I DIFERENCIJACIJI RAZLIČITIH TIPOVA FOTOKOPIRNIH PAPIRA

FT Ramanovom spektroskopijom snimljeno je pet vrsta papira. Svih pet vrsta su bili iste gramature (80g), bijeli fotokopirni papiri proizvedeni od različitih proizvođača. Usporedbom Ramanovih spektara uočena je razlika između ispitanih papira. Snimljeni spektri su zatim obrađeni multivarijantnom metodom analize glavnih komponenti, PCA (engl. Principal component analysis). Kao rezultat primjene PCA metode uočeno je da se ispitane vrste papira, iako su vizualno identični, razlikuju po svom kemijskom sastavu. Uočene molekule koje čine tu razliku su: celuloza, lignin i kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Nakon analize izrađen je model koji prepoznaje ispitane uzorke. Kako bi pokazali uspješnost modela napravljena je validacija s nepoznatim uzorcima. Model ih je uspješno prepoznao te ih je smjestio u njihove matične skupine. Rezultat ovog rada pokazuje potencijal primjene metode FT Ramanove spektroskopije te izgradnje modela pomoću PCA za analizu papira. U daljnjem istraživanju opisani postupak bi se mogao kombinirati sa standardnim metodama analize kvalitete papira te na osnovu tih rezultata izraditi model koji bi mogao olakšati i ubrzati proces prepoznavanja i detaljne analize kvalitete papira.

Ključne riječi: FT Raman spektroskopija, model, PCA metoda, fotokopirni papir

## 11. SUMMARY

Lucija Gamulin

### FT RAMAN SPECTROSCOPY IN ANALYSIS AND DIFFERENTIATION OF VARIOUS TYPES OF PHOTOCOPY PAPER

FT Raman spectroscopy is used to analyze five various types of paper. The grammage of all five types of paper is the same (80g) and all types are white photocopy paper manufactured by different manufacturers. The recorded spectra are processed by a multivariate method, the Principal component analysis (PCA). As the result of the PCA it is observed that all the analyzed types of paper, although visually identical, have different chemical structure. The observed molecules which make the difference are: cellulose, lignin and calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). After the analysis is done the model is built which recognizes the tested samples. In order to check the efficacy of the model, the validation is performed using unknown samples. The model successfully recognizes the samples and places them in adequate groups. The result of this research shows the potential of the FT Raman spectroscopy method to build the model which could be used to analyze paper by the PCA. In a further investigation, this procedure could be combined with standard methods for analysis of the quality of paper. Based on those results, the model could be developed which could facilitate and accelerate the process of recognition and detailed analysis of the quality of paper.

Keywords: FT Raman spectroscopy, model, PCA method, office paper

## 12. ŽIVOTOPIS

LUCIJA GAMULIN

Rođena sam 12. prosinca 1993. u Zagrebu. Osnovnu školu Marin Držić i prirodoslovnu gimnaziju Vladimira Preloga pohađala sam u Zagrebu. Preddiplomski studij sam upisala 2012. godine na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer: Tehničko-tehnološki. Nakon završene tri godine 2015. godine upisala sam diplomski studij također na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer: Tehničko-tehnološki; modul:Multimedj. Od 2016. godine radim kao grafički urednik časopisa za tvrtku Business Media Croatia d.o.o., u Zagrebu. Aktivni sam član i trener predškolske djece u Taekwondo klubu Čigra. Sudjelujem na Ecotrophelia Hrvatska, nacionalnom natjecanju studentskih timova u kreiranju eko-inovativnih prehrambenih proizvoda.