

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

ZAVRŠNI RAD

Mihael Jergović

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

**Utjecaj kiselina na kemijsku stabilnost višebojnih UV
inkjet otisaka na papirima s alternativnim vlakancima**

Mentor:

doc. dr. sc. Ivana Plazonić

Student:

Mihael Jergović

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je u okviru projekta „Otiskivanje, kvaliteta i uporabljivost podloge s ne drvnim vlakancima“ UIP-2017-05-2573 financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost.

SAŽETAK

Svijesti o važnosti očuvanja okoliša kroz razvrstavanje otpada osigurala je iznimno važnu sirovinu za papirnu industriju. Naime, stari papir uvelike je smanjio krčenje šuma radi osiguravanja drvene sirovine za proizvodnju papira. Međutim vlakanca koja se dobivaju reciklacijom starog papira kraćih su dimenzija od primarnih vlakanaca svih bjelogoričnih i crnogoričnih drvnih vrsta. Nadalje njihova dimenzija se svakim ciklusom reciklacije papira dodatno smanjuje te su nakon sedam ciklusa reciklacije neuporabljiva za papirnu industriju. Stoga se papirna kaša recikliranih vlakanaca oplemenjuje dužim primarnim vlakancima. U ovom radu će se promatrati mogućnost korištenja papira s alternativnim vlakancima iz slame žitarica kao tiskovnih podloga na temelju kvalitete reprodukcije višebojnih otisaka uslijed kontakta s određenim organskim i anorganskim kiselinama. Tiskovne podloge izraditi će se na Rapid Köthen uređaju za automatsku izradu laboratorijskih listova gdje će se pulpa dobivena iz slame pšenice, ječma i pšenoraži miješati s pulpom recikliranih drvnih vlakanaca u različitim masenim omjerima. Formirani listovi će se otisnuti višebojno UV inkjet digitalnom tehnikom tiska u punom tonu kako slijedi: C+M, C+Y, M+Y, C+M+Y. U svrhu ispitivanja utjecaja pulpe slame u tiskovnim podlogama na kemijsku stabilnost otisaka, otisnuti uzorci laboratorijskih papira biti će izloženi djelovanju anorganskih i organskih kiselina. Određivanjem spektrofotometrijskih vrijednosti obojenja ne tretiranog i određenom kiselinom tretiranog otiska izračunati će se Euklidska razlika obojenja na temelju koje će se definirati stabilnost otiska odnosno stupanj narušenosti kvalitete reprodukcije određene boje.

KLJUČNE RIJEČI: papir, slama žitarica, UV inkjet boje, višebojni otisci, anorganske i organske kiseline, kemijska stabilnost

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
1.1. Cilj završnog rada.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Papir kao tiskovna podloga	2
2.2. Osnove digitalnog tiska.....	4
2.2.1. Elektrofotografija	4
2.2.2. Inkjet.....	5
2.2.2.1. Kontinuirani inkjet	5
2.2.2.2. Kapljasti inkjet	7
2.3. Kiseline.....	8
2.3.1. Organske kiseline	10
2.3.2. Anorganske kiseline	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Priprema pulpe za izradu laboratorijskih uzoraka papira.....	12
3.2. Izrada laboratorijskih uzoraka papira	13
3.3. Otiskivanje laboratorijskih uzoraka papira	14
3.4. Metodologija ispitivanja.....	15
3.4.1. Mjerenje vrijednosti obojenja.....	16
4. REZULTATI	18
4.1. Kolorimetrijske vrijednosti uzoraka prije tretiranja kiselinama	18
4.2. Kolorimetrijske vrijednosti uzoraka nakon tretiranja kiselinama	20
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURA	27

1. UVOD

Glavni sastojak papira su vlakanca te razni dodatci poput punila, keljiva, bojila i dr. U proizvodnji papira najčešće korištena sirovina je drvo. Pa tako 94 % industrijskih proizvođača papira koristi drvo kao glavni resurs. Globalni nedostatak drvene sirovine predstavlja problem za razne industrije uključujući i papirnu, pa se teži sve većoj uporabi alternativnih izvora sirovine. Za proizvodnju jedne tone papira potrebno je i do sedamnaest stabala odnosno neka država godišnje za jedan milijun tone papira mora opskrbiti nekoliko desetaka milijuna stabala [1].

Obradom lignocelulozne sirovine dobivamo celulozna vlakna koja su glavni sastojak papira, a ujedno i nositelj glavnih svojstava papira. Vlakanca mogu biti reciklirana ili djevičanska odnosno od višegodišnjih biljki (razne vrste bjelogoričnog i crnogoričnog drveća), ali i jednogodišnjih biljaka (ostatci poljoprivrednih kultura, prirodno rastuće biljke i industrijsko tekstilne kulture). Biljke koje nakon žetve daju slamu kao nusprodukt proizvodnje su primjerice pšenica, ječam, raž i mnoge druge. Vlakna jednogodišnjih biljki sve više zamjenjuju drvena vlakna. Način prerade sirovine i iskoristivost pulpe su jedni od važnijih parametara prilikom odabira iste. Ako pogledamo slamu kao nusprodukt proizvodnje žitarica pronalazimo ju na gotovo svim poljoprivrednim tlima u Hrvatskoj, pa i u Europi. Vrijeme potrebno za rast tih sirovina je puno manji u odnosu na drvo i ne zahtijevaju specijalne procese prerade. Nakon što se takve žitarice iskoriste za razne namirnice za kućanstva i u druge svrhe za koje se uzgajaju, nastaje nusprodukt slama koju onda kupuju proizvođači odnosno industrije papira.

1.1. Cilj završnog rada

Cilj ovog završnog rada je ispitati mogućnost izrade papira s pulpom slame žitarica koji bi bio dostatne kvalitete za otiskivanje. Stabilnost višebojnih otiska na takvim tiskovnim podlogama procijeniti će se na temelju izloženosti anorganskim i organskim kiselinama kao kemijskih agenasa koji definiraju kemijsku stabilnost otisaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Papir kao tiskovna podloga

Glavni sastojak papira jesu celulozna vlakanca koja u manjoj ili većoj mjeri mogu uz celulozu sadržavati i hemicelulozu i lignin. Proizvodi se na papirnom stroju, a ovisno o vrsti sirovine i korištenim dodatcima proizvode se različite vrste papira čija su karakteristike definirane njegovim kemijskim sastavom. Neka od svojstava papira koja su definirana njegovim sastavom su mehanička, fizikalna, kemijska, tiskovna, optička i druga. Jedan od najvažnijih svojstava papira promatranog s aspekta tiskovne podloge je svakako tiskovnost. Tu spada i postojanost, odnosno narušenost kvalitete reprodukcije boja ukoliko se otisci izlažu specijalnim uvjetima. Naravno, nemaju sve tiskovne podloge jednaku moć prihvaćanja tiskarskih boja. Isto tako postoje i razne vrste tiskovnih podloga i tiskarskih boja, kako bi reprodukcija bila bolja. Razlika tiskovnih podloga ponajviše ovisi o vrsti vlakanca, koja su u većini slučajeva porijeklom iz drvnih sirovina (bjelogorice i/ili crnogorice), ali zbog globalnog nedostatka danas su u sve većoj uporabi i druge alternativne vrste sirovina.

Najvažniji dodaci koji se koriste pri izradi papira su punila, keljiva i bojila. Svaki od spomenutih dodataka papiru ima svoju funkciju i utjecat će na svojstva gotovog papira. Dodaci se koriste u većoj ili manjoj mjeri i nije ih potrebno sve dodavati u svaki papir. Punila su anorganski, najčešće mineralni dodaci u proizvodnji papira koji se mogu dodavati u masi prilikom proizvodnje ili naknadno u obliku površinskog premaza i tada se dobiva premazani papir. Čestice punila smještaju se između vlakanca i djelomično popunjavaju šupljine u vlaknatoj strukturi papira. Punila imaju višestruku ulogu, prije svega povećavaju gramaturu papira bez da ga podebljavaju, povećavaju mu svjetlinu, bjelinu i opacitet. Keljiva su organski dodaci papiru koji se mogu dodavati u masu prilikom proizvodnje papira ili u obliku tankog površinskog premaza. Keljiva mogu biti biljnog, životinjskog ili sintetskog porijekla, a koriste se biljne smole, škrob, parafin i sl. Njihovim dodavanjem mijenjamo higroskopski karakter vlakana, ali i može pospješiti manje vlaženje u kontaktu s vodom. Punokeljivi papiri idealni su za višebojni tisak, kao što su udžbenici i sl. Keljivi papiri nisu isto što i premazani papiri. Bojila, topiva ili pigmentirana, dodaju se u masu prilikom izrade papira, te tako omogućuju izradu bijelih ili papira u boji [2] [3].

Svjetska proizvodnja papira naglo je rasla i danas broji preko 350 milijuna tona godišnje za što je potrebno desetak milijuna stabala (slika1).



Slika 1. Prikaz količine proizvodnje papira do 2013.g [4]

Prema dostupnim podacima za 2010. godinu u svijetu je proizvedeno oko 330 milijuna tona papira ($330 \cdot 10^6$ t). U statistikama se računa da je toliko papira i potrošeno, a procjena raspodjele potrošnje po kontinentima prikazuje tablica 1.

Tablica 1. Procjena raspodjele potrošnje papira po kontinentima [5]

Kontinent	Potrošnja po	
	količini / t	udjelu / %
<i>EUROPA</i>	<i>91</i>	<i>28</i>
<i>AFRIKA</i>	<i>6</i>	<i>2</i>
<i>SJEVERNA AMERIKA</i>	<i>96</i>	<i>29</i>
<i>SREDNJA I JUŽNA AMERIKA</i>	<i>19</i>	<i>6</i>
<i>AZIJA</i>	<i>114</i>	<i>34</i>
<i>AUSTRALIJA I OCEANIJA</i>	<i>4</i>	<i>1</i>
<i>UKUPNO</i>	<i>$330 \cdot 10^6$</i>	<i>100</i>

2.2. Osnove digitalnog tiska

Digitalna tehnika tiska pojavljuje se krajem dvadesetog stoljeća. Cijeli princip otiskivanja ovom tehnikom je usko povezan sa računalom. No, kako je offset i dalje vodeća tehnika, digitalni je tisak kvalitetom nešto iza offseta. Digitalni tisak omogućuje personalizaciju svakog otiska za razliku od offseta i drugih konvencionalnih tehnika tiska kod kojih to nije moguće. Digitalnim tiskom tiskaju se manje naklade, dok su konvencionalne tehnike najisplativije za veće naklade, jer što je veći broj otisaka to je i isplativost veća [6]. Tisak je jedna od rijetkih djelatnosti gdje digitalno nije nadvladalo analogno. Ipak, tehnologija digitalnog tiska stalno napreduje i kao takva daje sve kvalitetnije otiske sa sve više mogućnosti izvedbi otisaka. Prednosti digitalnog tiska jesu visoka kvaliteta ispisa, živopisne boje i nijanse na svakom otisku, mogućnost fleksibilnosti ispisa, mali troškovi što podrazumijeva kraći proces pripreme (razvijanje, postavljanje ofsetnih ploča, otopina za vlaženje) što uvjetuje veću ekološku prihvatljivost i najvažnije manju potrošnju papira. No ipak se, ako pogledamo tržište više koristi offset, iako digitalni tisak ima puno više pogodnosti i prednosti u odnosu na offset. Postoji više tehnika digitalnog tiska, a najznačajnije i najrasprostranjenije jesu elektrofotografija i inkjet (tintni pisač) [7] [8].

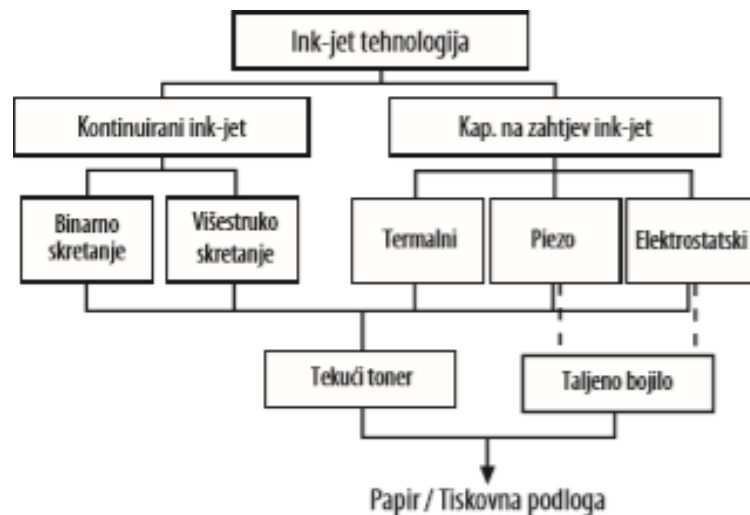
2.2.1. Elektrofotografija

Elektrofotografija je digitalna tehnika tiska čiji je princip rada sličan onomu kojeg susrećemo u aparatu za fotokopiranje. Razlika je što u digitalnom tisku riječ o laserskom svijetlu umjesto svijetla žarulje. Pa tako onda laserska zraka upada na temeljni bubanj vođena signalom iz računala. Na mjestima gdje je došlo do osvjetljenja naboj izbija i razlikom potencijala nastaje latentna tiskovna forma. Na nju se nanosi toner koji se zbog svog naboja prihvaća samo za tiskovne elemente, a zatim se sa tiskovne forme direktno ili indirektno prenosi na tiskovnu podlogu. Bubanj se zatim čisti i neutralizira, a postupak ispisa se ponavlja. To omogućuje da svaki otisak zasebno bude personaliziran, ali ipak, ako je riječ o istom otisku može doći do varijacije u kvaliteti [9] [10].

2.2.2. InkJet

Inkjet predstavlja pravi beskontaktni tisak. Pojavio se 70-ih godina prošlog stoljeća. U početku je predstavljao veoma skupu tehnologiju otiskivanja, no s vremenom su mnoge tvrtke unaprijedile tehnologiju i kvalitetu otiska, što je dovelo do velikog porasta uporabe ove tehnike tiska. Tako su strojevi doista jeftini, dok je bojilo nešto skuplje. Ali otisak je visoke kvalitete, pogotovo kad je riječ o koloru.

Inkjet tehnologija ispisa razvija se u dva smjera a to su kontinuirani inkjet i inkjet gdje se kapljica formira na zahtjev. Kontinuirani inkjet može raditi na dva principa a to su binarno i višestruko skretanje kapljice boje. Inkjet koji funkcionira na principu kapljanja može biti: termalni, piezo i elektrostatski inkjet (slika 2).

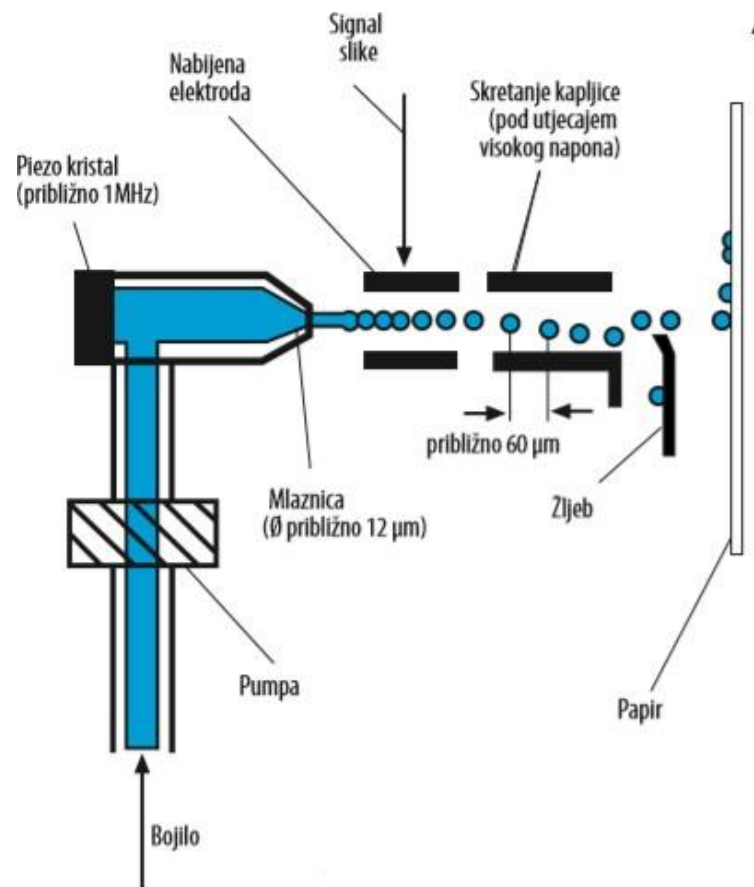


Slika 2. Podjela InkJet tehnologije [8]

2.2.2.1. Kontinuirani inkjet

Kontinuirani inkjet najfleksibilnija je tehnologija otiskivanja. Otisak nastaje prihvaćanjem brzosušeće tinte na tiskovnu podlogu. Pojam "kontinuirani" proizlazi od činjenice da tinta neprekidno protječe iz mlaznica prema tiskovnoj podlozi za otiskivanje, dok se dio kroz povratnu cijev vraća u uređaj. Takva tehnologija omogućuje da se tinta ne suši na mlaznicama, kao što je to slučaj s nekim drugim inkjet tehnologijama. Princip ove tehnologije baziran je na tehnologiji stvaranja visokofrekventivnog niza kapljica od 1 MHz. Veličina kapljice i interval ispuštanja ovisi o promjeru mlaznica, viskozitetu boje, napetosti boje te frekvenciji pobude. Kapljice boje elektronički se nabijaju u skladu sa signalom slike koju će pisac pisati.

Nabijene kapljice se uz djelovanje visokog napona uz pomoć reflektora usmjeravaju i kroz žlijeb ubacuju u odvodni kanal. Nabijene čestice padaju na površinu podloge za otiskivanje (slika 3).



Slika 3. Kontinuirani inkjet [8]

Karakteristike kontinuiranog inkjet principa jesu frekvencija kapanja od 1 MHz, volumen kapljice od 4 pl, promjer kapljice od 20 µm te brzina kapljice od 40 m/s. Postoji i uz jednobojni i višebojni inkjet princip. Razlika je tome što se kod višebojnog inkjet tiska kapljice mogu nabijati različitim jačinama naboja dok kod jednobojnog postoji samo nabijeno i nenabijeno stanje. Mlaz boje se kod toga principa može reproducirati u šesnaest različitih pozicija, čime se postiže otiskivanje linije u jednom prolazu debljine 10 mm.

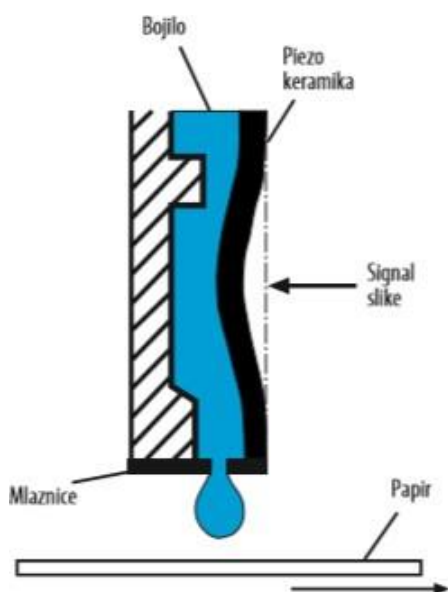
Prednosti te tehnologije su nepostojanje kontakta između glave pisača i proizvoda, što omogućuje ispis po neravnim površinama. Brzine pisanja su vrlo velike, s mogućnošću ispisa stalnih i promjenjivih podataka. Mana je niža razlučivost od 300 dpi te korištenje organskih otapala za postizanje kraćeg vremena sušenja.

2.2.2.2. Kapljasti inkjet

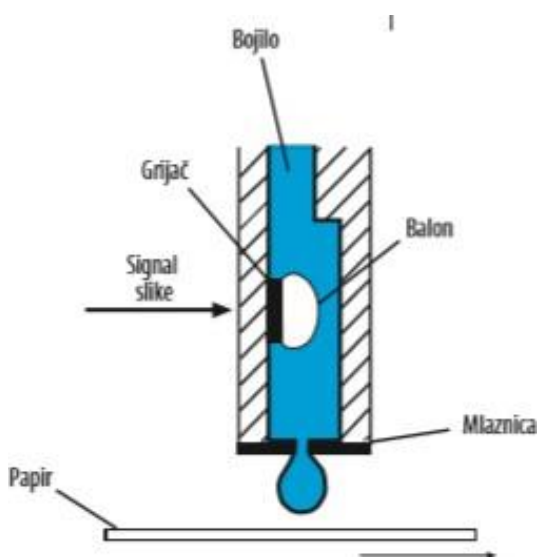
Kapljasti inkjet je alternativno rješenje kontinuiranog inkjeta. Uglavnom se ove tehnologije koriste za ispis sekundarne ambalaže. Glave pisača sadrže veliki broj mlaznica koje istiskuju tintu na zahtjev odnosno kada je to potrebno. To se vrši piezo ili termalnom (bubble-jet) tehnologijom. Ispisi su visoke rezolucije do čak 1200 dpi, što na kartonskim kutijama daje odličan ispis.

Piezo tehnologija inkjeta (slika 4) formira kapljicu tinte mehaničkom deformacijom omogućena piezo kristalom iz mlazne komore. Piezo kristal je polarizirani materijal koji mijenja oblik ili volumen unutar električnog polja. Električno polje se ostvaruje signalom iz računala kojim dolazi do promjene oblika i volumena komore. Izbacivanje bojila kroz mlaznice dolazi uslijed smanjenja kristala u prvobitni oblik. Kapljica poprima prethodno deformiranom volumenu. Tiskovne podloge na kojima koristimo ovu tehniku moraju biti veće površinske upojnosti jer u protivnom dolazi do efekta "površinskog mrljanja". Nedostatci dobivenih otisaka tom tehnologijom su nedovoljna otpornost na svijetlo, vlagu i temperaturu.

Termalni princip ink-jeta (slika 5) radi pomoću mikrogrijača smještenog unutar mikrokomore. Temperatura se povećava do 300 °C pri kojoj bojilo isparava i formiraju se plinski mjehuri koji formiraju kapljicu bojila i guraju je van iz mlaznica. Dobivena kapljica volumenom je jednaka veličini mjehura, odnosno razmjerna je temperaturi mikrogrijača [8].



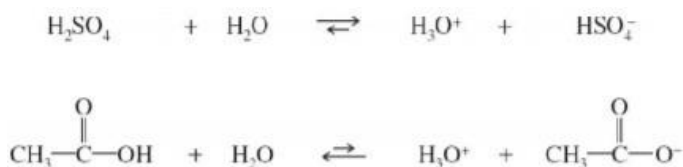
Slika 4. Piezo ink-jet [8]



Slika 5. Termalni ink-jet [8]

2.3. Kiseline

Kiseline su prema *Arrheniusovoj* definiciji (slika 6) tvari koje disociraju u vodi uz nastajanje hidronijevog (H_3O^+) iona. Pri tome, jače kiseline (npr. H_2SO_4) disociraju u većoj mjeri od slabijih (npr. CH_3COOH).



Slika 6. Primjeri Arrheniusovih kiselina

Kiselost i bazičnost vodenih otopina mjeri se koncentracijom iona H_3O^+ odnosno iona OH^- . Te dvije vrijednosti povezane su ionskim produktom vode (K_w) koji je pri 25°C jednak: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6}$.

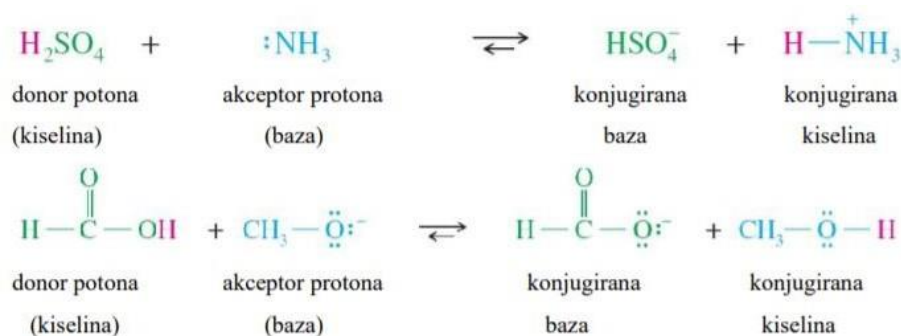
U neutralnoj otopini koncentracije OH^- i H_3O^+ iona su jednake. Kiselost i bazičnost otopina se dakle definira kao višak H_3O^+ odnosno manjak OH^- iona.

Kiselost i bazičnost izražava se češće u logaritamskom mjerilu kao pH vrijednost koja se definira kao negativan logaritam koncentracije H_3O^+ iona:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol dm}^{-3}$$

Neutralna otopina će prema tome imati $\text{pH} = 7$, kiselina $\text{pH} < 7$ te bazična $\text{pH} > 7$.

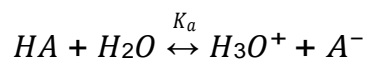
Prema *Brønsted-Lowryjevoj* definiciji (slika 3) kiselina je bilo koji spoj koji može dati proton (donor protona), a baza je bilo koji spoj koji može primiti proton (akceptor protona).



Slika 7. Primjeri Brønsted-Lowryjeve kiseline i baze

Jakost Brønsted-Lowryjeve kiseline izražava se stupnjem njezine ionizacije u vodi.

Općenito, reakcija kiseline s H₂O može se prikazati kao:



kiselina

konjugirana baza

HA i A⁻ = konjugirani par kiselina-baza

K_a = konstanta disocijacije kiseline

Vrijednost K_a ukazuje na relativnu jakost kiseline. Naime, što je kiselina jača ona bolje disocira (ravnoteža je više pomaknuta udesno) i vrijednost K_a je veća. Konstante disocijacije kiselina nalaze se u vrlo širokom području. Jake (anorganske) kiseline gotovo su potpuno ionizirane u vodi pa su njihove konstante disocijacije > 1 dok su organske kiseline uglavnom slabe s K_a vrijednostima manjim od 10⁻⁴. Konstante disocijacije kiselina najčešće izražavamo u logaritamskom obliku, kao pK_a vrijednosti:

$$pK_a = -\log K_a$$

Jače kiseline (slika 8) imaju niže pK_a vrijednosti (i više K_a) i obrnuto, slabije kiseline imaju više pK_a vrijednosti (i niže K_a) [11].

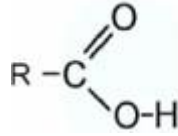
	kiselina	približna vrijednost pK _a
Najjača kiselina	HSbF ₆	< -12
	HI	-10
	H ₂ SO ₄	-9
	HBr	-9
	HCl	-7
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5
	(CH ₃) ₂ OH	-3.8
	(CH ₃) ₂ C=OH	-2.9
	CH ₃ OH ₂	-2.5
	H ₃ O ⁺	-1.74
raste jakost kiseline ↑	HNO ₃	-1.4
	CF ₃ CO ₂ H	0.18
	HF	3.2
	CH ₃ CO ₂ H	4.75
	H ₂ CO ₃	6.35
	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9.0
	NH ₄ ⁺	9.2
	C ₆ H ₅ OH	9.9
	HCO ₃ ⁻	10.2
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6
Najslabija kiselina	H ₂ O	15.7
	CH ₃ CH ₂ OH	16
	(CH ₃) ₃ COH	18
	CH ₃ COCH ₃	19.2
	HC≡CH	25
	H ₂	35
	NH ₃	38
	CH ₂ =CH ₂	44
	CH ₃ CH ₃	50

Slika 8. Relativna jakost uobičajenih organskih i anorganskih kiselina [11]

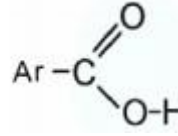
2.3.1. Organske kiseline

Karboksilne kiseline su organske kiseline opće formule R-COOH, pri čemu je R- Alkil, a -COOH karboksilna skupina karakteristična za sve karboksilne kiseline.

Opća formula:



a) Alifatski

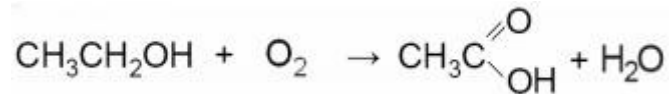


b) Aromatski

Sustavna imena određuju se prema najduljem ugljikovodičnom lancu kojemu se doda nastavak -ska kiselina. Ugljikov atom u funkcionalnoj skupini ima redni broj jedan.

U svrhu izrade završnog rada za tretiranje otisaka koristili smo octenu i limunsku kiselinu.

Octena kiselina (etanska kiselina), CH₃COOH, je poznata kao sastojak vinskog octa, a nastaje oksidacijom etanola:



Octena se kiselina pri 16,7 °C skrutne u ledu sličnu masu pa je dobila naziv ledena octena kiselina. Ova organska kiselina nepotuno disocira u vodenim otopinama te je slabija od svih anorganskih kiselina, ali spada u jače organske kiseline [10]. Najviše se troši za proizvodnju anhidrida i estera (organskih acetata), koji su dobra otapala i sirovine za proizvodnju polimernih materijala (vlakna). Osim toga, rabi se za dobivanje svojih soli (metalnih acetata), koje nalaze primjenu u tekstilnoj industriji, zatim u proizvodnji olovnoga bjelila, insekticida, lijekova (aspirin, acetamid i dr.), kao octena esencija, otapalo, sredstvo za koagulaciju kaučukova lateksa i dr.

Limunska kiselina (citronska kiselina), C₆H₈O₇, trobazična je organska kiselina, prisutna u mnogim vrstama voća (u limunovom soku 5–6%). Spada u grupu hidrokarbonskih kiselina. Proizvodi se fermentacijom šećera s pomoću gljivice *Aspergillus niger*, a upotrebljava se za pripremu napitaka, konzerviranje namirnica i kao sredstvo za čišćenje [12] [13].

2.3.2. Anorganske kiseline

Anorganske kiseline su za razliku od organskih jake kiseline, gotovo su potpuno ionizirane u vodi pa su njihove konstante disocijacije (K_a) veće od 1.

Među najvažnijim anorganskim kiselinama nalaze se kloridna kiselina HCl, sulfatna kiselina H_2SO_4 , nitratna kiselina HNO_3 , fosfatna kiselina H_3PO_4 i druge [14]. Za potrebe izrade ovog završnog rada koristili smo kloridnu HCl i sulfatnu H_2SO_4 kiselinu.

Kloridna kiselina, HCl, je jedan od temeljnih reagensa u laboratoriju (pri kontroli pH otopina), te pripada bazi kemijske industrije. Primjenjuje se u proizvodnji mnogih anorganskih i organskih spojeva, u metalurgiji (čišćenje metalnih površina od oksida), kod galvanizacije, u industriji boja i u tekstilnoj industriji. U domaćinstvu se rabi kao otapalo za kamenac, i dolazi u slobodnoj prodaji pri koncentraciji od 19-21%.

Sulfatna kiselina, H_2SO_4 , ima najveću upotrebu u proizvodnji gnojiva, u sintezi raznih organskih spojeva, u rafiniranju nafte, izradi boja, pigmenta, obradi metala izradi najlona itd [15] [16].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za potrebe ovog završnog rada načinjeno je 10 različitih uzoraka laboratorijskih tiskovnih podloga promjera 20 cm gdje se u različitim masenim omjerima miješala pulpa slame žitarica pšenice (P), ječma (J), tritikala (TR) te pulpa recikliranih vlakana (N).

3.1. Priprema pulpe za izradu laboratorijskih uzoraka papira

a) iz slame žitarica

Kao izvori nedrvenih sirovina korišteni su nusprodukti ratarske proizvodnje odnosno slame od najzastupljenijih žitarica na području Republike Hrvatske. A to su slame pšenice (P), ječma (J) te tritikala (TR). Kako su slame nusprodukt, žitarice su prvotno prikupljene te iskorištene u razne druge industrijske potrebe. Nakon toga, nastale slame su očišćene od nečistoća i zrnja metodom propuhivanja. Slama se potom ručno rezala na komadiće duljine 1 do 3 cm te je podvrgnuta termičkoj obradi u natrijevoj lužini, gdje je u stacionarnom kuhalu odvaga slama mase 260 g izložena djelovanju 16%-tne otopine natrijeve lužine čija je pH vrijednost 14. Omjer slame i natrijeve lužine iznosio je 1:10. Termička obrada se vršila pri 120°C i konstantnom tlaku od 170 kPa uz periodu od 60 minuta. Po završetku obrade i hlađenja na sobnu temperaturu dobiveni crni lug je dekantiran, a vidno omekšala pulpa slame je podvrgnuta ispiranju s vodom u dva ciklusa. U prvom ciklusu je dodano 10 l vodovodne vode temperature 23°C te je suspenzija ručno miješana 5 minuta nakon čega je otpadna lužina dekantirana. Postupak je ponovljen još jedanput s 10 l vode. Nakon drugog ciklusa ispiranja, otpadna lužina je dekantirana te je preostala sirovina prenešena u Holländer Valley mlin na razvlaknjivanje. Dodatkom 23 l vodovodne vode pH suspenzije spušten je na 9, a temperatura na 24°C. Vrijeme razvlaknjivanja pri brzini vrtnje 500 okretaja/min iznosilo je 40 minuta, nakon čega je nedrvna sirovina skupljena te je pomoću automatske preše uklonjena zaostala tekućina. Sušenje izdvojenih vlakana slame svake pojedine žitarice vršilo se na sobnoj temperaturi između listova bugaćica uz dodatno opterećenje utezima [16].

b) iz tržišnog novinskog papira.

Uz spomenutu pulpu od žitarica, za izradu laboratorijskih uzoraka se u različitim masenim omjerima upotrebljavala i pulpa od recikliranih vlakana (N). Kao izvor drvene sirovine od 100% recikliranih vlakana koristi se papir finskog proizvođača UPM, UPM News C, koji se u hrvatskim tiskarama koristi za otiskivanje dnevnih novina veće naklade poput Jutarnjeg lista i 24 sata, a čiji su tehnički podaci navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike tržišnog novinskog papira [16]

Karakteristika	Jedinica	Vrijednost
<i>Gramatura (ISO 536)</i>	<i>g/m²</i>	<i>42,50</i>
<i>Obujam (ISO 534)</i>	<i>cm³/g</i>	<i>1,40 – 1,55</i>
<i>Svjetlina (ISO 2470-2)</i>	<i>%</i>	<i>58,00</i>
<i>L-vrijednost (D65/10°) (ISO 5631-2)</i>	<i>-</i>	<i>83,40</i>
<i>a-vrijednost (D65/10°) (ISO 5631-2)</i>	<i>-</i>	<i>-0,30</i>
<i>b-vrijednost (D65/10°) (ISO 5631-2)</i>	<i>-</i>	<i>4,20 – 4,50</i>
<i>Opacitet (ISO 2471)</i>	<i>%</i>	<i>92,00 – 94,00</i>
<i>Hrapavost po Bendstenu (ISO 8791-2)</i>	<i>ml/min</i>	<i>100,00 – 160,00</i>

3.2. Izrada laboratorijskih uzoraka papira

Za izradu laboratorijski listova papira korištena je sirovina pulpe slame žitarica i recikliranih vlakana ovisno o vrsti papira u različitim masenim omjerima ali uvijek ukupne mase 80 g. Maseni omjeri ne drvene i drvene sirovine korištene pri izradi laboratorijskih uzoraka vidljivi su u tablici 3.

Tablica 3. Maseni udjeli korištenih sirovina pri izradi laboratorijskih uzoraka papira

Uzorak br.	Oznaka uzorka	Udio pulpe, %	
		Slame žitarica	Recikliranih vlaknaca
1	N	0	100
2	1NP	10	90
3	2NP	20	80
4	3NP	30	70
5	1NJ	10	90
6	2NJ	20	80
7	3NJ	30	70
8	1NTR	10	90
9	2NTR	20	80
10	3NTR	30	70

Sirovina je podvrgnuta dezintegraciji u dezintegratoru uz dodatak 1600 ml vodovodne vode pri čemu se pazilo da parametri dezintegracije budu temperatura 45°C i pH oko 8. Nakon 20 minuta razvlaknjeni sadržaj je prebačen u homogenizator gdje je uz dodatak vode suspenzija bila ukupnog volumena 10 l, pH vrijednost 7,5 i temperatura 45°C. Homogenizacija je trajala 5 minuta nakon čega se pristupilo izradi laboratorijskih uzoraka papira na automatskom uređaju Rapid Köthen. Za izradu svakog lista papira promjera 20 cm i gramature 42,5 g/m² korišteno je 195 ml dobivene homogenizirane suspenzije.

3.3. Otiskivanje laboratorijskih uzoraka papira

Otiskivanje laboratorijskih uzoraka papira, gramature 42,5 g m⁻² i dimenzije r = 105 mm izvedeno je na digitalnom UV hibridnom inkjet pisaču Rastek H652 proizvođača EFI (slika 9). Otiskivanje je rađeno u punom tonu standardnim Rastek CMYK bojama te su na svim laboratorijskim uzorcima papira načinjeni višebojni otisci: C+M, C+Y, M+Y, C+M+Y. Korištena je rezolucija od 600 x 600 dpi (High quality mode 8 pass) pri brzini od 42,27 m² h⁻¹. Otiskivanje je izvedeno pri temperaturi od 23°C i relativnoj vlazi od 50%.

Uz laboratorijske uzorke papira otisnut je i tržišni novinski papir UPM News C kao kontrolni uzorak (oznake K) čijoj kvaliteti otisaka težimo pri izboru sirovina za izradu papira.



Slika 9. UV hibridni inkjet pisač Rastek H652

3.4. Metodologija ispitivanja

U svrhu ispitivanja utjecaja pulpe slame žitarica u tiskovnim podlogama na kemijsku stabilnost otisaka, otisnuti uzorci laboratorijskih papira izloženi su djelovanju anorganskih i organskih kiselina (tablica 4).

Tablica 4. Kiseline kao agensi korišteni za određivanje kemijske stabilnosti otisaka

<i>Kiselina</i>	<i>w, %</i>	<i>Vrijeme tretmana, min</i>
KLOROVODIČNA	5	10
SULFATNA	5	10
OCTENA	5	30
LIMUNSKA	5	60

Ispitivanje je načinjeno prema internacionalnom standardu ISO 2836:2004 u području grafičke industrije. Obrada s otopinama kiselina, $w = 5\%$, načinjena je na svim otisnutim

uzorcima koji su prethodno izrezani na dimenzije 2 x 5 cm. Obrada se vršila na način da su po 2 filter papira prvotno namočena u otopinu određene kiseline, zatim je na satno staklo prvotno stavljen 1 namočen filter papir pa otisnuti uzorak i opet 1 namočen filter papir te satno staklo koje je u konačnici bilo otežano s utegom od 1 kg. Uzorci su na opisani način bili izloženi djelovanju svake kiseline, ovisno o vrsti kiseline, u trajanju od 10 minuta do jednog sata, nakon čega je svaki uzorak ispran s destiliranom vodom i sušen u sušioniku 30 minuta pri temperaturi od 30°C.

3.4.1. Mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otisaka

Spektrofotometar je uređaj koji mjeri promjene u refleksiji, transmisiji ili zračenju, u intervalima, duž valnih duljina vidljivog dijela spektra. Kao rezultat mjerenja faktora refleksije ili transmisije u pojedinim valnim područjima (intervalima) dobiva se spektrofotometrijska krivulja. Najčešće korišteni sustav opisivanja obojenja je CIE Lab 3D sustav boja čije koordinate opisuju svjetlinu, zasićenje i kromatičnost boja. Koordinate obojenja moguće je uspoređivati s bilo kojim obojenim uzorkom te se u ovom istraživanju uspoređivala vrijednosti obojenja ne tretiranog i određenom kiselinom tretiranog otiska. Prilikom uspoređivanja vrijednosti obojenja otiska primjenjuje se CIE Lab ΔE_{00} formula kojom se izračunava razlika u obojenju uslijed kemijskog tretmana kiselinom:

$$\Delta E_{00}^* = \left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H} \right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}$$

gdje su: $\Delta L'$ – razlika svjetline otiska prije i poslije kemijskog tretmana
 $\Delta C'$ – razlika zasićenja otiska prije i poslije kemijskog tretmana
 $\Delta H'$ – razlika tona otiska prije i poslije kemijskog tretmana
 R_T – rotacijska funkcija
 k_L, k_C, k_H – faktori za varijacije u eksperimentalnim uvjetima
 S_L, S_C, S_H – funkcije težine za svjetlinu, kromatičnost i ton

Na temelju dobivenih rezultata moguće je odrediti stabilnost otiska na djelovanje kiseline te na postojanost kvalitete reprodukcije određene boje. Za vizualizaciju se koristimo tablicom 5.

Tablica 5. Vizualna valorizacija razlike u obojenju

<i>ΔE_{00}</i>	<i>opis</i>
0 – 1	jako mala razlika
1 – 2	mala razlika
2 – 3,5	srednja razlika
3,5 – 5	velika razlika
> 5	značajna razlika

4. REZULTATI

4.1. Kolorimetrijske vrijednosti otisaka prije tretiranja kiselinama

Svim uzorcima višebojnih inkjet otisaka prije ispitivanja kemijske otpornosti na djelovanje anorganskih i organskih kiselina određene su kolorimetrijske vrijednosti te su rezultati u tablicama 6.-9. prikazani kao srednja vrijednost 50 spektrofotometrijskih mjerenja uz izračunatu standardnu devijaciju.

Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako svi višebojni otisci na laboratorijskim papirima, bez obzira na njihov sastav, daju boju približno istih $L^* a^* b^*$ vrijednosti. Također je uočeno kako laboratorijski papiri bilo s određenim udjelom pulpe slame ili bez dodatka pulpe slame (N) nakon otiskivanja u boji odstupaju od otiska dobivenog na tržišnom novinskom papiru (K). Razlog tome je obrada površine u industrijskoj proizvodnji papira, koja je kod laboratorijske proizvodnje papira izostala.

Tablica 6. $L^* a^* b^*$ vrijednosti C+M otisaka

Tiskovna podloga	C+M								
	L^*			a^*			b^*		
K	23,80	±	1,21	17,61	±	2,28	-38,95	±	1,05
N	27,07	±	1,56	14,94	±	2,37	-34,18	±	1,50
1NP	27,05	±	1,41	13,40	±	2,53	-31,73	±	1,75
2NP	26,46	±	1,43	13,31	±	2,30	-31,50	±	1,49
3NP	26,28	±	1,40	12,95	±	2,64	-30,71	±	2,03
1NJ	30,51	±	1,25	11,91	±	2,55	-28,66	±	1,34
2NJ	26,33	±	1,49	12,50	±	2,28	-30,16	±	2,01
3NJ	27,42	±	1,17	11,46	±	2,22	-28,17	±	1,52
1NTR	26,08	±	1,35	14,16	±	2,47	-32,99	±	1,57
2NTR	26,46	±	1,63	12,92	±	2,60	-30,78	±	1,97
3NTR	26,81	±	1,78	12,18	±	2,18	-29,61	±	2,14

Tablica 7. $L^*a^*b^*$ vrijednosti C+Y otisaka

Tiskovna podloga	C+Y					
	L^*		a^*		b^*	
K	44,27	± 1,01	-57,16	± 1,27	15,67	± 1,26
N	45,67	± 1,04	-52,91	± 1,45	16,31	± 1,15
1NP	44,62	± 0,90	-52,18	± 2,01	16,29	± 1,33
2NP	44,36	± 1,04	-51,40	± 2,17	16,43	± 1,25
3NP	44,26	± 1,13	-51,23	± 2,54	16,36	± 1,25
1NJ	44,69	± 1,22	-50,70	± 2,29	16,22	± 1,38
2NJ	44,38	± 0,88	-49,95	± 2,29	16,17	± 1,31
3NJ	43,75	± 0,99	-48,33	± 2,08	15,89	± 1,40
1NTR	44,47	± 0,91	-52,12	± 1,80	16,45	± 1,29
2NTR	44,11	± 1,02	-52,25	± 2,33	16,84	± 1,30
3NTR	45,40	± 0,89	-48,46	± 2,28	15,95	± 1,28

Tablica 8. $L^*a^*b^*$ vrijednosti M+Y otisaka

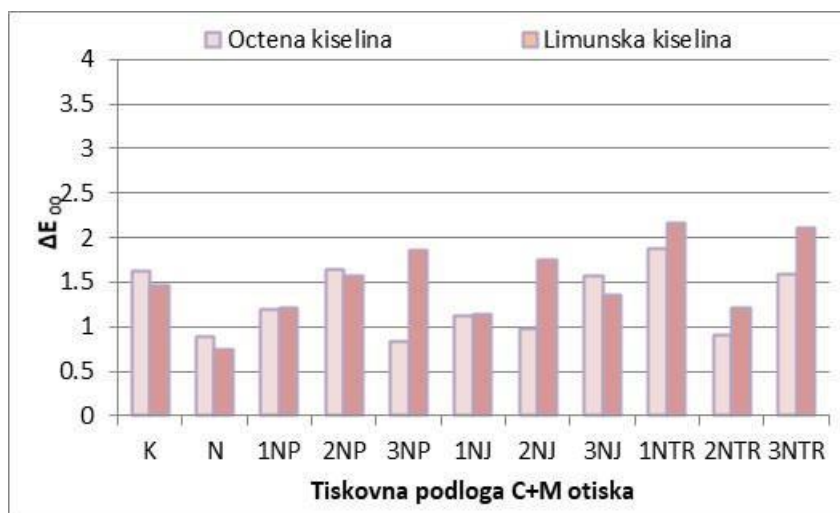
Tiskovna podloga	M+Y					
	L^*		a^*		b^*	
K	45,14	± 0,74	57,58	± 2,61	38,62	± 2,76
N	46,49	± 0,95	56,40	± 2,41	34,93	± 2,29
1NP	46,56	± 0,93	55,36	± 2,34	34,30	± 2,12
2NP	46,49	± 1,00	55,49	± 2,44	34,51	± 2,16
3NP	46,16	± 0,99	55,56	± 2,32	34,82	± 2,11
1NJ	46,90	± 0,96	54,49	± 2,21	33,21	± 1,91
2NJ	46,19	± 0,94	54,66	± 2,36	33,94	± 2,12
3NJ	46,12	± 0,92	54,08	± 2,53	33,32	± 2,11
1NTR	46,69	± 1,00	55,90	± 2,37	34,78	± 2,11
2NTR	46,05	± 1,06	55,82	± 2,37	34,87	± 2,16
3NTR	46,62	± 1,06	54,21	± 2,57	33,00	± 2,26

Tablica 9. $L^*a^*b^*$ vrijednosti C+M+Y otisaka

Tiskovna podloga	C+M+Y								
	L^*			a^*			b^*		
K	20,46	±	1,50	-2,50	±	0,39	-2,87	±	0,30
N	23,64	±	1,45	-2,56	±	0,41	-1,88	±	0,21
1NP	22,83	±	1,69	-2,56	±	0,30	-1,73	±	0,23
2NP	23,84	±	1,74	-2,41	±	0,40	-1,57	±	0,24
3NP	23,04	±	2,07	-2,66	±	0,43	-1,59	±	0,24
1NJ	23,85	±	1,94	-2,16	±	0,36	-1,54	±	0,18
2NJ	23,85	±	1,76	-2,36	±	0,51	-1,29	±	0,21
3NJ	24,18	±	2,05	-2,48	±	0,42	-1,09	±	0,30
1NTR	22,08	±	1,61	-2,34	±	0,41	-1,52	±	0,21
2NTR	23,08	±	1,68	-2,38	±	0,38	-1,28	±	0,22
3NTR	23,81	±	2,04	-2,57	±	0,41	-1,15	±	0,25

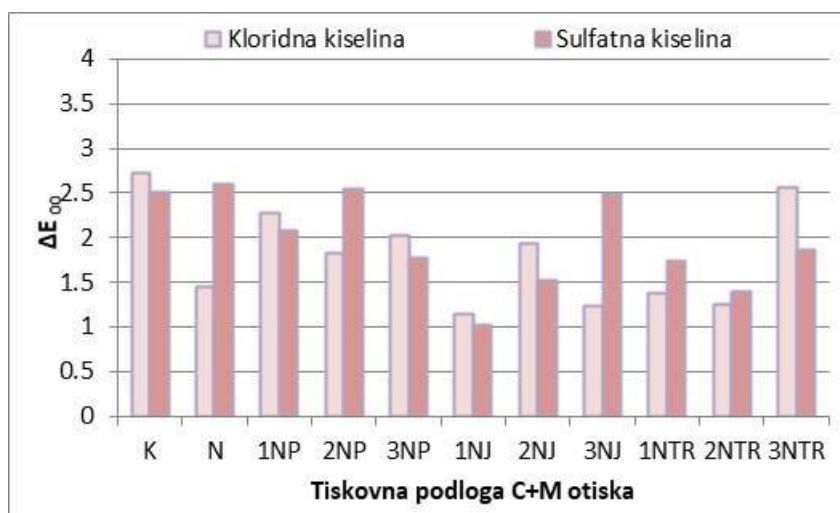
4.2. Kolorimetrijske vrijednosti otisaka nakon tretiranja kiselinama

Nakon tretmana otisaka kiselinama kao kemijskim agensima, ponovo su određene spektrofotometrijskih vrijednosti obojenja te se na temelju vrijednosti izmjerenih na ne tretiranim i određenom kiselinom tretiranim otiscima izračunala Euklidska razlika obojenja za svaki višebojni otisak.



Slika 10. ΔE_{00} C+M otisaka uslijed tretmana organskim kiselinama

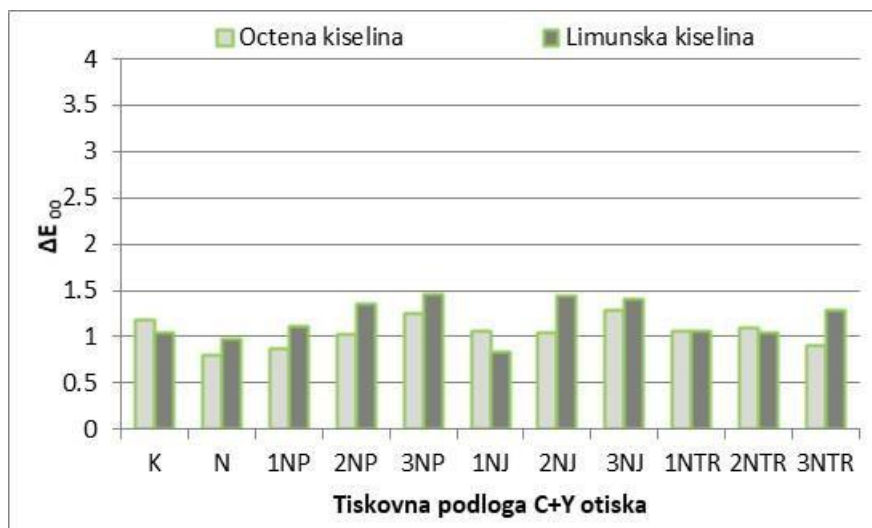
Iz rezultata prikazanih na slici 10 vidljivo je kako najveću stabilnost na organske kiseline (octenu i limunsku) pokazuju C+M otisci na laboratorijskom papiru načinjenom iz pulpe recikliranih vlaknaca (tiskovna podloga N). Naime C+M otisci na tiskovnoj podlozi N imaju $\Delta E_{00} < 0,9$. Dodatak pulpe slame svih žitarica smanjuje kemijsku stabilnost C+M otisaka, te što je udio pulpe slame u papiru kao tiskovnoj podlozi veći to je kemijska stabilnost otiska manja. Međutim važno je naglasiti kako je maksimalna razlika u C+M boji nakon tretmana organskim kiselinama uočena za otisak na papiru 3NTR iznosila 1,85 što je oku prosječnog promatrača neuočljiva promjena u boji. Također je zanimljivo kako tržišni novinski papir načinjen iz recikliranih vlaknaca (K) kao tiskovna podloga u odnosu na laboratorijske papire (bez i s dodatkom pulpe slame) daje C+M inkjet otiske manje kemijske stabilnosti pogotovo na octenu kiselinu koja je jača organska kiselina od limunske.



Slika 11. ΔE_{00} C+M otisaka uslijed tretmana anorganskim kiselinama

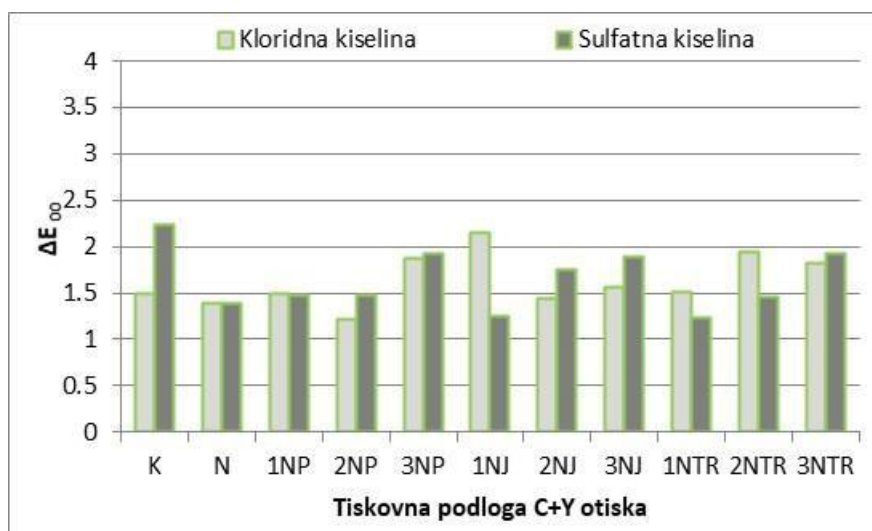
Na slici 11 prikazane su vrijednosti ΔE_{00} višebojnog inkjet otiska (C+M) nakon tretmana s anorganskim kiselinama. Vidljivo je kako i za jake anorganske kiseline najveću promjenu u boji pokazuju C+M otisci na tržišnom novinskom papiru (K) gdje vrijednost ΔE_{00} prelazi preko 2,5 što spada već u oku uočljive razlike u boji. Svi C+M otisci na laboratorijskim tiskovnim podlogama pokazuju veću kemijsku stabilnost od otisaka na tiskovnoj podlozi N. Zanimljivo je kako dodatak pulpe ječma u tiskovne

podloge daje otiske s najvećom kemijskom stabilnosti na anorganske kiseline od svih promatranih tiskovnih podloga.



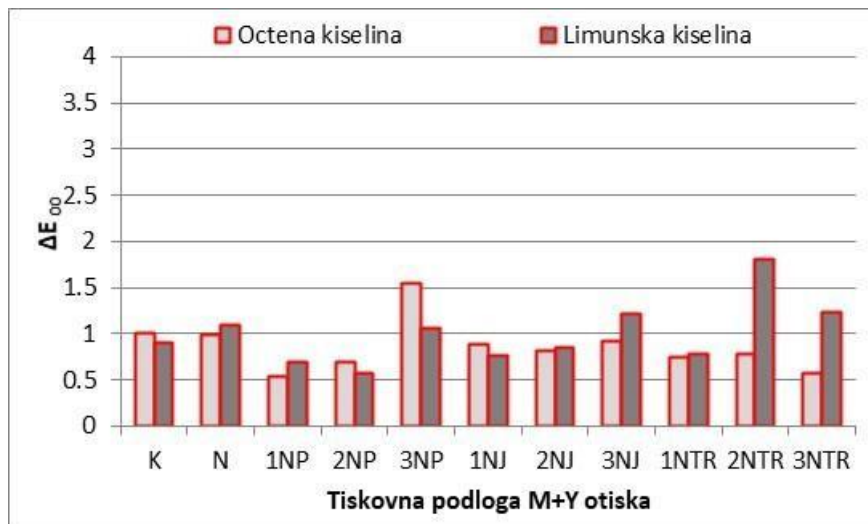
Slika 12. ΔE_{00} C+Y otisaka uslijed tretmana organskim kiselinama

Višebojni C+Y otisci na svim analiziranim tiskovnim podlogama (s i bez dodatka pulpe slame žitarica) pokazuju približno jednaku kemijsku stabilnost na organske kiseline (slika 12). Za sve otiske ΔE_{00} se kreće u intervalu od 0,8 do 1,4 što ukazuje na dobru kemijsku stabilnost svih C+Y otisaka.



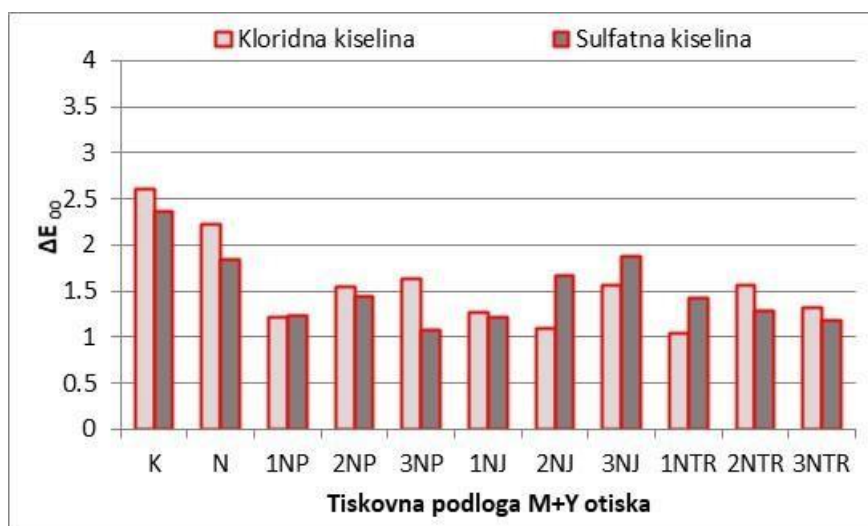
Slika 13. ΔE_{00} C+Y otisaka uslijed tretmana anorganskim kiselinama

Usljed tretmana anorganskim kiselinama C+Y otisci pokazuju veće promjene u boji nego tretmanom u organskim kiselinama (slika 13). I u ovom slučaju svi papiri kao tiskovna podloga daju C+M otiscima približno jednaku kemijsku stabilnost (ΔE_{00} od 1,3 do 2,2) te nastale promijene u boji ljudskom oku nisu zamjetne.



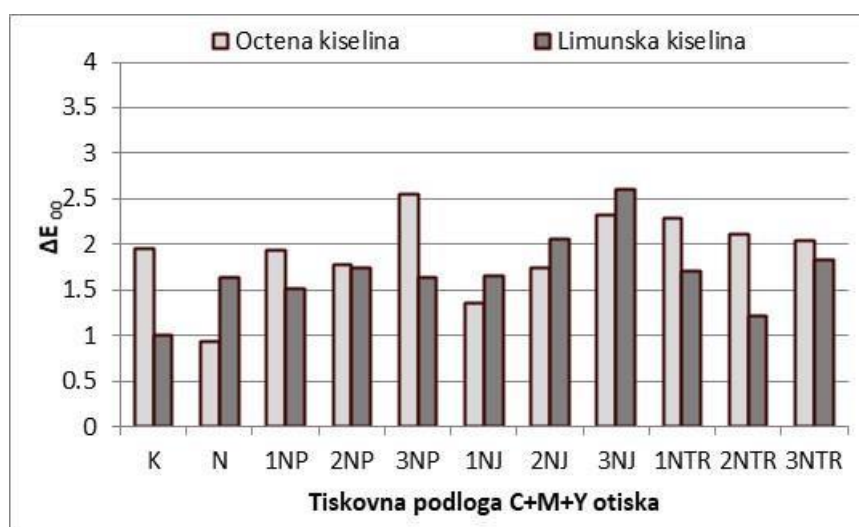
Slika 14. ΔE_{00} M+Y otisaka uslijed tretmana organskim kiselinama

Na slici 14 vidljivo je kako sve promatrane tiskovne podloge nakon višebojnog otiskivanja inkjet digitalnom tehnikom tiska daju M+Y otiske dobre kemijske stabilnosti. Naime za sve tiskovne podloge, nakon tretmana organskim kiselinama, ΔE_{00} se kreće u intervalu od 0,7 do 1,2 što je ljudskom oku nije zamjetno.



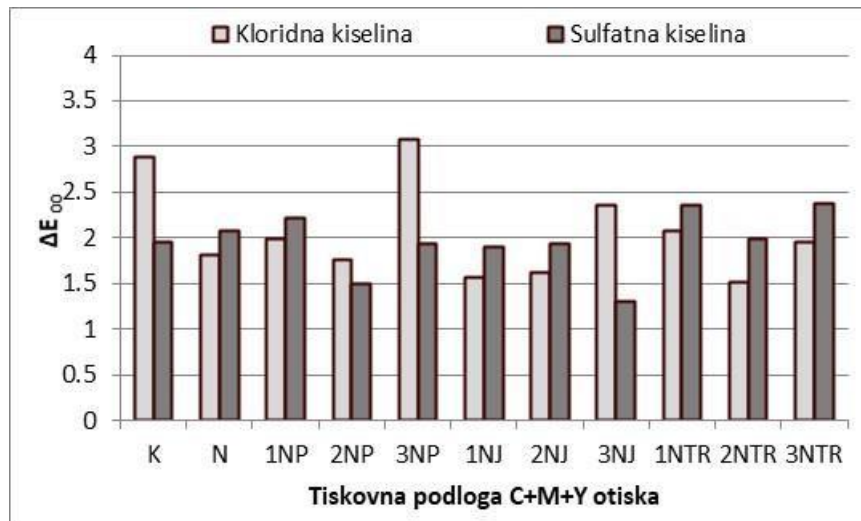
Slika 15. ΔE_{00} M+Y otisaka uslijed tretmana anorganskim kiselinama

Višebojni M+Y otisci na svim analiziranim tiskovnim podlogama (s i bez dodatka pulpe slame žitarica) pokazuju zamjetno slabiju kemijsku otpornost na anorganske kiseline nego na organske (slika 15). Najmanje stabilni M+Y otisci na kloridnu i sulfatnu kiselinu su otisci načinjeni na podlogama bez dodatka pulpe slame žitarica (K i N). Promjene u boji M+Y otisaka na tiskovnim podlogama s pulpom slame žitarica uslijed tretmana anorganskim kiselinama ljudskom oku nisu zamjetne ($\Delta E_{00} < 2$), dok su promjene u boji na otiscima K i N zamjetne ($\Delta E_{00} \geq 2$).



Slika 16. ΔE_{00} C+M+Y otisaka uslijed tretmana organskim kiselinama

Očekivano od svih višebojnih otisaka, C+M+Y otisak na svim analiziranim tiskovnim podlogama pokazuje najmanju kemijsku stabilnost kako na organske (slika 16) tako i na anorganske kiseline (slika 17). Generalno se stabilnost ovih otisaka na organske kiseline smanjuje što je udio pulpe slame žitarica u tiskovnoj podlozi već te se ΔE_{00} za ove otiske kreće u intervalu od 1,3 do 2,6. Degradacija boje višebojnog C+M+Y otisak na svim analiziranim tiskovnim podlogama je veća uslijed tretmana anorganskim kiselinama nego organskim te se ΔE_{00} za ove otiske kreće u intervalu od 1,3 do 3,1.



Slika 17. ΔE_{00} C+M+Y otisaka uslijed tretmana anorganskim kiselinama

5. ZAKLJUČAK

Razlika u obojenju višebojnih UV inkjet otisaka vidljiva je uslijed tretmana s različitim kiselinama temeljem kojih se definira kemijska stabilnost otiska. Generalno stupanj narušenosti kvalitete reprodukcije boje svih višebojnih otisaka je veći uslijed djelovanja jakih anorganskih kiselina u odnosu na slabe organske kiseline. Kod C+Y i M+Y otisaka uočeno je kako tiskovna podloga s dodatkom pulpe slame žitarica u svim omjerima daje otiscima jednaku pa čak i bolju stabilnost na kiseline kao kemijske agense. Kod C+M i C+M+Y višebojnih UV inkjet otisaka uočeno je da im se kemijska stabilnost smanjuje s porastom udjela pulpe slame žitarica u tiskovnoj podlozi na kojoj su otisnuti. No međutim ΔE_{00} ukazuje kako su ove razlike u boji višebojnih UV inkjet otisaka vrlo male te za većinu otisaka su vrijednosti $\Delta E_{00} < 2,5$.

Ovim rezultatima možemo zaključiti da tiskovne podloge s pulpom slame žitarica mogu biti namjenjene za dobar dio grafičke proizvodnje, prije svega ambalaže, ali i za ostala područjima grafičke industrije. Kako ambalažna industrija sve više raste, povećava se i potrošnja drveta kao sirovine, a ova alternativna sirovina će pridonijeti smanjenju potrošnje istih uz zadovoljavajuću kvalitetu otiska i izrade. Vrlo je važno da industrija pulpe i papira sve više koristi ovakve eko-obnovljive sirovine kako bi povećali ekološku osviještenost te osigurali budućnost nama i budućim naraštajima.

6. LITERATURA

- [1] <https://burza.com.hr/portal/uredski-papir-od-slame/5228>
- [2] B. Lozo (2019). Nastavni materijali kolegija Papir, skripta iz predavanja kolegija Papir, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- [3] S. Jamnicki Hanzer (2019). Nastavni materijali kolegija Papir, vježbe iz kolegija Papir, Merlin, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- [4] S. Horvatić (2009). Grafika – Papiri i Kartoni, Grafička škola u Zagrebu, Zagreb.
- [5] H. Kipphan, L. G. Wade (2000). Handbook of Print Media
- [6] https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/tiskarska_tehnika.pdf, (pristup: 20.06.2020.)
- [7] S. Bolanča, K. Golubović (2008). Tehnologija tiska od Gutenberga do danas Senj, Senjski zbornik: prilozi za geografiju, etnologiju, gospodarstvo, povijest i kulturu, Vol. 35 No. 1, 125-146.
- [8] I. Majnarić, T. Leskovec (2009). Ink-jet tisak (jučer, danas, sutra), CROPRINT, Grafički fakultet sveučilišta u Zagrebu, rujan 3/2009, str. 48
- [9] https://materijali.grf.unizg.hr/media/boje%20za%20digitalne%20tehnike_toneri.pdf
- [10] I. Zjakić (2019). Glavne tehnike tiska, predavanje, 2019. Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- [11] https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/KISELINE_I_BAZE.doc.pdf (pristup 27.06.2020.)
- [12] Wikipedija, <https://hr.wikipedia.org> (pristup: 01.05.2020.)
- [13] Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 2017.
- [14] M. Rožić (2018). Nastavni materijali kolegija Kemija 2, Kemija 2 skripta, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- [15] Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr> (pristup: 10.06.2020.)
- [16] M. Rožić, I. Plazonić (2018). Nastavni materijali kolegija Kemija 2, Vježbe Kemija 2, https://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/kemija%202_08_09..pdf Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2018.
- [17] I. Plazonić (2014). Slama žitarica kao alternativni izvor vlaknaca u izradi papira za novinski tisak, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb; p. 195.