

Osnivanje Laboratorija za ekologiju pri GRF-u Sveučilišta u Zagrebu

Zdenka Bolanča

Emerita, Odjel grafičke tehnologije HATZ-a

Sažetak: U radu se opisuje kratka povijest, problematika, izgradnja i opremanje Laboratorija za ekologiju pri Grafičkom fakultetu (GRF-u) Sveučilišta u Zagrebu. Posebno se diskutiraju razlozi osnivanja i namjena laboratorija u kontekstu istraživanja i edukacije. Oprema u laboratoriju je namijenjena najvećim dijelom istraživanjima u području reciklaže otisnutih grafičkih proizvoda od papira i kartona, praktičnom radu studenata i suradnji s privredom. U radu se prikazuju i opisuju uređaji specifični za tu primjenu. Osim toga predstavljaju se uređaji pomoću kojih je moguće pratiti promjene u području postojanosti različitih materijala. Diskutiraju se i prikazuju rezultati istraživanja: mehanizama kemijske i enzimatske deinking flotacije, utjecaj tehnika i uvjeta u konvencionalnom i digitalnom tisku na optičke karakteristike listova od recikliranih vlaknaca, kromatske karakteristike listova u funkciji novih formulacija modelnih i komercijalnih boja, karakteristike pulpe od otisaka na kartonu od algi iz Jadranskog mora, EDXRF metodom praćene koncentracije teških metala u produktima reciklaže otisaka: vlaknima, procesnoj vodi i pjenu, obrada procesne vode centrifugiranjem i koagulacijom s crvenim muljem i inovativne ekološki podobnije metode uporabe iskorištenih grafičkih papirnih proizvoda.

Gljučne riječi: laboratorij GRF-a, izgradnja, oprema, reciklaža papira, rezultati istraživanja.

1. Uvod

U prošlosti proces proizvodnje u grafičkoj industriji bio je prepoznatljiv radi emisije štetnih tvari, kako u radnom prostoru, tako i u vanjskom okolišu.

U visokom tisku, tiskovna forma slagala se od olovnih slova, lijevanjem olovne legure [1,2]. Osim toga, ekološke nepovoljnosti su: otpadne tvari koje nastaju u fo-

tografskim procesima i one izazvane jetkanjem cinkovih klišea dušičnom kiselim. Postupak jetkanja se prvotno izvodio ispod uređaja za lokalnu ventilaciju, a kasnije su se koristili strojevi za jetkanje opremljeni odsisnim uređajima.

U ofsetnom tiska kod pripreme tiskovne forme konvencionalnim kemijskim postupkom, ekološki nepovoljna je hidrofilizacija aluminijskih slobodnih površina uz prisutnost oksidansa, te veća kiselost medija, pa tako nastaju karakteristične procesne otpadne vode [3]. Za emisiju HOS spojeva odgovorna je otopina za vlaženje, bojila na osnovi mineralnih ulja i sredstva za pranje elemenata tiskarskih strojeva [4,5,6]. Pigmenti bojila koji sadrže teške metale posebno su ekološko nepogodni u otpadnoj boji koja ostaje nakon tiska, tako da je treba zbrinuti kao opasni otpad.

Ekološka nepovoljnost dubokog tiska su procesne vode pripreme tiskovne forme, te bojila u kojima se kao otapala koriste toluen, ksilen i cikloheksanon. Problematična je buka nekih tiskarskih strojeva, pa i onih u grafičkoj doradi [7,8].

Razvoj u tom području je bio zavidno brz. Međutim, za svaku tehniku konvencionalnog tiska kroz razvoj, mogu se pratiti, karakteristike utjecaja na okoliš kroz faze procesa, počevši od sirovina, materijala, energije, pripreme tiska, samog procesa tiska, grafičke dorade, zatim distribucije gotovog proizvoda, njegovog korištenja i zbrinjavanja iskorištenog proizvoda, što zapravo predstavlja osnovne postavke životnog ciklusa proizvoda [9].

Digitalni tisak ide dalje u području zaštite okoliša i to u smjeru ekološke održivosti. Prednost tih tehnika tiska obzirom na konvencionalne su: brža priprema tiska, nije potrebna priprema ploča, ni upotreba kemikalija i nekih ekološko neprihvatljivih materijala [10]. Sa principa pročišćavanja na kraju procesa, prelazi se na što je moguće veću proizvodnju uz primjenu novih ekološki podobnijih procesa i korištenje novih formulacija materijala, sa smanjenom emisijom štetnih tvari. Kad digitalnog tiska isto je potrebno zbrinuti iskorišteni proizvod.

O zbrinjavanju iskorištenih grafičkih proizvoda od papira reciklažom napisano je puno radova. Najviše se istraživo utjecaj i vrste i količine kemikalija koje se koriste u reciklaži, mehanizmi procesa ispiranja i mehanizam kao i hidrodinamika flotacije [11].

Manje se istraživao utjecaj tehnika i uvjeta u tiska, kao i korištenih grafičkih materijala na kvalitetu recikliranih vlakana. Uglavnom se nije istraživao utjecaj eksponiranosti grafičkog proizvoda uvjetima okoliša u kontekstu efikasnosti reciklaže.

U radu se prikazuje kratka povijest i razlozi adaptacije prostora s namjenom osnivanja Laboratorija za ekologiju pri Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Diskutiraju se razlozi opremanja laboratorija uglavnom specifičnom opremom za određenu namjenu. Rezultati istraživanja se nalaze u domeni ekološko održivog grafičkog proizvoda, a neki su primjenljivi u proizvodnji novih formulacija grafičkih materijala u pratećoj industriji.

Prikazuje se i uloga laboratorija u edukativne svrhe. Osim vježbi koje su redovne obaveze studenata, u laboratoriju je načinjeno dvestotinjak diplomskih radova, veliki broj završnih radova, nekoliko magistarskih radova i doktorskih disertacija, a neki od rezultata čine sadržaj i ovog rada.

2. Kratka povijest i razlozi osnivanja Laboratorija za ekologiju

Viša grafička škola u Zagrebu osnovana je 1959. godine, a zgrada na adresi Getaldićeva 2, sagrađena je početkom šezdesetih godina. Za potrebe Kolegija kemije tada je izgrađen laboratorij i skromno opremljen, uglavnom osnovnim laboratorijskim priborom.

U to doba sve se više važnosti polagalo kvaliteti zraka i mikroklimatskim uvjetima u pogonima, pa tako i buci strojeva, posebno u velikim tiskarama. Postavljali su se uređaji za pročišćavanje zraka, više se pažnje posvećivalo zbrinjavanju otpada, skladištenju i prijevozu opasnih tvari. Maksimalno dopuštene koncentracije štetnih tvari na radnom mjestu bile su regulirane zakonskim aktom JUS Z.BO.001, dok je propisima objavljenim u Sl. listu 27/1967, svaka radna organizacija bila dužna osigurati radnicima dobre mikroklimatske uvjete za rad. Tada se provodilo utvrđivanje stanja kvalitete zraka u tiskarama, za potrebe revidiranja odluke o beneficiranim radnim mjestima. Broj radnih mjesta s beneficiranim radnim mjestom smanjen je tada na 13, što je bio dokaz pozitivnog djelovanja do tada poduzetih mjera.

Posebno u velikim tiskarama pokazala se potreba daljnjeg razvoja proizvodnje uz bolje uvjete rada, što je dovelo do potrebe školovanijeg kadra. Viša grafičke škola bila je jedina višeškolska ustanova tog profila u ex. Jugoslaviji. Uloženi su veliki naponi, kako bi se zadovoljili uvjeti za prelazak Više škole u Grafički fakultet. Jedna stepenica na tom putu bila je, osnivanje simpozija Intergrafika, a unutar njega kasnije, osamdesetih godina, sastavnicu čini i sekcija Zaštite okoliša.

Osnivanjem Zajedničkog studija grafičke tehnologije 1983. godine (prelazna faza u procesu osnivanja Grafičkog fakulteta) uvodi se prvi kolegij s ekološkom tematikom Zaštita životne i radne okoline, preteča osnivanja Katedre zaštite okoliša. Nešto kasnije 1989. godine osniva se časopis Acta Graphica, sa stalnom rubrikom priloga ekološkog sadržaja u svojstvu znanosti, edukacije i struke. Osnivanjem Grafičkog fakulteta (1990. godine) kao znanstveno nastavne organizacije, povećao se broj kolegija i istraživanja s ekološkom tematikom, pa je osnovana Katedra za zaštitu okoliša.

3. Opis problematike, opremanje i tijek uspostave Laboratorija za ekologiju

Općenito, u tom vremenskom razdoblju rasla je svijest društva o nužnosti prihvaćanja mjera za očuvanjem okoliša. Za tisak novina se počeo koristiti papir s određenim udjelom recikliranih vlakana. Međutim, javljali su se problemi: pucanje papira ili mjestimično dobro ne prihvaćanje boje za tiskovnu podlogu. Uzrok tome je bio, neučinkovito uklanjanje boje u postupku dobivanja recikliranih vlakana za izradu novinskog papira. S druge pak strane, bilo je sve više iskorištenog papira, koji je trebalo ekološki podobno zbrinuti.

Laboratorijski uređaj za reciklažu papira, nije postojao na ovim prostorima, pa ni u tvornicama tog grafičkog materijala, iako je to bilo primarno za ispitivanje svake sarže sirovine, ako se mislilo postići kvalitetni novi proizvod. Upoznavši se s ekološkim problemima grafičke i prateće industrije i shvativši potrebu i značaj ekološkog zbrinjavanja iskorištenog grafičkog proizvoda, znala sam da je to za mene pravi izazov.

Reciklaža iskorištenih papirnih grafičkih proizvoda mogla je biti efikasnija uz istraživanja, sintezu znanja o grafičkim materijalima, principu i uvjetima u tisku i načinu sušenja bojila u funkciji relevantnih čimbenika samog procesa reciklaže. Sve većom primjenom digitalnog tiska i novih materijala pojavila su se dodatna pitanja. Svaki napredak u dobivanju kvalitetnije sekundne sirovine bio bi korak bliže zatvaranju kružnog toka otisnutog grafičkog proizvoda, odnosno kružnoj proizvodnji.

Stjecajem okolnosti povezanih prvenstveno s nedostatkom prostora, pa i financijskim mogućnostima, krenulo se slijedećim redoslijedom. Prvo su nabavljeni neki aparati, koji su smješteni u Kemijski laboratorij, a dosta dugo nakon toga išlo se u izgradnju Laboratorija za ekologiju.

Da bi se mogla izvoditi reciklaža papira trebalo je nabaviti nekoliko aparata. Priprema papirne pulpe radila se u nedostatku sredstava s laboratorijskom miješalicom, određene brzine okretaja, s produženim propelerom. Nabavljena je flotacijska ćelija tzv. Denverkog tipa, koja se razlikuje od drugih tipova po količini bojila koje može izdvojiti (Slika 1a). Osnovni princip flotacije uključuje dovođenje zračnih mjehurića u suspenziju iskorištenog otisnutog papirnatog grafičkog proizvoda, kemikalije i vode. Tijekom flotacije zračni mjehurići prolaze kroz suspenziju, dolazi do prihvaćanja čestica bojila za mjehurić zraka, on putuje kroz suspenziju i prenosi česticu na površinu dviju faza, gdje se ona uključuje u pjenu (Slika 1b)

Jedan od nužnih aparata koji je služio za reciklažu papira nije bio komercijalno dostupan na tržištu. Moja zamisao je bila izrada lista papira iz pulpe u laboratorijskim uvjetima s dimenzijom lista koji odgovara najmanjem formatu papira za tisak na ti-

skarskom stroju. Komercijalni aparati mogli su formirati list iz pulpe okruglog oblika i premale površine za tisak. U suradnji s kolegama iz Inštituta za celulozu in papir u Ljubljani izrađen je uređaj prikazan na slici 2, koji je i danas u upotrebi kada je potrebno.



a



b

Slika 1: a: Flotacijska ćelija; b: putovanje mjehurića kroz suspenziju i prenošenje čestice bojila na površinu u pjenu



a



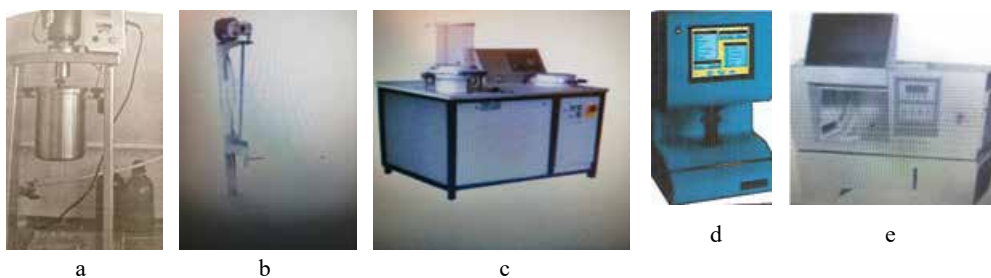
b

Slika 2: a: Laboratorijski uređaj za formiranje lista papira iz papirne pulpe u laboratorijskim uvjetima; b: glavni dio uređaja je sito na kojem se formira list

Uređaj za formiranje lista sastojao se od donje posude nešto većeg volumena i gornje manjeg volumena, u koji se ulijevala suspenzija uzorka za formiranje lista (Slika 2a). Glavni dio uređaja je sito, smješteno na vrhu donjeg dijela uređaja (Slika 2b). Povlačenjem poluge suspenzija je prolazila kroz sito, a na situ se formirao list od vlakanca. Sito s listom se izvadilo iz uređaja i prekrilo posebnim pokrovnim listom papira za tu svrhu. Posebnim valjkom, sastavnim dijelom uređaja, prešlo se preko pokrovnog papira na situ. Pokrovni list zajedno s formiranim listom skinuo se sa sita i ostavio sušiti na zraku. Nakon određenog vremena skinuo se formirani list s pokrovnog papira i mogao se koristiti za daljnje analize. Opisani uređaji smješteni su u Kemijskom laboratoriju, a daljnje analize radile su se izvan Hrvatske.

Krajem devedesetih godina Uprava fakulteta je odlučila preseliti Knjižnicu u prostor Dekanata, a tako dobiveni prostor prenamijeniti u Laboratorij za ekologiju. Izgradnja laboratorija bila je prilično zahtjevna i dugotrajna, a pri tome mi je pomoglo prije stečeno iskustvo. Zahtjevan dio u izgradnji bile su instalacije: struje, plina, odvoda i dovoda vode, ventilacije i postavljanje odgovarajućih podova. Zatim je na red došla izrada skica laboratorijskog namještaja, što racionalnija nabavka sitnog inventara, kemikalija i drugog potrošnog materijala. Namjena laboratorija bila je dvojaka: za istraživački rad i za potrebe održavanja nastave, što znači određeni broj radnih mjesta rasporediti u ne veliki prostor.

Prije opisani uređaji za reciklažu papira su preneseni u novo izgrađeni laboratorij. Ostatak uređaja je kupljen sredstvima iz znanstvenih projekata sufinanciranih od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa u razdoblju: 1996 -2000 (broj:128001), 2000-2004 (broj:0128003), 2004-2006 (broj:1281955) i 2007-2010(1281955), kojima sam bila voditelj. Određene beneficije u tom segmentu su ostvarene i voditeljstvom dva bilateralna znanstvena projekta u tom razdoblju.



f

Slika 3: Dodatno kupljeni uređaji za proces reciklaže papira; a: Pulper Disinterator, Enrico Toniolo; b: Equalizer, Frank -PTI; c: Rapid Köthen Sheet Machine, Frank-PTI; d: Color Touch 2, Technodyne; e: Solarbox, Cofomegra; f: Software SpecScan, Apogee Systems za utvrđivanje broja i površine nečistoća uglavnom bojila na formiranim listovima iz različitih faza reciklaže -primjer dobivenih podataka

Prije spomenuta laboratorijska miješalica podešena za primjenu u procesu reciklaže zamijenjena je Pulper Disintegratorom Enrico Toniolo (Slika 3a). Namjena uređaja je defibracija papira, i odvajanje boje s tiskovne podloge, držeći ih pri tome odgovarajuće veličine da se mogu odstraniti daljnjim tokom procesa. U desinintegratoru se obično dodaju: sredstva za keliranje, natrijev silikat, natrijev hidroksid i površinsko aktivna tvar/kolektor, u slučaju da se radi o postupku alkalne kemijske deinking flotacije. U tom uređaju bitni su procesi: bubrenje vlakana, odvajanje boje od tiskovne podloge, vlaženje čestica boje, flokulacija, aglomeracija, antiredepozicija čestica bojila i oksido - redukcija kromofora. Osim kemikalija bitni su slijedeći čimbenici: temperatura, pH, konzistencija i vrijeme.

Equalizer Frank-PTI (Slika 3b), djeluje kao generator turbulencija. Pulpa prima dovoljnu silu da se nakupine rasformiraju i tako održi homogenost suspenzije, bez promjene njenih ostalih karakteristika.

Rapid Köthen Sheet Machine, Frank-PTI (Slika 3c) je uređaj za formiranje listova i njihovo sušenje. Ovaj uređaj može formirati standardne listove od recikliranih vlakana za mjerenje fizičkih ili optičkih svojstava. Promjer lista je 205mm. Na uređaju postoje dvije opcije primjene: ručna i automatska. Postoji mogućnost odabira sustava reciklaže bijele vode za proizvodnju, koja se već koristila u formiranju drugog lista. Temperatura sušenja lista je 93,1°C s recirkulacijom vode prema standardu.

Color Touch, Technodyne 2 (Slika 3d) spektrofotometar pruža kompletnu informaciju za evaluaciju optičkih karakteristika pulpe i papira: svjetlinu, boju, kolorimetrijsku razliku boja, bjelinu, toniranost, žutoću, metameriju, fluorescenciju, opacitet, raspršenje, absorpciju i efektivnu koncentraciju neodstranjenog bojila (ERIC). Veliko značenje ima efektivna koncentracija neodstranjenog bojila, kada se radi o reciklaži iskorištenog proizvoda, jer daje informaciju o efikasnosti samog procesa reciklaže. Primarno sučelje ovog uređaja je zaslon u boji osjetljiv na dodir, koji omogućuje operateru odabir i aktivaciju mjerenja.

Sva mjerenja prate ISO standardi. Potencijalne mogućnosti uređaja uključuju odabir nekoliko prostora boja: XYZ, Lab, $L^*a^*b^*$, $L^*C^*h^*$ i druge, 3 izvora svjetla i 10 standardnih iluminatora. Standardni promatrač gleda uzorak pod kutom od 2° ili 10°. Optička razlučivost je 1-10nm. Rezultati mjerenja uključujući i grafikone, mogu biti prikazani na ravnom zaslonu osjetljivom na dodir, ravnom ekranu osjetljivom na dodir ili se mogu ispisati na vanjskom pisaču.

Solarbox 3000e Xenon Test Chamber, Cofomegra (Slika 3e), koristi se za eksponiranje uzoraka filtriranom ksenonskom zračenju, omogućava simulaciju vremenskih uvjeta, kiše i vlage. Potencijalne mogućnosti uređaja uključuju kontrolu temperature, kao bitnog čimbenika degradacije izloženog materijala. Toplinsko zračenje primljeno od ksenonske lampe kontrolira se BST (crni standardni termometar) - ugrađe-

nim u blizini uzorka. Za provođenje testova obzirom na vremenske uvjete intenzitet zračenja (W/m^2) se može programirati u intervalu $250W/m^2$ - $1000W/m^2$ ili isključiti. Kombinacija ksenon lampe i UV filtra optimiraju simulacije sunčevog zračenja i realistične prirodne vanjske uvjete.

Dostupni optički ograničavajući filtri za ksenonsko zračenje su: simulacija i izlaganje vanjskim uvjetima, simulacija i izlaganje u unutarnjem prostoru, simulacija i vanjsko izlaganje sa IR reflektirajućim premazom i simulacija i unutarnje izlaganje sa IR reflektirajućim premazom.

Mikroklimatska komora Käterman, kupljena je također sredstvima s prije spomenutih projekata, jer je pogodna za simulaciju degradacije papira i otisaka u području temperature od $-80^{\circ}C$ - $150^{\circ}C$ i relativne vlage do 98%, bez utjecaja sunčevog zračenja. Kontrola temperature i vlage moguće je pratiti dvokanalnim pisačem. U komoru se mogu staviti papiri ili otisci velikih formata. Postoji mogućnost mijenjanja temperature i vlage pomoću ugrađenog programatora, a njihov prikaz je digitaliziran.



Slika 4: Laboratorij za ekologiju Sveučilišta u Zagrebu Grafičkog fakulteta (foto: J. Bota)

4. Rezultati istraživanja

Završetkom izgradnje Laboratorija za ekologiju i stavljanjem u funkciju započinje se s intenzivnim istraživanjima u domeni reciklaže papira. U istraživanjima najviše se koristila metoda kemijske deinking flotacije. Istraživao se utjecaj sastava kolektora, tvari koje sakupljaju čestice bojila u veće hidrofobne nakupine-flokule, koje se mogu prihvatiti na površinu zračnog mjehurića, ako su odvojene čestice bojila s vlakancima premale, da bi se mogle flotirati [12]

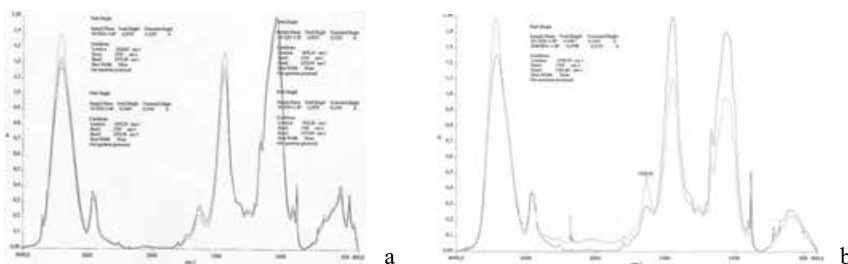
Površinsko aktivne tvari u deinkingu trebaju zadovoljiti kriterije: uklanjanje boje s celuloznih vlakancima, ne interferirati s aditivima kao što su keljiva i ne ometati pročišćavanja procesnih voda. Kada je manja koncentracija površinsko aktivnih tvari, one se skupljaju na granici faza zrak/voda i pri tome se u pulpi ne formira kritična micelarna koncentracija. Kod veće koncentracije površinsko aktivne tvari, kada je

ona približno jednaka kritičnoj micelarnoj koncentraciji, nastaju micelle i one pomažu skidati boje, odnosno odvajati hidrofobne dijelove s vlakana. Disperzijska i emulzijska svojstva površinsko aktivnih tvari, određuje omjer hidrofilnih i oleofilnih dijelova njihove molekule [13].

U mehanizmu flotacije bitni su ioni kalcija i povezani su s procesom odvajanja čestica boje. U procesu kemijske deinking flotacije mijenjan je udio natrijevog silikata i kalcijevog klorida u različitim koncentracijama u odnosu na masu uzorka konvencionalnog ili digitalnog ofsetnog otiska. Praćena je masa taloga iz flotacijske pjene. Manje mase taloga pjene dobivene su flotacijom pulpe digitalnog ofsetnog tiska (LEP tehnika) u kojima je kalcij klorid dodavan u dezintegrator u usporedbi s dodatkom u posudu za miješanje. Pjena se povećava s porastom udjela spomenutih kemikalija. Kod pulpe klasičnog ofsetnog otiska s povećanjem udjela natrij silikata, masa taloga pjene se povećava i uz manji udio kalcijevih iona. U radu se diskutira masa taloga pjene u odnosu na izdvajanje čestica bojila, ali i bjeline listova dobivenih od vlaknaca iz različitih faza procesa reciklaže [14,15].

Opsežna istraživanja rađena su na otiscima klasičnog ofsetnog tiska u odnosu na mehanizam deinkinga u funkciji kemijskog sastava boje kao i tiskovne podloge. Utvrđeno je da svojstva boja snažno utječu na sposobnost deinkinga. Odvajanje boje s tiskovne podloge prvenstveno je ovisno o formulaciji bojila, uvjetima u tisku i uvjetima starenja otiska nakon otiskivanja, dok uklanjanje boje iz sustava prvenstveno će ovisiti o veličini odvojenih čestica boje i njenim površinskim karakteristikama [16-18].

Posebna pažnja posvećena je istraživanjima s ekološko povoljnijim ofsetnim bojama, kako komercijalnim, tako i modelnim s većim udjelom obnovljivih sirovina. Otiškivalo se na papirima različitog kemijskog sastava, a za istraživanja su korištene odabrane kombinacije tih grafičkih materijala [19]. Radi kompleksnosti mehanizma procesa, istraživanja uključuju eksponiranje boja i tiskovnih podloga postupku prirodnog i ubranog starenja.



Slika 5: FT-IR spektri tiskovne podloge ubrano starena u klima komori na temp.80°C, φrh 65% bez utjecaja sunčevog zračenja; a: papir za umjetnički tisak: ne staren, staren 10,20 i 30 dana, b: ofsetni papir: ne staren i staren

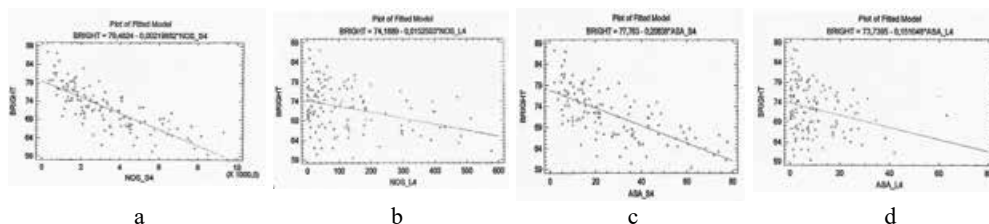
FT-IR spektri pokazuju da kod papira dulje izloženom ubrzanom starenju primjećuje se povećanje apsorpcije u području valnog broja 1640cm^{-1} i 2740cm^{-1} , što odgovara povećanju hidroksilnih i aldehidnih grupa. Kada je OH grupa manje smanjuje se mogućnost nastajanja vodikovih veza između celuloze i boje na otisku, što može djelovati na efikasnost odvajanja boje u procesu reciklaže [20-22].

Na listovima izrađenim od recikliranih otisaka na podlozi ubrzano starenje 10 dana smanjuje se svjetlina u odnosu na ne stareni uzorak. Kod uzoraka s modelnim bojama s različitim udjelom biljnog estera, starenih 30 dana može se zapaziti smanjenje prirasta svjetline lista nakon flotacije [19].

Kromatske karakteristike listova načinjenih od recikliranih vlaknaca, ovisne su o kombinaciji podloge i boje, pa s povećanjem starenja postoji gotovo linearni pomak prema akromatičnosti, dok u drugom slučaju, gubitak obojenja je sporiji u odnosu na vrijeme starenja, međutim postoji kombinacije podloge i boje kod koje nakon 30 dana starenja list načinjen od recikliranih vlaknaca je praktički akromatičan [23].

Jedan od evaluacijskih čimbenika optičke čistoće, time i kvalitete pulpe, se određuje pomoću slikovne analize, a odnosi se prvenstveno na površinu čestica nečistoće (najvećim dijelom su to čestice boje) [24-26].

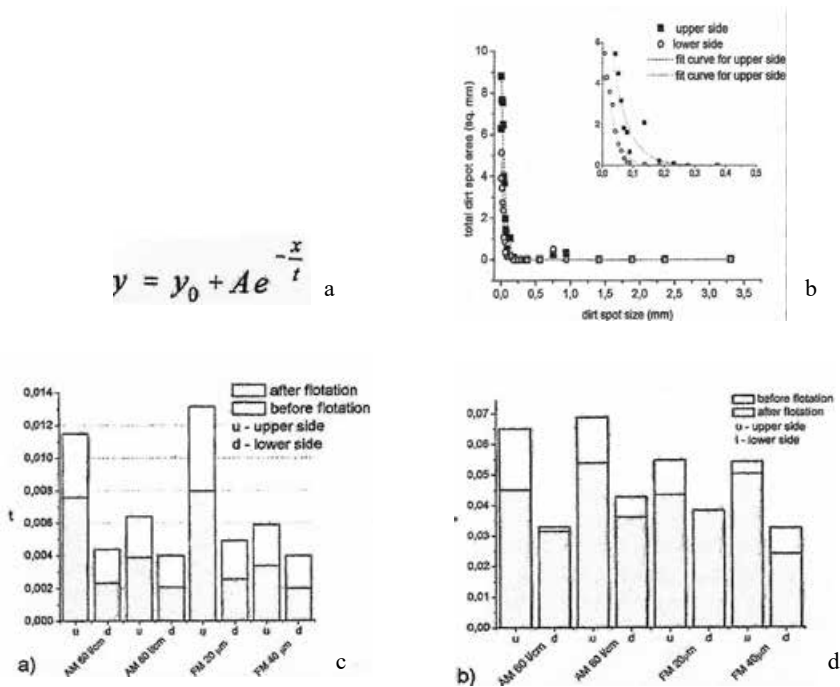
Obzirom na opisane varijable sustava, ovdje se radi o $8 \times 2 \times 2 \times 4$ multifaktorskom eksperimentalnom dizajnu. Prikazuje se samo multifaktorska analiza varijance za svjetlinu laboratorijskog lista. Studirani faktori su: osam kombinacija boja i tiskovnih podloga, gornja i donja strana lista načinjena iz vlaknaca procesa, list prije i poslije flotacije, dinamika procesa starenja za četiri različita vremena. Korišteni su čimbenici u odnosu na broj i veličinu čestica boja dobivenih slikovnom analizom kako slijedi: ukupni broj čestica, NOS_T, broj čestica većih od $0,04\text{mm}^2$, NOS_L4, broj čestica manjih od $0,04\text{mm}^2$ NOS_S4, ukupna površina čestica, ASA_T, površina čestica većih od $0,04\text{mm}^2$, ASA_L4, površina čestica manjih od $0,04\text{mm}^2$, ASA_S4.



Slika 6: Svjetlina laboratorijskog lista načinjenog od pulpe iz opisanog sustava i svih varijabli; a: korelacija između svjetline i broja čestica manjih od $0,04\text{mm}^2$; b: korelacija između svjetline i broja čestica većih od $0,04\text{mm}^2$; c: korelacija između svjetline i ukupne površine čestica manjih od $0,04\text{mm}^2$; d: korelacija između svjetline i ukupne površine čestica manjih od $0,04\text{mm}^2$ [19].

Treba naglasiti da je korelacija svjetline lista s brojem čestica jača od one s površinom čestica, a korelaciji uglavnom doprinose čestice koje nisu vidljive golim okom.

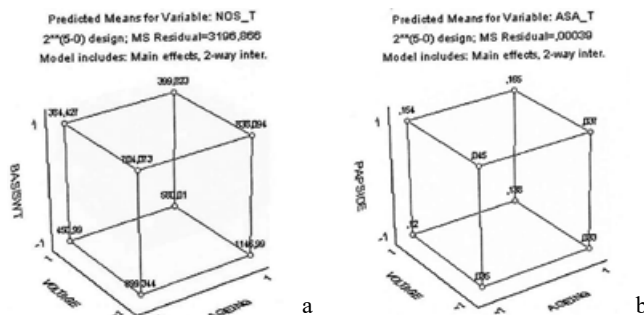
Dio istraživanja odnosi se na pripremu uzoraka za tisak ofsetnom tehnikom, pri čemu se koriste dvije tehnologije rastriranja: amplitudno modelirana (60 linija cm⁻¹ i 80 linija cm⁻¹) i frekventno modelirana (dijametar rasterskog elementa 20 μm i dijametar rasterskog elementa 40 μm) [26,27]. Otisci su reciklirani alkalnom kemijskom deinking flotacijom. Na laboratorijskim listovima napravljenim od pulpe iz faza procesa utvrđen je broj i površina čestica onečišćenja (boje) kao funkcija njihove raspodjele u 26 klasa veličina.



Slika 7: Korištenje AF i FM modeliranih rastera u ofsetnom tisku uzoraka za reciklažu; a: jednačnja koja se uklapa u model; b: ukupna površina čestica u odnosu na veličinu; c: karakteristične vrijednosti za sustav t i t' , a) kada se promatra broj čestica, b) kada se promatra površina koju čestice zauzimaju na listu [28]

Na osnovu rezultata može se zaključiti da ukupni broj i površina čestica je veća, ako je u tisku uzorka za reciklažu korišten AM modulirani raster u odnosu na FM. Broj i površina čestica raspoređena u 26 klasa veličina u skladu s eksponencijalnom funkcijom korištene u modelu pokazuju da učinkovitost deinking flotacije je veća kada je $t(t')$ manje [28].

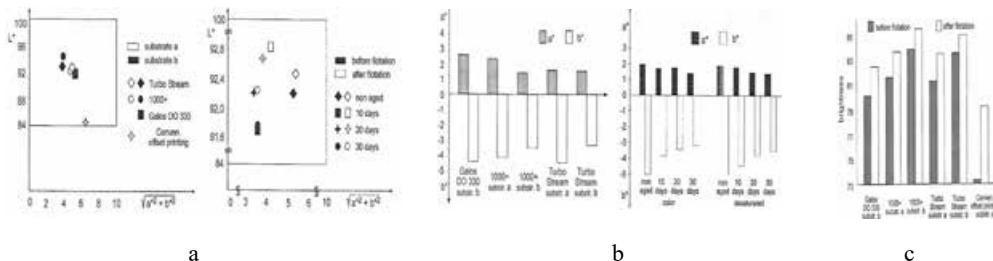
Razvojem digitalnih tehnika tiska, porastao je interes za istraživanje recikličnosti takovih otisaka [29-32]. Načinjeni su otisci na stroju Indigo E -Print 1000+ s tekućim ElectroInkom pri različitim naponima temeljnog bubnja (-300V i -600V) i strojem Xerox DocuColor 2045 s naponom korotrona 136V i 212V [33]. Ostale varijable sustava su: različiti kemijski sastav papira i različiti uvjeti starenja otisaka, sve sa svrhom utvrđivanja utjecaja na efikasnost reciklaže. Za interpretaciju rezultata je korišten eksperimentalni dizajn i multifaktorska ANOVA.



Slika 8: Distribucija varijabli za više varijabli; a: za ukupni broj čestica NOS_T, b: za prosječnu veličinu čestica ASA_T [33]

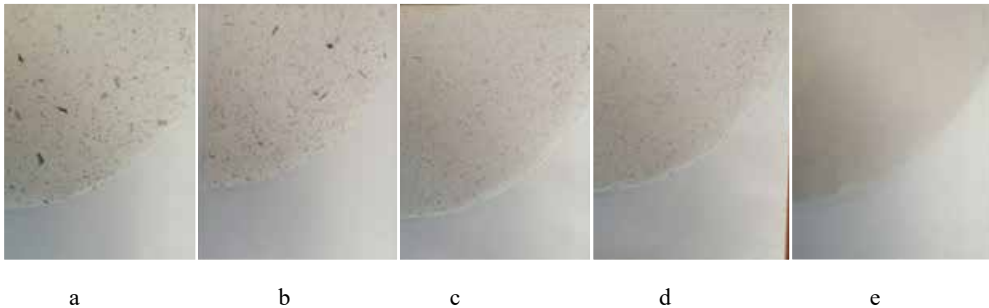
U slučaju ukupnog broja čestica ElektroInka na listu najniža predviđena vrijednost NOS_T dobivena je korištenjem višeg napona temeljnog bubnja u tisku, veće gramature podloge i za otisak koji nije staren (slika 9a)[33].

Istraživana su optička svojstva (svjetlina, kromatski koeficijenti a^* i b^* , L^* u odnosu na kromu tj. kriterij bijelog odnosno vrlo blizu bijelog papira listova od pulpe iz različitih faza reciklaže multikolornih i desaturiranih otisaka različitih modela digitalnih tiskarskih strojeva LEP tehnologije (GalosDO 330, Indigo1000+, TurboStream). Uzorci su prirodno starni godinu dana i ubrzano u različitim vremenskim termin u klimatskoj komori [34].



Slika 9: Optička svojstva listova iz različitih faza reciklaže LEP otisaka; a: L^* svjetlina u odnosu na kromu; b: kromatski koeficijenti a^* i b^* ; c: ISO svjetlina [34]

Opširna istraživanja efikasnosti reciklaže, karakteristike laboratorijskih listova i fizičko-kemijskih karakteristika procesne vode rađena su prema fazama elektrofotografskog tiska LEP tehnologije [35-37]. Uzorci za istraživanja su otisci kako slijedi: napon skorotrona (-850V, 800V, -750V, -700V- 650V); snaga lasera (1 μ w/mA, 3 μ w/mA, 6 μ w/mA, 9 μ w/mA, 12 μ w/mA), napon razvijačkog bubnja (-200V, -280V, -350V- 430V, -500V), napon povratnih valjaka (0, -50V, -125V, -200V, -250V); napon squeeze valjaka (-1250V, -1300V, -1350V, -1400V, -1450V), temperatura ofsetnog cilindra (125°C, 130°C, 145°C, 135°C, 140°C).



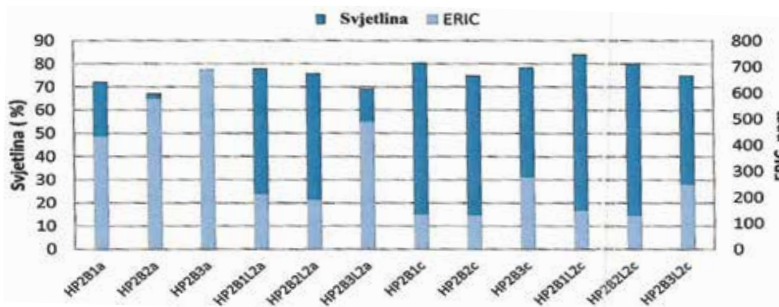
Slika 10: Povećanje površine čestica onečišćenja (boje) na listu iz u odnosu na povećanje napona V, razvijačkog bubnja u tisku uzorka za reciklažu; a: -500V, b: -430V, c: -350V, d: -280V, e: -200V [38]

Ova istraživanja su objavljena u mnogim časopisima i prezentirana na kongresima, a ovdje je prikazan samo utjecaj varijacije napona razvijačkog bubnja na karakteristike listova iz pulpe [38].

Jedan smjer istraživanja odnosio se na istraživanja produkata reciklaže nakon obrade ofsetnih otisaka i onih dobivenih LEP tehnologijom. EDXRF metodom analizirani su Pb, Sr, Rb, Y, Zr, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, V, K, Ca, Ti i P u produktima obrade, tiskovne podloge i ofsetnih otisaka. Analizirani elementi potječu prvenstveno iz pre-maza podloge, a vrlo malo iz boje otisaka. Dezintegracijom otisaka LEP tehnike tiska EDXRF analizom proizlazi da mehaničko djelovanje utječe na raspodjelu elemenata iz tiskovne podloge u procesnu vodu, list i pjenu. Obradom procesne vode centrifugiranjem i koagulacijom aktivnim crvenim muljem, dobiju se vode s koncentracijom promatranih kemijskih elemenata manjom od zakonom propisanih [15, 39].

Osim kemijske radila se i enzimatska deinking flotacija. Obzirom na koncentraciju enzimatskog preparata i vrijeme djelovanja utvrđivala se učinkovitost uklanjanja čestica boje. Na dobivenim listovima utvrđivane su optičke i kolorimetrijske karakteristike, te mehanička svojstva [40].

Za eksperimentalno otiskivanje više serija uzoraka korišten je karton Shiro Alga Carta (Favini), koji sadrži obrađene cvjetove algi iz Jadranskog mora.



Slika 11: Svjetlina i efektivna koncentracija zaostalog bojila za listove načinjeni iz vlakancaca dobivenih obradom otisaka na podlozi s algama iz Jadranskog mora inovativnom metodom u tri faze [41]

Zelene alge predstavljaju neželjeni ekološki problem, jer ugrožavaju ravnotežu ekosustava mora, a s druge pak strane imaju korisna fizikalno kemijska svojstva. Korištene boje su na biljnoj bazi i razlikuju se po udjelu obnovljive sirovine.

Oporaba otisaka rađena je našim inovativnim postupkom, s odvajanjem boje s vlakancaca i uklanjanje boje iz sustava u tri faze, bez upotrebe površinsko aktivnih tvari i bez flotacije. Utvrđena je uspješnost uklanjanja čestica boje prema broju čestica i njihovoj površini u 26 klasa praćenih prema fazama procesa [41]. Na listovima ostaju vrlo sitne zelene mrljice od algi. Grafički ambalažni proizvod na papiru ili kartonu izrađenom od takovih vlakancaca može djelovati u kontekstu ekološke promocije proizvoda i biti privlačan za ekološko osviještene kupce.

5. Zaključak

Vrijeme je pokazalo, da je odluka o osnivanju Laboratorija za ekologiju pri Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu opravdano donijeta. Studenti su dobili mogućnost eksperimentalnog rada u sklopu obaveznog dijela nastave u području znanosti o okolišu s elementima struke. Posebno veseli činjenica da je jedan dio njih sudjelovao po svojoj želji u projektima, što je u konačnici doprinijelo većoj integraciji istraživanja u području ekologije i održivog razvoja u obrazovanje. Neki od njih nagrađivani su Rektorovom nagradom, neki osvajali prva mjesta na kongresima za mlade istraživače i slično.

Prvi znanstveni projekt sufinanciran od MZOŠ, Grafički fakultet je dobio na osnovu sadržaja istraživanja vezanih uz spomenuti laboratorij. Osim toga treba naglasiti doprinos istraživanja transferu znanja u materijalnu proizvodnju, posebno proizvodnju recikliranog papira, kao i ekološko povoljnijih grafičkih boja. Određeni doprinos

je postignut kroz ekološke studije iz područja zbrinjavanja otpada iz same grafičke proizvodnje, kada ne postoje druge alternative, kao i izrade ekološke podloge pri izgradnji objekata i slično. Sadašnji znanstveni interes i suradnja vezana je većim dijelom za proizvodnju kartonske ambalaže uz postulate ekološke održivosti i kružnu proizvodnju, kao i ekološkim aspektima digitalizacije.

Literatura

- [1] Bolanča, Z. & Barišić, N.: Ekološki problemi grafičke i prateće industrije, Zbornik radova Intergrafika 81, Lovreček, M., 109-127, Zagreb, 03. 1981, VGŠ, Zagreb, (1981.)
- [2] Bolanča, Z. & Barišić, N.: Ekološki problemi grafičke industrije, I dio, Grafički rad, XXXIX, (1984.), 8, 24-27, ISSN 0352-3365
- [3] Bolanča, Z. & Dragojević, D.: Pollutants in waste waters in offset printing prepress, Proceedings on 15th International Conference on Graphic Arts, Lovreček, M., 201-206, Zagreb, 03.1998., Grafički fakultet, Zagreb, 1998.
- [4] Bolanča, Z.: Ekološki aspekt nekih boja za ofsetni tisak, Acta Graphica, 8(1996.),1, 39-41, ISSN 053-4707
- [5] Bolanča, Z.; Belošić, D. & Habuš, Z.: Ecobalance of alcohol wetting in weboffset, Proceedings of 24th International Research Conference IARIGAI, Bristow A., J., 11-17, London, 06.1997., IARIGAI, London
- [6] Bolanča, Z.: Ekološka podobnost sredstava za pranje tiskarskih strojeva, Acta Graphica, 10(1998.)3,129-132, ISSN 053-4707
- [7] Radanović, B. & Bolanča, Z.: Noise of the ofset printing machines, Proceedings of the 14th International Scientific Symposium, Intergraphica,, Lovreček, M., 111-171, Zagreb, 03. 1996. Zagreb,1996.
- [8] Bolanča, Z. & Barišić, N.: Ekološki problemi grafičke industrije, II dio, Grafički rad, XXXIX, (1984.), 12, 18-21, ISSN 0352-3365
- [9] Bolanča, Z. & Bolanča Mirković, I.: Razvoj i ekološka održivost u području grafičke tehnologije, U Godišnjaku akademije tehničkih znanosti Hrvatske, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, ISBN 978-953-7076-27-6, Zagreb, 2017., 41-56
- [10] Bolanča, Z.: Ekološki aspekti elektronički upravljanim tehnikama tiska, Acta Graphica 8, (1996.) 2, 91-93, ISSN 0353-4707
- [11] Bajpai, P.: Environmentally friendly production of pulp and paper, Wiley& Sons, INC., Publication, ISBN 978-0-470-52810-5, Hoboken, New Jersey, 2010.
- [12] Bolanča, Z.; Bolanča Mirković, I. & Barbarić Mikočević, Ž.: The influence of the collector composition on the efficiency of prints recycling, Proceedings of 13th International DAAAM Symposium, Katalinić, B., 55-56, ISSN 1726-9679, Vienna, 2002., DAAM International, Vienna, (2002.)
- [13] Bolanča Z.; Barbarić Mikočević Ž. & Bolanča I.: Characteristic of the recycled pulp in the function of the surfactants, Proceedings MATRIB 2005., Grilec, K., 315-320, ISSN 1848-5359, Vela Luka (2005.) Croatian Society for Materials and Tribology, Institute of materials and Mashine Mechanics Slovak Academy of Science, Dublin Institute of Technology, Zagreb, (2005.)

- [14] Barbarić Mikočević, Ž.; Rožić, M.; Oreščanin, J.; Šipušić, J. & Bolanča, Z.: Uloga kalcijskih iona u reciklaciji otisaka digitalnog tiska, Zbornik radova 7. simpozija grafičara, Zjakić, I., 9-13 Senj, GRF, Zagreb, (2003.)
- [15] Barbarić Mikočević, Ž.: Mehanizmi deinkinga otisaka nekih tehnika digitalnog tiska, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, (2004.)
- [16] Bolanča, Z.; Agić, D. & Bolanča, I.: Influence of the offset ink formulation on the paper recycling efficiency, Proceedings of the 11th International DAAM Symposium, Katalinić, B., 37-38, ISSN 1726-9679, Opatija, 2000., International Vienna, Vienna, (2000.)
- [17] Bolanča, Z.; Bolanča, I. & Agić, D.: Influence of the composition of the cyan offset ink on deinked fibers, Proceedings on 27th International Research Conference, Iglčić, B., 125-129, Bled, 2000., ICP, Ljubljana, (2000.)
- [18] A. Hladnik,; Bolanča, Z. & Barbarić Mikočević, Ž., The influence of kind and composition of colored model printing inks on deinking, Proceedings on 27th International Research Conference, Iglčić, B., 160-162, Bled, 2001. ICP, Ljubljana, (2001.)
- [19] Bolanča Mirković, I.: Ekološko povoljnije ofsetne boje i mehanizam deinkinga otisaka, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, 2007.
- [20] Bolanča, Z. & Bolanča, I.: The characteristic of recycled fibers in the function of the natural and accelerated ageing of prints, in Waste Management and Environment, WIT Press, ISBN 978-1-84564.113-9 Southampton, (2004.) 132-143
- [21] Bolanča Mirković, I. & Bolanča, Z.: Recycling of prints aged in different conditions, Annals of DAAAM, Katalinić B., 139-140, ISSN 1726-9679 Vienna, 2008., International Vienna, Vienna, (2008.)
- [22] Bolanča Z.; Agić, D. & Bolanča I.: The influence of substrate on characteristics of recycled fibers, Proceedings of the 12th International DAAAM Symposium, Katalinić, B., 31-32, ISBN 3-901509-19-4, Jena, 2001., DAAAM International Vienna, (2001.)
- [23] Bolanča Mirković, I. & Bolanča, Z.: Chromatic characteristic of the recycled fibers, u DAAAM International Scientific Book, DAAAM International Vienna, ISBN 953-96728-1-3, Vienna, (2009.) 89-101
- [24] Bolanča Mirković, I.; Bolanča, Z. & Hladnik, A.: A comparison between two image analysis software tools, Proceedings of the 38th International Conference Defektoskopie, Mazal, P., Laboš, P., 25-32, ISBN 251.6.5.36, Brno, 2008., University of Technology Brno (2008.)
- [25] Bolanča Mirković, I.; Bolanča, Z. & Hladnik, A.: Non destruction method for evaluation inhomogeneities in recycled paper, 4th International Workshop of NDT Experts, Proceedings, Mazal, P., 33-38, ISBN 056284-9, Prague, 2007., University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Prague, (2007.)
- [26] Bolanča Z. & Bolanča, I.: Image analysis as the method for evaluation of the deinking flotation efficacy, Proceedings of the 15th DAAAM Symposium, Katalinić, B., 45-46, ISBN 953-96728-1-3, Vienna, 2004. Vienna DAAAM International Vienna, (2004.)
- [27] Bolanča, Z.; Bolanča, I. & Mrvac, N.: Optical properties of handsheets from recycled prints made from different screens, u DAAAM International Scientific Book, DAAAM international Vienna, ISBN 3-901509-42-9, Vienna, (2004.) 65-72

- [28] Bolanča Mirković I.; Modrić, M.& Bolanča Z.: Screens of offset prints and ink content in recycling process, Scientific Papers of the University of Pardubice, Seria A,17 (2011),203-210
- [29] Bolanča, Z.; Agić, D.& Bauer K.: Recycling of digital prints, Advances in Digital Printing, Bristow, A.J.,1-8, ISBN1-83802-348-21 , London, PIRA International Ltd.(1999.)
- [30] Bolanča, Z.& Bolanča, I.: Chemical deinking of non-impact prints, Acta Graphica,13 (2001.)1-4, 1-10
- [31] Bolanča, Z.; Bolanča I. & Hladnik, A.: The influence of different digital printing techniques on the print recycling efficiency, Proceedings of International Congress of imaging Science, Honda, K., Ohno,S.,Tani., T., 686-687, ICIS 02, Japan, SPSTJ;ISJ (2002.)
- [32] Barbarić Mikočević Ž.; Bolanča, Z.&Matković, P.: Increasing the efficiency of deinking flotation of indigo prints, COST Action E46-DEINKING; Improvements in the understanding and use of de-inking technology, Girona, 2006 Scientific Report of WGs
- [33] Bolanča Mirković I.: Mehanizmi deinkinga u funkciji starenja otisaka, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, 2005.
- [34] Bolanča I.& Bolanča, Z.: The optical properties of deinked pulp, Journal of Imaging Science and Technology, 49(2005)3,248-292, ISSN 123701
- [35] Majnarić I.: Studija indirektne elektrofotografije, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, 2007.
- [36] Bolanča Mirković, I.; Bolanča, Z. & Majnarić., I.: Prints recycling in function of the press conditions and supstrate characteristic, Procedia Engineering, 69(2014.)150-157, ISSN 18777058
- [37] Bolanča Mirković, I.; Majnarić I. & Bolanča, Z.: Ecological sustainability and waste paper recycling, Procedia Engineering, 100 (2015.)177-186, ISSN 18777058
- [38] Vukoje, M.; Bolanča Mirković, I. & Bolanča, Z.: Influence of printing technique and printing conditions on prints recycling, Sustainability, 2022, 14, 335, <https://doi.org/10.3390/su14010335>
- [39] Barbarić Mikočević, Ž.; Orešćanin, V.; Bolanča, Z.; Lulić, S.& Rožić, M.: Heavy metals in the products of deinking flotation of digital offset prints, Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A 39(2004.) 11- 12, 2883-2895, ISSN 1532-4132
- [40] Bolanča, I. & Bolanča, Z.: Chemical and enzymatic deinking flotation of digital prints, Proceedings of 4th DAAAM Conference, Papstel, J.,181-184, DAAAM Tallinn, ISBN, 9985- 894-59-6, Tallinn, (2004.)
- [41] Bolanča Mirković I.; Medek G.& Bolanča Z.: Ecologically sustainable printing: Aspect of printing materials, Technicall Gazette, 26(2019)3, 662-667, ISSN 1330-3651