

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

ZAVRŠNI RAD

Jakov Radovčić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ KISELINA NA KEMIJSKU STABILNOST
JEDNOBOJNIH DIGITALNIH OTISAKA NA
PAPIRIMA S PULPOM SLAME

Mentor:

doc. dr. sc. Ivana Plazonić

Student:

Jakov Radovčić

Zagreb, 2020.

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

SAŽETAK

Najiskorišteniji izvor sirovine za proizvodnju papira u svijetu je drvo. Različite vrste crnogoričnog i bjelogoričnog drva osnovni su izvor primarnih celuloznih vlaknaca. Činjenica da je za izradu jedne tone papira potrebno oko dvije tone drva podigla je globalnu svijest o rizicima eksploatacija šuma te je pridodana važnost novom izvoru sirovine, starom papiru. Iako se recikliranjem starog papira količina drvene sirovine u papirnoj industriji može znatno smanjiti, stari papir je sirovina koja se može reciklirati do sedam puta nakon čega celulozna vlakna postaju prekratka i neuporabljiva. Stoga se danas sve više okreće alternativnim izvorima celuloznih vlaknaca. U mnogim zemljama s ratarskom proizvodnjom slama se kao nusprodukt proizvodnje žitarica nametnula kao potencijalna lignocelulozna sirovina.

Cilj ovog završnog rada je procjena uporabljivosti pulpe slame žitarica za proizvodnju papira kao tiskovne podloge na temelju kemijske stabilnosti jednobojskih inkjet otisaka. U tu svrhu na Rapid Köthen uređaju za automatsku izradu laboratorijskih listova formirane su tiskovne podloge na način da se pulpa dobivena iz slame pšenice, ječma i pšenoraži miješala s pulpom recikliranih drvnih vlaknaca u različitim masenim omjerima. Otiskivanje laboratorijski formiranih tiskovnih podloga načinjeno je digitalnom tehnikom tiska UV inkjet u punom tonu cijan, magentom, žutom i crnom bojom. U svrhu ispitivanja utjecaja pulpe slame u tiskovnim podlogama na kemijsku stabilnost otisaka, otisnuti uzorci izloženi su djelovanju različitih anorganskih i organskih kiselina pod uvjetima definiranim u internacionalnom standardu ISO 2836:2004. Određivanjem spektrofotometrijskih vrijednosti obojenja netretiranog i određenom kiselinom tretiranog otiska izračunata je Euklidska razlika obojenja na temelju koje je definirana stabilnost obojenja odnosno stupanj narušenosti kvalitete otiska.

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

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Izbor teme za završni rad	1
1.2. Cilj i zadaci završnog rada	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Papir	2
2.1.1. <i>Celulozne sirovine za proizvodnju papira</i>	3
2.1.2. <i>Slama</i>	4
2.1.3. <i>Otpadni, iskorišteni papir</i>	5
2.2. Inkjet pisači	6
2.2.1. <i>Vrste inkjet pisača</i>	7
2.2.2. <i>Boje za Inkjet</i>	8
2.3. Sustav boja CIELAB	9
2.3.1. <i>Euklidova razlika boja</i>	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Kemikalije	12
3.2. Uređaji	12
3.3. Plan i metodologija ispitivanja	13
3.4. Materijali i metode	14
3.4.1. <i>Priprema pulpe iz slame žitarica</i>	14
3.4.2. <i>Priprema pulpe iz tržišnog novinskog papira</i>	14
3.4.3. <i>Izrada laboratorijskih uzoraka papira</i>	15
3.4.4. <i>Otiskivanje laboratorijskih uzoraka papira</i>	16
3.4.5. <i>Određivanje kemijske stabilnosti otisaka kiselinama</i>	17
4. REZULTATI	19
4.1. Kolorimetrijske vrijednosti otisaka prije tretmana kiselinama	19
4.2. Kolorimetrijske vrijednosti otisaka poslije tretmana kiselinama	21
ZAKLJUČAK	26
LITERATURA	27

1. UVOD

1.1. Izbor teme za završni rad

Iako digitalizacija zahvaća sve veći dio društva te se sve više usluga pruža digitalno, a ne više putem „papira“, statistike pokazuju da potrošnja papira konstantno raste. Danas na tržištu gotovo da nema niti jednog proizvoda koji ne treba neku vrstu papirnatu ambalažu. Budući da je drvo osnovna sirovina za proizvodnju papira, a kako se teži smanjenju eksploatacije šume zbog zaštite ekologije, to se pronalaze alternativna rješenja za proizvodnju papira. Tako se u proizvodnji papira kao alternativna sirovina iskorištava slama koja je ujedno i nusprodukt u proizvodnji žitarica. Ekološkim akcijama se potiče svijest građana te propisima regulira poticanje stanovništva na odvajanje papirnato otpada u svrhu reciklaže. Na taj način se teži očuvanju šume kao pluća planeta Zemlje i zaštite ekosustava.

1.2. Cilj i zadaci završnog rada

Cilj ovog završnog rada je ispitivanje utjecaja kiselina na kemijsku stabilnost jednobojnih otisaka koji su otisnuti inkjet tehnologijom na papirima načinjenim od pulpe slame i pulpe recikliranih vlakana u različitim omjerima. S obzirom da je slama nusprodukt u proizvodnji žitarica, a može poslužiti u proizvodnji papira koji ne zahtjeva veliku čvrstoću, bitno je načiniti brojne analize kako bi se mogla dati preporuka za koje kategorije papira i grafičke proizvode bi se ova alternativna sirovina mogla upotrebljavati.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Papir

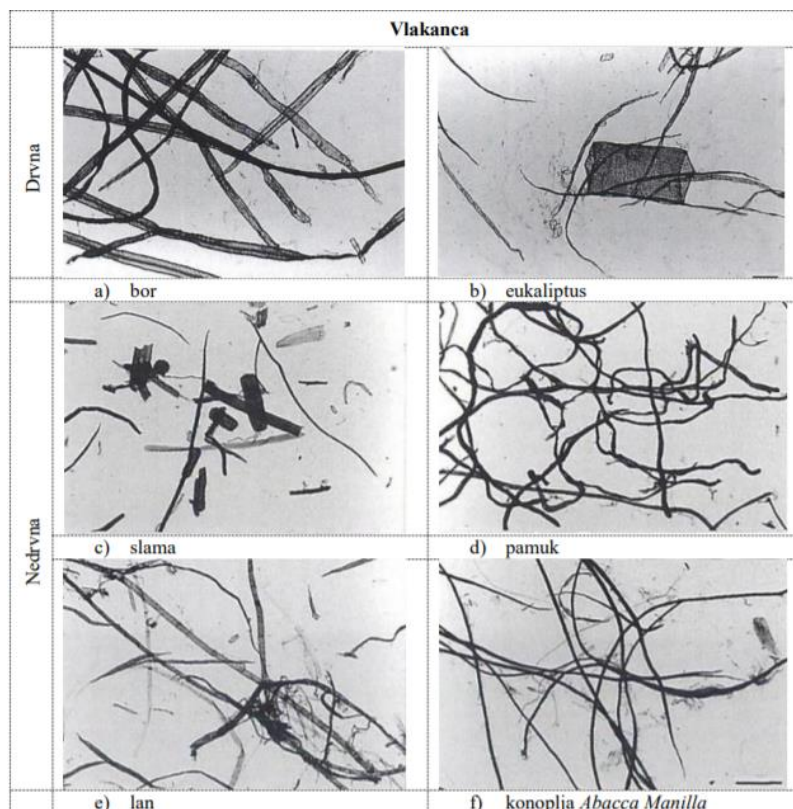
Papir (lat. papyrus, papyrus) je proizvod plošnog izgleda proizveden iz vodene suspenzije biljnih vlakana na stroju s finim sitom, koje omogućuje njihovo preplitanje i oblikovanje u tanak list. Papir se, kao jako pogodna podloga za pisanje, pokazao veoma koristan i značajan kroz povijest čovječanstva pa tako i u današnjici [1]. Primarno se sastoji od biljnih celuloznih vlakana, dok se vlakna mineralnog ili sintetskog porijekla rjeđe upotrebljavaju. Celuloza je glavni sastojak stijenki biljnih stanica čiju strukturu čini niz glukozičnih jedinica međusobno povezanih 1,4 glikozidnom vezom [2]. Pretežno se pojavljuje u obliku vlakana čiju strukturu uvjetuju fibrili – skupine celuloznih lanaca te su kao takva obično netopljiva u slabim lužinama i kiselinama te organskim otapalima. Celuloza nastaje u prirodi procesom fotosinteze te čini skoro polovinu tvari od kojih su građene stijenke stanica u drveću i jednogodišnjim biljkama.

Za proizvodnju papira upotrebljava se takozvana tehnička celuloza, koja osim čiste celuloze sadrži veći ili manji udio lignina i hemiceluloze te male količine smole, voska i mineralnih tvari. Obzirom da celulozna vlakanca ne mogu samostalno formirati papir, u postupku proizvodnje papira ili naknadno se dodaju dodatci poput punila, keljiva i boja. Punila su anorganski, najčešće mineralni dodaci koji se dodaju u masu tijekom proizvodnje papira u obliku praškastih bijelih pigmenata. Najčešće korištena punila su karbonati (CaCO_3), oksidi (TiO_2) ili silikati ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$). Čestice punila smještaju se između vlakancima i djelomično popunjavaju šupljine u vlaknastoj strukturi papira. Uloga punila u strukturi papira je višestruka. Punilo utječe na mogućnost povećanja gramature papira, a bez povećanja debljine do koje bi došlo dodavanjem vlakanca. Punila doprinose i optičkim svojstvima papira na način da im povećavaju svjetlinu, bjelinu i opacitet. Dodatkom punila pospješuju se i tiskovna svojstva papira na način da postaju podatniji za tisak jer su kompaktniji i površina im je glađa. Veći udio punila među vlakancima utječe na smanjenje otpornosti papira prema kidanju, cijepanju i prskanju. Keljiva su organski dodaci papiru koji se mogu dodavati u masu prilikom proizvodnje ili u obliku tankog površinskog premaza. Mogu biti biljnog, životinjskog ili sintetskog porijekla, a najčešće se koriste biljne smole, škrob, parafin i sl. U odnosu na suhu masu vlakana, keljiva se u papir dodaju 3 – 4 %. Ovisno o količini korištenog keljiva papiri se dijele na nekeljene, četvrt-keljene, polu-keljene, tričetvrt-keljene i puno keljene papire. Uloga

keljiva je homogenizirati strukturu papira i doprinijeti smanjenju upojnosti, čime se doprinosi dimenzionalnoj stabilnosti samog papira. Celulozna vlakna su higroskopna (u uvjetima povećane vlažnosti ili u kontaktu sa vodom bubre), a bubrenje vlakana u listu papira uzrokuje povećanje dimenzije lista koje je izraženije u poprečnom toku vlakana nego u uzdužnom. Dodavanje keljiva ne može promijeniti higroskopan karakter celuloznih vlakana, ali može utjecati na smanjenje ili sprječavanje kontakta vlakana sa vodom (npr. tekućinom za vlaženje). Punokeljeni papiri se koriste za višebojni tisak, za izradu udžbenika, bilježnica i općenito pisaćih papira. Bitno je naglasiti kako se keljeni papiri manje površinski praše od nekeljenih papira. Bojila su dodaci papiru koji se najčešće dodaju u masu prilikom izrade papira, a mogu biti topiva ili pigmentna. Bojila služe za povećanje stupnja bjeline kod izrade bijelih papira ili za izradu obojenih papira u bilo kojem tonu. U skupinu bojila spadaju i specijalni dodaci za izradu izrazito bijelih papira, takozvana optička bjelila. Radi se o pigmentima koji djelomično apsorbiraju UV zračenje, a reflektiraju zrake iz vidljivog dijela u ljubičasto plavom ili plavom dijelu spektra čime stvaraju dojam iznimno bijele površine papira anulirajući žućkasti ton celuloze.

2.1.1. Celulozne sirovine za proizvodnju papira

Osnovna sirovina za proizvodnju papira – celulozna vlakanca mogu biti primarna (koja su dobivena iz biljne sirovine) i sekundarna vlakanca (reciklirana vlakanca dobivena od iskorištenih otpadnih papira i kartona). Drvo je najveći izvor primarnih vlakanaca za proizvodnju papira i papirnih proizvoda. Osnovne drvene sirovine za proizvodnju papira su četinjače (smreka, jela, bor) i listače (grab, bukva, kesten, hrast, breza, lipa, topola, vrba). Primarna vlakanca se mogu dobiti i preradom pamuka, lana, konoplje, jute, slame, kenafa, bagasa. Usprkos raznolikoj dostupnosti biljne biomase, drvo je i dalje najvažnija sirovina za proizvodnju celuloze. Tako, 90% ukupne svjetske proizvodnje celuloze dobiva se upravo iz drva preradom četinjača i listača, čija je biljna građa izrazito vlaknasta, a što je rezultat vlaknaste strukture molekule celuloze. Ostali izvori primarnih vlakana, ovisno o svom porijeklu, razlikuju se i po svojoj morfologiji (slika 1.).



Slika 1. Morfološka razlika vlakanaca drvne i nedrvne pulpe [3,4]

(izvor: [3] Roberts, J.C. (1996) Chemistry of Paper, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK

[4] I. Plazonić, Doktorski rad, 2014.)

2.1.2. Slama

U dijelovima svijeta, u kojima nema dovoljno šuma, dobar izvor sirovine za proizvodnju celuloze i papira, a kao sekundarni poljoprivredni proizvod (pšenice, ječma, zobi i riže) može biti i slama. Slama je jeftinija od drva, ali su njena vlakna mnogo kraća (od 1 do 3.4 mm duljine i 0.023mm prosječne širine). Upravo zbog kratkoće i finoće vlakana, slamu namjenjenu proizvodnji papira nije potrebno mnogo mljeti, a uz dodatak drvne celuloze prikladna je za izradu papira od kojih se ne traži veća čvrstoća. Kemijski sastav slame pšenice, ječma i pšenoraži ukazuje kako te sirovine sadrže dostatnu količinu celuloze te malu količinu lignina, anorganskih i pomoćnih tvari čime predstavljaju potencijalnu alternativnu sirovinu za dobivanje celuloznih vlakanaca [5]. Novije znanstvene spoznaje ukazuju da je slama pšenoraži (slika 2.) najpovoljnija za tehnološku obradu jer sadrži najmanji udio metala, primjerice željeza, cinka, aluminijska, kroma, nikla, olova te polumetala bora i silicija [6].



Slika 2. Ratarska kultura pšenoraž (hibrid pšenice i raži)

(izvor: [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Triticale>)

Iako je udio celuloze i lignina jedan od glavnih pokazatelja korištenja slame u proizvodnji papira bitno je naglasiti kako on varira ovisno o sorti i klimatskim uvjetima uzgojene biljke. Biljka, koju se želi upotrijebiti za dobivanje vlakanaca, mora imati dovoljan udio celuloze, mora biti dostupna u prirodi u velikoj količini, postupak njezinog prikupljanja i transporta mora biti što jednostavniji, prerada laka i jeftina i treba osiguravati kvalitetnu sirovinu za daljnju upotrebu. Upravo sve od navedenih karakteristika ima slama, stoga, u usporedbi sa drvnom sirovinom ima prednost jer je nusprodukt u proizvodnji žitarica i može se prikupljati svake godine, a za sječu drva je potrebno čekati 30 do 50 godina.

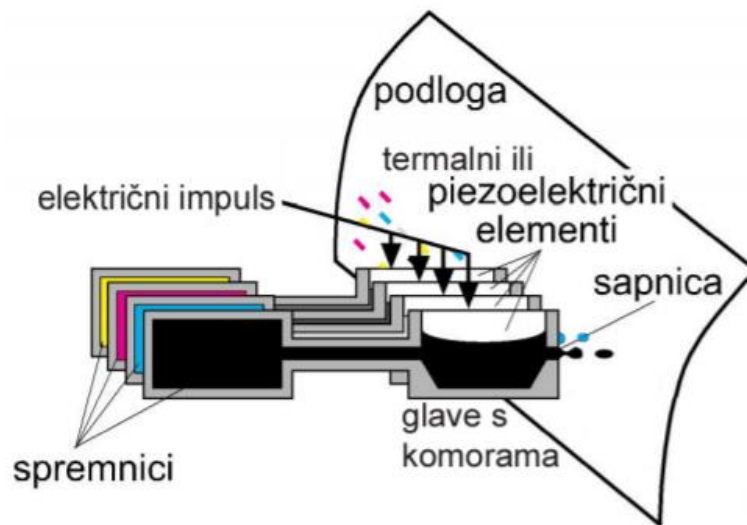
2.1.3. Otpadni, iskorišteni papir

Jedan list papira, prije nego što se raspadne, moguće je reciklirati četiri do šest puta. Prvi korak za korištenje starog papira i pripremu za ponovu upotrebu je prikupljanje i sortiranje papira. Posupkom recikliranja je teško dobiti kvalitetnu sirovinu ako papir prethodno nije odvojen od ostalog otpada, stoga je bitno da se papir za recikliranje skuplja odvojeno od ostalog otpada. Glavni izvori starog, iskorištenog papira su veliki trgovački centri unutar kojih se papirnati otpad odmah razvrstava. Sve više raste broj građana koji papir sakupljaju odvojeno. Papiri poput kontaminiranih papira iz domova zdravlja i bolnica, higjenskih papira, papira koji su bili u neposrednom kontaktu s kemikalijama i hranom se ne smiju reciklirati, već se smatraju otpadom. Papir se ne može beskonačno reciklirati obzirom da s vremenom papirna vlakna slabe. Uobičajeno je da se papir

proizvodi iz sirovine koja je dijelom papirno celulozno vlakno (nova sirovina), a u određenom se postotku dodaje sekundarna sirovina dobivena iz otpadnog papira. Udio sekundarne sirovine, tj. otpadnog papira ovisi o konačnoj namjeni proizvoda [8].

2.2. Inkjet pisači

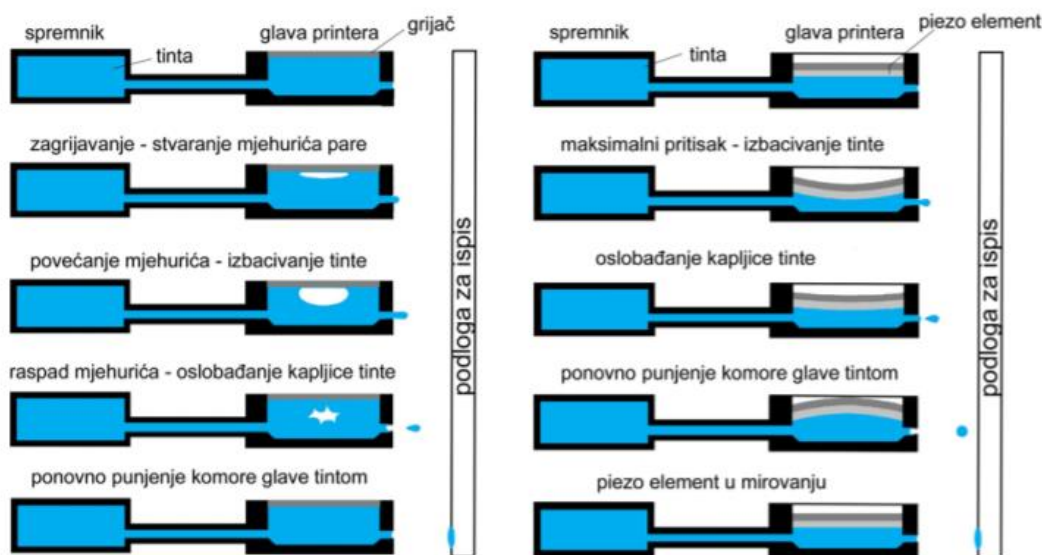
Inkjet pisači rade na principu prijenosa digitalnog zapisa putem računala do pisača koji potom izravno radi ispis na tiskovnoj podlozi i glavni su predstavnici takve digitalne tehnike ispisa. Tijekom ispisivanja kapljice tinte se izbacuju iz pisača direktno na podlogu pri čemu stvaraju otisak. Formiranje realne slike (slika 3.) omogućeno je metodom DOD, odnosno Drop on demand, koja se zasniva na tehnologiji otiskivanja kapljica tinte po potrebi na za to predviđena mjesta [8].



Slika 3. Princip DOD Inkjet ispisa [9]

(izvor: [9] Mikota M., Studija digitalne portretne fotografije, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb (2007.)

Ista je ujedno i najčešće korištena metoda te se također upotrebljava kod termalnog bubble jet i piezoelektričnog inkjet pisača (slika 4).



Slika 4. Princip bubble jet i piezoelektričnog inkjet ispisa [9]

(izvor: [9] Mikota M., Studija digitalne portretne fotografije, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb (2007.)

Budući da ovakvi pisari ne mogu stvarati pravu višetonsku sliku ispis sa vizualno kontinuiranim prijelazom tonova dobije se rastriranjem. Glavni problemi prilikom ispisa kod inkjet pisara su bili lošiji ispis svijetlih tonova i manji gamut, što je dovelo do dodavanja pete i šeste boje – svijetli cijan i svijetla magenta, uz standardne četiri (CMYK), te ponekad čak i do korištenja osam boja, posebne “duboke” crne i slično. No, isto tako, povećanjem broja boja usporava se ispis, a na korištenu podlogu nanosi se veća količina bojila što zahtjeva veću sposobnost prihvaćanja bojila te povećanu dimenzionalnu stabilnost.

2.2.1. Vrste inkjet pisara

Inkjet pisari su najčešće formata A4, iako postoje u veličinama za ispis do formata razglednice (najčešće prijenosni, spajaju se izravno na fotoaparat) te A3 i većih formata za zahtjevnije ispise [9].

Termalni inkjet ili bubble jet je najstarija DOD tehnologija. Za vrijeme ispisa tekuća tinta se dovodi iz spremnika do komore unutar glave pisača. Grijač se zagrijava i dobiva električni impuls prilikom čega se stvara mjehurić (engl. bubble) koji se širi te uz pritisak izbacuje tiskarsku boju na tiskovnu podlogu. Prilikom hlađenja grijača, mjehurić unutar komore nestaje, stvara se podtlak i dolazi nova količina tiskarske boje unutar komore.

Piezoelektrični inkjet ispis je karakteristika nekog elementa da se preoblikuje pomoću električnog impulsa, a da se bez njega vraća u početno stanje. Piezo elementi zajedno sa tintom se kreću prema komori iz spremnika koji zatitra i stvara povećani pritisak u komori sa tintom zbog električnog impulsa. Ako se povećava tlak u komori, tinta će se istisnuti kroz mlaznicu i izaći na podlogu za ispis.

2.2.2. Boje za Inkjet

Za dobar inkjet otisak, jedan od najbitnijih faktora je optimalna reologija tiskarske boje. Obzirom da tiskarska boja dolazi do podloge tako da prolazi kroz sapnice, važno je da su viskoznost, tečljivost i površinska napetost boje optimalne, tako da odgovaraju kompatibilnosti tiskovne podloge s bojom kojom se tiska. Tiskarska boja je idealna kada je dovoljno tekuća da bez problema prolazi kroz sapnice ispisne glave bez da ih začepi te da se ne osuši unutar sapnica. Boje koje se koriste za inkjet tisak mogu biti na bazi vode (engl. water-based), na bazi otapala (engl. solvent-based), na bazi ulja (engl. oilbased), a postoji i UV sušeće boje (engl. UV-curable).

Boje na bazi vode koriste se u kontinuiranom inkjet tisku te kućnim i uredskim DOD inkjet pisačima. Spadaju među jeftinije boje koje daju svijetlije otiske koji mogu brzo izbljediti, ali nisu otrovne. Za kvalitetan otisak potrebno je koristiti premaz prije tiska.

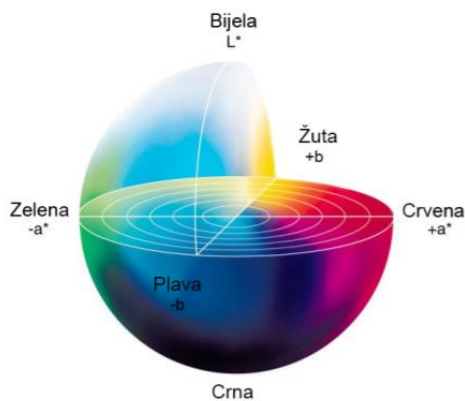
Boje na bazi otapala koriste se kod velikoformatnih inkjet pisača te u vanjskim (atmosferskim) uvjetima jer prilikom sušenja ispuštaju toksične hlapljive organske spojeve, ali suše brže od boja na bazi vode.

Boje na bazi ulja koriste se za kodiranje i označavanje ambalaže te u velikoformatnim pisačima. Nemaju hlapljivih spojeva kao boje na bazi otapala te brzo suše na poroznim podlogama.

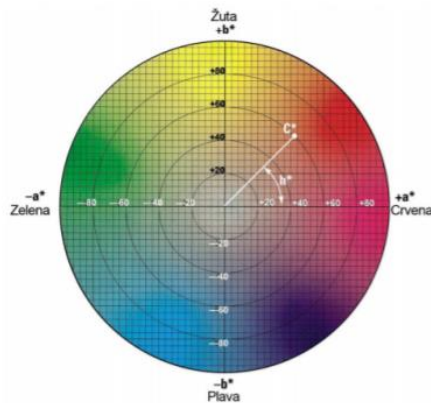
Boje koje suše UV zračenjem su u tekućem obliku sve dok se ne izlože UV svjetlu, nakon čega polimeriziraju i suše. UV sušće boje imaju malu šansu da boja blokira sapnicu ispisne glave inkjet-a, a garancija otisaka prilikom izlaganja vanjskim uvjetima je 5 godina, isto kao i za boje na bazi otapala, ali UV sušće boje su skuplje. Kod UV sušćih boja nema toksičnih hlapljivih organskih spojeva, ali kontakt sa nestabiliziranom bojom ili udisanje mirisa tijekom dužeg vremena može aktivirati alergijske reakcije na ljudskoj koži, zato se zrak filtrira prilikom tiska. UV lampe je potrebno redovito mijenjati zbog kvalitete i trajnosti otiska. Ove boje su vrlo pogodne za krute i neupojne podloge kao na primjer metal, staklo, drvo ili plastika, imaju dobru adheziju te su otporne na svjetlo i toplinu [10].

2.3. Sustav boja CIELAB

CIELAB (International Commission on Illumination, CIE, Lab color space) najpoptuniji je sustav boja koji je prihvaćen od francuske međunarodne komisije za rasvjetu. Taj sustav temelji se na percepciji boje standardnog promatrača čije koordinate odgovaraju teoriji suprotnih boja, odnosno parova. Također, sustav je neovisan o uređaju kojim se mjere, prikazuju i promatraju boje, a sadržava i opisuje one boje koje su vidljive ljudskom oku. CIELAB sustav sadrži tri koordinate. O_s je akromatska te prikazuje vrijednost svjetline L (luminance) od 0 do 100, gdje je 0 označava crnu, a 100 bijelu boju. O_x i O_y su kromatske i prikazuju položaj između zelene i crvene boje ($-a$ do a) te plave i žute boje ($-b$ do b). Ovdje se radi o trodimenzionalnom sustavu koji se može točno prikazati samo u trodimenzionalnom obliku (slika 5.). Dvodimenzionalni prikaz uključuje a i b koordinate i fiksnu vrijednost svjetline L (slika 6.), no vizualni prikaz spektra boja u ovom sustavu nikad nije u potpunosti točan, već služi samo za razumijevanje principa na kojem funkcionira.



Slika 5. CIELAB sustav [11]



Slika 6. Presjek CIELAB sustava [11]

(izvor: [11] <https://sensing.konicaminolta.asia/what-is-cie-1976-lab-color-space/>)

Najčešće korišteni sustavi kod digitalnog prikaza boja, odnosno grafičkog otiskivanja na podlogu su RGB i CMYK. Za razliku od CIELAB sustava, vezani su za uređaj ili medij i nije ih moguće izravno konvertirati u univerzalan sustav. U procesu pretvorbe, potrebno ih je prenijeti u apsolutni sustav boja (poput sRGB ili Adobe RGB), zatim ih povezati sa CIELAB sustavom i dobiti točne vrijednosti. Računalni programi poput Adobe, ICC profili te TIFF i PDF datoteke prepoznali su univerzalnost i primjenjivost ovog sustava koji se pojavljuje i koristi u tim računalnim programima.

2.3.1. Euklidova razlika boja

Ukupna razlika boja prema ΔE_{00}^* definirana je matematičkim izrazom:

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

pri čemu je: $\Delta L'$ - razlika svjetline otisaka prije i poslije tretmana

$\Delta C'$ - razlika zasićenja otiska prije i poslije tretmana

$\Delta H'$ - razlika tona otiska prije i poslije 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

Navedeni izraz koristi se pri izračunavanju kolorimetrijske razlike boja. Na primjeru navedenom u tablici 1 prikazane su brojčane i opisne vrijednosti Euklidske razlike boja.

Tablica 1. Kriteriji koji pokazuju koliko su velike razlike u boji

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Tijekom rada upotrebljene su sljedeće kemikalije:

- a) *za dobivanje pulpe iz slame žitarica*: - 16%-tna otopina natrijeve lužine (NaOH)
- b) *za analizu kemijske stabilnost otisaka*: - 5%-tna otopina kloridne kiseline (HCl)
 - 5%-tna otopina sulfatne kiseline (H₂SO₄)
 - 5%-tna otopina octene kiseline (CH₃COOH)
 - 5%-tna otopina limunske kiseline (C₆H₈O₇)

3.2. Uređaji

Tijekom rada upotrebljene su sljedeći uređaji:

- a) *za pripravu pulpe iz slame žitarica*: - Stacionarno kuhalo
 - Holländer Valley mlin
- b) *za izradu laboratorijskih papira*: - Digitalna analitička vaga
 - Dezintegrator
 - Homogenizator
 - Flotacijska ćelija
 - Uređaj Rapid Köthen
- c) *za otiskivanje*: - Digitalnom UV hibridni inkjet pisač Rastek H652 proizvođača EFI
- d) *za spektrofotometrijska mjerenja*: - Spektrofotometar SpectroEye

3.3. Plan i metodologija ispitivanja

Za potrebe ovog rada napravljeno je 10 različitih uzoraka laboratorijskih tiskovnih podloga promjera 20 cm gdje je u različitim masenim omjerima pomiješana pulpa slame žitarica (pšenice - P, ječma - J, tritikale - TR te pulpa recikliranih vlakanaca – N). U tablici 2 prikazani su maseni omjeri sirovine korištene pri izradi laboratorijskih uzoraka papira.

Tablica 2. Oznake korištene za laboratorijske uzorke papira te njihov sastav

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

Otiskivanje papira vršilo se pomoću digitalnog UV hibridnog inkjet pisača Rastek H652 proizvođača EFI pri standardnim laboratorijskim uvjetima (temperatura od 23°C i relativna vlažnost zraka od 50%). Ukupno je na laboratorijskim uzorcima papira otisnuto 40 jednotonskih uzoraka u punom tonu sa standardnim Rastek CMYK bojama. Važno je naglasiti kako se uz laboratorijske papire otisnuo u svim procesnim bojama i tržišni novinski papir (K) koji se služio kao izvor recikliranih vlakanaca u izradi papira s pulpom slame. Po otiskivanju svi otisci izrezani su na uzorke dimenzija 20 mm x 50 mm i podvrgnuti tretmanu različitim anorganskim (kloridna i sulfatna) i organskim (octena i limunska) kiselinama u svrhu određivanja kemijske stabilnosti otisaka. Svim uzorcima prije i nakon tretmana izmjerene su spektrofotometrijske vrijednosti na temelju kojih je definirana kemijska stabilnost otisaka. Spektrofotometrijske vrijednosti otisaka

određivane su spektrofotometrom SpectroEye (pri uvjetima standardnog osvjetljenja D50, status E i pod kutem promatranja od 2°). Stabilnost uzoraka promatrana je temeljem kolorimetrijske razlike odnosno Euklidske razlike uzoraka prije i nakon tretmana određenom kiselinom.

3.4. Materijali i metode

3.4.1. Priprema pulpe iz slame žitarica

Slama, kao izvor nedrvne sirovine, najzastupljeniji je nusprodukt ratarske proizvodnje na području Republike Hrvatske. Slama pšenice (P), ječma (J) i tritikale (TR) skupljena je na poljima nakon žetve žitarica te je očišćena od nečistoća propuhivanjem. Ručno je izrezana na duljinu od 1 do 3 cm te tako pripremljena slama svake žitarice podvrgnuta je termičkoj obradi u natrijevoj lužini pri temperaturi od 120°C i pri konstantom tlaku od 170 kPa kroz 60 minuta. U stacionarnom kuhalu omjer slame i lužine iznosio 1:10 gdje se na slamu mase 260 g djelovalo 16%-tnom otopinom natrijeve lužine. Po završetku obrade i hlađenja na sobnu temperaturu, dobiveni crni lug je dekantiran, a pulpa slame je podvrgnuta ispiranju vodom u dva ciklusa. U prvom ciklusu je dodano 10 l vodovodne vode temperature 23°C, te je suspenzija ručno miješana 5 minuta, a potom je dekantirana otpadna lužina. Postupak se ponovio sa novih 10 l vode. Nakon drugog ciklusa, ponovo je dekantirana otpadna lužina, a preostala sirovina je prenešena u Holländer Valley mlin na razvlaknjivanje. Dodatkom 23 l vode, pH suspenzije spušten je na 9, a temperatura na 24°C. Brzina vrtnje stroja za razvlaknjivanje iznosila je 500 okretaja/min, a vrijeme 40 minuta. Nakon procesa razvlaknjivanja skupljena je nedrvna sirovina te je pomoću automatske preše uklonjena zaostala tekućina. Izdvojena vlakanca slame svake pojedine žitarice sušila se na sobnoj temperaturi između listova bugaćica uz dodatno opterećenje utezima.

3.4.2. Priprema pulpe iz tržišnog novinskog papira

Papir finskog proizvođača UPM, UPM News C, od 100% recikliranih vlakana korišten je kao izvor drvne sirovine. Isti se često koristi u hrvatskim tiskarama za otiskivanje

dnevni novina veće naklade poput Jutarnjeg lista i 24 sata. Tehnički podaci ove sirovine navedeni su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike tržišnog novinskog papira korištenog kao izvora recikliranih vlakana

Karakteristika	Vrijednost
Gramatura (ISO 536)	(42,50) g/m ²
Obujam (ISO 534)	(1,40 – 1,55) cm ³ /g
Svjetlina (ISO 2470-2)	58,00 %
L-vrijednost (D65/10°) (ISO 5631-2)	83,40
a-vrijednost (D65/10°) (ISO 5631-2)	-0,30
b-vrijednost (D65/10°) (ISO 5631-2)	4,20 – 4,50
Opacitet (ISO 2471)	(92,00 – 94,00) %
Hrapavost po Bendstenu (ISO 8791-2)	(100,00 – 160,00) ml/min

Prije vaganja papir se trgao ručno na komadiće dimenzija 1 x 1 cm, te se masa definirala ovisno o željenom udjelu recikliranih vlakana u laboratorijskom uzorku papira (tablica 2.) koji se izrađivao na uređaju Rapid Köthen.

3.4.3. Izrada laboratorijskih uzoraka papira

Za izradu laboratorijskih listova papira (slika 7.), ovisno o vrsti uzorka, korištena je sirovina pulpe slame žitarica i recikliranih vlakana u različitim omjerima ali uvijek ukupne mase 80 g.

U dezintegrator je stavljena sirovina uz dodatak 1600 ml vodovodne vode, a proces dezintegracije odvijao se pri konstantnim parametrima (temperatura 45°C i pH ~ 8). Nakon 20 minuta, razvlaknjeni sadržaj je prebačen u homogenizator gdje je dodatkom vode suspenzija dosegla ukupni volumena od 10 l, pH vrijednosti 7,5 i temperaturu 45°C. Po završetku homogenizacije koja je trajala 5 minuta, izrađeni su laboratorijski listovi papira na automatskom uređaju Rapid Köthen. Za izradu svakog lista papira

korišteno je 195 ml dobivene homogenizirane suspenzije. Dobiveni listovi papira su promjera 20 cm i gramature 42,5 g/m².



Slika 7. Proces izrade laboratorijskog papira: (a) dezintegracija sirovine; (b) pulpa za izradu papira; (c) homogenizacija suspenzije; (d) izrada papira na Rapid Köthen uređaju; (e) laboratorijski papir; (f) osušeni laboratorijski papir spreman za otiskivanje

3.4.4. Otiskivanje laboratorijskih uzoraka papira

Otiskivanje laboratorijskih uzoraka papira izvedeno je na digitalnom UV hibridnom inkjet pisaču Rastek H652 proizvođača EFI (slika 8.). Otiskivanje je rađeno u punom tonu standardnim Rastek CMYK bojama, rezolucije 600 x 600 dpi (High quality mode 8 pass) pri brzini od 42,27 m²/h, te temperaturi 23°C i relativnoj vlazi 50%. Ukupno je otisnuto 40 jednobojnih uzoraka laboratorijskih uzoraka papira (slika 9.) koji su korišteni kao uzorci za analizu kemijske stabilnosti. Također je istim procesnim bojama otisnut i tržišni

novinski papir (oznaka K) kao referenca kojoj bi se laboratorijski listovi trebali što više približiti u svojim karakteristikama.



Slika 8. UV hibridni inkjet pisač Rastek H652



Slika 9. Jednobojni otisci (C,M,Y,K)

3.4.5. Određivanje kemijske stabilnosti otisaka kiselinama

Prema Arrheniusu kiseline su 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). Što je kiselina jača ona bolje disocira te je vrijednost K_a je veća. Anorganske kiseline su gotovo potpuno ionizirane u vodi pa su njihove konstante disocijacije veće od 1 dok su organske slabe kiseline s K_a vrijednostima manjim od 10^{-4} . Konstante disocijacije kiselina najčešće izražavamo u logaritamskom obliku, kao $\text{p}K_a$ vrijednosti:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Jače kiseline imaju niže $\text{p}K_a$ vrijednosti (i više K_a) i obrnuto, slabije kiseline imaju više $\text{p}K_a$ vrijednosti (i niže K_a).

U opisanim postupcima korištene su anorganske i organske kiseline. Od anorganskih kiselina odabrane su klorovodična i sulfatna kiselina te od organskih octena i limunska kiselina. Korištene kiseline razlikuju se po stupnju disocijacije, primjerice $\text{p}K_a$ jake sulfatne kiseline iznosi -9, dok $\text{p}K_a$ jake klorovodične kiseline iznosi -7. Octena kiselina kao slaba organska kiselina ima $\text{p}K_a$ 4,75, dok limunska kiselina ima $\text{p}K_a$ 2,79.

Utjecaj dodatka pulpe slame u sastav papira, kao tiskovnih podloga, na kemijsku stabilnost otisaka promatran je kroz djelovanje navedenih kiselina na jednobojne otiske (tablica 4.)

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

KISELINA	w, %	t, min
KLOROVODIČNA (HCl)	5	10
SULFATNA (H ₂ SO ₄)	5	10
OCTENA (CH ₃ COOH)	5	30
LIMUNSKA (C ₆ H ₈ O ₇)	5	60

Ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka je provedeno prema internacionalnom standardu ISO 2836:2004 u području grafičke industrije. Svi otisnuti uzorci prije određivanja kemijske stabilnosti izrezani su na dimenzije 2 x 5 cm. Obrada otopinama kiselina (w = 5%) se vršila na način da su po 2 filtera papira prvotno namočena u otopinu određene kiseline i zatim se određenim redoslijedom stavlja na satno staklo: jedan namočen filter papir, otisnuti uzorak i ponovo jedan namočeni filter papir te satno staklo koje je u konačnici otežano sa utegom od 1 kg. Otisnuti uzorci su na taj način bili izloženi djelovanju svake kiseline u trajanju od 10 minuta do 60 minuta, ovisno o vrsti kiseline, nakon čega je svaki otisnuti uzorak ispran destiliranom vodom i sušen u sušioniku u trajanju od 30 minuta pri temperaturi od 30°C.

4. REZULTATI

4.1. Kolorimetrijske vrijednosti otisaka prije tretmana kiselinama

Prije ispitivanja kemijske otpornosti otisaka na djelovanje anorganskih i organskih kiselina, svim uzorcima određene su kolorimetrijske vrijednosti. Dobiveni rezultati prikazani su kao srednja vrijednost 60 spektrofotometrijskih mjerenja uz izračunatu standardnu devijaciju (tablica 5.-8.).

Tablica 5. L* a* b* vrijednosti cijan otisaka

tiskovna podloga	cijan								
	L*			a*			b*		
K	48,04	±	0,90	-29,21	±	3,36	-35,98	±	1,30
N	50,58	±	0,89	-25,44	±	3,11	-36,10	±	1,07
1NP	50,24	±	0,88	-27,27	±	2,97	-32,76	±	1,19
2NP	49,63	±	0,92	-27,92	±	2,72	-31,16	±	2,03
3NP	48,95	±	0,79	-27,75	±	2,19	-27,72	±	1,32
1NJ	49,68	±	0,52	-26,75	±	2,65	-31,34	±	1,25
2NJ	48,65	±	0,88	-26,74	±	2,33	-29,03	±	1,36
3NJ	48,47	±	0,81	-26,53	±	2,01	-26,26	±	1,75
1NTR	49,83	±	0,85	-27,43	±	2,76	-32,04	±	1,47
2NTR	49,43	±	0,86	-27,45	±	2,15	-27,42	±	1,75
3NTR	48,95	±	0,99	-27,80	±	1,78	-25,29	±	1,98

Tablica 6. L* a* b* vrijednosti magenta otisaka

tiskovna podloga	magenta								
	L*			a*			b*		
K	46,54	±	0,73	63,22	±	1,39	-4,48	±	2,28
N	50,34	±	0,39	59,89	±	1,94	-2,53	±	1,62
1NP	49,31	±	0,63	59,25	±	1,01	-1,40	±	2,19
2NP	49,79	±	0,99	58,75	±	1,34	0,09	±	2,46
3NP	49,40	±	0,92	58,29	±	1,14	0,86	±	2,75
1NJ	49,46	±	0,75	57,97	±	1,35	-0,73	±	2,10
2NJ	49,39	±	0,82	56,56	±	1,18	0,81	±	2,30
3NJ	49,10	±	0,90	56,61	±	1,44	1,93	±	2,16
1NTR	49,50	±	1,10	58,88	±	1,47	-0,77	±	2,14
2NTR	49,37	±	0,94	58,72	±	1,44	0,49	±	2,17
3NTR	49,42	±	0,95	58,05	±	1,29	1,80	±	2,32

Tablica 7. L* a* b* vrijednosti žutih otisaka

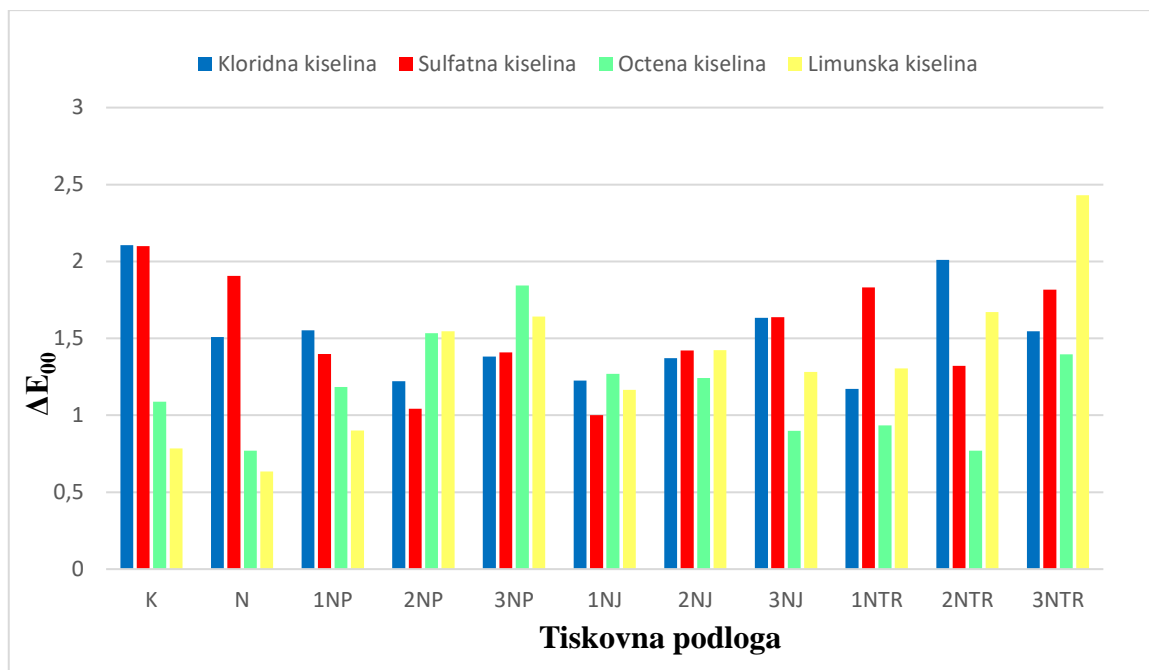
tiskovna podloga	žuta								
	L*			a*			b*		
K	79,22	±	0,54	-3,07	±	3,34	74,84	±	1,96
N	82,00	±	0,57	-3,12	±	3,31	70,93	±	0,90
1NP	81,19	±	0,75	-2,01	±	3,31	73,52	±	1,07
2NP	80,03	±	0,99	-0,98	±	3,45	72,33	±	1,30
3NP	79,90	±	0,81	-0,44	±	3,50	72,25	±	1,14
1NJ	79,98	±	0,80	-1,49	±	3,23	72,35	±	1,39
2NJ	79,15	±	0,75	-0,66	±	3,28	70,79	±	1,03
3NJ	77,95	±	1,19	0,39	±	3,32	69,21	±	1,23
1NTR	80,46	±	0,64	-1,72	±	3,35	71,93	±	1,30
2NTR	79,89	±	0,73	-0,49	±	3,27	70,99	±	0,97
3NTR	78,92	±	0,88	0,70	±	3,39	69,92	±	1,48

Tablica 8. L* a* b* vrijednosti crnih otisaka

tiskovna podloga	crna								
	L*			a*			b*		
K	25,58	±	0,85	0,96	±	0,34	2,92	±	0,29
N	32,11	±	1,99	0,80	±	0,29	2,00	±	0,32
1NP	34,75	±	0,79	0,64	±	0,16	2,28	±	0,17
2NP	34,56	±	0,93	0,65	±	0,21	2,45	±	0,24
3NP	34,75	±	0,91	0,62	±	0,20	2,66	±	0,22
1NJ	34,70	±	0,91	0,66	±	0,17	2,25	±	0,19
2NJ	33,67	±	0,87	0,70	±	0,18	2,46	±	0,16
3NJ	34,75	±	0,92	0,66	±	0,24	2,72	±	0,21
1NTR	33,87	±	0,71	0,65	±	0,17	2,17	±	0,14
2NTR	34,81	±	0,89	0,58	±	0,21	2,56	±	0,22
3NTR	35,17	±	0,78	0,60	±	0,18	2,85	±	0,30

4.2. Kolorimetrijske vrijednosti otisaka poslije tretmana kiselinama

Nakon provedenog testa na kemijsku stabilnost pomoću anorganskih i organskih kiselina, otisci procesnih boja ponovno su podvrgnuti spektrofotometrijskim mjerenjima korištenih za izračun Euklidske razlike obojenja svake boje otiska na temelju koje je u konačnici definirana stabilnost obojenja odnosno stupanj narušenosti kvalitete otiska na podlogama s pulpom slame žitarica. Vrijednosti ΔE_{00} za svaki otisak nakon obrade anorganskim i organskim kiselinama prikazane su na slikama 10-13.



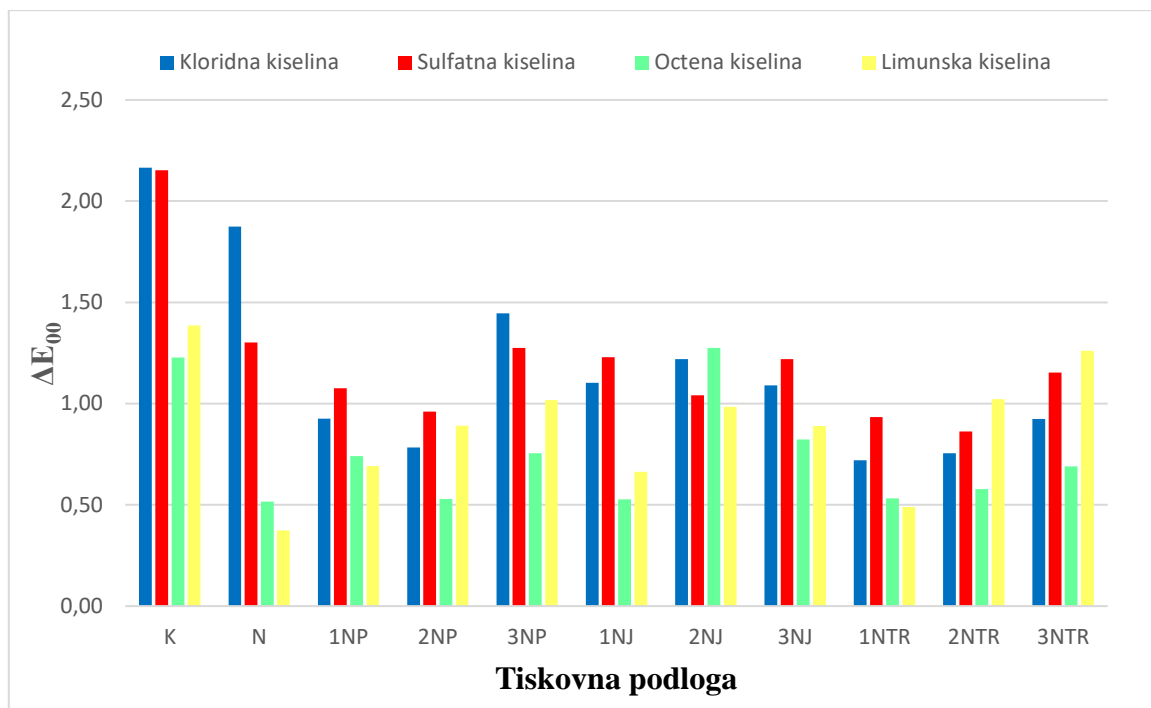
Slika 10. Euklidska razlika boje cijan otisaka nakon tretmana anorganskim i organskim kiselinama

Iz slike 10. je vidljivo kako je kemijska stabilnost cijan otiska na kiseline zadovoljavajuća na svim promatranim tiskovnim podlogama ($\Delta E_{00} \leq 2$). Uočava se kako vrsta kiseline najveći utjecaj ima na papire od recikliranih vlaknaca (tržišni K i laboratorijski N) gdje najizraženiji utjecaj imaju anorganske (jake) kiseline (ΔE_{00} u rasponu od 1,5 do 2), a organske (slabe) kiseline imaju neznatniji utjecaj ($\Delta E_{00} < 1$, što znači da je razlika u boji vrlo mala).

Kod papira koji uz reciklirana vlakana sadrže vlakanca iz slame pšenice, također najviše djeluju anorganske (jake) kiseline na cijan otisak, ali uz povećanje udjela slame pšenice raste utjecaj organskih kiselina na kemijsku stabilnost otiska. Tako kod papira kojemu je udio pulpe recikliranih vlakana 90%, a slame pšenice 10%, jače djeluju anorganske kiseline, dok kod papira kod kojega je udio pulpe recikliranih vlakana 70%, a slame pšenice 30%, jače djeluju organske kiseline (slabe) od anorganskih (jakih) kiselina.

Cijan otisak na papiru načinjenog iz mješavine pulpe recikliranih vlakana i pulpom slame ječma ima slabiju otpornost na anorganske kiseline što je veći udio pulpe slame ječma.

Kod papira načinjenog s dodatkom pulpe slame pšenoraži pulpi recikliranih vlakana, smanjuje se kemijska stabilnost cijan otiska što se povećava udio pulpe slame pšenoraži.



Slik 11. Euklidska razlika boje magenta otiska nakon tretmana anorganskim i organskim kiselinama

Iz slike 11. vidljivo je kako najveću degradaciju magenta boje postižu otisci na komercijalnom novinskom papiru (K) gdje sulfatna i klorovodična kiselina uzrokuju vrijednost $\Delta E_{00} > 2$. Utjecaj octene i limunske kiseline je znatno slabiji na degradaciju magenta otisaka ($\Delta E_{00} < 1,5$, što znači da je razlika u boji mala). Papir od recikliranih valakanaca laboratorijske proizvodnje daje magenta otiske nešto stabilnije na kiseline od papira industrijske proizvodnje.

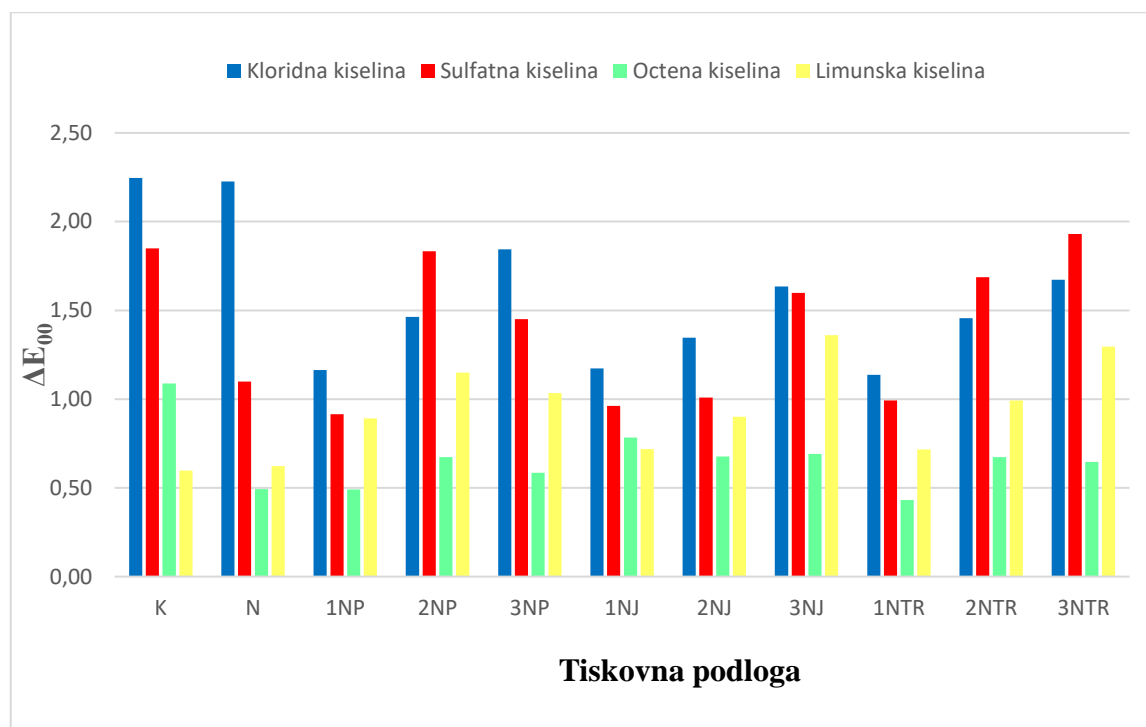
Kod laboratorijskih papira načinjenih miješanjem pulpe recikliranih vlakana i pulpe slame pšenice, raste utjecaj kiselina na otisak što je veći udio pulpe pšenice, ali je utjecaj anorganskih kiselina na stabilnost magenta otiska daleko slabiji nego na papire bez pulpe slame.

Magenta otisak na laboratorijskom papiru načinjenom od pulpe recikliranih vlakana i pulpe slame ječma ima jako malu euklidsku razliku pri tretiranju otiska kiselinama ($\Delta E_{00} = 0,5 - 1,25$).

Magenta otisak na laboratorijskom papiru načinjenom od pulpe recikliranih vlakana i pulpe slame pšenoraži ima manju kemijsku stabilnost pri utjecaju kiselina, što je veći udio

pulpe pšenoraži u papiru, ali generalno pokazuju najveću kemijsku stabilnost od svih analiziranih tiskovnih podloga za magenta boju.

Važno je napomenuti kako su magenta otisci stabilniji od cijan otisaka na svim promatranim tiskovnim podlogama.



Slika 12. Euklidska razlika boje žutog otiska nakon tretmana anorganskim i organskim kiselinama

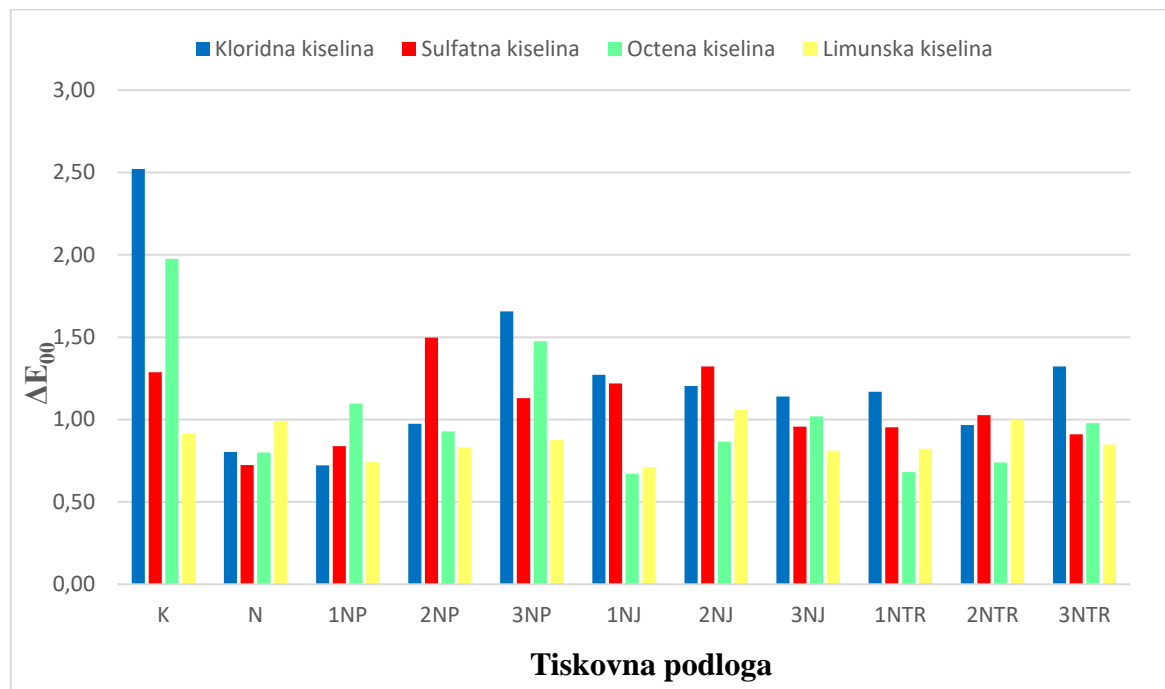
Žuti otisci imaju bolju kemijsku otpornost na organske kiseline od magenta otisaka, dok je utjecaj anorganskih kiselina na postojanost žutog otiska u okvirima postojanosti magenta otiska (slika 12.). Na recikliranim papirima (K, N) najveći utjecaj na kemijsku stabilnost i kod žutih otisaka imaju anorganske (jake) kiseline tj. kloridna kiselina ($\Delta E_{00} > 2$ tj. mala je razlika u boji otiska), dok organske (slabe) kiseline imaju i dalje manji utjecaj ($\Delta E_{00} < 1,05$, što znači da je razlika u boji vrlo mala).

Kod laboratorijskih papira načinjenih miješanjem pulpe recikliranih vlakana i pulpe slame pšenice, raste utjecaj kiselina na degradaciju žutog otiska što je veći udio pulpe slame pšenice u tiskovnoj podlozi, ali je euklidska razlika i dalje mala.

Žuti otisak na papiru načinjenom miješanjem pulpe recikliranih vlakana i pulpe slame ječma ima jako malu euklidsku razliku pri tretiranju otiska kiselinama ($\Delta E_{00} = 0,5 - 1,5$).

Euklidska razlika u obojenju žutog otiska se povećava, što je udio pulpe slame ječma u tiskovnoj podlozi veći.

Žuti otisak na papiru načinjenom miješanjem pulpe recikliranih vlakana i pulpe slame pšenoraži ima približno jednaku kemijsku stabilnost kao i tiskovne podloge s pulpom slame pšenice i ječma.



Slika 13. Euklidska razlika boje crnog otiska nakon tretmana anorganskim i organskim kiselinama

Iz slike 13. je vidljivo kako od svih analiziranih crnih otisaka najmanju kemijsku stabilnost pokazuje onaj na tržišnom novinskom papiru (K). Svi laboratorijski papiri bez obzira na sastav crnom otisku osiguravaju bolju kemijsku stabilnost od tržišnog novinskog papira. Zanimljivo je kako jakost kiseline na crnim otiscima ima najmanju ulogu. Naime postojanost crnih otisaka na sve kiseline je približno jednaka ($\Delta E_{00} \sim 1$). Povećanjem udjela pulpe slame žitarica u tiskovnoj podlozi nema negativan utjecaj na postojanost crnog otiska prilikom djelovanja anorganskih i organskih kiselina.

ZAKLJUČAK

Cilj provedenog istraživanja je ispitivanje kemijske stabilnosti jednobojskih inkjet otisaka na papirima s pulpom slame pšenice, ječma i pšenoraži. U svrhu ispitivanja utjecaja pulpe slame u tiskovnim podlogama na kemijsku stabilnost otiska, otisnuti uzorci izloženi su djelovanju anorganskih i organskih kiselina različite jakosti. Određivanjem spektrofotometrijskih vrijednosti obojenja otisaka prije i poslije djelovanja kiselina, određena je euklidska razlika obojenja na temelju koje je definirana narušenost kvalitete otiska tj. stabilnost obojenja. S obzirom da sva ispitivanja daju konačne rezultate male ili maksimalno srednje euklidske razlike, smatra se da pulpa slame kao sirovina za proizvodnju papira ima dobru kemijsku stabilnost jednobojskih otisaka u punom tonu. Zanimljivo je kako CMYK otisci na svim laboratorijskim papirima imaju bolju kemijsku stabilnost na jake anorganske kiseline od tržišnog novinskog papira.

LITERATURA

- [1] Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, www.enciklopedija.hr, 2018.
- [2] B. Lozo, Nastavni materijali kolegij „Papir“ (2014.)
- [3] J. C. Roberts (1996). Chemistry of Paper, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK
- [4] I. Plazonić (2014). Slama žitarica kao alternativni izvor vlakana u izradi papira za novinski tisak, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb; p. 195.
- [5] R. C. Sun, J. Tomkinson , Y. X. Wang , B. Xiao (2000). Physico-chemical and structural characterization of hemicellulose from wheat straw by alkaline peroxide extraction, *Polymer*, 41 (7); 2647–2656.
- [6] I. Plazonić , Ž. Barbarić-Mikočević , A. Antonović (2016). Chemical Composition of Straw as an Alternative Material to Wood Raw Material in Fibre Isolation, *Drvna industrija*, 67 (2); 119-125.
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Triticale> (pristup: 24.06.2020.)
- [8] <http://www.zzjzpgz.hr/publikacije/ODRZIVO%20GOSPODARENJE%20OTPADO M.pdf> (pristup: 25.06.2020.)
- [9] M. Mikota (2007). Studija digitalne portretne fotografije, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb; p. 274.
- [10] <https://print-magazin.eu/tema-broja-ink-jet-boje-veljaca-2016/> (pristup: 25.06.2020.)
- [11] <https://sensing.konicaminolta.asia/what-is-cie-1976-lab-color-space/> (pristup: 25.06.2020.)