

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

# ZAVRŠNI RAD

Matea Zadro



Sveučilište u Zagrebu  
Grafčki fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

# ZAVRŠNI RAD

Optička svojstva recikliranih otisaka termokromnih boja

Mentor:

Doc.dr.sc.Sonja Jamnicki

Student:

Matea Zadro

Zagreb, 2016.

## **ZAHVALE**

*Zahvaljujem se mentorici Sonji Jamnicki, doc.dr.sc., te asistentici Marini Vukoje, mag.ing.oecoing. na stručnim savjetima, prijedlozima i vremenu koje su utrošile tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem svim profesorima i asistentima Grafičkog fakulteta u Zagrebu s tehničko-tehnološkog smjera na suradnji, ugodnom boravku i stečenom znanju.*

*Istraživanje u ovom radu izrađeno je u okviru projekta „Termokromne boje, stabilnost na svjetlu (molekularne promjene) i zdravstvena ispravnost“ (2014-2015) voditeljice prof. dr. sc. Mirele Rožić.*

## **SAŽETAK**

U završnom radu je provedeno recikliranje ofsetnih termokromnih boja procesom deinking flotacije. Termokromne tiskarske boje imaju drugačiji sastav od konvencionalnih ofsetnih tiskarskih boja, stoga je cilj ovog istraživanja utvrditi koliko se dobro one mogu reciklirati. U eksperimentalnom dijelu rada izvršeno je laboratorijsko otiskivanje dviju termokromnih tiskarskih boja, za obje vrste boja korištena je ista tiskovna podloga – bijeli nepremazani papir. Nakon ubrzanog starenja, otisci su pomiješani u jednakim omjerima te su potom reciklirani metodom deinking flotacije u laboratorijskim uvjetima. Prilikom postupka recikliranja izrađeni su laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od razvlaknjene papirne mase (pulpe) u fazama prije i nakon provedene deinking flotacije. Također su izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od pulpe dobivene razvlaknjivanjem neotisnutog bijelog papira radi izrade „slijepe probe“, odnosno referentnog uzorka.

Učinkovitost deinking flotacije evaluirana je mjerenjem optičkih karakteristika: ISO svjetline, CIE bjeline na svim izrađenim laboratorijskim listovima i uzorcima filter kolača, kao i pomoću slikovne analize.

## **KLJUČNE RIJEČI**

termokromna boja, deinking flotacija, recikliranje tiskarske boje, promjena obojenja

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. CILJ RADA .....	2
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Tiskarske boje .....	3
2.1.1. Sastav tiskarskih boja .....	3
2.2. Kromogene tiskarske boje .....	6
2.3. Termokromne tiskarske boje .....	7
2.3.1. Termokromne boje na bazi leukobojila .....	8
2.3.2. Termokromne boje na bazi tekućih kristala .....	9
2.3.3. Postojanost termokromnih boja .....	9
2.3.4. Tehnika tiska termokromnih boja .....	10
2.4. Recikliranje papira .....	12
2.4.1. Faze recikliranja starog papira .....	12
2.4.2. Promjene svojstva recikliranog papira .....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Plan rada i metodologija istraživanja.....	16
3.2. Korišteni materijali.....	17
3.3. Korištene metode i uređaji.....	19
3.3.1. Deinking flotacija .....	19
3.3.2. Izrada laboratorijskih listova i filter kolača .....	20
3.3.3. Mjerenje optičkih svojstva recikliranog papira.....	21
3.3.4. Slikovna analiza .....	22
3.4. Rezultati istraživanja .....	23
3.4.1. Maseno iskorištenje postupka recikliranja.....	23
3.4.2. ISO svjetlina.....	24
4. DISKUSIJA REZULTATA .....	29
5. ZAKLJUČAK.....	31
6. LITERATURA.....	32
7. POPIS SLIKA, TABLICA I GRAFOVA.....	34

# 1.UVOD

Termokromne tiskarske boje su boje koje prilikom promjene temperature mijenjaju svoje obojenje. S obzirom na trajanje promjene, podjeljene su na *reverzibilne* i *ireverzibilne* termokromne sustave. Kod reverzibilnih termokromnih sustava iako dolazi do promjena u obojenju, moguće ih je višekratno koristiti i boja je povratna, dok kod ireverzibilnih termokromnih boja promjena obojenja je jednokrata i trajna.

Postoje dvije osnovne skupine termokromnih boja, one koje se baziraju na *leuko bojilima* i one koje se baziraju na *tekućim kristalima* kao nositeljima obojenja. Te dvije formulacije razlikuju se po mogućnostima promjene obojenja unutar vidljivog spektra, jedinstvenosti primjene i točnosti indikacije temperature.

Svaka termokromna boja počinje reakciju, odnosno mijenja svoje obojenje, na temperaturi aktivacije ( $T_A$ ). Prema temperaturi aktivacije, termokromne boje mogu se podijeliti u tri osnovne skupine, a to su hladne, koje se aktiviraju na  $10^\circ\text{C}$ , one koje se aktiviraju na tjelesnoj temperaturi pri  $33^\circ\text{C}$ , te tople, koje se aktiviraju na  $45^\circ\text{C}$ . Nositelje obojenja takvih boja je potrebno inkapsulirati, kako bi se zaštitile od vanjskih utjecaja.

U današnje vrijeme termokromne tiskarske boje se najviše primjenjuju kod takozvane „pametne ambalaže“, gdje se najčešće koriste kao indikatori svježine i temperature proizvoda. Vrlo korisne su i kod primjene sigurnosnog tiska, gdje se koriste na čekovima, ulaznicama, receptima za lijekove itd. U novije vrijeme takve boje dobivaju svoju ulogu i u komercijalnim svrhama – dekoracije, dizajnerska rješenja, promotivni materijali itd. Različite su i po vrsti temperaturnih indikatora - indikatori temperature prostorijske i indikatori tjelesne temperature, indikatori namjenjeni aplikacijama na dječiju opremu, indikatori razine sadržaja u spremnicima, temperaturni indikatori s posebnom namjenom (npr. detekcija radijacije).

## **1.1. CILJ RADA**

Cilj ovog završnog rada je ispitati učinkovitost reciklacije otisaka termokromnih boja. Otisci dviju različitih ofsetnih termokromnih boja, otisnuti na istovrsnom papiru, reciklirali su se laboratorijskom metodom deinking flotacije. Učinkovitost provedene deinking flotacije odredila se mjerenjem optičkih svojstava recikliranog papira te analizom zaostalih čestica tiskarske boje. Budući da se otisci konvencionalnih ofsetnih boja daju vrlo uspješno reciklirati metodom deinking flotacije, ovo istraživanje dati će uvid u eventualne poteškoće na koje možemo naići u reciklaciji ofsetnih termokromnih boja čiji je sastav bitno različit u odnosu na konvencionalne ofsetne boje.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Tiskarske boje

Tiskarska boja posjeduje određeno obojenje i ima sposobnost da se tokom procesa tiska veže za podlogu na koju se otiskuje. Tiskarske boje se na podlogu prenose isključivo tiskarskim strojevima.

One su fina smjese pigmenta i/ili bojila, veziva, punila, otapala i dodatnih pomoćnih sredstava kao što su sikativi, voskovi itd.

Tiskarske boje se prema konzistenciji dijele na pastozne (guste) i tekuće (rijetke, fluidne) boje. [1]

#### 2.1.1. Sastav tiskarskih boja

Tiskarske boje su složeni koloidni i/ili molekularni disperzni sustavi, a sastavljene su od:

- Pigmenata i/ili bojila
- Punila
- Veziva
- Sušila
- Različitih dodataka



*Slika 1. Tiskarske boje (CMYK)*

**PIGMENT** (*engl. pigment*) je kruta, kemijski čista tvar (netopivi fini prah) koji pomješan s prikladnim vezivom tiskarskoj boji daje obojenje. Oni su netopivi u vodi i/ili vezivima u kojima se raspršuju (dispergiraju) i s kojim bi se trebali dobro močiti. Pigmenti su osnovni, sastavni dio tiskarskih boja. Najvažnije svojstvo pigmenta je njegova boja, koja ovisi o apsorpciji, odnosno refleksiji vidljivog dijela spektra.



**BOJILA** (*engl. dye, dyestuff*) su krute organske tvari koje daju obojenje tiskarskim bojama. Oni za razliku od pigmenata se uglavnom otapaju u vezivu s kojim tvore molekularne disperzije. Upravo zbog toga bojila su sjajna, izdašna i transparentna. Bojila se dijele na prirodna i umjetna. Glavni nedostatak bojila je njegova mala molekularna masa, zbog koje nemaju pokritnu moć kao pigmenti, pa je boje koje ih sadrže potrebno tiskati u debljim slojevima.

**PUNILA** (*engl. extenders*) su pomoćni pigmenti tiskarskih boja. To su krute anorganske tvari prirodnog ili umjetnog podrijetla. Ona djelomično zamjenjuju skupe pigmente te smanjuju cijenu tiskarskih boja i mijenjaju reološka svojstva tiskarskih boja. Punila u pravilu ne mijenjaju ton tiskarske boje, ali mogu smanjiti intenzitet obojenja. Punila su fino zrnati bijeli anorganski prašci. Kao i pigmenti, netopivi su u vezivima.

**VEZIVO** (*engl. vehicle*) je tekuća komponenta tiskarskih boja koja služi da čestice pigmenata veže u masu odgovarajuće konzistencije te da boji osigura neophodna kemijsko fizikalna svojstva. Ono je zaduženo za nošenje pigmenta kroz sustav za bojenje tiskarskog stroja i osigurava prijenos boje na tiskovnu formu i druge cilindre, te prijenos i vezanje tiskarske boje na tiskovnu podlogu. Veziva moraju imati sposobnost i definiranu brzinu sušenja i to tek kada je boja na tiskovnoj podlozi. Po sastavu mogu biti različita ulja, otopina krute smole u ulju, otopina krute smole u organskom otapalu te emulzija vode i smole.



*Slika 2. Pigmenti*



*Slika 3. Vezivo*

**OTAPALA** (*engl. solvent*) tiskarskih boja su tekuće organske, kemijski čiste tvari koje otapaju smolu (ili smole) tiskarskih boja. Uloga im je zadržavati smole tiskarskih boja u stabilnoj otopini (takvoj otopini da je smola otopljena i dalje se ne taloži) tijekom proizvodnje, skladištenja i tiska, sve do trenutke sušenja otiska. Nakon otiskivanja, otapalo bi trebalo ispariti u što kraćem vremenskom roku, osim otapala koji služe kao omekšivači tvrdih filmova otisaka koji u suhom filmu zaostaju neodređeno vrijeme. Najvažnija svojstva otapala su njegova jakost, te brzina isparavanja.

**DODACI TISKARSKIM BOJAMA** poboljšavaju određena svojstva boja ili otklanjaju nepoželjne pojave u tisku. Dodaci se trebaju lako povezati s vezivom ili gotovom tiskarskom bojom. Dodaci tiskarskih boja su sušila (sikativi), voskovi, ulja i masti, antioksidansi, tvari za močenje, mirisi itd.

**Sušila (sikativi)** su tvari koje se dodaju tiskarskoj boji u cilju poboljšanja njene sušivosti. Ona ubrzavaju sušenje tiskarskih boja koje se suše oksipolimerizacijom. Efikasna su samo kad se upotrebljavaju u bojama koja sadrže ulja ili veziva koja oksidiraju i na površini otiska tvore suhi film.

**Voskovi, ulja i masti** se dodaju boji u optimalnim količinama kako bi se tiskarska boja “skratila”, to jest da joj se smanji ljepljivost i sljepljivanje otisaka, te poveća otpornost otisaka na otiranje.

**Antioksidansi** se dodaju tiskarskoj boji jer brzo apsorbiraju kisik i time usporavaju oksidaciju sušivih ulja odnosno usporavaju sušenje tiskarske boje na valjcima i u ambalaži.

**Tvari za močenje** pospješuju dispergiranje pigmenata u vezivu i sprječavaju aglomeraciju, odnosno zgrušavanje pigmenata.

**Miris** se u boju dodaje neposredno prije otiskivanja i njime se ne smiju promijeniti reološka svojstva boja. [2-4]

## 2.2. Kromogene tiskarske boje

To su tiskarske boje koje mijenjaju obojenje kao reakciju na neki vanjski podražaj, a imaju sve izraženiju primjenu u području sigurnosnog tiska i u području „pametne“ ambalaže. Noviji trendovi u grafičkoj tehnologiji upućuju da će se primjena takvih boja sve više širiti i razvijati. Takve boje koje se nalaze na kromogenim materijalima mijenjaju obojenje zbog valjskog podražaja. Kromogene tiskarske boje možemo podijeliti s obzirom na vrste vanjskog podražaja na koje reagiraju, a neke od njih su:

- **termokromne** boje kod kojih do promjene obojenja dolazi pod utjecajem promjene temperature;
- **fotokromne** boje kod kojih do promjene obojenja dolazi pod utjecajem svjetla;
- **elektrokromne** boje koje će reagirati na promjenu električnog polja u svojoj blizini;
- **piezokromne** boje kod kojih je podražaj pritisak;
- **halokromne** boje kod kojih je podražaj promjena pH vrijednosti;
- **biokromne** boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem biokemijske reakcije

Od svih njih najčešće se koriste termokromne i fotokromne boje.

Osim ove podjele, mogu se podijeliti i s obzirom na trajanje same promjene, pa se prema tome dijele još i na reverzibilne i ireverzibilne boje. Reverzibilne boje mijenjaju ton boje za vrijeme trajanja uzroka promjene, dok ireverzibilne boje zadržavaju promijenjeni ton boje i nakon prestanka djelovanja uzroka promjene boje. Na tržištu su prisutne sve kombinacije spomenutih vrsta boja koje se međusobno razlikuju prema uzrocima i trajanju promjene. Za primjenu u tiskarskim bojama kromogene materijale je u pravilu potrebno zaštititi mikrokapsulama koje su i do 10 puta veće od konvencionalnih pigmenata u tiskarskim bojama.

Za razliku od pigmenata, mikrokapsule nisu sasvim inertne i netopive, što dodatno utječe na trajnost boje i otiska.

Kromogene boje se koriste za izradu tzv. vremensko-temperaturnih indikatora (engl. time and temperature indicators - TTI, i indikatora svježine (engl. freshness indicators - FI), ali i u kombinacijama s RFID tehnologijom za izradu kompleksnijih etiketa kao

nositelja velikog broja podataka o proizvodu, njegovom skladištenju, transportu i roku trajanja. [5]

### 2.3. Termokromne tiskarske boje

Termokromne boje spadaju u skupinu kromogenih tiskarskih boja. Za njih je karakteristično da pri izlaganju određenoj (ili određenim) temperaturama mijenjaju svoje obojenje. One mogu biti reverzibilne i ireverzibilne. Kod reverzibilnih termokromnih boja promjena je višekratna, dok je kod ireverzibilnih trajna. Najčešća primjena ireverzibilnih boja je u medicini, gdje služe kao indikator da je proizvod pravilno steriliziran te se primjerice koriste kao indikator svježine u ambalaži prehrambenih namirnica s kratkim rokom trajanja.

Termokromne boje mogu imati različite temperature aktivacije ( $T_A$ ) prilikom kojih mijenjaju obojenje, primjerice: 10°C (hladno), 33°C (tjelesna temperatura) i 45°C (toplo). Na tržištu je dostupno nekoliko vrsta termokromnih boja, a neke od njih su boje na bazi otapala, boje na bazi vode i UV sušeće boje te se uglavnom tiskaju tehnikama sitotiska, ofseta i fleksotisaka. Dva osnovna tipa termokromnih tiskarskih boja su boje na bazi leuko bojila (češće se koriste) te boje na bazi tekućih kristala.



*Slika 4. Primjena termokromnih boja na šalici*

### **2.3.1. Termokromne boje na bazi leukobojila**

Reverzibilni termokromni organski materijali najčešće se sastoje od najmanje tri komponente, a to su bojila (koloranti), kolor razvijajući i otapala. Za postizanje željenog efekta te su komponente pomiješane u definiranim omjerima i obično su inkapsulirane u svrhu zaštite. Promjena boje pojavljuje se kroz dvije reakcije, odnosno reakcijom između bojila i razvijajuća te reakcijom između otapala i razvijajuća. Prva od ove dvije interakcije prevladava pri nižim temperaturama na kojima se otapalo nalazi u krutom stanju, tvoreći obojenje u kompleksu bojila i razvijajuća. Povećanjem temperature, otapalo prelazi u tekući oblik i uzrokuje raspad kompleksa bojila i razvijajuća, što sustav pretvara u bezbojno stanje. Prilikom ponovnog hlađenja, otapalo se stvrdne, a razvijajući i bojilo se vrata u prvobitno stanje. Kod ireverzibilnih boja na bazi leuko bojila, nema vraćanja u prvobitno stanje. Druga interakcija između razvijajuća i otapala smatra se najbitnijom za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima. Temperatura na kojoj se događa proces obojenja i obezbojenja ovisi o temperaturi na kojoj se otapa otapalo i ona se naziva temperaturom aktivacije ( $T_A$ ). Termokromne boje na bazi leuko bojila dostupne su u različitim temperaturama aktivacije, od  $-15^{\circ}\text{C}$  do  $65^{\circ}\text{C}$ . Neke leuko tiskarske boje se mogu mijenjati iz jednog obojenja u drugo a to se postiže bojama koje su kombinacija leuko bojila i procesnih tiskarskih boja. Primjerice, proizvođač boja može formulirati zelenu boju na način da žutoj procesnoj boji doda plavo leuko bojilo. U hladnom stanju je tiskana površina zelena, a zagrijavanjem se vraća u žuto obojeno stanje u kojem leuko bojilo postaje transparentno. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih „pigmenata“ različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima „pigment“ više temperature topljenja. Budući da leuko bojila apsorbiraju svjetlo, moraju biti otisnute na što svjetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj.

Neki proizvodi su tiskani leuko-termokromatskim bojama koje se mijenjaju iz jedne boje u drugu, a ne kao neke termokromatske boje kojima je prijelaz iz obojanog stanju u neobojeano. Taj prijelaz je postignut kombinacijom leukobojila i formulom permanentnih bojila. Npr. Proizvođač boja može formulirati zelenu boju na način da žutom bojilu doda plavo leukobojilo. U hladnom stanju je tiskana površina zelena, a

zagrijavanjem se vraća u žuto obojeno stanje u kojem leukoboju postaje transparentno. Leukoboju se mogu

formulirati na način da postaju promjenjiva u raznim arijacima temperatura, od -25 C do 6 C. Dostupna je široka paleta boja. [14]

### **2.3.2. Termokromne boje na bazi tekućih kristala**

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na raznim materijalima (plastika, poliester, PVC, papir, karton). Boje bi se trebale promatrati nasuprot crne podloge zbog što boljeg vizualnog efekta. Kristali su krutine čije su molekule u nemogućnosti gibanja, no molekule tekućih kristala mogu se međusobno kretati. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje geometrije te se pojavljuju promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Tekući kristali obično omogućuju kontinuirano mijenjanje spektra boja u određenom rasponu temperature, a hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju.

Primjena tekućih kristala je česta kod proizvoda kod kojih promjena u temperaturi mora biti točno definirana. Tekući kristali se manje koriste od leukoboju, jer zahtijevaju visoko specijaliziranu tehniku rukovanja i otiskivanja. Oni su osjetljiviji na temperaturne promjene od leuko boju, što također znači da se koriste kod delikatnih eksperimenata i proizvoda gdje moraju biti zabilježene i najmanje temperaturne promjene.

### **2.3.3. Postojanost termokromnih boja**

Pošto su termokromni pigmenti mikrokapsulirani, ne toleriraju se oštri mehanički uvjeti. Na njihovu funkcionalnost mogu nepovoljno utjecati UV zračenja, temperatura otprilike 200 – 230 °C te agresivna otapala. Proizvodi koji sadržavaju takve materijale moraju biti zaštićeni

od neželjenog zagrijavanja, budući da su termokromne boje osjetljive na vrlo visoke temperature.

#### **2.3.4. Tehnika tiska termokromnih boja**

Termokromne tiskarske boje s mikrokapsularnim nositeljima obojenja danas se mogu otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom. Osim gotovih pripremljenih tiskarskih boja na izboru su i prah, odnosno pigmenti, ali i disperzije. Kao boje za plastične mase koriste se i one u obliku polimernih zrna. Pokritnost termokromnih boja je slaba pa su potrebni deblji nanosi boje kako bi se dobio bolji rezultat. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila podloga. Zbog različitih tehnika tiska i debljine njihovog otiska, one daju različite rezultate. Najbolji otisak daje sitotisak, zatim duboki tisak, pa fleksotisak, dok najslabije rezultate daje ofset. Sitotiskom se boja protiskuje kroz mrežicu na materijal koji želimo otisnuti, i glavna prednost je što se može otisnuti na bilo koji materijal i format, pa je i područje primjene vrlo široko. Koristi se u komercijalne svrhe kao što su plakati, poster, naljepnice, znakovi, etikete itd. Također, koristi se i u ambalaži, za tisak na staklenim i plastičnim kutijama, kao i na papirnatim i plastičnim vrećicama. Također se njime mogu otisnuti CD-i i DVD-i, keramičke pločice, prijenosna računala i ostale komponente tiskane elektronike, te razni proizvodi tekstilne i umjetničke industrije. Kod sitotiska je moguće dobiti vrlo debeli sloj boje. Budući da su termokromne tiskarske boje pri specifičnoj temperaturi obojene, a iznad nje obezbojene, moguće ih je kombinirati s drugim termokromnim ili ostalim bojama te na taj način povećati i opseg boja.

Ofsetni tisak je glavni predstavnik plošnog tiska. On je indirektna tehnika tiska jer se slika s tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi ofsetnim cilindrom. Zbog toga čestice pigmenata ofsetnih boja moraju biti manje nego one kod sitotiskarskih boja, jer na taj način imaju i veću mehaničku stabilnost. Kod termokromnih tiskarskih boja situacija je ista – takve ofsetne boje moraju imati manje kapsule nego sitotiskarske termokromne boje. Kod ofsetnog tiska, tiskovni elementi i slobodne površine su gotovo u istoj ravnini. Boju prenose radi razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima – tiskovni elementi su hidrofobni i oleofilni, te prihvaćaju na sebe tiskarsku boju, dok su slobodne površine hidrofilne i prihvaćaju na sebe otopinu za vlaženje. [4, 6, 7]

Tablica 1. Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge [4]

<b>VRSTE TERMOKROMNIH BOJA</b>	<b>TISKOVNE PODLOGE</b>	<b>KARAKTERISTIKE</b>
<i>Ofsetne boje za tisak na arke</i>	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.
<i>Boja za bakrotisak na bazi vode</i>		
<i>Boje za tampon tisak</i>	Plastični materijali, papir, karton, staklo, keramika	Na brojnim tiskovnim podlogama imaju prihvatljivu otpornost na abraziju ukoliko je sušenje provedeno u optimalnim uvjetima
<i>Boje za fleksotisak na bazi vode</i>	Upojni papir, karton, ljepenka	In-line tisak na papir, karton i ljepenku, za aplikacije kao što su naljepnice, karte i paneli; dobra otpornost prema otiranju na upojnim tiskovnim podlogama; preporuka je da se otisci lakiraju ili laminiraju ukoliko se zahtjeva visok stupanj otpornosti
<i>UV sušeće fleksografske boje</i>	Velik raspon tiskovnih podloga, uključujući plastiku, papir, premazani papir, karton, ljepenku	In-line tisak- etikete, naljepnice, karte, kartoni, ljepenke; omogućuju da se boja potpuno osuši nakon izlaganja UV svjetlosti
<i>Sitotiskarske boje na bazi vode</i>	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.; otisci mogu imati mat efekt
<i>Boje za sitotisak na bazi otapala</i>	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastiku	Boja pokazuje dobru otpornost na otiranje
<i>Epoksi boje za sitotisak</i>	Staklo, keramika, plastika, metal	Jednom osušena, boja pokazuje veliku otpornost na abraziju i deterđente. Pri tisku na staklo, boja u većini slučajeva stvara otisak otporan na sredstva za pranje posuđa.
<i>UV sušeće boje za sitotisak</i>	Veliki raspon tiskovnih podloga uključujući plastiku, papir, premazani papir, karton, ljepenku	Dobra otpornost na otiranje; ukoliko se traži visok stupanj otpornosti, može se lakirati ili laminirati
<i>Tekstilna boja za sitotisak na bazi vode</i>	Tekstilne podloge	Po tisku posjeduju mat efekt; boja pokazuje otpornost prema suhim i mokrim uvjetima



## 2.4. Recikliranje papira

*Za proizvodnju jedne tone papira potrebno je:*

- četiri stabla
- 200 000 litara vode
- 4600 kWh energije

*Za proizvodnju jedne tone recikliranog papira:*

- Nije potrebno niti jedno stablo
- 160 litara vode
- 2400 kWh enerhije

### **Zašto reciklirati papir?**

Odvojenim sakupljanjem papira i recikliranjem istog:

*Čuvamo šume*

*Ne zagađujemo vodu*

*Štedimo energiju i prirodne resurse*

*Smanjujemo količinu otpada na odlagalištima i deponijama [9]*

### **2.4.1. Faze recikliranja starog papira**

Postupak recikliranja papira obuhvaća faze prikupljanje otpadnog i starog papira i transport u tvornice papira, razvlaknjivanje starog papira (*engl. pulping*) te uklanjanje nečistoća metodom prosijavanja, centrifugalnog čišćenja, odbojavanja postupcima flotacije ili ispiranja itd.

*Prikupljanje starog papira i transport:* otpadni papir se sortira po klasama (razredima) te se zbija u bale, pa se takav transportira u tvornice papira.

*Razvlaknjivanje (engl. pulping):* kad jednom stigne u tvornicu papira, stari papir se najprije podvrgava razvlaknjivanju, čime se iz isprepletene papirne tvorevine izdvajaju

pojedinačna vlakanca kao i aditivi koji su na papir dodani tijekom tiska i prerade. Proces se odvija u tzv. pulperima gdje se papirna masa miješa s vodom i kemikalijama pa se rotacijom propelera uz utjecaj kemikalija papirna vlakanca razdvajaju. Pri tom se također i tiskarska boja odvoji od vlakanaca u obliku sitnih čestica.

*Prosijavanje* se vrši prolaskom pulpe kroz sita definiranih promjera otvora, prilikom kojeg se nečistoće zadržavaju na situ a vlakanca slobodno prolaze kroz otvore (rupe ili proreze na situ do 0.10 mm širine). Danas se prosijavanje provodi pod pritiskom kako bi se izbjeglo začepljivanje otvora sita. Time se iz suspenzije vlakanaca uspješno uklanjaju veće nečistoće npr. djelići plastike, stakla, špage, metalne spajalice i sl.

[9, 10]

*Deinking flotacija* je metoda uklanjanja nečistoća koja se primjenjuje u izradi određenih vrsta papira kao što su tiskovni papiri (npr. novinski ili magazinski), pisači ili higijenski, međutim rjeđe se koristi u izradi ambalažnih klasa papira i kartona. Postupak flotacije se odvija u specijalno dizajniranom uređaju – flotacijskoj ćeliji, u kojoj se hidrofobne čestice tiskarske boje ili tonera uklanjaju pomoću zraka koji se uvodi na dnu ćelije. Nastali zračni mjehurići putuju prema vrhu ćelije. Prolaskom kroz celuloznu suspenziju oni dolaze u dodir s dispergiranim česticama nečistoća koje se za njih prihvaćaju. Na površini se stvara pjena koja se mora uklanjati u kratkim vremenskim razmacima. S pjenom se prvenstveno uklanjaju čestice tiskarskih boja ili tonera ali i manji dio celuloznih vlakanaca. Flotacijom se uspješno uklanjaju hidrofobne čestice boje reda veličine od 15 do 150  $\mu\text{m}$ , prema nekim autorima i od 10 do 100  $\mu\text{m}$ , no najuspješnije se uklanjaju one reda veličine od 30 do 80  $\mu\text{m}$ .

Na kraju se dobije potpuno bijela papirna masa koja se može upotrijebiti za izradu novog papira. *Deinking* flotacija i samo recikliranje uspješno se koristi kod većine ofsetnih boja i stoga je on osnova u svim tvornicama na svijetu koje se bave reciklažom.

*Ispiranje* je postupak kojim se u struji vode iz celulozne suspenzije uklanjaju čestice boje, punila i ostale nečistoće veličine od otprilike 1 do 25 mikrometara. Pri ovom postupku na situ zaostaju vlakanca dok nečistoće prolaze kroz otvore definiranih dimenzija. Učinkovitost ispiranja najveća je za čestice reda veličine od 5 do 15

mikrometara. Iz dobivenog filtrata izdvojene čestice uklanjaju se koagulacijom uz uporabu polimera. Ispiranjem se troše ogromne količine vode.

*Dispergiranje i gnječenje, miješenje (engl. dispersing and kneading).* Ovaj termomehanički proces, koji zapravo ne uklanja nečistoće, najprije se koristio za recikliranje ambalažnih papira i kartona u svrhu dispergiranja (raspršivanja) čestica kao što su vosak i bitumen. Sada se učestalo rabi i u klasičnom deinking postrojenju. Vruće dispergiranje (*engl. hot dispersing*) obavlja se nakon što se suspenzija ugusti na visoku konzistenciju (25-30%) kako bi se dispergirale zaostale nečistoće poput čestica laka, tonera ili ljepljivih čestica. Neki kontaminanti, poput ljepljivih čestica porijeklom iz etiketa i naljepnica imaju vrlo malu sposobnost dispergiranja. Nakon ovog procesa pulpa se najčešće podvrgava izbjeljivanju peroksidima. [10]

#### **2.4.2. Promjene svojstva recikliranog papira**

Papiri proizvedeni od recikliranih vlakana razlikuju se od papira iz primarnih vlakana po mnogim karakteristikama.

U gruboj podjeli te razlike se mogu svrstati u optičke i fizikalne karakteristike. Uzrok tih razlika su prije svega promjene na samim vlaknima, a zatim i prisutnost raznih nečistoća koja se tokom reciklacije nedostavno uklanjaju iz pulpe. Pojačani naponi za efikasnijim uklanjanjem čestica nečistoća mogu se negativno manifestirati na gubitak mase, tj. maseno iskorištenje (*engl. yield*) čitavog procesa i time ga činiti manje ekonomičnim.

Promjene tiskovnih svojstava recikliranih papira u odnosu na papire iz primarnih vlakana usko su vezane za fizikalne promjene papira. Fizikalna svojstva papira diktiraju proces neometanog tiska i odnose se na sve situacije u kojima bi se mogao usporiti ili prekinuti tisak, bilo zbog kidanja trake papira, bilo zbog čupanja ili prašenja površine lista, ili nedostatne dimenzionalne stabilnosti papira.

Budući da postupci prosijavanja i čišćenja pulpe tokom reciklacije mogu ukloniti samo određeni dio nečistoća, preostale nečistoće će se zadržati u suspenziji sekundarnih vlakana. Ako se među nečistoćama nalazi mnogo ljepljivih čestica slojevi papira namotani na rolu mogu se međusobno slijepiti, uzrokujući tako cijepanje trake papira tokom tiska. Ljepljive čestice često prate i otežavaju reciklaciju. One najčešće potječu

od ljepila koja u sustav ulaze sa sirovinom, starim papirom. Ljepljive čestice su često i uzrok nastanka rupa i pukotina u papiru na način da se zalijepe za sito papir stroja, pa kako se papirna traka kreće prema ostalim fazama na papir stroju, prešanju, sušenju, doradi, na mjestima na kojima su ljepljive čestice izostale ostaju pukotine na traci papira. Na taj način ova vrsta onečišćenja otežava rad na papir stroju, koji se mora često zaustavljati, čistiti i pregledavati.

Određena onečišćenja, kao što su preostale čestice tiskarske boje, negativno utječu na svjetlinu recikliranog papira. [11]

## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. Plan rada i metodologija istraživanja**

U radu je ispitana učinkovitost deinking flotacije otisaka dobivenih otiskivanjem ofsetnih termokromnih boja.

U praktičnom dijelu rada otisnute su dvije različite ofsetne termokromne boje na bijelom nepremazanom papiru pri identičnim uvjetima tiska. Za obje termokromne boje korištena je ista tiskovna podloga. Tako dobiveni otisci zatim su podvrgnuti ubrzanom starenju u sušioniku u trajanju od 72 sata pri temperaturi od 60°C. Nakon starenja otisci su pomiješani u jednakim omjerima te su potom reciklirani metodom deinking flotacije u laboratorijskim uvjetima. Prilikom postupka recikliranja izradili su se laboratorijski listovi (*engl.* handsheets) i uzorci filter kolača (*engl.* filter pad) od razvlaknjene papirne mase (pulpe) u fazama prije i nakon provedene deinking flotacije. Također su izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od pulpe dobivene razvlaknjivanjem neotisnutog bijelog papira (tiskovne podloge) radi izrade „slijepe probe“, odnosno referentnog uzorka.

Učinkovitost deinking flotacije evaluirana je mjerenjem optičkih karakteristika : ISO svjetline, CIE bjeline na svim izrađenim laboratorijskim listovima i uzorcima filter kolača, kao i pomoću slikovne analize.

### 3.2. Korišteni materijali

Za otiskivanje termokromnih boja korišten je bijeli nepremazani papir gramature 140 g/m<sup>2</sup>. Karakteristike tiskovne podloge prikazane su u Tablici 2.

*Tablica 2. Karakteristike tiskovne podloge (bijeli nepremazani papir)*

<b>BIJELI NEPREMAZANI PAPIR</b>						
Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	Debljina (mm)	Specifični volumen (cm <sup>3</sup> /g)	Glatkost (sek)	CIE bjelina (%)	ISO svjetlina (%)	Udio punila (%)
140	0,159	1,14	12,3	142,51	95,59	31,5

Za tisak su korištene dvije ofsetne termokromne boje namijenjene tisku na arke, proizvođača CTI® (zelena i vinsko crvena). Boje su na uljnoj bazi s leuko bojilima kao nositeljima obojenja. Njihove aktivacijske temperature iznosile su 45°C za zelenu (CTI) i 63°C za vinsko crvenu boju (CTI). Obje boje karakterizirala je reverzibilna promjena obojenja. CTI boje počinjale su izbljeđivati 4°C ispod aktivacijske temperature, da bi iznad temperature aktivacije prelazile u drugu boju: zelena u žutu (>45°C), a vinsko crvena u plavu (>63°C).

Prelazak u drugo obojenje je kod ovih boja moguć iz razloga što se u svakoj od njih uz leuko bojilo nalazi i još jedan nositelj obojenja, najvjerojatnije konvencionalni pigment. Tako je zelena termokromna boja formulirana na način da se žutoj procesnoj boji dodalo plavo leuko bojilo. Zato je u hladnom stanju otisnuta površina zelena, a zagrijavanjem iznad temperature aktivacije ona prelazi u žuto obojeno stanje u kojem leuko bojilo postaje transparentno.

Preporuka proizvođača bila je da se ove boje u standardnom ofsetnom tisku tiskaju u nekoliko slojeva, kako bi se postigao zadovoljavajući intenzitet obojenja na nepremazanim papirima kao preporučenim tiskovnim podlogama. Navedene boje jako su osjetljive na dnevno svjetlo, UV zračenje i atmosferilije te ih je preporučeno skladištiti na temperaturi ne višoj od 27°C.

Tablica 3. Svojstva CTI termokromnih tiskarskih boja

SVOJSTVA	CTI®
Udio krute tvari	79%
Viskoznost	180-300 Poise
Preporučena tiskovna podloga	Nepremazani papir

Otiskivanje papira provedeno je na stroju Prufbau Multipurpose Printability Testing System (slika 4).



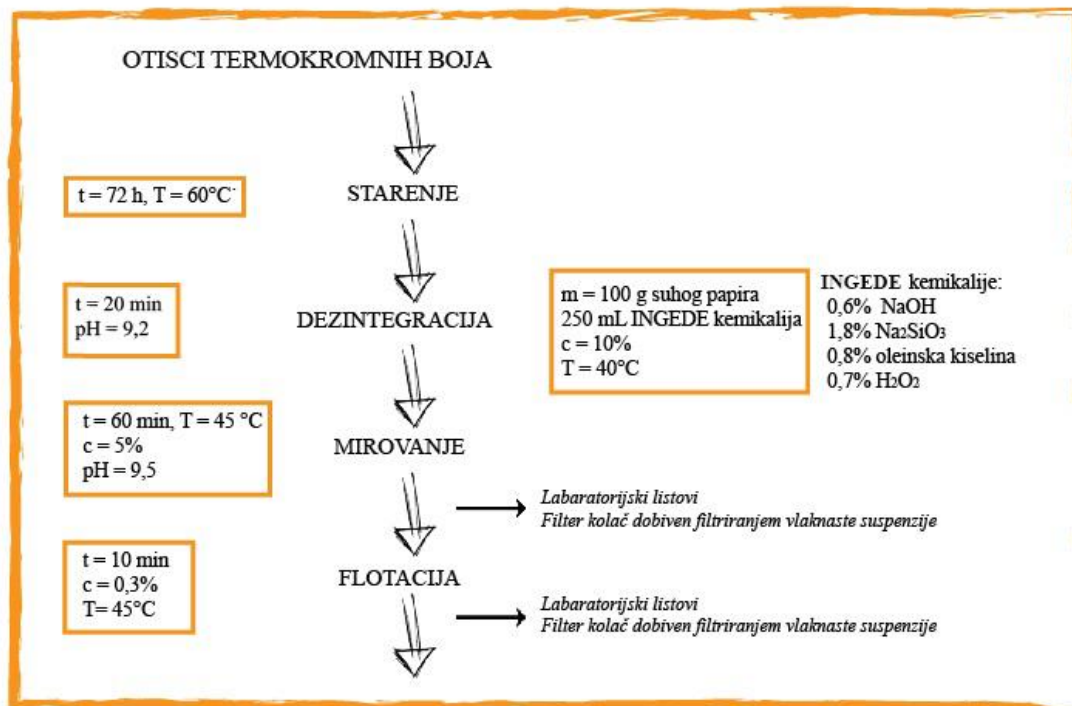
Slika 5. Prufbau Multipurpose Printability Testing System

Uređaj je korišten u svrhu izrade laboratorijskih otisaka. Ovaj uređaj služi za probno otiskivanje i ispitivanje interakcije boje i tiskovne podloge pod različitim uvjetima (tlak, temperatura, brzina). Koristi se za otiskivanje na raznim materijalima. Tehničke značajke ovog uređaja su kontrola brzine tiska te kontrola debljine nanosa boja. Za potrebe otiskivanja na valjke za razribavanje s preciznom laboratorijskom pipetom nanosilo se  $1,5 \text{ cm}^3$  boje dok se otiskivanje provelo pri pritisku od 600 N. Nakon svakog otiskivanja na valjke za razribavanje dodalo se  $0,1 \text{ cm}^3$  boje kako bi osigurali isti nanos boje na svim uzorcima. Otisci su se sušili na zraku jedan cijeli dan nakon otiskivanja.

### 3.3. Korištene metode i uređaji

#### 3.3.1. Deinking flotacija

Deinking flotacija otisaka termokromnih boja provedena je u laboratorijskim uvjetima prema standardu i proceduri opisanoj u INGEDE metodi 11p.



Slika 6. Shema kemijske deinking flotacije prema INGEDE metodi 11P

Papiri su bili otisnuti u punom tonu, a površina papira pokrivena otiskom u odnosu na ukupnu površinu papira iznosila je 37%.

Otisnuti uzorci su prije samog recikliranja bili podvrgnuti ubrzanom starenju koje je provedeno na način da su se isti stavili u sušionik i grijali na temperaturi od  $60 \pm 3^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 72 sata. Zatim su se obje grupe otisaka pomiješale u jednakim omjerima do mase od 100 g apsolutno suhog papira. Uzorci su se zatim pocijepali u komadiće veličine cca.  $2 \times 2 \text{ cm}$  i stavili u dezintegrator. Dodatkom 250 mL INGEDE kemikalija: 0.6% NaOH, 1.8%  $25 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ , 0.8% oleinske kiseline, 0.7%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sve izraženo u postotnom odnosu na suhi uzorak papira) i 750 mL vodovodne vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) konzistencija suspenzije je podešena na 10%. Ostvarena pH suspenzije bila je 9. Razvlaknjivanje je



provedeno u trajanju od 20 minuta pri temperaturi od 45°C. Nakon razvlaknjivanja, pH je iznosio 9.2. Nakon toga vlaknasta suspenzija je mirovala 60 minuta, te je zatim razrijeđena dodatkom 10500 mL vode kako bi joj se konzistencija smanjila na 0.8% i suspenzija pripremila za flotaciju. Suspenzija se potom flotirala u trajanju od 10 minuta pri temperaturi od 45°C. Tijekom cijelog vremena trajanja flotacije s površine se ručno uklanjala pjena. Prikupljena pjena po završetku flotacije filtrirana je na Büchnerovom lijevku kako bi se moglo odrediti maseno iskorištenje postupka recikliranja (*engl. Yield*).

### **3.3.2. Izrada laboratorijskih listova i filter kolača**

Kako bi evaluirali učinkovitost deinking flotacije iz vlaknaste suspenzije nakon provedene dezintegracije (a prije flotacije) izrađeni su laboratorijski listovi prema TAPPI standardnoj metodi T 205, te je paralelno s tim provedena filtracija vlaknaste suspenzije na Büchnerovom lijevku, pa su na taj način izrađeni uzorci filter kolača od dezintegrirane pulpe. Na isti način su izrađeni laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od pulpe nakon flotacije. Sve je obavljeno prema uputama i parametrima opisanim u INGEDE metodi br.1.

Osim izrade laboratorijskih listova i filter kolača od uzoraka pulpe prije i nakon provedene deinking flotacije, također su se na isti način izradili laboratorijski listovi i uzorci filter kolača od neotisnutog nepremazanog papira (čiste tiskovne podloge). Nepremazani papir prethodno je razvlaknjen u dezintegratoru uz dodatak INGEDE kemikalija u istim omjerima i pri identičnim uvjetima pod kojim su se dezintegrirali otisnuti uzorci.

Laboratorijski listovi izrađeni su na uređaju za formiranje laboratorijskih listova PTI.



*Slika 7. Uređaj za formiranje laboratorijskih listova*

*PTI*



*Slika 8. Uzorci laboratorijskih listova*

### **3.3.3. Mjerenje optičkih svojstva recikliranog papira**

Nakon što su se izradile sve varijante laboratorijskih listova i uzoraka filter kolača na istima su provedena ispitivanja optičkih svojstava: ISO svjetline: stupanj refleksije difuznog svjetla valne duljine 457 nm s površine sloja uzorka (HRN ISO 2470), CIE bjeline (HRN ISO 11475)

Sva su optička svojstva izmjerena koristeći spektrofotometar *KONIKA MINOLTA CM3600-d*.



*Slika 9. Spektrofotometar KONIKA MINOLTA CM3600-d*

Stupanj svjetline (ISO svjetlina) određen je mjerenjem stupnja refleksije difuznog plavog svjetla ( $\lambda=457$  nm) s površine uzoraka filter kolača i laboratorijskih listova. Za osvjetljenje je korišten iluminant C koji predstavlja ranu dnevnu svjetlost.

Isto tako, na površini laboratorijskih listova i filter kolača izrađenih u svim pojedinim fazama recikliranja određen je stupanj CIE bjeline (D65/10°). Stupanj bjeline (%) određen je mjerenjem refleksije svjetlosti s površine laboratorijskih listova i uzoraka filter kolača u vidljivom području spektra. Za osvjetljenje je korišten iluminant D65 koji osim vidljivog dijela spektra također sadrži i UV komponentu svjetlosti, pa dobiveni rezultati korespondiraju s vizualnim dojmom papira promatranih pri vanjskom dnevnom svjetlu.

#### **3.3.4. Slikovna analiza**

Metodom slikovne analize u skladu sa standardom ISO 15755:1999 određen je ukupni broj i veličina zaostalih čestica boje, kao i njihova ukupna površina u laboratorijskim listovima izrađenim prije te nakon provedene deinking flotacije. Za skeniranje je korišten skener Epson Perfection 2400 Photo, a skeniranje je provedeno pri rezoluciji od 600 dpi.

Skeniranjem je izvršena digitalizacija slike te je ona pretvorena u 8-bitnu sliku sastavljenu od 256 sivih tonova, pri čemu se svakom pikselu dodijelila vrijednost od 0 do 255, u skladu s njihovom refleksijom (0 predstavljajući crnu, a 255 bijelu boju). Pomoću programa Apogee Spec\*Scan koji radi s automatskim podešavanjem praga (*engl.* Threshold) sive tonske vrijednosti, iz slike se eliminirala suvišna pozadina na način da su oni pikseli sa sivom vrijednošću unutar vrijednosti praga identificirani kao onečišćenja pa su stoga uklonjeni iz slike. Na kraju se tako dobivena binarna slika sastojala od isključivo bijele pozadine te crnih čestica nečistoća koji su se zatim analizirali po broju i veličini.

### 3.4. Rezultati istraživanja

#### 3.4.1. Maseno iskorištenje postupka recikliranja

Kako bi se ocjenila učinkovitost deinking flotacije, naprije smo odredili maseno iskorištenje postupka deinking flotacije (*engl.* Yield, %). U recikliranju papira maseno iskorištenje predstavlja masu iskorištenog udjela vlaknaca poslije deinking flotacije u odnosu na masu ulaznog starog papira u postupku, izraženu postotno. Maseno iskorištenje predstavlja vrlo važan parametar u vrednovanju efikasnosti deinking flotacije budući da se flotacijom u pjenu uz čestice boje i punila iz pulpe izdvaja i određena količina vlaknaca. Time se, zapravo, ukazuje na postotni gubitak vlaknaca tijekom deinking flotacije, koji u laboratorijskim uvjetima ne bi smio biti veći od 20%. [12.]

Maseno iskorištenje čitavog postupka recikliranja odredilo se iz odnosa mase apsolutno suhog uzorka taloga pjene prema ulaznoj masi apsolutno suhих otisaka:

$$y = \left( 1 - \frac{w_p}{w_A} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad [1]$$

gdje je:

$y$  – maseno iskorištenje, [%]

$w_p$  – masa pjene, [g]

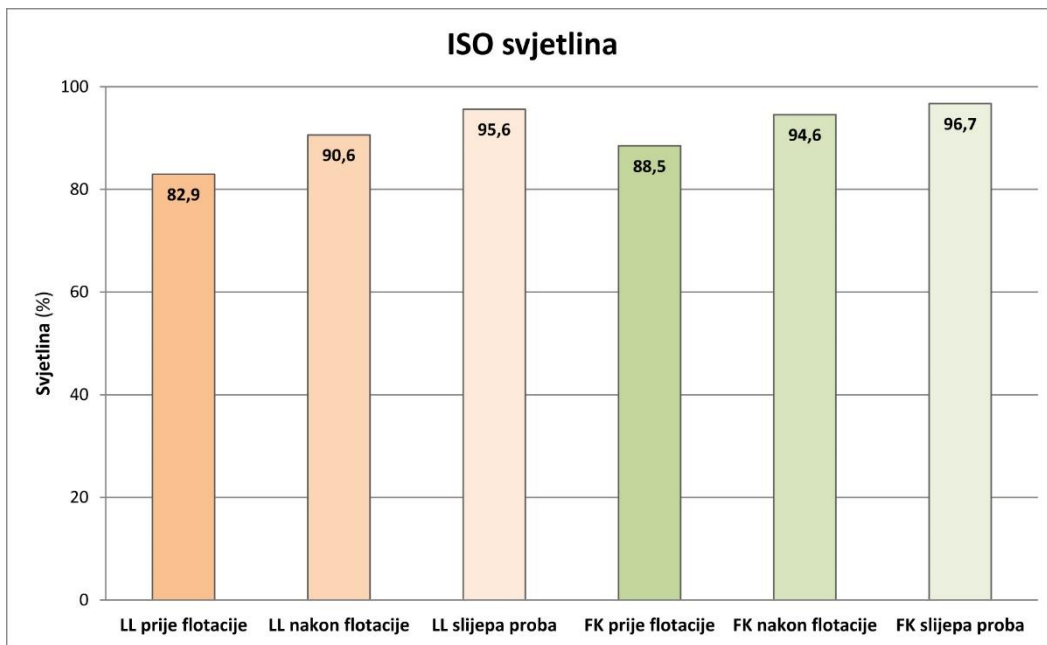
$w_A$  – ulazna masa otisaka, [g]

Masa pjene iznosila je 4.5 g, dok je ulazna masa otisaka iznosila 102.5 g.

Kada se ti rezultati uvrste u navedenu formulu, maseno iskorištenje provedenog procesa deinking flotacije iznosilo je 95.50 %.

### 3.4.2. ISO svjetlina

Na grafu 1 prikazani su rezultati mjerenja ISO svjetline. Svjetlina je određena na laboratorijskim listovima i filter kolačima koji su izrađeni od pulpe prije i poslije flotacije. Svako mjerenje provedeno je 10 puta s gornje strane uzorka na laboratorijskim listovima i 10 puta na filter kolačima. Rezultati prikazuju aritmetičku sredinu provedenih mjerenja.

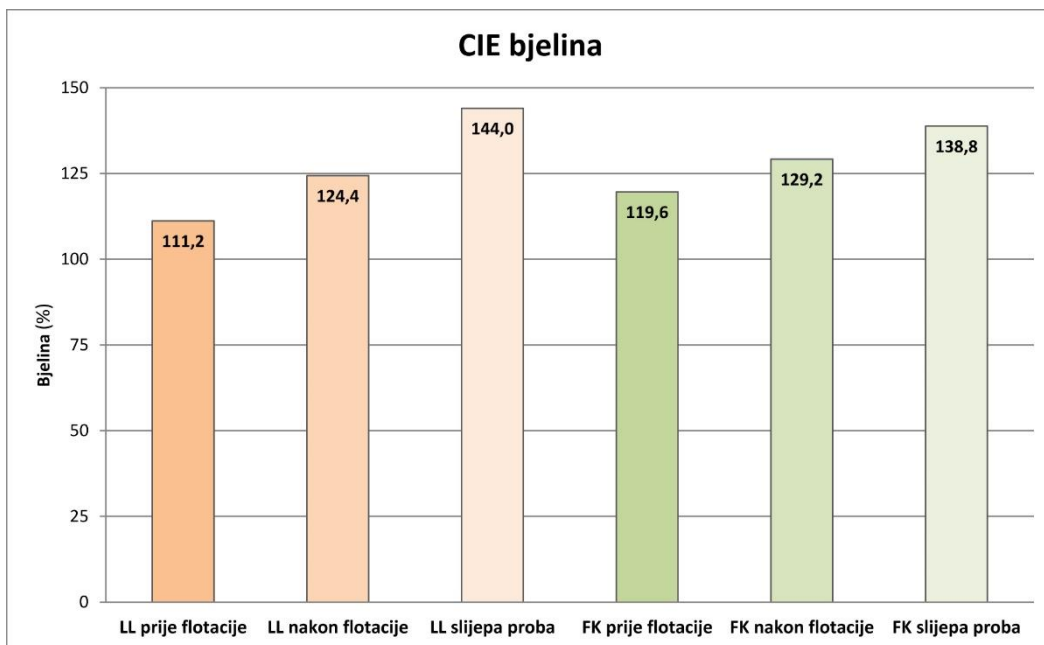


*Graf 1 . Rezultati određivanja ISO svjetline na uzorcima*

(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)

### 3.4.3. CIE bjelina

Na grafu 2 prikazani su rezultati mjerenja CIE bjeline. Bjelina je određena na laboratorijskim listovima i filter kolačima koji su izrađeni od pulpe prije i poslije flotacije. Svako mjerenje provedeno je 10 puta s gornje strane uzorka na laboratorijskim listovima 10 puta na filter kolačima. Rezultati prikazuju aritmetičku sredinu provedenih mjerenja.



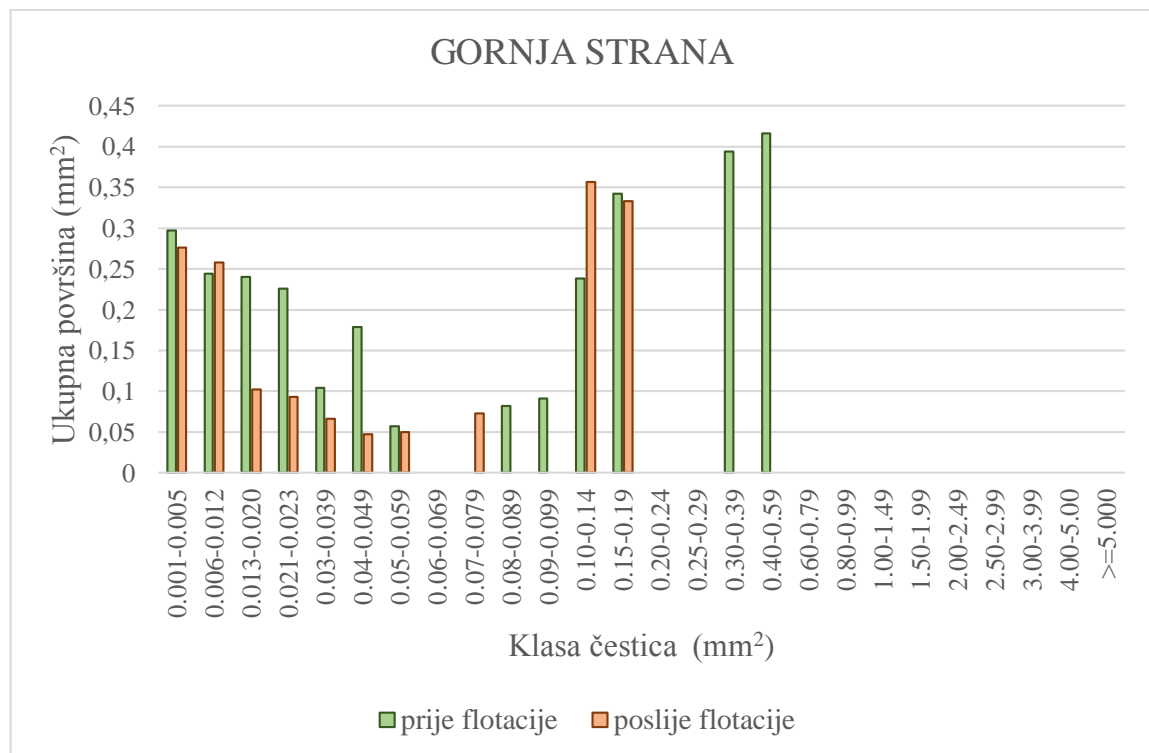
*Graf 2 . Rezultati određivanja CIE bjeline na uzorcima*

(Legenda: LL – laboratorijski list; FK – filter kolač)

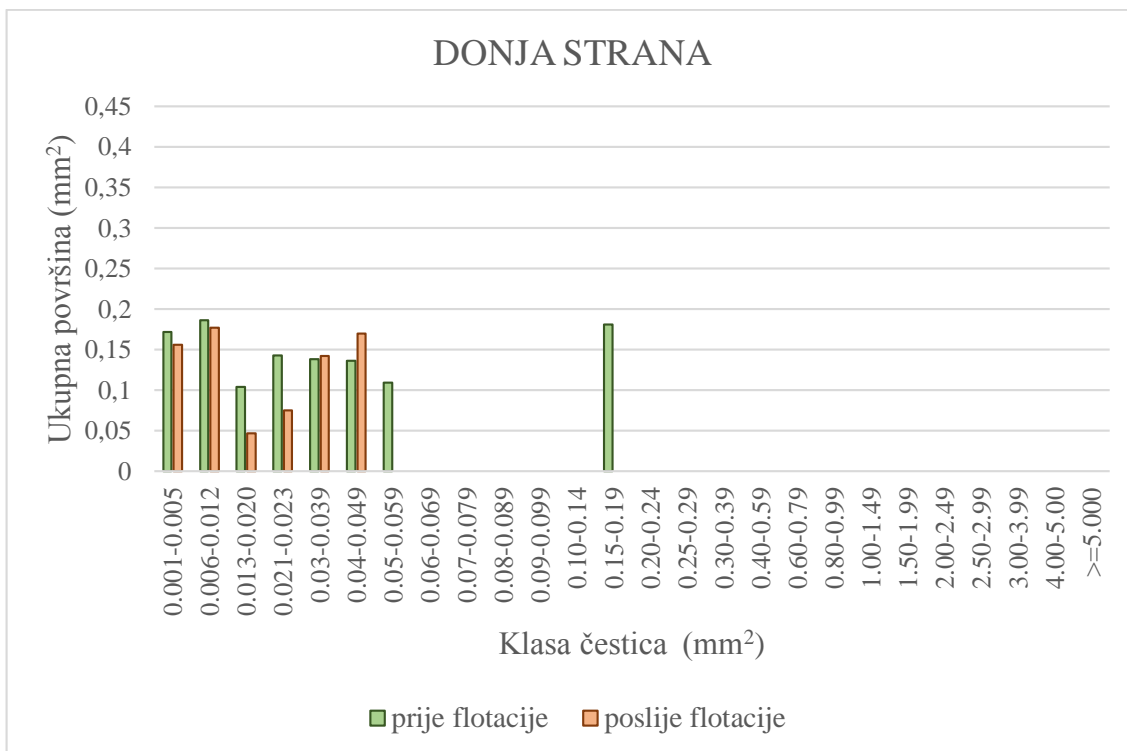
### 3.4.4. Slikovna analiza

Grafovima 3,4,5 i 6 prikazani su rezultati mjerenja slikovne analize. Analiza je izvršena na laboratorijskim listovima izrađenim prije i poslije flotacije. Za analizu su bila odabrana po 3 laboratorijska lista kojima se posebno analizirala gornja i donja strana, a na svakoj strani analiza je izvršena na 3 različita mjesta.

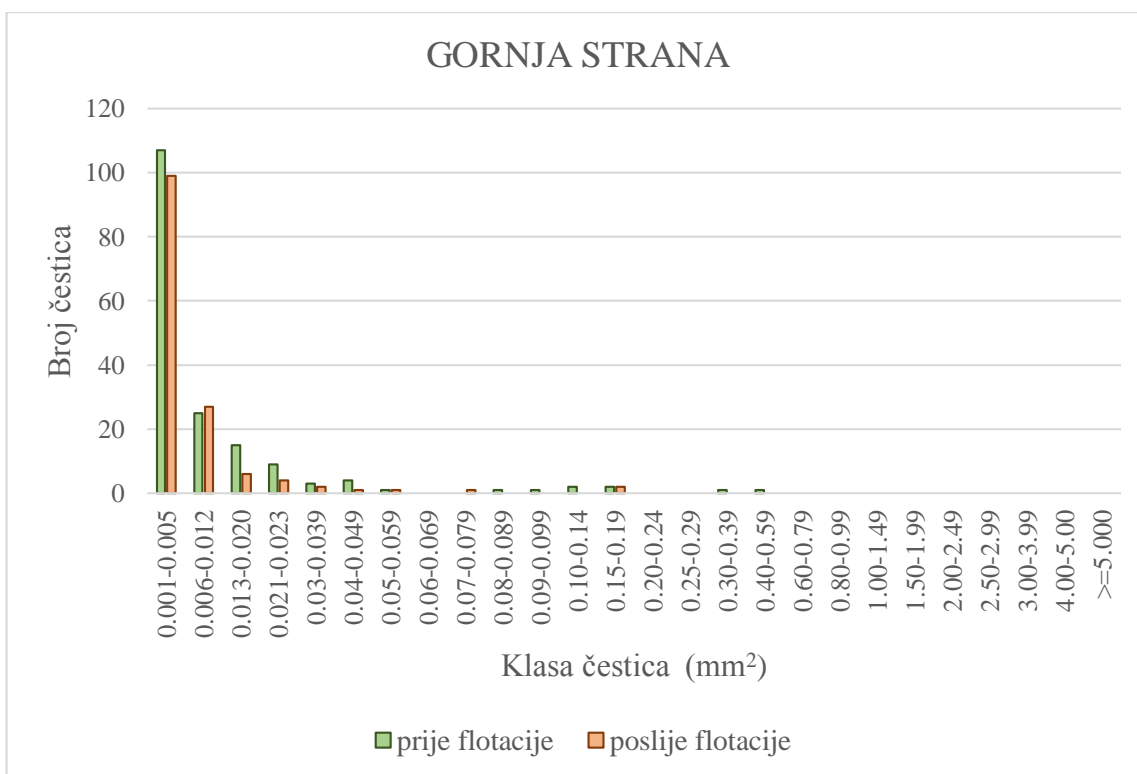
Na grafovima su prikazane aritmetičke sredine izvršenih mjerenja zasebno za gornju i donju stranu laboratorijskih listova. Grafovi prikazuju broj zaostalih čestica tiskarske boje raspoređen po klasama veličina kao i njihovu ukupnu površinu izraženu u mm<sup>2</sup>. Sumarni podaci prikazani su u tablici 4.



Graf 3 . Slikovna analiza, gornja strana uzoraka laboratorijskih listova

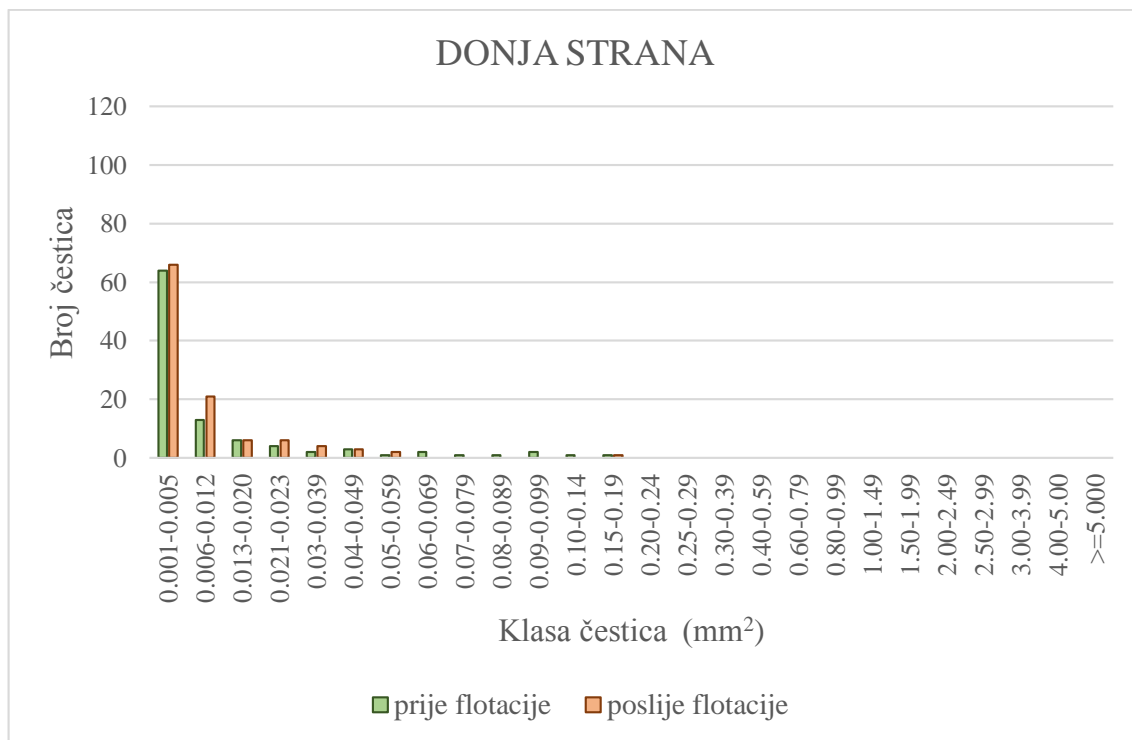


Graf 4. Slikovna analiza, donja strana uzoraka laboratorijskih listova



Graf 5. Slikovna analiza, gornja strana uzoraka laboratorijskih listova





*Graf 6. Slikovna analiza, donja strana uzoraka laboratorijskih listova*

*Tablica 4. Slikovna analiza, podaci-ukupno*

Podaci	Gornja strana	Donja strana
Broj čestica prije flotacije	172	109
Broj čestica poslije flotacije	146	89
Ukupna površina [mm <sup>2</sup> ] prije flotacije	2.912	1.170
Ukupna površina [mm <sup>2</sup> ] poslije flotacije	1.656	0.767

## 4. DISKUSIJA REZULTATA

Rezultati određivanja stupnja ISO svjetline (graf 1) ukazuju kako je najmanja svjetlina detektirana na laboratorijskom listu izrađenom prije flotacije (82.9%), te da se ona na laboratorijskim listovima povećala poslije flotacije za 9.2%. Isti trend primijećen je i u slučaju uzoraka filter kolača, prije flotacije svjetlina je na tim uzorcima iznosila prosječno 88.5%, a nakon flotacije narasla je za 6.9% u odnosu na početnu vrijednost. Ako se ti rezultati usporede s ciljanim vrijednostima svjetline koji su izmjereni na uzorcima slijepe probe i iznose približno 96%, može se primijetiti da svjetlina recikliranih uzoraka nakon flotacije odstupa od ciljane vrijednosti svjetline za 5.5 % u slučaju laboratorijskih listova te 2.2 % u slučaju filter kolača.

Iz rezultata određivanja stupnja CIE bjeline (graf 2) uočava se kako se bjelina laboratorijskih listova nakon provedene flotacije povećala za gotovo 12% u odnosu na početnu vrijednost svjetline laboratorijskih listova izrađenih prije flotacije. Također bjelina filter kolača nakon flotacije povećala se za približno 8% u odnosu na vrijednost bjeline uzoraka izrađenih prije flotacije. U slučaju usporedbe bjeline uzoraka nastalih nakon flotacije s vrijednostima bjeline izmjerenim na uzorcima slijepih proba – ovdje se može primijetiti nešto veće odstupanje od ciljanih vrijednosti bjeline koje iznosi 15.7 % za uzorke laboratorijskih listova te 7.4% za uzorke filter taloga.

Rezultati slikovne analize (grafovi 3,4,5 i 6) ukazuju da je na gornjoj strani evidentiran veći broj čestica i veća ukupna površina u usporedbi s donjom stranom. Do toga je najvjerojatnije došlo zbog ispiranja dijela dezintegriranih čestica tiskarske boje kroz okna sita prilikom formiranja laboratorijskog lista. Što se tiče raspodjele veličine čestica, ona je približno jednaka i na gornjoj i na donjoj strani. Tiskarska boja se dezintegrirala uglavnom na vrlo sitne fragmente. Najveći broj čestica i prije i poslije flotacije su čestice klasa veličine od 0.001-0.005 mm<sup>2</sup>, a njih slijede ostale najmanje čestice – one od 0.006-0.012 mm<sup>2</sup>, pa one od 0.013-0.02 mm<sup>2</sup> veličine. U većini slučajeva se broj čestica poslije flotacije smanjuje. Klasa najbrojnijih vrlo sitnih čestica zauzima najveću ukupnu površinu na laboratorijskim listovima, ali također može se primijetiti kako klase u rasponu veličina od 0.10-0.19 mm<sup>2</sup> te 0.30-0.59 mm<sup>2</sup>, gdje je evidentiran vrlo mali broj čestica, zauzimaju također vrlo veliku površinu. No, većina

tih većih čestica potpuno nestaje nakon provedene flotacije. Na kraju, kod ukupnih podataka slikovne analize uočava se kako je s gornje strane uzoraka evidentiran puno veći broj čestica (za 60-65%) te je njihova ukupna površina i više nego dvostruko veća. Također se može uočiti smanjenje broja čestica i s gornje i donje strane uzorka nakon flotacije – s gornje strane se smanjilo sa 174 na 146 česticu, a s donje sa 109 na 89 česticu. Odnos ukupne površine čestica prije i nakon flotacije također je u opadanju, tako je na donjoj strani evidentirano vrlo malo smanjenje s  $1.170 \text{ mm}^2$  na  $0.767 \text{ mm}^2$ , a na gornjoj nešto značajnije s  $2.912 \text{ mm}^2$  na  $1.656 \text{ mm}^2$ . Razlog u razlikama u rezultatima između gornje i donje strane moguće je objasniti ispiranjem čestica tiskarske boje s donje strane laboratorijskog lista radi utjecaja sita za formiranje uzorka.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju istraživanja koje je provedeno donesen je sljedeći zaključak.

Rezultati provedenih mjerenja ISO svjetline i CIE bjeline ukazuju na neučinkovitost ove metode recikliranja za ispitane otiske termokromnih boja, budući da je primijećen nedovoljan porast svjetline i bjeline pulpe. Također, slikovna analiza pokazala je kako deinking flotacija nije bila dovoljno uspješna u eliminaciji dezintegriranih čestica tiskarske boje. Primijećeno je kako su najslabije eliminirani upravo najsitnije fragmentirani djelići tiskarske boje, koji su vrlo vjerojatno toliko sitni da se ne daju kvalitetno prihvatiti na mjehuriće zraka tijekom procesa flotacije i na taj način izdvojiti u flotacijskoj pjeni i ukloniti iz suspenzije. .

Kao ukupni zaključak istraživanja provedenog u ovom radu može se ustanoviti da se navedene ofsetne termokromne tiskarske boje tijekom procesa flotacije fragmentiraju u vrlo sine čestice koji se ne daju učinkovito ukloniti iz suspenzije navedenim procesom deinking flotacije. Za učinkovitiji proces reciklacije možda bi bilo potrebno osmisliti novu formulaciju flotacijskih kemikalija i prilagoditi njihove koncentracije ovim specifičnim bojama za razliku od korištenja uobičajene recepture propisane INGEDE metodom 11p.

## 6. LITERATURA

1. \*\*\*[http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB\\_uvodno%20predavanje\\_2014\\_15.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_uvodno%20predavanje_2014_15.pdf) – grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Predavanja/Uvodno predavanje - tiskarske boje, 05. lipanj 2016.
2. \*\*\* [http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB\\_koloranti\\_2014\\_15.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_koloranti_2014_15.pdf) - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Tiskarske boje/Predavanja/Koloranti tiskarskih boja, 05. lipanj 2016.
3. \*\*\*[http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20\[Compatibility%20M ode\].pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20[Compatibility%20M ode].pdf) - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Tiskarske boje/Predavanja /Veziva tiskarskih boja, 05. lipanj 2016.
4. Šprem L., (2014), *Otpornost termokromnih otisaka prema abraziji*, Završni rad, Grafički fakultet
5. \*\*\*<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Kromogene%20tiskarske%20boje.pdf> - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Primjena i ispitivanje grafičkih materijala/Nastavni materijali/Predavanja/Kromogene tiskarske boje, 05. lipanj 2016.
6. \*\*\*<http://materijali.grf.unizg.hr/media/PGM%20vjezba%203%20Termokromne%20tiskarske%20boje.pdf> - grf/Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Tiskarske boje/Nastavni materijali/Vježbe/Koloranti tiskarskih boja, 05. lipanj 2016.
7. \*\*\*<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf> - grf *Termokromne boje, promjena i ispitivanje grafičkih materijala 2011/2012*, 07.lipanj 2016
8. Šprem L., (2014), *Otpornost termokromnih otisaka prema abraziji*, Završni rad, Grafički fakultet
9. \*\*\*<http://recikliraj.hr/recikliranje-papira/>, *Recikliranje papira*, 07.lipanj.2016.

10. \*\*\*[http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vježba\\_Recikliranje%20papira.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vježba_Recikliranje%20papira.pdf) - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Papir/Nastavni materijali/ Vježbe/6. vježba – Recikliranje papira*, 10.lipanj 2016.
11. Lozo B., (2004), *Doprinos optimiranju kvalitete novinskog papira*, Magistarski rad, Grafički fakultet
12. Jamnicki S., (2011), *Evaluacija prikladnosti različitih klasa recikliranih papira za izradu zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže*, Doktorski rad, Grafički fakultet
13. Strižak K., (2015), *Recikliranje otiska termokromnih boja*, Završni rad, Grafički fakultet
14. \*\*\*<http://www.xslabs.net/color-change/how-stuff-works.htm>, *Color-Changing Inks, Brighten your bottom line, J. Homola, Color Change Corp. (2003-01-29)*, 12.lipanj 2016.
15. \*\*\*[http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vježba\\_optika.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vježba_optika.pdf) - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Kolegiji/Papir/Nastavni materijali/ Vježbe/6. vježba – Optička svojstva papira*, 20. lipanj 2016.
16. \*\*\*<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Slikovna%20analiza.pdf> - grf/*Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Primjena i ispitivanje grafičkih materijala/Nastavni materijali/ Vježbe/Slikovna analiza*, 20. lipanj 2015.

## 7. POPIS SLIKA, TABLICA I GRAFOVA

### SLIKE

SLIKA 1. Tiskarske boje (CMYK)

[https://www.google.hr/search?q=tiskarske+boje&client=firefox-b&source=lnm&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjouq6z\\_LMAhUFsBQKHZiaASsQ\\_AUIBygB&biw=1366&bih=631#imgsrc=fue1gT9MKZbcvM%3A](https://www.google.hr/search?q=tiskarske+boje&client=firefox-b&source=lnm&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjouq6z_LMAhUFsBQKHZiaASsQ_AUIBygB&biw=1366&bih=631#imgsrc=fue1gT9MKZbcvM%3A)

SLIKA 2. Pigmenti

<http://ceramicolor.federchimica.it/LeNostreProduzioni/PigmentiperCeramica.aspx>

SLIKA 3. Vezivo

[http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20\[Compatibility%20Mode\].pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20[Compatibility%20Mode].pdf)

SLIKA 4. Primjena termokromnih boja na šalici

[https://www.google.hr/search?q=termokromne+boje&biw=1366&bih=631&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjY5c308fLNAhVDChoKHabsAf0Q\\_AUIBigB#tbm=isch&q=thermochromic+color&imgdii=hw4dznCvHaP2zM%3A%3Bhw4dznCvHaP2zM%3A%3BU9vt789yiei4M%3A&imgsrc=hw4dznCvHaP2zM%3A](https://www.google.hr/search?q=termokromne+boje&biw=1366&bih=631&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjY5c308fLNAhVDChoKHabsAf0Q_AUIBigB#tbm=isch&q=thermochromic+color&imgdii=hw4dznCvHaP2zM%3A%3Bhw4dznCvHaP2zM%3A%3BU9vt789yiei4M%3A&imgsrc=hw4dznCvHaP2zM%3A)

SLIKA 5. Prufbau Multipurpose Printability Testing System

[http://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP\\_KatalogOpreme\\_FINAL\\_WEB\\_v2.pdf](http://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL_WEB_v2.pdf)

SLIKA 6. Shema kemijske deinking flotacije prema Ingede metodi 11p

SLIKA 7. Uređaj za formiranje laboratorijskih listova PTI

SLIKA 8. Uzorci laboratorijskih listova

SLIKA 9. Spektrofotometar Konica Minolta CM3600-d

### TABLICE

TABLICA 1. Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge

TABLICA 2. Karakteristike tiskovne podloge (bijeli nepremazani papir)

TABLICA 3. Svojstva CTI termokromnih tiskarskih boja

TABLICA 3. Slikovna analiza, podaci-ukupno

## **GRAFOVI**

GRAF 1. Rezultati određivanja ISO svjetline na uzorcima

GRAF 2. Rezultati određivanja CIE bjeline na uzorcima

GRAF 3. Slikovna analiza, gornja strana uzoraka laboratorijskih listova

GRAF 4. Slikovna analiza, donja strana uzoraka laboratorijskih listova

GRAF 5. Slikovna analiza, gornja strana uzoraka laboratorijskih listova

GRAF 6. Slikovna analiza, donja strana uzoraka laboratorijskih listova