

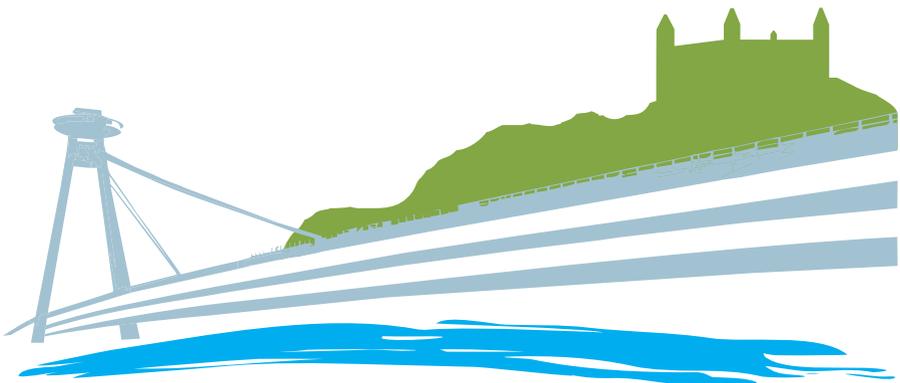
WPP PA

**Wood, Pulp & Paper
Polygrafia Academica**

2020

26. a 27. októbra 2020

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Bratislava, Slovensko



wpppa.educell.sk, opaf.sk

1921-2021



Slovenská Grafia

Print & Finishing Services

TLAČÍME HISTÓRIU SLOVENSKA.
WE PRINT THE HISTORY OF SLOVAKIA.
WIR DRUCKEN GESCHICHTE IN DER SLOWAKEI.
МЫ ПЕЧАТАЕМ ИСТОРИЮ В СЛОВАКИИ.

www.grafia.sk

WPP PA

Wood, Pulp & Paper Polygrafia Academica

2020

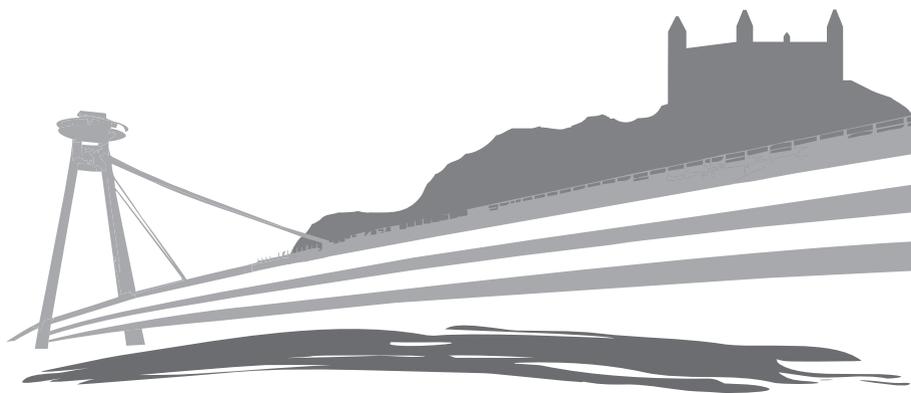
26. a 27. októbra 2020

(~~11. a 12. marca 2020~~)

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Slovenská technická univerzita v Bratislave

Bratislava, Slovensko



wpppa.educell.sk, opaf.sk

WOOD, PULP AND PAPER 2020 POLYGRAFIA ACADEMICA 2020

26. a 27. októbra 2020 (~~11. a 12. marca 2020~~)

Zborník recenzovaných vedeckých konferencií
Proceedings of reviewed joint conferences
Uzávierka všetkých príspevkov v zborníku: 10. februára 2020

Organizátori konferencie/Conference Organizers

Konferencia sa uskutoční pod záštitou prof. Ing. Antona Gatiala, DrSc. — dekana Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave. Na organizácii konferencie sa podieľajú: Ústav prírodných a syntetických polymérov FCHPT STU, Zväz polygrafie na Slovensku, Výskumný ústav papiera a celulózy, Zväz celulózo-papierenského priemyslu SR, Zväz spracovateľov dreva SR, Slovenská chemická spoločnosť pri SAV.

Vedecký a programový výbor konferencie/Scientific and Program Committee

Michal Čeppan, Katarína Vizárová, Ivan Hudec a Svetozár Katuščák (FCHPT STU), František Kačík a Anton Geffert (Technická univerzita vo Zvolene), Igor Majnarić (University of Zagreb), Miroslav Milichovský a Tomáš Syrový (Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice), Konrad Olejnik (Institute of Papermaking and Printing, TU Lodz), Štefan Boháček (Výskumný ústav papiera a celulózy), Michal Veselý (Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně), Milan Mikula, Michal Jablonský, Radko Tiňo a Štefan Šutý (FCHPT STU), Ladislav Záhumenský (konzultant v polygrafii)

Organizačný výbor konferencie/Organizing Committee

Vladimír Dvonka, Igor Šurina, Lukáš Gál, Aleš Ház, Viera Jančovičová, Katarína Čížová, Pavol Gemeiner, Soňa Malečková, Michal Hatala, Ida Skotnicová

Recenzenti/Reviewers

Michal Čeppan, Milan Mikula, Vladimír Dvonka
Viera Jančovičová, Lukáš Gál, Pavol Gemeiner
Katarína Vizárová, Štefan Šutý, Radko Tiňo



Grafické spracovanie zborníka: Vladimír Dvonka, Lukáš Gál, Matej Hvojník
Tlač zborníka: Slovenská Grafia, a. s., Typoset, s. r. o.
Papier na zborník: Europapier Slovensko, s. r. o.
Vydala Slovenská chemická knižnica FCHPT STU v Bratislave, 2020.
Náklad 250 ks.

ISBN 978-80-8208-036-3 (tlačený zborník/printed proceedings)

ISBN 978-80-8208-037-0 (PDF zborník/proceedings — wpppa.educell.sk)

Contents

Plenárne prednášky/Plenary lectures Wood, Pulp and Paper 2020 and Polygrafia Academica 2020

Konkurencieschopnosť a trendy rozvoja celulózo-papierenského priemyslu SR
Miroslav Vajs, Štefan Boháček, Juraj Dlhopolček, Maroš Kováč..... 8

Polygrafia Academica 2020

Introduction of biodegradable polymeric materials in the production of printing plates Sanja Mahović Poljaček.....	18
High Label Production with NIP Technology Igor Majnarić, Stanko Bauk, Slaven Miloš	25
Certifikovaný nátlak podľa normy ISO 12647-7:2016 alebo tiež FOGRA 51 a 52 Ľudovít Karpinský.....	35
Zažité konvencie pre digitálnu tlač už neplatia Igor Bozo, Petr Jitel, Luboš Novotný	39
Compressible flexographic sleeve exploitation influence on print uniformity and colour difference Saša Petrović, Nemanja Kašiković, Živko Pavlović, Sandra Dedijer, Gordana Bošnjaković, Ana Lilić	42
Implementácia „Green“ riešení Chemosvitom Fólie v obalom priemysle Dávid Šariský	48
Neografia včera, dnes a zajtra Aurel Hricov, Igor Arvensis.....	53
Fiber composites in 3D printing Diana Gregor-Svetec	58
Influence of glycol content in primer for inkjet on lamination process and product quality Bystrík Trnovec, Michal Staňo, Karl-Heinz Hildenbrand, Andreas Weippert, Malte Tadday, Patrick Robel and Simon Stahl	65
tesa® CaRes – inovatívne pásky v papierenskom a polygrafickom priemysle Dr. K. Ellringmann, Dr. S. Wulf, T. Herrler, K. Vaško.....	71
Megatrendy v oblasti potlačených obalových materiálov v Európe Klaudia Maňúrová, Csaba Horváth.....	78
Materiálový tisk sensorů a funkčních vrstev Michal Veselý, Petr Dzik	85

The use of low-temperature plasma reduced graphene oxide electrodes in printed electronics Pavol Gemeiner, Tomáš Homola, Lenka Lorencová, Ján Tkáč.....	92
Inkjetová tlač UHF RFID antén na natieraných papieroch Juraj Gigac, Maroš Kováč, Mária Fišerová, Svetozár Hegyi	98
Tlačené hybridné solárne články Matej Hvojník, Pavol Gemeiner, Michaela Pavličková, Milan Mikula	104
Usability of the user interface design elements affected by various design factors Nada Miketić, Ivan Pinčjer, Ana Lilić, Neda Milić	110
Influence of paper properties on print nonuniformity Ivana Jurič, Neda Milić, Nemanja Kašiković, Živko Pavlović, Sandra Dedijer, Magdolna Pal.....	116
Interactive packaging in the FMCG sector Tina Žurbi, Diana Gregor-Svetec.....	122
Influence of microenvironment humidity and temperature in the artificial aging test on the stability of playing card Ivana Bolanča Mirković, Marina Vukoje, Bruno Čanađija	128
Príprava tlačených mezoporéznych perovskitových solárnych článkov s uhlíkovou protielektródou Michaela Pavličková, Michal Hatala, Matej Hvojník, Milan Mikula	134
Treatment printing wastewater by electrocoagulation using steel and aluminium anodes Tijana Djuricic, Borislav N. Malinovic, Drazenko Bjelic	140
Enhancing the learning of 3D modeling through the use of video games Ivan Pinčjer, Nada Miketić, Ivana Tomić, Savka Adamović.....	146
Bioprinting: Principles and applications Pavla Hájovská, Viera Jančovičová.....	152
Samoprepisovací papier ako objekt forenzného skúmania Silvia Stašková, Milena Reháková, Dominika Miklovičová	158

Wood, Pulp and Paper 2020

Sustainable and feasible forest-based added-value material solutions Katariina Torvinen, Jukka Ketoja	166
Industrial View on Advances in Biorefinery and Lignin Research and Education in Austria Johannes Leitner	170
Technological process of thermal modification of wood color Michal Dudiak, Anton Geffert	174
Priame meranie pH dreva plošnou elektródou SenTix Sur Anton Geffert, Jarmila Geffertová, Michal Dudiak.....	180
Stálosť farby ožarovaného smrekového dreva Jarmila Geffertová, Anton Geffert	186
Extraction of polyphenolic compounds derived from spruce (<i>P. abies</i>) outer bark using environmentally friendly solvents Franz Zeppezauer, Richard Nadányi, Robert Putz.....	193
Extraktívne zlúčeniny smrekovej kôry – ich izolácia a charakterizácia Petra Strižincová, Aleš Ház, Igor Šurina	199
Bioetanol II. generácie na báze dendromasy Andrej Pažitný, Štefan Boháček, Vladimír Ihnát, Štefan Šutý.....	203
Utilization of green solvents in pulping process Veronika Majová, Michal Jablonský.....	208
Green solvents as tools for extraction and materials chemistry Michal Jablonský, Veronika Majová, Aleš Ház	215
Změna zaklížení papíru v čase, definované hodnotou Cobb60 Filip Škrobák, Štefan Šutý.....	223
Chemical composition, thermal behavior of selected lignins and their applications Aleš Ház, Anton Lisý, Michal Jablonský, Richard Nádanyi, Igor Šurina.....	228
Chemicko-technologický výzkum v ochraně archivních dokumentů před živelními pohromami Michal Ďurovič	234
Deacidification and strengthening of cellulose-based artefacts Doris Bračič, Lunjakorn Amornkitbamrung, Silvo Hribernik, Matej Bračič, Tamilselvan Mohan.....	243
Kyselina polymliečna a jej potenciál pri príprave biodegradovateľných vlákien Veronika Hrabovská, Ondrej Híreš, Marcela Hricová, Jozef Ryba, Anna Ujhelyiová	247

Utilization of beech and poplar wastes in pretreatment processes for 2G biofuel production controlled by enzymatic hydrolysis Andrej Pažitný, Štefan Boháček, Vladimír Ihnát, Štefan Šutý.....	253
Performance screening of extraction of coumarins from plant samples using different extraction methods Katarína Hroboňová, Michal Jablonský, Martina Ondáková, Andrea Špačková	258
Impact of temperature during precipitation on properties of lignin Anton Lisý, Aleš Ház, Richard Nadányi, Lukáš Mareček	262
Výskum a vzdelávanie pre spracovanie, využitie a ochranu obnoviteľných rastlinných zdrojov Katarína Vizárová, Radko Tiňo, Štefan Šutý, Michal Jablonský, Igor Šurina, Aleš Ház, Soňa Malečková, Ida Skotnicová.....	267

Prílohy/Appendicies

Wood, Pulp and Paper 2020 and Polygrafia Academica 2020

Prehľad polygrafie Peter Blubla	274
Material printing towards to real applications Materiálová tlač smerom k praktickým aplikáciám Tomas Syrový, Karel Sima, Silvan Pretl, Jan Bourek, Lucie Syrová, Luboš Kubáč.....	275
Paper and board for Recycling – Research, Consulting and Services – PTS 2020 Lydia Tempel, Jörg Hempel.....	276
Paper machine clothing – energy savings on paper machine in real time Ladislav Vargic	277
Recombinant enzymes for lignin treatment and valorization Martin Rebroš, Kristína Markošová, Vladimír Krasňan, Zuzana Hegyi	278
Technologické zmeny v sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu a ich vplyv na ľudské zdroje v kontexte národného projektu „sektorovo riadenými inováciami s efektívnemu trhu práce v slovenskej republike“ Zuzana Špacírová, Michal Hrnčiar	279
ANDRITZ screen dilution upgrade Mark Leonhardt.....	287
Effective and efficient FF development by using Micro-CT and Virtual Weave Generator Jan Gallik.....	296

WPP PA

Wood, Pulp & Paper Polygrafia Academica 2020

**Plenárne prednášky
Plenary lectures**

Konkurencieschopnosť a trendy rozvoja celulózo-papierenského priemyslu SR

Miroslav Vajs, Štefan Boháček, Juraj Dlhopolček, Maroš Kováč

Zväz celulózo-papierenského priemyslu SR, Jedlová 41, 974 09 Banská Bystrica
info@vupc.sk

Abstrakt: *Rastúcu konkurencieschopnosť celulózo-papierenského priemyslu SR dokazuje jeho pozícia na trhu, realizácia najnovších poznatkov v oblasti technologického rozvoja a z nich vyplývajúce komparatívne výhody. Pozitívne trendy ukazuje vývoj v oblasti produktivity, veľkosti výrobných kapacít a spotreby základných surovín, predovšetkým dreva, zberového papiera a vody. Zaujímavé sú trendy v oblasti výroby buničiny a papiera a lepenky. Analýze sa podrobí aj oblasť životného prostredia, poukáže sa na investičné aktivity a pozitívne výsledky odvetvia v oblasti technického rozvoja, znižovania emisií, znečisťovania povrchových vôd ale tiež v oblasti znižovania energetickej náročnosti výroby.*

Kľúčové slová: *rozvoj, papier, celulóza, konkurencieschopnosť, produktivita*

1. Úvod

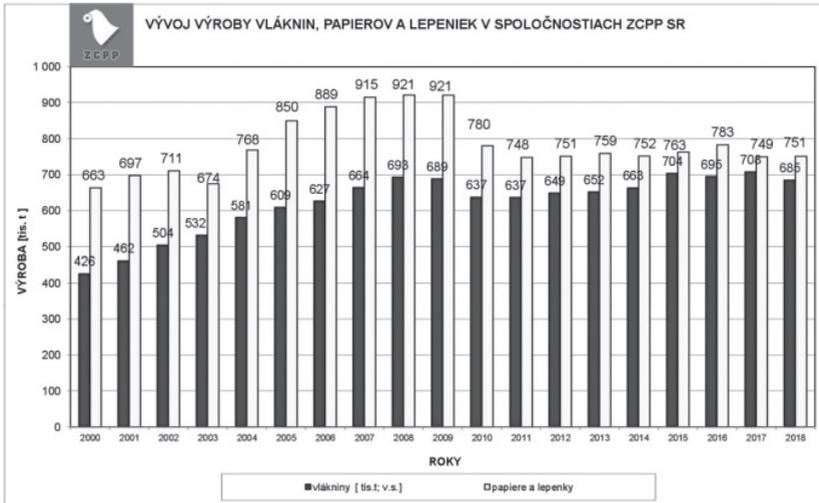
Za posledných 20 rokov slovenský celulózo-papierenský priemysel zaznamenal takmer neprerušovaný rast vo výrobe a v spotrebe papiera. Dokonca v rokoch 2008 a 2009, v dobe keď kríza zasiahla ekonomiku takmer všetkých okolitých krajinách, slovenský celulózopapierenský priemysel zaznamenal najproduktívnejšie roky v svojej histórii. Výroba dosiahla takmer milión ton – 921 tis. ton. za rok. Kontinuita rastu produkcie bola prerušená až v roku 2010 odstavením prevádzky na výrobu flutingu v spoločnosti Smurfit Kappa Štúrovo a.s..

Slovenský celulózo-papierenský priemysel, ako odvetvie orientované na export bolo krízou zasiahnuté hlavne zníženou kúpyschopnosťou obyvateľstva, ktorá bola zaznamenaná u nás aj v okolitých krajinách. Spotreba papiera na Slovensku, podobne ako v ďalších krajinách v sledovanom období klesala. Štatistické údaje ZCPP SR potvrdzujú postupné zvyšovanie výroby papiera, ktorá stále nedosahuje hodnoty pred krízy. Výroba buničiny sa tiež postupne zvyšuje, ktorá v ostatných rokoch už dosahuje hodnotu pred krízy.

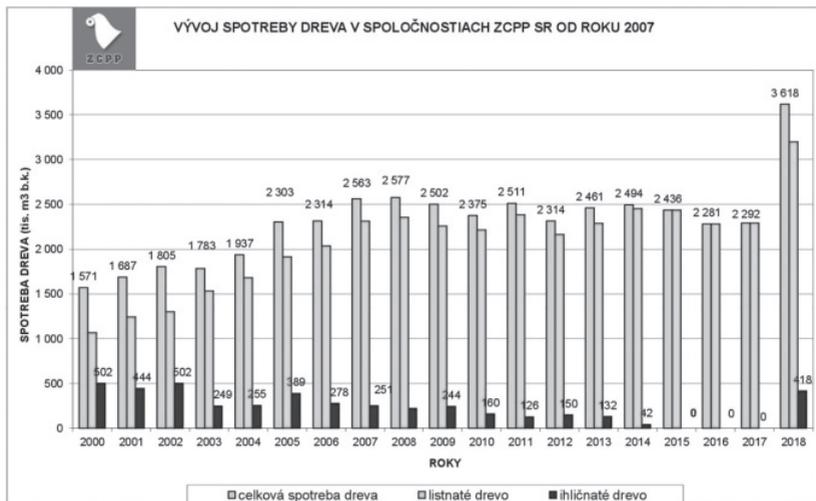
Výroba vlákien, papierov a lepeniek má za celé obdobie od roku 2000 stúpajúcu tendenciu, až do roku 2010, keď bola zastavená výroba flutingu v Štúrove.

Po poklese výroby o cca 15 % sa postupne produkcia zvyšovala, hlavne posilnením výroby v sortimente grafických a hygienických papierov. Spotreba dreva je prakticky od roku 2006 stabilná so silnou prevahou spotreby listnáčového dreva, ktorého podiel sa stále zvyšoval. Výnimku tvoril rok 2018, keď spotreba dreva

výrazne stúpla. Príčinou bolo zvýšenie kapacity výroby, ale aj určitá zvýšená tvorba zásob z dôvodu priaznivých cenových relácií na trhu s drevom.



Obr. 1: Vývoj výroby vlákien, papierov a lepeniek v spoločnostiach ZCPP.

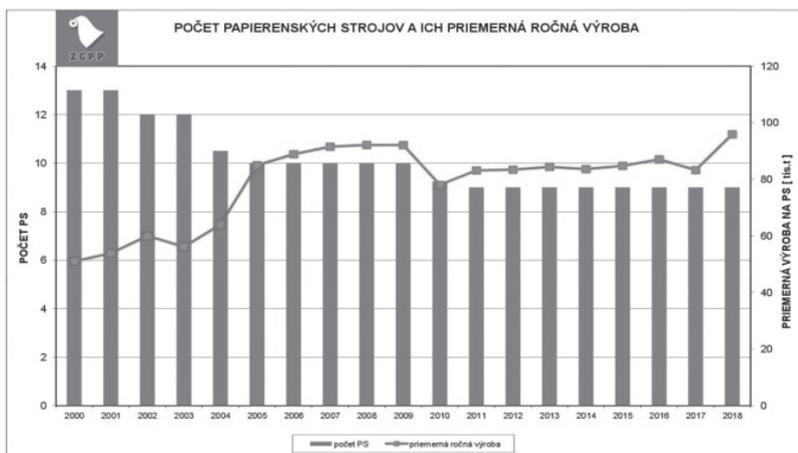


Obr. 2 Vývoj spotreby v spoločnostiach ZCPP SR od roku 2000.

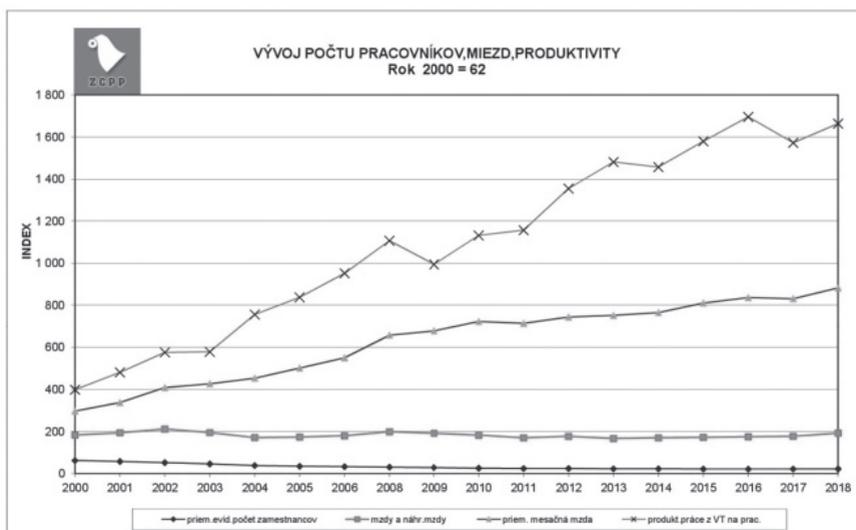
Spotreba ihličnanového dreva od roku 2003 klesla a udržuje sa na nízkej úrovni až do súčasnosti s výnimkou tiež v roku 2018 a to z rovnakých príčin. Počet papierenských strojov za sledované obdobie od roku 2000 klesá, až po rok 2010, keď sa počet papierenských strojov v prevádzke ustálil a výkonnosť, ako následok investícií a rekonštrukcií takmer monotónne mierne rástla.

Ukazovateľ	2017	2018	2017/2018
Výroba vláknin	708 312 t	685 137 t	96,73%
Výroba papiera a lepenky	749 354 t	751 460 t	100,28%
Spotreba dreva	2 291 851 m ³	2 675 511 m ³	116,74%
Spotreba zberového papiera	106 903 t	101 247 t	94,71%
Tržby	888 mil.€	959 mil.€	108,04%
Vývoz	689 mil.€	727 mil.€	105,52%
Podiel vývozu	78%	76%	
Počet zamestnancov	2 532 osôb	2 587 osôb	102,17%
Produktivita práce	351 tis.€	371 tis.€	105,70%
Priemerná mesačná mzda	1 331 €	1 413 €	106,16%
Investície	35,82 mil.€	77,31 mil.€	215,83%

Obr. 3: Vývoj rozhodujúcich ukazovateľov v spoločnostiach ZCPP SR.



Obr. 4 Počet papierenských strojov a ich priemerná ročná výroba.



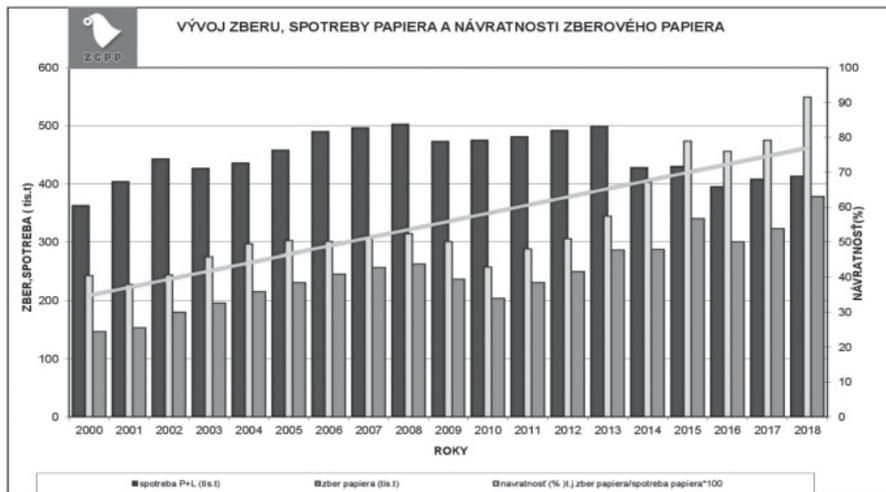
Obr. 5 Vývoj počtu pracovníkov, miezd a produktivity od roku 2000 = 62.

Počet zamestnancov dlhodobo klesá, v dôsledku automatizácie procesov a out-sourcingu obslužných prác, zatiaľ čo produktivita práce na jedného pracovníka má za celé obdobie mimoriadne intenzívne stúpajúcu tendenciu. Práve racionalizácia personálneho zloženia firiem a predvídateľné investície do výroby pomohli s úspechom prekonať krízové obdobie v odvetví a vytvorili potenciál pre ďalšie investičné aktivity.

Spomalenie ekonomiky zasiahlo všetky krajiny, ktoré sú organizované v CEPI. V rokoch 2008 a 2009 bolo zaznamenané zníženie celkovej produkcie o 14 % voči najvýkonnejšiemu roku 2007. V nasledujúcich rokoch sa výroba zlepšovala, ale ani v roku 2012 nedosiahla 100 mil. ton, ako to bolo v troch po sebe idúcich rokoch 2007 – 2009. Zo štatistických údajov vyplýva, že celkove európsky celulózo-papierenský priemysel si počas krízy udržiaval svoje výkony na vyššej úrovni, ako ostatné energeticky náročné odvetvia.

V porovnaní s ostatnými krajinami v stredoeurópskom regióne slovenský celulózo-papierenský priemysel až do roku 2010 odolával negatívne mu vplyvu krízy. Najsilnejším zásahom do hospodárenia rezortu bolo zastavenie výroby v Smurfit Kappa Štúrovo a.s. v marci 2010. Okrem poklesu výroby v roku 2010, bol výrazne znížený aj export, pretože takmer celá výroba štúrovej prevádzky bola zameraná na vývoz.

Odstavenie výroby flutingu v Štúrove, ako najväčšieho spracovateľa zberového papiera na Slovensku, tiež silne zasiahlo trh so zberovým papierom. Nadbytočným na trhu sa stal nespracovaný zberový papier druhu OCC, ktorý tvoria vlnité lepenky a sulfátový papier, ktorého hlavným spracovateľom bola výroba flutingu.



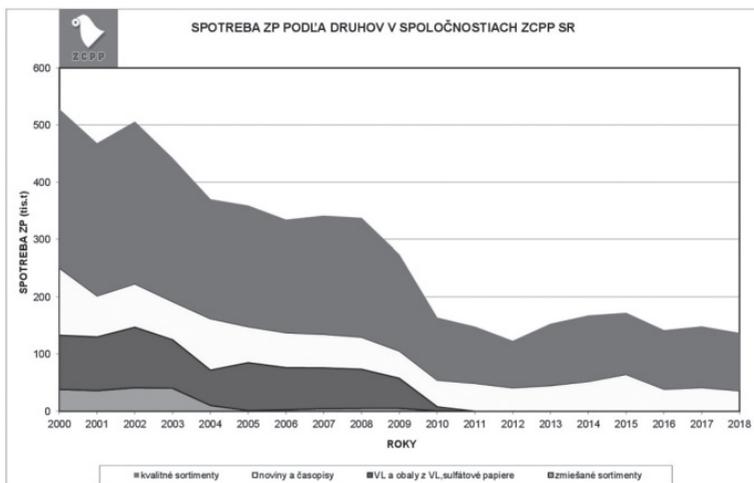
Obr. 6 Vývoj zberu, spotreby papiera a návratnosti zberového papiera.

Po poklese v rokoch 2008 – 2010 sa spracovanie zberového papiera stabilizovalo, na úroveň cca 100 tis. ton. V súčasnosti sú na Slovensku len dvaja odberatelia zberového papiera pre svoju výrobu a to firmy SHP a.s. Harmanec a Metsä Tissue Slovakia, s.r.o. Žilina. Produkcia obidvoch spoločností je orientovaná na výrobu hygienických papierov, preto je posilnená hlavne spotreba zberových papierov vyšších kvalitatívnych tried (3.14., 3.15. a 3.18).

Z obrázku 7 je zrejmé, že spracovanie zmiešaných sortimentov zberového papiera a zberu vlnitých lepeniek a sulfátových papierov slovenským celulózo-papierenským priemyslom dosahuje od roku 2010 takmer nulové hodnoty. Práve táto skutočnosť vytvorila pomienky pre najväčšiu investíciu ostatných rokov – stavbu papierenského stroja č.19 v Mondi SCP a.s. Ružomberku, s plánovanou ročnou kapacitou 300 tis. ton. Po nábehu nového papierenského stroja sa aj tieto čísla menia na oveľa priaznivejšie a významne sa zväčší výroba obalových papierov na Slovensku. Celková ročná výroba papiera na Slovensku by mala presiahnuť v roku 2021 poprvé v histórii prekročiť magické číslo 1. mil ton, čo predstavuje rast odvetvia o neuveriteľných 40 %. Ďalšiu investičnú akciu zameranú na spracovanie zberového papiera týchto kvalitatívnych tried realizuje Bukóza Invest spol. s.r.o. na východe Slovenska. Plánovaná ročná kapacita papierenského stroja je 70 tis. ton. Len vplyvom týchto dvoch investičných akcií sa celková výroba papiera na Slovensku zvýši o predpokladaných 50 %.

Na dobrej úrovni sa udržiava spotreba zberového papiera v kvalitnejších sortimentoch, ako je papier a časopisové papiere vyššej kvality. Silné investície do rezortu, ktoré od roku 1993 do roku 2007 dosiahli takmer 40 mld. EUR, pomohli firmám, Zväzu celulózo-papierenského priemyslu SR, lepšie prekonávať obdobie spojené

s ekonomickou krízou. Kľúčové investície podnikov organizovaných v ZCPP SR boli v posledných dvoch dekádach nasledovné:



Obr. 7 Spotreba ZP podľa druhov v spoločnostiach ZCPP SR.

MONDI SCP, a. s., Ružomberok

Investičný projekt Impuls. 200 mil. EUR do rozšírenia výroby a OŽP a 135 mil. EUR investícia do výroby buničiny na výmenu kotla.

Produktové portfólio celulózk a papierní Mondi SCP sa už čoskoro rozšíri pridaním nového obalového výrobku – kartónového papiera s bielym povrchom. Ten je výsledkom celkovej investície vo výške 340 miliónov eur do projektu ECO plus, ktorý zahŕňa už prebiehajúce rozšírenie celulóžky a nový papierenský stroj (PS19).

Nový druh papiera - kartónový papier s bielym povrchom – kombinuje pevnosť, možnosť potlače a vzhľadové výhody bieleho povrchového papiera z celulózy s ekonomickými výhodami recyklovanej spodnej vrstvy papiera. Preto sa očakáva spracovanie viac než 200 000 ton recyklovaného papiera. Kartónový papier s bielym povrchom sa zameriava na rastúce trhy obalov s bielym povrchom, akými sú obaly pre maloobchod, marketing v mieste predaja, balenia na mieru, elektronické obchodovanie, spotrebiteľský tovar s dlhou životnosťou a iné špecializované použitia.

Nábeh nového papierenského stroja PS19 sa očakáva koncom roku 2020. Jeho ročná kapacita je 300 000 ton. Po nabenutí plnej výroby podnik výrazne navýši množstvo vyrábaného obalového papiera v pomere k silnej základni grafických papierov, ktoré prevažne produkuje dnes. Bude to tiež znamenať diverzifikáciu su-

rovinovej základne, kde k súčasnej domácej obnoviteľnej surovine v podobe dreva pribudne recyklovaný papier.

METSÄ TISSUE SLOVAKIA, s. r. o. Žilina

PS1 twin-wire, yankee dryer Inštalácia: 1983 rekonštrukcia: 2008

Hlavná rekonštrukcia: 2006 max. rýchlosť: 1 850 m/min.

Kapacita: 30 000 t/r. Dodávateľ: Andritz AG, Escher – Wyss

PS2 twin.wire, Periformer, Inštalácia – 1994, celkové náklady spolu s linkou zberového papiera 100 mil. EUR, Rýchlosť 1 800 m/min., kapacita 54 000 t/r.

Investícia do novej linky na spracovanie toaletného papiera a kuchynských utierok v hodnote cca 11 miliónov EUR za účelom zvýšenia výkonu finalizácie produktov, zníženia spotreby energie, obalového materiálu, transportných nákladov a zvýšenia kvality produkcie.

SHP HARMANEC a. s.

Príprava látky: 2 rozvlákňovače, kapacita: 61 000 t/r inštalácia 1972, 1994

PS 7 Yankee dryer – inštalácia v roku 1972, rekonštrukcia v roku 2009

Previnovacie zariadenie 1 – inštalácia v roku 1995, kapacita 40 000 t/r

Energetika – 2 kotle - inštalácia v rokoch 2001, 2002, kapacita 24 t/h

Spoločnosť ECO-BAGS, s. r. o. so sídlom v Myjave investovala v posledných 5 rokoch do obnovy strojno-technologického vybavenia závodu takmer 10 mil.€, čím sa produkcia papierových sáčkov na balenie chleba a pečiva zvýšila na 1 miliardu kusov obalov ročne. Neustále rastúci dopyt po papierových obalových produktoch dáva predpoklady na zdvojnásobenie produkcie výroby na Myjave, kde už máme zaškolení a kvalifikovaní personál, schopní obsluhovať moderné rýchlobežné stroje najnovšej generácie umožňujúce výrobu sáčkov s 6-farebnou potlačou umožňujúcou splniť čoraz náročnejšie požiadavky zákazníkov na grafiku zdieľanej informácie. Je stále viac ľudí, ktorí si radšej zabalajú potraviny do ekologických papierových vreciek, než do igelitových, plastových sáčkov. Papierové obaly vyrábané v závode ECO-BAGS v Myjave spĺňajú najvyššie štandardy pre bezpečnosť a ochranu zdravia a životného prostredia

Harmanec – Kuvert, spol. s r. o. Brezno ročne vyrobí 350 miliónov kusov papierových tašiek. Investícia v hodnote 10 miliónov EUR je odpoveďou na silnejúci dopyt zákazníkov a predajcov po ekologických formách obalových materiálov, ktoré postupne nahrádzajú neekologické plastové tašky.

Cieľom spoločnosti je zabezpečiť v nasledujúcich rokoch ročnú výrobnú kapacitu cca. 350 mil. kusov papierových tašiek v hodnote cca. 42 mil. EUR. Na výrobu papierových tašiek sa používa kraftový papier z primárnych a recyklovaných vlákien, pričom postupne rastie podiel recyklovaných vlákien.

Počet zamestnancov sa v Harmanec – Kuvert, spol. s r.o zvýši z dnešných 170 zamestnancov na 270 zamestnancov. V posledných rokoch sa do závodu v Brezne investovalo cca. 50 mil. EUR.

BUKÓZA HOLDING a. s.

Linka bielenia – inštalovaná v roku 1978 – rekonštruovaná v roku 2001 na postup C/DEpDHD Investícia: 30 mil. EUR

Rozšírenie výroby buničiny zo 100 na 160 tis. ton

Rekonštrukcia turbín na výrobu energie, zvýšenie výkonu z 25 na 45 MW – 2011, výmena starých uhoľných kotlov na spaľovanie biomasy – energetická sebestačnosť, investícia 2 mil. EUR, inštalácia v roku 2010, kapacita: 210 tis. ton biomasy a 70 tis. ton odpadu, celková investícia 18 mil. EUR

Investičná akcia zameraná na spracovanie zberového papiera na výrobu dvojvrstvové obalové papierov. Plánovaná ročná kapacita papierenského stroja je 70 tis. ton.

SHP SLAVOŠOVCE a. s.

Papierenský stroj PS 8 Yankee dryer – rekonštrukcia: 2002, Šírka: 3,6 m, max. rýchlosť: 1500 m/min., kapacita 20 000 t/r,

Rezačky 8: inštalácia 2004, 2005, 2007, 2010, 2011

linka na výrobu papierových kuchynských utierok v hodnote 160 mil. Sk

inštalácia v roku 2007, kapacita 8 300 t/rok

Energetika: kotol, inštalácia v roku 2000

Výskumný ústav papiera a celulózy a. s. Bratislava plánuje v rámci budovania Centra excelentnosti lesnícko-drevárskeho komplexu LignoSilva ((kód ITMS: 313011S735), spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja) – uviesť do prevádzky univerzálnu kúšobnú linku na testovanie technológií výroby papiera, ktorá bude k dispozícii pre celý európsky papierenský priemysel združený CEPI.

Podakovanie

„Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Integrovaná infraštruktúra 2014 – 2020 pre projekt: Centrum excelentnosti lesnícko-drevárskeho komplexu LignoSilva (kód ITMS: 313011S735), spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

Ďakujeme členským organizáciám Zväzu celulózo-papierenského priemyslu SR za poskytnutie informácií k prednáške.

3. Literatúra

1. Výboštoková G., Dlhopolček J. (2012) Celulózopapierenský priemysel SR v roku 2012, Štatistické informácie ZCPP SR.
2. Boháček Š. (2001): Integrácia procesov ako základ prosperity, Prednáška, Medzinárodná konferencia "Buničina a papier - technológie, vlastnosti , životné prostredie", Bratislava, Zborník, s. 11–15, 2001.

3. Boháček Š., Cripps H. C., Hallas P., Jančíak D., Klemeš J. (1996): Total Site Analysis for Energy Saving and Pollution Reduction in Pulp and Paper Industry, Presentation 1072, International CHISA Conference, Prague, 1996.
4. Boháček Š. (1998): Úloha VÚPC: Zvyšovanie konkurencieschopnosti klientov – producentov celulózy a papiera, Prednáška, Konferencia "Chemická technológia dreva celulózy a papiera", 23.–25. 6. 1998, Bratislava, Zborník, s.40-48.
5. Výboštoková G., Dlhopolček J. (2011) Celulózopapierenský priemysel SR v roku 2011, Štatistické informácie ZCPP SR.
6. Russ, A., Schwartz, J., Boháček, Š., Lübke, H., Ihnát, V., Pažitný, A., (2013): Reuse of old corrugated cardboard in constructional and thermal insulating boards. Wood Research 58(3):505-510, ISSN 1336–4561.
7. Fišerová, M., Gigac, J., Boháček, Š.: Influence of fibre characteristics on rheosedimentation properties of kraft pulp suspensions. In: Wood Research vol. 55, No 2, pp. 63–70. Vyd. SDVÚ, VÚPC, a.s. Bratislava. ISSN 1336-4561 [dostupné online <<http://www.centrumdp.sk/>>]
8. Russ, A., Gigac, J., Boháček, Š., et all: Reuse of old corrugated carboard in constructional and thermal insulating boards . In: Wood Research vol. 58, No32, pp.505-510. Vyd. SDVÚ, VÚPC, a.s. Bratislava. ISSN 1336–4561 [dostupné online <<http://www.centrumdp.sk/>>]

WPP PA

Polygrafia Academica 2020

Introduction of biodegradable polymeric materials in the production of printing plates

Sanja Mahović Poljaček

University of Zagreb Faculty of Graphic Arts Croatia, Zagreb 10000, Getaldićeva 2, smahovic@grf.hr

Abstract: *The aim of this research was to produce the printing plate for embossing process made from biodegradable materials. The materials that were used for preparation of polymeric blends were PLA (polylactic acid), PCL (poly(ϵ -caprolactone)) and coconut fibers. Characterization of obtained blends was performed by measuring of their different mechanical properties. For visual assessment, 2D and 3D analysis of polymer materials and printing plates was carried out. Prepared blends were tested in embossing process for production of relief printed image. The results have shown that there is a great potential in usage of prepared blends for production of printing plates.*

Keywords: *printing plate, biodegradable materials, embossing*

1. Introduction

The introduction of environmentally friendly materials and processes in the graphic technology is a subject of interest of manufacturers of graphic materials, as well as of consumers of graphic products. With regards to the printing of packaging products, significant changes have been introduced in the packaging industry in the last period [1–3]. The reduction of environmental pollution within packaging printing has been achieved through improvements in several production phases implementation of digital workflow in the prepress and by replacing the conventional processes with digital ones in the production of printing plates [4–6]. As printing plates are used as the central media for transferring the printing ink onto the substrate, their production and quality have a significant influence on the print quality level [7]. The introduction of digital computer-to-plate technology for production of printing plates has improved the environmental aspect of graphic prepress and graphic technology overall [8].

Embossing process is often used in the packaging reproduction for special decoration of the packaging product. Embossing process enables altering the surface of the printing substrate by providing a three-dimensional or raised effect on the selected image areas. The procedure requires the use of two printing plates: the one that has raised printing elements (reproduced image) and the one that has recessed non-printing elements (Fig. 1). Embossing is based on the principle of pressure of the printing plate into the printing substrate, which causes the controlled deformation of the substrate.

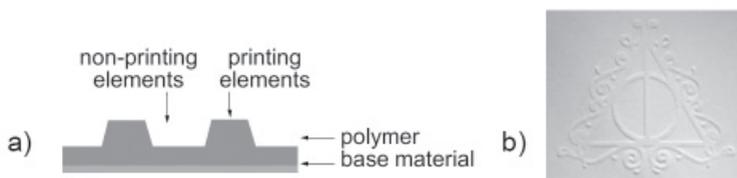


Fig. 1: Cross section of relief printing plate (a) and 3D print (b).

Alongside in the production of three dimensional prints (with and without printing ink), the same type of printing plates can be used in the production of relief print (with foil), and can also be used for printing Braille's.

The printing plate that can be used in the embossing process is made of metal or polymer material [9]. In the production of metal plates, beside conventional copying process, their production also includes etching of metal surface in acid with the aim of forming a relief in the metal plate. The used developing and acid solutions are chemical waste which should be separated on-site into appropriate waste carboys and properly disposed in order to meet safety, health, and legislative requirements.

Polymer plates are made of different types of copolymers, photoinitiators, plasticizers, colorants and other additives [9]. In the production process those materials form the printing plate through UV-catalyzed photopolymerization and require several exposures to ultraviolet radiation, as well as developing in different solvent-based solutions and drying. Solvents used in the developing process are mainly organic-based volatile solutions.

A step forward in the production of printing plates has been achieved by implementation of laser engraving process in the plate making. Laser engraving process cannot be used for production of all types of printing plates because the interaction of the material surface and laser energy needs to be harmonised in order for functional printing plates to be made [10–13]. The benefit of this process is in the natural environment, because it involves no ecologically harmful solvents at all.

In the environmental context, the use of long-lasting materials that build the printing plate is not justified, especially in the embossing process, because the printing plate is most often used in one press run and should be adequately disposed of after the printing process.

This research proposes the introduction of biodegradable polymeric materials into the packaging printing process, more precisely, in the printing plate production process. The main purpose of this research is the preparation of new, biodegradable polymeric materials for production of relief printing plate for embossing process. The idea is to increase the application of biodegradable polymeric materials in short-life span products used in packaging production.

2. Materials and methods

In this paper the polymeric blends made of biodegradable materials PLA (polylactic acid) InegoTM 3251D, Nature Works LLC (USA), PCL (poly(ϵ -caprolactone) Capa 6800, Perstorp (UK) and coconut fibers were prepared in different ratios in the Brabender kneader. The surface and mechanical properties of these blends were observed and adjusted with the aim of obtaining similar i.e. comparable properties to the ones of commercially used material - thermoplastic polymer poly(oxymethylene) (POM). The purpose of this was to examine the potential of usage of the said blends in the production of printing plates.

PLA is a biopolymer obtained from the biological substrate of maize or sugar cane, and its mechanical properties are similar to those of widely applicable polymers produced from fossil sources [14–15]. It is biodegradable, has very low or no toxicity and mechanical properties comparable to those of conventional polymers [16–17]. The disadvantages of PLA are brittleness and high price. In order to overcome the disadvantages and improve the properties, PLA is often mixed with other polymers [18]. PCL is a biodegradable thermoplastic fossil based polyester [19]. Despite not being produced from renewable raw materials, it is completely biodegradable. PCL has low tensile strength but very high elongation at break, making it a very good elastic biomaterial. In previously published paper the potential of usage of biodegradable materials in production of printing plates has been presented. In the PCL/PLA blends the coconut fibers were added in order to increase the miscibility and improve the properties of blends. Methods of thermal, mechanical and surface analyses of PCL/PLA composites with the addition of different concentrations of coconut fibres were performed. Results have shown that produced blends have the potential for the application for different types of relief printing plates (letterset, embossing process) [20–21].

The commercial material used today for production of relief printing plates that can be used for embossing is thermoplastic polymer POM (acetal) with additives [22]. In production of printing plates based on POM the laser engraving process with CO₂ laser is used due to the fact that this procedure ensures the forming of printing elements in practically one production phase, without usage of chemicals and ecologically unfavorable solutions. However, in the case of laser engraving during the production of the printing plate, POM releases formaldehyde, a toxic gas, which can cause skin irritation, eyes and respiratory tract and allergy reactions. POM was used in this research as a nominal material for comparing the properties of prepared blends with properties of POM.

For this research the polymeric blends were prepared and subsequent processing of the obtained materials was carried out by laser engraving in order to create motives for reproduction. After the engraving, optical 3D analysis of the engraved elements was performed. The produced plates were tested for embossing of the paper substrate. The mechanical properties of the polymeric blends were determined by testing hardness by Zwick Shore D device. 2D and 3D images of materials surfaces were obtained by microscope Olympus BX51 and AniCAM Troika 3D Scanning Microscope.

3. Results and discussion

Results of the measured hardness are presented in Table 1. One can see that the prepared polymeric blends have different hardness in relation to different PCL, PLA and fibers ratios. According to the Shore D hardness measurement method, the hardness increases with the higher addition of PLA without fibers. Addition of fibers causes further increase of material hardness, most likely due to the better material bonding in polymeric blends. The smallest value of hardness is measured on PCL without PLA and fibers. As the hardness of commercial material (POM) is 71.79 Shore D, further addition of PLA and fibers would increase the hardness of polymeric blends.

Tab. 1: Results of the hardness (Shore D).

Coconut fibers (%)	PCL/PLA			
	100/0	90/10	80/20	70/30
	Hardness (Shore D)			
0	42.50	48.95	49.15	52.48
0.5	46.54	50.15	52.01	53.79
1.5	48.65	50.54	50.83	54.11
3	48.81	49.97	54.54	54.06



Fig. 2: Microscopical images of PCL/PLA/fiber polymeric blends: a) 90/10/0.5, b) 90/10/1 c) 90/10/1.5.

Microscopical images of polymeric blends are presented in Figure 2. One can see that the surface of the polymeric blends is compact, the fibers are incorporated within the PCL and PLA mixture and they form a complex and solid structure. Figure 3 presents surface profile of a reproduced line of 0.4 mm and 3D images of the printing plate made of polymeric blend (PCL/PLA) and made of POM material.

One can see that the profile of printing plate made of POM is correctly formed, the surface of the printing element is clearly defined and the transition between the printing elements and non-printing elements is gentle. The profile of the printing plate made of polymeric blend shows the structure and difference in the printing elements and the non-printing elements.



Fig. 3: Profile and 3D images of printing plates made of:
a) PCL/PLA blend and b) POM material.

The transition is sharp and the non-printing element is less correctly formed. The polymeric blends were tested in the embossing process. The profile of the imprint and 3D image is shown in Figure 4. Although the profile of the printing plate was not precisely defined, the printing plate was used in embossing process for production of the relief print. One can see in the image that the imprint was made and that the biodegradable material can be used in the production of this type of printing plates.



Fig. 4: Profile and 3D image of the imprint made by PCL/PLA printing plate.

4. Conclusion

In this paper the polymeric blends made of biodegradable materials PLA, PCL and coconut fibers were prepared. The purpose of this was to examine the potential of usage of the prepared polymeric blends in the production of printing plates. The idea is to increase the application of biodegradable polymeric materials in short-life span products used in packaging production.

The results have shown that there is a great potential in usage of prepared blends for production of printing plates. In further research it will be necessary to improve the mechanical properties of polymer blends with the addition of PLA. Furthermore, it was proven that compatibilizer can modify and influence the functional properties of the resulting blends. It is planned to add other compatibilizers, such as poly(ethylene glycol) (PEG) and nanoparticles of silica (SiO_2) in the PCL/

PLA blends for further investigation of the properties of polymeric blends and their potential in the production of printing plates for embossing process.

Acknowledgement

I would like to thank Prof. PhD Mirela Leskovac from University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, PhD Tamara Tomasegovic and Mag. Ing. Dino Priselac from University of Zagreb Faculty of Graphic Arts for helping me with this research.

5. References

1. Szaky, T. 2008. Biodegradable vs. Recyclable: Which is the Better Packaging Solution? In TreeHugger [online]. 2008-12-04. Available on internet: <https://www.treehugger.com/corporate-responsibility/biodegradable-vs-recyclable-which-is-the-better-packaging-solution.html>.
2. Sikorska, W., Musioł, M., Rydz, J., Zięba, M., Rychter, P., Lewicka, K., Šišková, A., Mosnáčková, K., Kowalcuk, M., Adamus, G. 2018. Prediction studies of environment-friendly biodegradable polymeric packaging based on PLA: Influence of specimens' thickness on the hydrolytic degradation profile. In Waste Management, Volume 78. Available on internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18304379>.
3. Dilkes-Hoffman Leela, S., Lane Joe, L., Grant, T., Pratt, S., Lant, P., Bronwyn Laycock A. 2018. Environmental impact of biodegradable food packaging when considering food waste. In Journal of Cleaner Production, Volume 180. Available on internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618301914>
4. Vest, R. 2019. Advances in Plate Technology Magnify Flexo Quality. In Hamillroad Software Ltd. [online]. 2019-9-30. Available on internet: <http://www.hamillroad.com/portfolio-item/advances-in-plate-technology-magnify-flexo-quality/>.
5. Dunn, T. 2014. Manufacturing Flexible Packaging: Materials, Machinery, and Techniques, 1st edition, Elsevier. ISBN-13:978-0323264365.
6. Cusdin, G. 1999. Flexography: Principles & Practices, Volume 1, 5th edition, NY. Foundation of Flexographic Technical Association, ASIN B000PZU20I.
7. Foundation of Flexographic Technical Association. 2014. Flexography: Principles & Practices 6.0: FP&P 6.0 USA: Foundation of Flexographic Technical Association, Inc., B00DD5TT0Q.
8. Braak van den R. 2016. The breakthrough of computer to plate at Drupa 1995 versus the automated CtP systems of Drupa 2016. In Blokboek. [online]. 2016-4-15. Available on internet: <https://www.blokboek.com/breakthrough-computer-plate-drupa-1995-versus-automated-ctp-systems-drupa-2016/>.
9. Izdebska, J., Sabu, T. 2016. Printing on Polymers: Fundamentals and Applications, Ed. Joanna Izdebska, Sabu Thomas, William Andrew, Elsevier. ISBN 978-0-323-37468-2.
10. Siciński, M., Korzeniewska, E., Tomczyk, M., Pawlak, R., Bieliński, D., Gozdek, T., Kałuzińska, K., Walczak, M. 2018. Laser-Textured Rubbers with Carbon Nanotube Fillers, In Polymers, 10(10). Available on internet: <https://www.mdpi.com/2073-4360/10/10/1091>.
11. Choudhury, I.A., Shirley, S. 2010. Laser cutting of polymeric materials: An experimental investigation. In Optics & Laser Technology, Volume 42, Issue 3. Available on internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030399209001972>.

12. Pielichowski, K., Njuguna, J. 2008. Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Lomited, Smithers Rapra Press, ISBN-10: 185957498X.
13. BIRKAN GmbH, Laser engraved elastomer printing plates. In Birkan GmbH. Available on internet: <https://www.birkan.de/en/products/printingplates.html>.
14. Ebnesajjad, S. 2013. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, 1st edition, Elsevier. ISBN 978-1-4557-2834-3.
15. Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M.A., Kenny, J.M. 2013. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering, In Progress in Polymer Science, Volume 38, Issues 10–11. Available on internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000518>.
16. Zibiao, L., Beng Hoon, T., Tingting, L., Chaobin, H. 2016. Recent advances in stereo-complexation of enantiomeric PLA-based copolymers and applications. In Progress in Polymer Science, Volume 62. Available on internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000518>
17. Natural works (2020) Best Practices for Ingeo™ Processing. Available on internet: <https://www.natureworkslc.com/Products/3D-series-for-3D-printing>.
18. Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jiménez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S., Kenny, J.M. 2015. Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems, In eXPRESS Polymer Letters. Vol.9, No.7. Available on internet: www.expresspolymlett.com.
19. Woodruff, MA., Hutmacher, DW. 2010. The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. In Progress in Polymer Science, Vol. 35 No.10. Available on internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000419>.
20. Priselac, D., Tomašegović, T., Mahović Poljaček, S., Cigula, T., Leskovic, M. 2017. Surface and Mechanical Properties of PCL/PLA Composites with Coconut Fibres as an alternative Material to Photopolymer Printing Plates, In Technical Journal 11, 3. Available on internet: https://hrcak.srce.hr/index.php?show=toc&id_broj=15103.
21. Majid, A. 2011. Coconut fibre: A versatile material and its applications in engineering, In Journal of Civil Engineering and Construction Technology Vol. 2(9). Available on internet: <http://www.academicjournals.org/jccept>.
22. DuPont™ 2020. Delrin® The High-Performance Acetal Resin. Available on internet: <https://www.dupont.com/products/delrin.html>.

High Label Production with NIP Technology

Igor Majnarić, Stanko Bauk, Slaven Miloš

University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb Croatia

Abstract: *Cardboard boxes and label printing is the most cost-effective graphics product globally. In the last 5 years, the production of labels has increased by 26.8%, which in the printed volume represents an increase of 0.31 trillion A4 labels. The reason for this trend is the new requirements of brands owner and designers to reduce marketing costs and placement as much information direct on products. Today the share of NIP printing technology on label production is still small, and flexo printing, offset printing and gravure are main players due to uniform quality and high production speed. However, with the development of new Electrophotographic (EP) and Inkjet machines, high-quality imaging become 1200 dpi and production speeds grew to 80 m/min. Over the past 2 years, the global growth of labels printed in electrophotography and Inkjet technology is respectively 6.5% and 150%. This is also reflected in the print volume where EP has an increase of 9.7 billion and Inkjet in 20.3 billion printed A4 label formats. This professional paper compares currently the two most productive NIP printing machines on the market (HP Indigo WS 6900 and Durst Tau 330 RSC) and their ability to print on polypropylene and label paper with a heat-sensitive dye layer. The results show that something better reproduction on polypropylene (PP) will be achieved by the UV Inkjet Durst Tau 330 RSC, while HP indigo will give better reproduction on the rougher label paper with a heat-sensitive dye layer.*

Keywords: *Label printing, liquid electrophotography toner, UV Inkjet, reproduction quality, FOGRA 39.*

1. Introduction

In the packaging and labeling industry, production and printed labels play a crucial role. The basic function of labels is to provide information on a packaged product. Depending on the performance, labels can be divided into two basic groups: nonadhesive and adhesive. Nonadhesive labels are simpler structures and can be realized on a variety of coated and noncoated printing substrates. Labels from category adhesive labels c are increasingly used because they can apply easily with self-adhesive or moistenable adhesive. Depending on the application request or possibility of removal, there are two main types of self-adhesive labels: pressure sensitive (permanent, removable adhesive) and heat-sensitive (instantaneous, delayed action adhesive). More affordable are moistenable adhesive labels. They are activated by pre-moisturizing, which can be applied partially or all over the surface. [1] Except for information function, labels must achieve good marketing function

of specified Brand, which entails the achievement of additional aesthetic value. A print substrate, printing inks and varnishes, and printing technologies play an important role. [2]

1.1. Trends in label production

In the last 10 years, trends in the production of printed products have significantly changed. Thus, we are witnessing a significant decline in the print run of traditional printed products (books, newspapers) and the increase in printed packaging. [3] Label printing is characterized by global growth, where money revenue and print volumes are steadily increasing. Thus, in 10 years period (of 2012 to 2022), there will be an increase in printed labels in billion dollars of 60.6%. In printed volume labels in A4 trillion, this means a 66.6% increase.

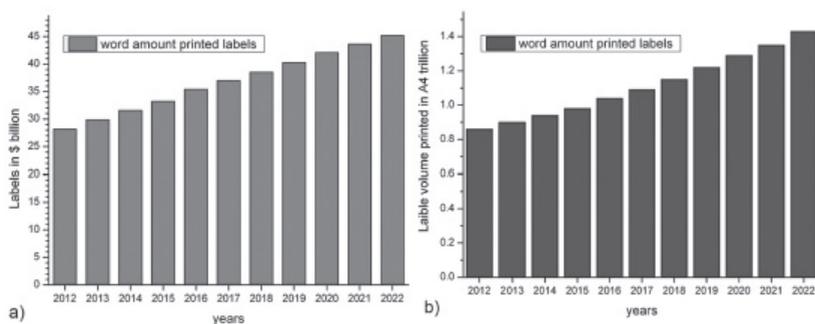


Fig. 1: Word amount printed labels: a) in billion dollars; b) in volume A4 trillion.

In the printing industry global trend is increasing, the share of digital printing technologies and the decline of classic printing technologies. In the production of labels, the majority of production is still printed with conventional printing technologies (offset, flexo, screen printing, gravure, letterset). However, due to the trend of decreasing print runs digital printing technology (Inkjet, EP), it is becoming increasingly used. Thus, from 2012 to 2022, financial revenue and print volume increase for all printing technologies 3 are expected. In profit growth in dollars stand out: Inkjet 41%, electrophotography 9.8%, letterset 8.9%, gravure 7.8%, sheet offset 7.2%, flexo 6.7% and screen printing 2.7%. Analysis of the overall print volume shows that in the last 10 years, the use of digital technologies has also an increasing amount in printed labels. The increase in print volume is: Inkjet 50%, electrophotography 9.3%, letterset 11%, gravure 10.8%, sheet offset from 8%, flexo 6.7% and screen printing 5.8%. Until 2018, EP printing machines were the dominant digital printing technology for labels. However, with the development of new Inkjet heads and UV Inkjet inks, Inkjet technology has taken dominance place in printing low print runs and personal printing.

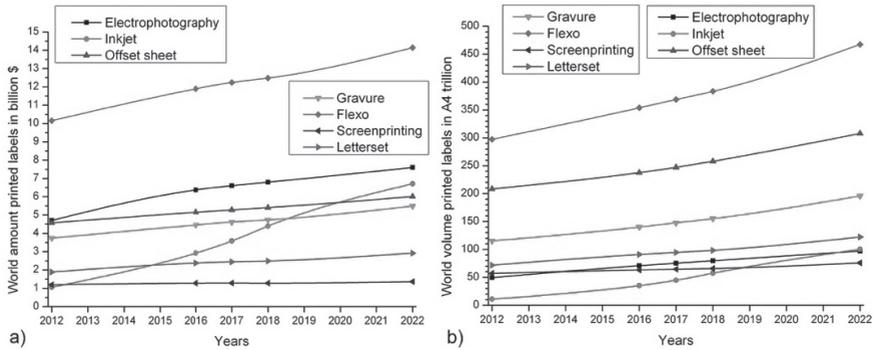


Fig. 2: Word amount printed labels with different printing technology: a) in billion dollars; b) in volume A4 trillion.

Global trends are followed in a printing house in Czech Republic, Poland, and other eastern European countries. In the analyzed period of 2012 to 2022, there will be an increase in printed labels in million dollars of 13.1% in Poland, which corresponding to a 10.6% increase in printed volume labels in A4 trillion.

In Czech Republic, this growth is slightly lower (printed labels grow 8.9% million dollars or 7.7% in printed volume). In the same printing category other Eastern European countries (Baltic and Balkan countries, including Hungary, Slovakia, Slovenia, and Ukraine) have an increase in financial revenue and print volume. Such projection shows a 10.5% increase in printed labels in a million dollars or a 7.1% increasing in a printed volume. [4]

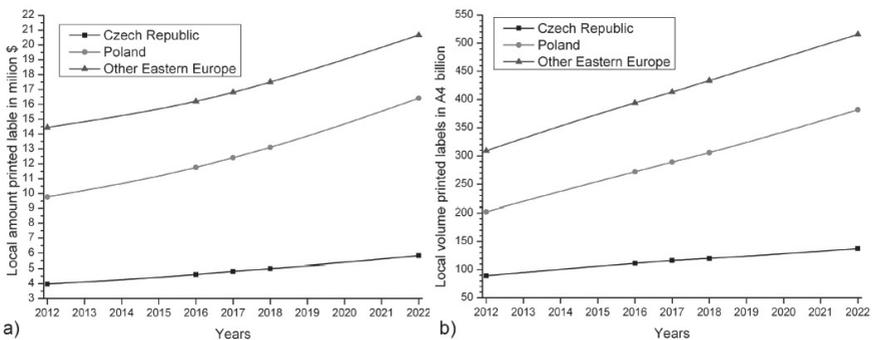


Fig. 3: Local amount printed labels with all printing technology: a) in million dollars; b) in volume A4 billion.

2. Experimental part

Electrophotography and Inkjet printing techniques are increasingly being used for label production. Therefore, it is interesting to analyze the differences between these imprints and their comparative advantages. The two most productive digital printing machines were used for analysis: HP Indigo WS 6900 (EP with liquid toner) and the DURST Tau 330 RSC (Inkjet with UV curable ink). The technical characteristics of the machines used are shown in table 1 and table 2. [5,6]

Tab. 1: Technical characteristic printing press HP Indigo WS 6900.

Printing speed	30 m/min for 4/0 or 40 m/min in higher mode of productivity; 60 m/min in printing mode 1/0 or 2/0
Image resolution	812 dpi; 2438 x 2438 dpi (HDI = High Definition Imaging)
Line screens	175, 180, 196, 210 lpi
Max. Image format	320 x 980 mm
Substrate thickness	40 do 380 µm
Standard 4-colour printing	Cyan, magenta, yellow, and black
HP IndiChrome 6-colour printing	Cyan, magenta, yellow, black, orange, and violet
HP IndiChrome 7-colour printing	Cyan, magenta, yellow, black, orange, violet, and green
Inline Priming Unit (ILP**)	Application of coatings in thickness of 0,5 g/m ² , 1 g/m ² .

Tab. 2: Technical characteristic printing press DURST Tau 330 RSC.

Printing speed	High speed mode (CMYK OVG): 80m/min, CMYK OVG +W: 52
Image resolution	1,200 x 1,200 dpi; with droplets of size = 2 pl
Width of printing substrates	165 – 350 mm
Maximum width of the printed image	330 mm
Substrate thickness	20 – 500 µm
Standard UV colour printing	Cyan, magenta, yellow, and black
Additional UV inkjet inks	Orange, violet, green, white
Printing substrates	Coated and uncoated printing media, white and transparent film, PP, PE, PVC, PET, BOPP, aluminum foil
UV curing	Extra cooling roller, optional inert gas compra for reducing odors

Three tests were applied to determine the difference in the quality of the imprint: a tone color comparison of the prints regarding FOGRA 39, a resolution test (printing patch in size 1x1, 2x2, 3x3 4x4 pixel) and a microprint reproduction test (positive and negative text from 1 to 7 pt). For the color reproduction test, we use FOGRA media wedge CMYK 3.0 wedge (72 patch) and spectrophotometer x-rite eXact (set up option: M0, wb, compensation curve A and tolerance defined by ISO standard 12647-7). [7, 8]. The other two tests were performed by visual assessment microscope enlarged images (print surface dimension 21.8 mm x 16.3 mm) [9]. This experiment uses 2 printing substrates that are often used in the production of labels. There are adhesive paper with a heat-sensitive layer (the label is additionally used in thermographic printers) and Polypropylene. The technical characteristics of the printing substrates are given in table 3 and table 4.

Tab. 3: Technical characteristic printing substrate Termoeco_ScandTherm TCS.

Grammage	76 ± 5 g/m ² ISO 536
Thickness	82 ± 8 µm ISO 534
Adhesive	SSP 50AF
Thuckness of liner	54 ± 4 µm ISO 534

Tab. 4: Tech. characteristic printing substrate Arconvert_OPP TC WHITE GLOSS 60.

Grammage	45 g/m ² ISO 536
Thickness	60 µm ISO 534
Adhesive	PF2 = Acrylic adhesive in water emulsion
Thuckness of liner	56 µm ISO 534 (CB62)

3. Results and discussion

3.1. Color tone reproduction - comparison to FOGRA 39

Due to the printing substrates used reference value for the color tone reproduction test is FOGRA 39. In that case printing condition are: mode M0, backing wb, curve A (13%) and B (16%), color sequence KCMY, paper type 1/2 for illustration printing (woodfree white, glossy/matt coated), line screening 60-80 lpc, total ink limit 330%, ICC profiles ISO Coated v2 (ECI) or ISOcoated_v2_eci.icc. Color differences of FOGRA references and HP Indiga and Durst Tau 330 imprints on two printing substrates are shown in Figure 4.

On a printing substrate termoeco, the Dust Inkjet printing machine achieved average color change DE_{durst} = 3.89, while HP Indigo generates a larger color change DE_{HP6900} = 6.08. Thus, the durs will have a problem with the realization of

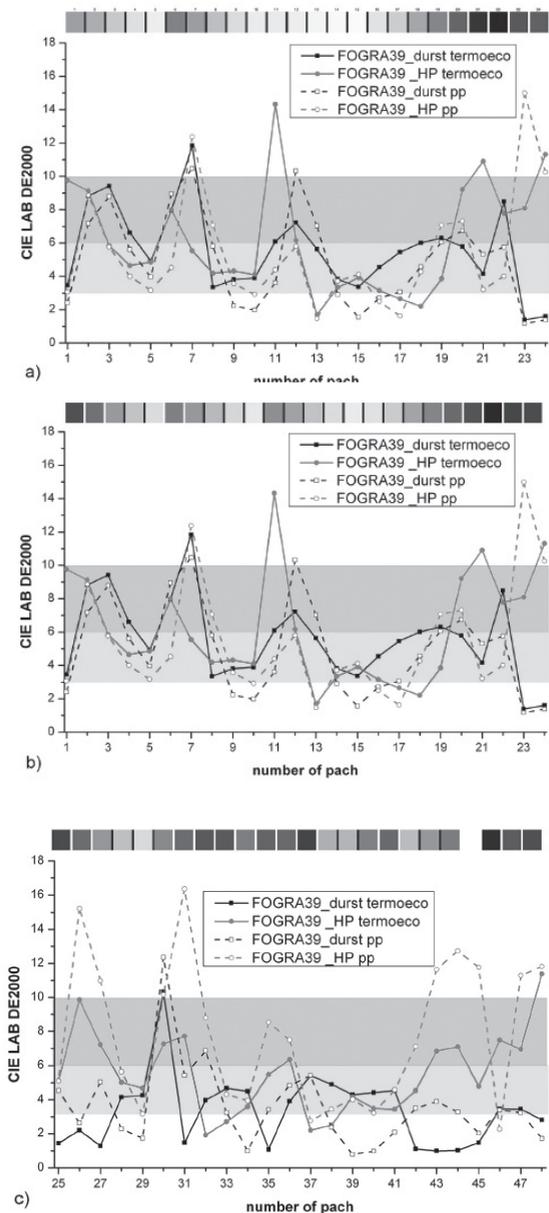


Fig. 4: Color differences between HP Indigo and Durst Tau imprints to Fogra 39 reference values: a) patch 1 to 24; b) patch 25 to 48; patch 49 to 72.

3 tone patches, while the HP Indigo has a problem with the realization of 10 color patch (color change are above FOGRA defined tolerance). Experimental prints on white polypropylene film produce more expressed color changes in relationship of Fogra 39 reference. Durst machine again give better quality (average color deviation of the Media wedge is $\Delta E_{durst} = 3.95$). Significant variation occurred in 5 color patch. When HP indigo machines printing on polypropylene substrate must be coated with primer unit. Because of that HP Indigo prints unfortunately have large color difference. Thus, the use of yellowish primer will require additional calibration process. The average color changes are $\Delta E_{HP6900} = 7.50$ with larger deviations of 19 patch.

3.2. Resolution test

The resolution test shows the ability to generate the smallest print elements. Figure 5 shows an enlarged photo printed resolution wedge (8 x 5 mm) together with an ideal display screen.

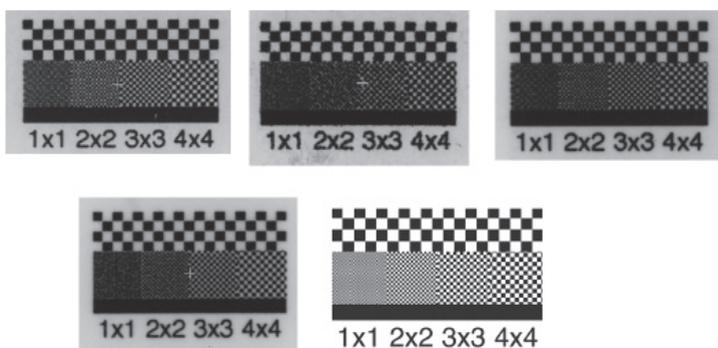


Fig. 5: Enlarged wedge images for resolution test: a) HP Indigo on Thermoeco substrate; b) Durst on Thermoeco substrate; c) HP Indigo on PP substrate; d) Durst on PP substrate; e) the original display screen (monitor).

With less high-quality print media (greater absorbency and less whiteness), the resolution test has shown that the HP Indigo machine gives a better footprint. In this case, the textual part and the dot screen part are better noticed. When the printer uses higher quality and smoother printing substrates (PP), UV Inkjet inks are better to attach, forming a dot screen structure that is identical to the EP printing machine. The 1x1 pixel resolution is well printed and visible. The better print quality of the durst imprint on the PP can be attributed to the direct application ink to the printing surface. Higher quality HP indigo imprint on PP can be achieved with additional application fluid primer which reducing surface tension. Then the

Electroink will not uncontrollably dissipate and will give a greater sharpness to the imprint. This method reduces the whiteness of the printing substrate which affects the printing contrast achieved.

3.3. Text Reproduction Test (positive-negative)

An integral part of the label is declaration text which gives important product information. Due to the small size of the labels, the text size is very small. The quality of the reproduced positive text on two digital printing machines is shown in Figure 6.



Fig 6. Enlarged images of positive text: a) HP Indigo to Thermoeco substrate; b) Durst to Thermoeco substrate; c) HP Indigo to PP substrate; d) Durst to PP substrate; e) the original display screen (monitor).

Both tested technologies gave satisfactory results. The text size of 2 pt stays visible without unwanted linkage text. The difference is only evident in paper with a dye thermal layer, where Durst Inkjet machine achieves a font of slightly greater thickness. Modern label design for pharmaceutical and food industries demand text in negative. Figure 7 shows the segments of the reproduced negative text in EP and UV Inkjet printing technology.



Fig 7. Enlarged images of negative text: a) HP Indigo to Thermoeco substrate; b) Durst to Thermoeco substrate; c) HP Indigo to PP substrate; d) Durst to PP substrate; e) the original display screen (monitor).

With negative text, HP Indigo imprint performs slightly better results. The more absorbent Thermoco substrate gives visual recognition negatives text in 3 pt. Unfortunately, this is not possible with liquid UV Inkjet ink (print is lower quality). But on PP substrate, UV Inkjet technology has proven better quality reproduction with the possibility of reproducing negative text on 2 pt. Because of the obligatory using HP Indigo Primer liquid, this effect is not possible to achieve.

4. Conclusion

Label as a graphic product printed in UV Inkjet and Electrophotography definitely has a positive perspective. The reason for that are trends in reducing print run and the possibility of printing greater content variations. Possibility modular design with a larger number of Inkjet heads will accomplish further increase the dimension machines and prints which results in higher production. Compared to conventional offset printing techniques (FOGRA 39 references), both systems tested (Inkjet and EP) produce labels with top quality, with minor differences.

The Durst tau 330 achieved slightly better results in the reproduction of secondary and tertiary tones on polypropylene foils. Therefore durst showed better color reproduction and more uniform color tone quality. Microtext tests and resolution tests are satisfactorily performed to ensure the printing of more complex images and text.

On the rougher and more absorbent substrate (Termoeco label paper), the HP Indigo WS 6900 machine gives better image reproduction. Although the deviation of the HP Indigo tones varies more than Durst, the tests of resolution and test of reproduction micro text are much better realized. Compared to the FOGRA 39 reference values, an additional calibration of the system is required in the print preparation process. That includes one adjustment TVI reproduction curves (curve compensation).

To get the right information about the stability of these technologies, the future plan is to perform a long-term reproduction test (larger print run). This test will show the real reproducibility of color label reproductions.

5. References

1. Kit L. Yam, Encyclopedia of packaging technology III. edition, John Wiley & Sons, Hoboken USA 2009, pp.633, ISBN 978-0-470-08704-6
2. Kipphan, H., Handbook of print media: technologies and production methods. Heidelberg: Springer, 2001, pp. 438–442, ISBN 3-540-67326-1
3. Majnarić I. Osnove digitalnog tiska, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, 2015, pp. 22-23, ISBN 978-953-7644-13-0
4. Smyth S., The Future of Global Printing to 2022, Smithers Pira, Surrey United Kindom, 2017.
5. <https://durstus.com/wp-content/uploads/2017/05/durst-tau-330e-1.pdf>
6. <https://www8.hp.com/us/en/commercial-printers/indigo-presses/6900.html>
7. ISO 12647-7:2007 Graphic technology: Process control for the production of halftone color separations, proof and production prints — Part 7: Proofing processes working directly from digital data5.

8. X-rite (2018). x-rite eXact Spectrophotometer, Available: https://www.xrite.com/categories/portable-spectrophotometers/exact.684_exact_advanced_sell_sheet/17-684_exact_advanced_en.pdf
9. QEA, Personal IAS. Available: http://www.qea.com/upload/files/products/datasheet_personalias-newaddr.pdf
10. https://www.scandstick.se/CustomerData/Files/Folders/5-pdf-s-directthermal/60_scandtherm-tcs-ssp50af-hg0.pdf
11. <http://en.arconvert.es/products/catalogues/films/opp-tc-white-gloss-60m-pf-1-cb62-912410l296-catalogue-code-ba31/details/?web=1>
12. Majnarić, I., Bolanča, I., Bolanča, Z., & Milković, M. (2005). Conditions in digital printing of packaging on the print quality. In International Conference on Digital Production Printing and Industrial Applications, DPP2005 - Final Program and Proceedings, vol. 2005.
13. Majnarić, I., Modrić, D., & Golubović, K. (2008). Influence of laser power output on the quality of colour imaging. In Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium.
14. Majnarić, I., Hladnik, A., Muck, T., & Bolanča Mirković, I. (2015). The influence of ink concentration and layer thickness on yellow colour reproduction in liquid electrophotography toner. Tehnički vjesnik, 22(1), 145-150. <https://doi.org/10.17559/TV-20140321230455>

Certifikovaný nátláčok podľa normy ISO 12647-7:2016 alebo tiež FOGRA 51 a 52

Ľudovít Karpinský

TYPOSET, s. r. o., Bratislava, karpinsky@typoset.sk

Od októbra 2015 máme v polygrafii pre tlač a nátláčkovanie všeobecne akceptovanú normu ISO 12647-2:2013. Znamená to tiež, že máme novú definíciu farebnosti určenej referenčnými hodnotami FOGRA 51 a 52. Pre zhotovenie certifikovaných nátláčkov dnes používame normu ISO 12647-7:2016. Mnohé slovenské tlačiarne dnes už prešli na tieto nové smerné hodnoty.

Na čo slúži nátláčok vo všeobecnosti

Nátláčok slúži na to, aby sme ešte pred tým, ako zhotoví tlačiareň tlačové formy mohli odkontrolovať predpokladanú farebnosť produkčných výtlačkov. Plní tiež tzv. kontraktačnú úlohu — zúčastnené osoby svojim podpisom dávajú súhlas s produkčnou farebnosťou tlačoviny. Je tiež podkladom pre tlačiaru na nastavenie tlačového stroja a je dôležitou súčasťou prípadného reklamačného konania.

Aké dáta použiť na výrobu nátláčkov

Na zhotovenie certifikovaných nátláčkov vždy používame dáta identické s dátami určenými na produkčnú tlač („dáta“ pre CTP). V prípade nedodržania tohto pravidla riskujeme prípadné závažné farebné odchýlky produkčnej tlače od nátláčku.

Dnes najčastejšie používaný formát je PDF. Štandardne sa používa PDF verzie 1.3 (Adobe Acrobat 4.0), bez vložených ICC profilov, všetky objekty definované vo farebnom priestore CMYK. Použitie špecifikácie PDF/X-1a alebo PDF/X-3 a vkládanie ICC profilov do PDF konzultujte s tlačiarňou vopred. Podrobnú špecifikáciu nájdete napr. na www.typoset.sk sekcia **Špecifikácia tlačových dát** alebo požiadajte o špecifikáciu tlačových dát „svoju“ tlačiareň.

Objednávanie certifikovaného nátláčku

V objednávke je nutné uviesť aký typ tlače a potlačaného materiálu chcete nátláčkom simulovať. Zvyčajne nátláčky simulujúce tlač **hárkovým ofsetom** na **natierané** alebo **nenatierané papiere**. Častá je aj požiadavka simulovať kotúčovú ofsetovú tlač (rotačky), tlač na novinové papiere alebo priame farby.

Certifikovaný nátláčok verzus farebný náhľad

Certifikovaný nátláčok má vždy spolu s nátláčkom vytlačenú aj **kontrolnú škálu** (UGRA/FOGRA Media Wedge). Na certifikovanom nátláčku sa musí nachádzať **certifikát**, ktorý obsahuje popis simulovaných podmienok tlače a detailné informácie o „presnosti simulácie“ — teda odchýlky delta E a delta H od príslušného štandardu. Certifikovaný nátláčok je kedykoľvek (aj spätne) verifikovateľný a dizajnér i tlačiareň má istotu že nátláčok naozaj simuluje výsledok produkčnej tlače. Necertifikovaný nátláčok kontrolnú škálu ani jej merania neobsahuje. Neviete s istotou, čo takýto „nátláčok“ simuluje a nevíete ani ako „presná“ je simulácia. Spätná kontrola „presnosti“ nátláčku je bez kontrolných škál nemožná.

Simulácia priamych farieb na certifikovaných nátláčkoch

Simulácia priamych farieb na nátláčkoch je možná. Prax je však taká, že farebná škála (gamut), ktorú dokážu vytlačiť digitálne nátláčkovacie systémy je menšia ako napr. gamut systému Pantone (PMS). Simulácia mnohých priamych farieb je veľmi presná (delta E často menšia ako 2), malá skupina PMS farieb však vykazuje veľké farebné odchýlky. Norma ISO 12 647-7: 2016 po prvý krát popisuje a upravuje podmienky nátláčkovania priamych farieb.

Nátláčkovanie podľa novej normy ISO 12 647-7: 2016

Po niekoľkoročnom vývoji v októbri 2015 boli zverejnené nové smerné hodnoty a nové ICC profily, ktoré zodpovedajú tlači podľa normy ISO 12 647-2: 2013. Od roku 2016 sa nátláčkovanie riadi normou ISO 12 647: 2016. Detailné informácie nájdete na www.eci.org a www.fogra.org.

Veľmi zjednodušene povedané **FOGRA 51** popisuje tlač na **natieraných papieroch** a **FOGRA 52** na **bezdrevných papieroch** (papieroch bez náteru).

Dôvody zavedenia noriem ISO 12 647-2: 2013 a 12 647-7: 2016

Hlavným dôvodom zavedenia nových referenčných hodnôt bola v čase stále sa zmenšujúca zhoda certifikovaných nátláčkov s produkčnou tlačou, keď predtlačová príprava a certifikované nátláčky boli zhotovované podľa doteraz platných smerných hodnôt.

Prítomnosť **optických zjasňovačov** sama o sebe a ich sústavne sa zvyšujúce množstvo v reálne vyrábaných tlačových papieroch, ktoré sú dodávané na potlač do tlačiarň v priebehu posledných rokov spôsobila, že predovšetkým svetlé farby na výtláčoch vykazujú z dôvodu transformácie UV žiarenia prítomného v dennom svetle (ale i v umelých zdrojoch osvetlenia) na vlnové dĺžky vo viditeľnej oblasti **posun týchto svetlých farieb do „modrých“ oblastí**. Zjednodušene povedané — z dôvodu prítomnosti optických zjasňovačov v tlačových papieroch biela papiera už nie je neutrálne biela ale ľahko namodralá a následne dochádza k farebnému

posunu predovšetkým svetlých farieb do modrej oblasti. Tento posun nebol v starých smerných hodnotách a ICC profiloch vôbec meraný (meralo sa v režime M0) a ani nijako zohľadnený.

Všetci, ktorí každodenne pracujú s certifikovanými nátlčkami a snažia sa dosiahnuť zhodu s produkčnými výtlačkami mohli toto každodenne v svojej práci pozorovať.

Riešenie farebnej nezhody „starej“ normy

Tento problém, ktorý sa prakticky každým rokom prehlboval (tak ako výrobcovia papiera do papierov pridávali stále väčšie a väčšie množstvo optických zjasňovačov) a bol všeobecne známy nemá úplne jednoduché riešenie. Riešenie je na svete v podobe zverejnených smerných hodnôt FOGRA 51 a 52.

Praktická implementácia si ale vyžaduje „rekalibráciu“ ofsetových tlačiarní na nové normosmerné hodnoty a používanie spektrometrov, ktoré dokážu merať v režime M1 (majú zdroj aj UV svetla a zaznamenávajú aj hore opísaný farebný posun).

Koho sa tieto zmeny dotýkajú

- a) **Dodávateľov digitálnych certifikovaných nátlčkov.** Je nevyhnutné používať **nové nátlčkovacie materiály** s príslušnou **fluorescenciou** zodpovedajúcou novému štandardu, softvérové riešenia zodpovedajúce novému štandardu i zodpovedajúce meracie prístroje — spektrometre merajúce podľa štandardu M1.
- b) **Predtlačovej prípravy.** Grafici a DTP oddelenia budú musieť používať nové ICC profily a definovať požadovanú farebnosť v súlade s novými ICC profilmi.
- c) **Ofsetových tlačiarní.** Je nevyhnutné aby do svojho workflow implementovali novú normu.

Nové ICC profily

Ten, kto poznal a používal ICC profily vyhotovené podľa predchádzajúcej verzie normy používal tieto ICC profily: **ISO Coated v2 (ECI)** — **FOGRA 39L** — pre natierané papiere (lesklá a matná krieda), **PSO Uncoated** — **FOGRA 47L** — pre nenatierané papiere (bezdrevné).

Nové ICC profily pre hárkovú ofsetovú tlač sú: **PSO Coated v3** — **FOGRA 51** — pre natierané papiere (lesklá a matná krieda), **PSO Uncoated v3** — **FOGRA 52** — pre nenatierané papiere (bezdrevné).

Keďže máme k dispozícii nové ICC profily, tak ich grafici a predtlačové štúdiá už začali používať. Znamená to, že definujú farebný výsledok produkčnej tlače v CMYK hodnotách, ktoré už predpokladajú odozvu tlačového systému v tlačiarni podľa novej normy. Znamená to tiež, že certifikovaný nátlčok zhotovený podľa „starých“ smerných hodnôt už nezobrazuje požadovanú definovanú farebnosť. Nové ICC profily si môžete stiahnuť zo stránky: **www.natlacok.com** alebo **www.eci.org**.

Na záver

Len skutočné pochopenie témy **štandardizovaná ofsetová tlač a certifikované nátláčkovanie** a jeho dôsledná aplikácia v každodennej praxi súčasne na strane: grafikov, predtlačovej prípravy, zhotoviteľov certifikovaných nátláčkov a tlačiarňí povedie k **predvídateľnej a opakovateľnej farebnosti** produkčných výtláčkov.

TYPOSET, s. r. o. — FOGRA certifikovaný dodávateľ nátláčkov



Contract Proof Creation | 33031

Spoločnosť TYPOSET, s. r. o. na slovenský trh dodáva certifikované nátláčky už viac ako 20 rokov a je jediným FOGRA certifikovaným výrobcom certifikovaných nátláčkov na Slovensku. Štandardne dodáva nátláčky podľa: FOGRA 51, FOGRA 52, FOGRA 39L a nátláčky simulujúce novinovú tlač. Viac informácií nájdete na: **www.natlacok.com** a **www.typoset.sk**.

Certificate		
No. 33031		
Ordered by	TYPOSET, s. r. o.	
For	TYPOSET, s. r. o. Rajianska 7508/190 831 06 Bratislava	
The proof print, delivered by the above mentioned company, fulfilled all of the necessary criteria according to the Fogra Certification report no. 33031.		
Printing conditions	FOGRAS1. Offset printing, paper type 1, according to ISO 12647-2:2013.	
	FOGRAS2. Offset printing, paper type 5, according to ISO 12647-2:2013	
Results	The results are documented in the certification report no. 33031 dated Jul.24,2019.	
	We therefore hold the option that the company TYPOSET, s. r. o. is able to create contract proof prints.	
Valid until	2020-07-25	
	Munich, 2019-07-24	
	B.Eng. Yuan Li Fogra Fogra Research Institute for Media Technologies	
	Contract Proof Creation 33031	

Zažité konvencie pre digitálnu tlač už neplatia

Igor Bozó, Petr Jitel, Luboš Novotný

XEROX LIMITED, o. z., Xerox Corporation, Bratislava, Slovensko
igor.bozo@xerox.com

Abstrakt: *Kým ešte pred niekoľkými rokmi bola digitálna tlač spájaná skôr s kancelárskymi aplikáciami, čistou polygrafiou či reklamou, navyše v spojení s menšími zákazkami a množstvom obmedzení v možnostiach potlačiteľných materiálov a formátu, dnes stále častejšie spájame digitálnu tlač so svetom obalov a etikiet, ktoré so sebou navyše môžu niesť aj ďalšie personalizované odkazy. Vysokú kvalitu tlače so všetkými požadovanými benefitmi ponúka hneď niekoľko technológií od spoločnosti Xerox. O tom, že digitálna tlač má nezastupiteľné miesto ako v polygrafii, tak aj v obalovom priemysle, dnes už určite nikto nepochybuje. Nakoniec tomu nasvedčuje aj masívny vývoj digitálnych strojov, ktoré sa stále častejšie prispôbujú výrobe obalov. V súvislosti s digitálnou tlačou sa často hovorí o personalizácii. Jednou z hlavných výhod digitálnej tlače je, že na rozdiel od konvenčných tlačových technológií nepoužíva tlačové formy na jednotlivé typy motívov či farieb. Predovšetkým z týchto dôvodov (zmena motívu zákazky sa vďaka absencii tlačovej formy neodráža v cene) je ideálnym riešením pre tlač personalizovaných zákaziek. Ďalšou výhodou digitálnej tlače je jej spojenie so spracovateľskou produkciou, či už konvenčného typu v podobe planžetového výseku, s úplnou digitalizáciou výroby, teda predovšetkým v spojení s produkčným výsekom bez formy v podobe výrobných plotrov či laseru.*

Personalizácia nie je iba reklama!

Variabilné dáta môžu byť textové, obrazové, tvarové alebo sa môžu týkať iba samotnej farby.

Personalizáciu je možné, teda okrem reklamy, úspešne využiť aj v ďalších oblastiach, napríklad vo farmácii, kde sa pomocou digitálnej potlače lieku dá realizovať spôsob dávkovania pre každého pacienta a pod. Navyše sa ukazuje, že cieľené oslovenie jednotlivcov rôznymi spôsobmi sa bude podľa demografických prognóz, ktoré hovoria o tendencii rastu menších spoločností a jednočlenných domácností ešte ďalej prehľbovať, predovšetkým s rastom kúpnej sily najmladšej generácie Z, ktorá je zvyknutá pracovať s rôznymi informačnými kanálmi. K nim predovšetkým patrí zdieľanie individuálnych názorov, čo v konečnom dôsledku nahráva ďalšiemu rozšíreniu personalizácie. Nakupovanie pre túto generáciu nie je len nutnosťou, ale aj zážitkom a od predajcov sa teda automaticky očakáva, že ich budú oslovovať osobne, s cieľom prekvapiť, potešiť. Popri etiketách, letákoch či spotrebiteľských obaloch, predstavuje digitálna tlač veľký potenciál aj pre eshopy, B2B zákazníkov, oblasť cateringu či darčkové a príležitostné obaly.

Ofsetový štandard preberajú digitálne stroje

Roky je v tlačovej produkcii zažitá ako štandard ofsetová tlač. Podobne, ako aj konkurenčné technológie, tento štandard preberá aj Xerox. Matný toner umožňuje lepšie napodobniť vzhľad ofsetovej tlače a rozšíriť škálu tlačových úloh. Na rozdiel od iných digitálnych technológií, kde je pomerne náročné kvôli manuálnemu nastaveniu udržať konzistentnú kvalitu tlače, je v zariadeniach Xerox integrovaná automatizácia, ktorá umožňuje efektívnu tlač vo vopred očakávanej kvalite. Kombinácia toneru a developeru umožňuje tlač konzistentných farieb od prvého do posledného výtlačku zákazky. S funkciou automatického dávkovania developeru už obsluha nemusí prerušovať tlač na jeho výmenu a stroj tak môže dlhšie tlačiť a tým sa zvyšuje jeho celková produktivita.

Jednou z možností realizácie obalov s prídavkom možnej personalizácie predstavuje produkčný stroj iGen. Farebný digitálny tlačový stroj iGen 5 môže tlačiť až s piatimi tlačovými jednotkami (CMYK+) a je unikátny aj svojím formátom B3+ v spojení s vysokým produkčným výkonom. Aktuálnou technologickou novinkou je predĺžený tlačový hárok o dĺžke 889 mm a flourescencná žltá doplnková farba. Produkčné stroje iGen pridávajú k tlači oranžovou, zelenou a modrou, ako rozširujúcimi farbami, aj tlač s flourescencnou žltou, bielou alebo transparentnou farbou. Nové možnosti farebnej tlače ponúka výber parciálnych a plošných efektov, čím vylepšujú tlač fotografií a vo doznakov. Žltý toner je špeciálne vytvorený tak, aby žiaril pod UV svetlom. Je vhodný napríklad na tlač bezpečnostných ochranných prvkov, obálok na knihy, obalov a direct mailu.

Esteticko-ekonomické benefity

Digitálnu tlač, je možné zvlášť u prémiových obalov použiť aj v kombinácii s ďalším dokončovacím spracovaním. Popri možnosti stieracích vrstiev, či lakovania disperznými lakmi, je možné použiť aj soft touch lakovanie či lamináciu. Z hľadiska úspešného predajného marketingu predstavuje predovšetkým soft touch silný nástroj, ktorý má významný vplyv na rozhodnutie o kúpe výrobku. Príjemný zamatový efekt na dotyk zapojí u spotrebiteľa do rozhodovania okrem zraku aj hmat. Potlačené obaly je možné ďalej zušľachtovať štruktúrnymi lakmi, vrátane lakov digitálnych. Atraktívnu alternatívu predstavuje „digitálna razba“. Na rozdiel od skutočnej horúcej razby, tu nie sú potrebné ďalšie náklady na obstaranie finančne náročnej technológie či drahého štočku. Transférová fólia prilne úplne presne len na miesta s predtlačeným motívom. Novou technológiou je možné nanášať aj najjemnejšie rastre. Oproti konkurencii má iGen omnoho jednoduchšiu konštrukciu, čo prináša hneď niekoľko ďalších výhod. Nielen z hľadiska nákladov na prevádzku či prípadný servis, ale táto technológia rieši aj sociálny problém z hľadiska zamestnanosti. V súčasnosti sa prakticky všetky výrobné odvetvia potýkajú s nedostatkom kvalifikovaných pracovných síl. Vďaka jednoduchej a rýchlej obsluhu je možné na túto technológiu zaškoliť aj menej kvalifikovanú pracovnú silu v porovnaní s tlačiarom na ofsetovom stroji, čo v konečnom dôsledku ušetrí čas pri náročnom výberovom procese na trhu práce, ale aj mzdové náklady.

Xerox Iridesse – Úspešný príbeh, ktorý začal na pražskom výstavisku

Technológia Xerox Iridesse Production Press mala na výstavisku PVA EXPO v Prahe-Letňany pred necelými dvomi rokmi európsku premiéru. Táto technológia zaujala aj komisiu Obal roku, takže v tom istom roku získala aj toto české najprestížnejšie ocenenie. Nakoniec táto technológia získala v priebehu dvoch rokov hneď niekoľko ocenení. Jedným z nich bolo napr. ocenenie v rámci FESPA Global Print Expo v Mníchove, kde bola táto technológia úspešná hneď v troch odvetviach – náklady, efektívnosť a kvalita. Nový vysokorýchlostný digitálny tlačový stroj Xerox Iridesse Production Press vyniká excelentnou kvalitou CMYK výtlačkov a zároveň umožňuje tlač zákaziek s unikátnymi metalickými vizuálnymi efektami. Jedným prechodom, použitím zlatého, strieborného a čierneho toneru v spojení s CMYK tonermi, je možné vytvárať iridescentné vizuálne efekty, ktoré sú pre zákazníka veľmi atraktívne. Nová technológia s patentovanou technológiou HD EA toneru (High Definition Emulsion Agregate Toner) umožňuje rovnomerné nanášanie tonerov až šiestich farieb. Vďaka tomu je možné dosiahnuť vyššiu kvalitu obrazu pre vektorovú grafiku, jemnejšie línie a textúry, plynulejšie gradienty bez viditeľných skokov v prechodoch a to všetko v Ultra HD tlačovom rozlíšení 2 400 × 2 400 dpi, navyše s nižšou spotrebou toneru a bez použitia fixačného oleja.

Vysoký stupeň automatizácie

Produkčný stroj Iridesse ponúka dizajnérom a poskytovateľom digitálnej tlače rozšírenie obchodných a realizačných aktivít vďaka novým sofistikovaným funkcionalitám či vyššej tlačovej kvalite v spojení s možnosťou použitia metalických efektov. Veľkou výhodou je aj prínos vyššej flexibility pri nižších nákladoch a predovšetkým vysoká miera automatizácie. Úplne automatizované sú všetky vstavané nástroje na kalibráciu, profilovanie a celkové nastavenie stroja. V priebehu tlače je kvalita farieb opakovane kontrolovaná, prípadné odchýlky či potrebné úpravy sú urobené ihneď a automaticky. Nadstavbou je softvérový nástroj Xerox FreeFlow Core, ktorého úlohou je selektívne a automaticky konvertovať grafiku a text na tlač v zlatej a striebornej farbe bez toho, aby musel byť editovaný zdrojový dokument. Vďaka rýchlosti tlače až 120 strán za minútu, širokej škále voliteľných inline dokončovacích zariadení a schopnosti poradiť si so širokou paletou materiálov s plošnou hmotnosťou (gramážou) až 400 g/m², sa dá dosiahnuť vysoká efektívnosť nákladov, produktivita a rýchla návratnosť počiatočnej investície. Ďalším dôvodom rýchlej návratnosti investície je aj fakt, že Xerox Iridesse odstraňuje potrebu používania niekoľkonásobných tlačových postupov, ktoré sú bežné pre dekoratívnu tlač. Odhadovaná marža pre poskytovateľov tlačových služieb v oblasti dekoratívnej tlače sa môže pohybovať medzi 50 až 400 %.

Compressible flexographic sleeve exploitation influence on print uniformity and colour difference

Saša Petrović, Nemanja Kašiković, Živko Pavlović, Sandra Dedijer, Gordana Bošnjaković, Ana Lilić

Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, petrovic.sasa@uns.ac.rs

Abstract: Flexographic printing process is affected by a large number of different materials, components and parameters. However, the least researched, yet very important components are sleeves and sticky back tapes. Therefore, the orientation of this research is towards compressible sleeve exploitation influence on print uniformity and colour difference as some of the most critical print quality parameters and printing process stability indicators. The aim of this research is the improvement of the print quality and printing process predictability through characterization of changes in the aforementioned print quality parameters. The parameters are affected so that the colour difference through the print-run becomes greater after exploitation, as well as the print non-uniformity, expressed through the values of coverage. However, if expressed using the values of mottle, the non-uniformity reduces due to the changes in various factors concerning different materials used in the printing process.

Keywords: print uniformity, color difference, flexographic sleeve, exploitation, printing process stability

1. Introduction

The sleeves and sticky back tapes are the components of the flexographic printing process needed to ensure plate mounting. They are the least researched components, although they can have a significant impact on the printing process. The importance of the sleeve characteristics was emphasized in the paper [1].

Mottle represents visible heterogeneity of the print and is tightly connected to the irregularities occurring upon transfer and absorption of the ink. [2] On the other hand, ink transfer and absorption are affected by the printing substrate, ink properties and printing conditions such as pressure or speed. Depending on the type of non-uniformity, there are many different ways of its quantification to be found in the literature [3, 4, 5, 7, 8, 9, 10].

In flexography, mottle can occur due to insufficiently clean main components of the printing process inside the press or due to inappropriate combinations of the ink and the substrate. Typical problems which lead to the non-uniformity of the prints are unstable ink viscosity, the roughness of the printing substrate, uneven thickness and absorption properties of the substrate, non-homogenous surface of

the printing form, poor choice of the anilox or inappropriate combination of the printing speed and the pressure. [11, 12]

2. Methods and materials

For the purposes of the study, Twinlock sleeves of medium hardness rank were used. One set of sleeves was composed of brand new sleeves (further on referred to as 1x sleeves), whereas the others set included sleeves previously used for 320 times (further on referred to as 320x sleeves) for the printing of around 5 000 000 m of material.

The sleeves were fitted with nyloflex FTP flat top dot printing forms, manufactured by FlintGroup.

The substrate used for the printing is the CLC/C multilayer semi-cardboard coated with calcium carbonate featuring a smooth surface. This type of substrate was used in order to avoid non-uniformity of print (in the form of non-printed areas) due to the surface roughness of uncoated substrates.

The printing of the samples was performed at the VT Flex 175 ES printing press. The printing speed was 600 m/min.

The sampling was performed by cutting out the printed material along the width of the roll (from four different points), three sets of samples per length, both for the print order deploying 1x sleeves and the print order deploying 320x sleeves. Expressed in meters of print after reaching the full printing speed, the samples were taken at 300, 18 300 and 27 300 m of the print run, at full speed, which corresponds to the beginnings of the first (1.r), fifth (5.r) and seventh roll (7.r), respectively.

The quantification of the print non-uniformity was performed using software analysis of the images of the patches obtained using the FAG Flex3Pro device with a camera in the accompanying software for analysis

The measuring of the colour difference (dE^{00}) was performed using the x-rite eXact device, belonging to the group of spectrophotometers. Regarding the settings of the device, M1 measurement condition was used (using D50 CIE standard illumination) accompanied by the two degree standard observer.

3. Results

3.1. Print uniformity

Values of mottle, coverage and ISO 13660 graininess, measured on the cyan solid tone patches for the 1.r, 5.r and 7.r printed using both 1x and 320x sleeves are shown in Fig. 1.

Regarding the cyan patches, one of the main observations is that a drop in the mottle values occurs with the increase in the number of printed rolls. The drop is more significant for the 320x sample combinations. Furthermore, the values of mottle are lower for the 320x samples, except for the 320x-1.r sample.

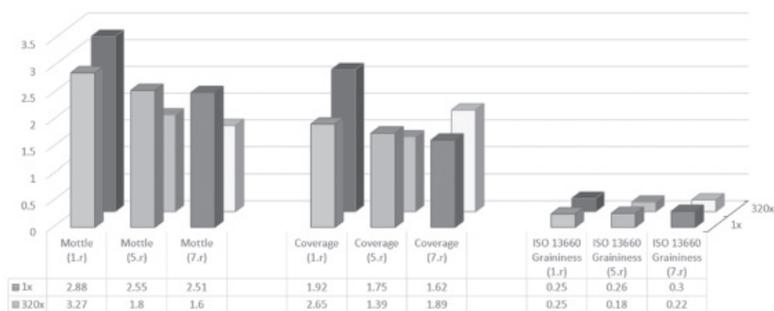


Fig. 1: Print uniformity parameters - Cyan samples.

The values of coverage for cyan patches are somewhat more stable than the values of mottle. They are as well becoming lower with the increase of the number of printed rolls, except in the case of 320x-7.r sample. This means that the coverage of 320x samples does not have a regular, decreasing trend, as in the case of 1x samples. Furthermore, there is no rule when it comes to the ratio between the values of coverage between 1x and 320x samples.

The difference and the changes in ISO 13660 graininess values for cyan patches are low and without any noticeable trend. Apart from that, the ISO 13660 graininess values are low themselves, thus having no significant impact on the quality.

As for the magenta patches, the values of the print non-uniformity parameters (Fig. 2) are somewhat higher, while retaining the same trend of changes as cyan samples.

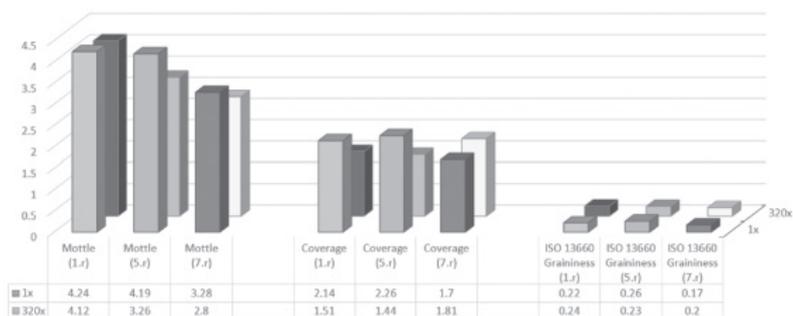


Fig. 2: Print uniformity parameters – Magenta samples.

3.2. Colour difference

The colour difference values measured using dE^{00} formula for the solid tone cyan and magenta patches for all of the samples are shown in Fig. 3. The colour difference measured between the 1.r and 7.r is higher than the colour difference between 1.r and 5.r, with the difference being the lowest between 5.r and 7.r in all of the cases. The values of the colour difference for the cyan samples are different from the values for the magenta samples while keeping the same trend of changes. However, the colour difference values measured on the 320x samples are always higher than the values measured on the corresponding 1x samples.

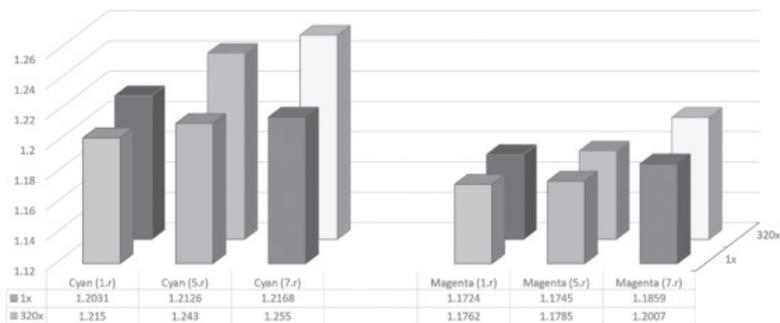


Fig. 3: Colour difference – All samples.

4. Discussion

4.1. Print uniformity

The changes in the resilience of 1x sleeve are of lower intensity and need more time to manifest themselves fully. This means that the ink transfer is more stable, as well as the viscosity of the thin film of ink on the printing plate due to the lower values of hysteresis losses. All of this leads to a less pronounced change in the values of mottle.

The trend of the reduction following the growth in the number of printed rolls occurs due to the change in hardness (resilience and stress-induced hardening) of the sleeve compressible layer and printing plate combination. Apart from that, the global growth of optical density occurring with an increase of the number of printed rolls or use of 320x sleeves additionally contributes to the growth in the print uniformity.

The drop in the values of mottle is much more pronounced in the case of 320x sleeves. This occurs not only because of the aforementioned more significant drop

in the resilience or increase of the hardness of the sleeve-plate combination but due to the changes in the ink properties as well. Namely, the ink transfer is improved and the viscosity reduced (increased fluidity), while a larger amount of transferred ink enables better covering of unprinted areas and easier obtaining of the uniform ink layer.

However, faster drying and growth in the penetration of the ink reduce its ability to cover larger non-uniform surfaces. The hysteresis losses of the compressible layer of the sleeves and the resulting drop in the viscosity of the thin film of ink on the printing plate are most pronounced during the printing of the 320x-7.r samples. Furthermore, the values of the coverage for these samples show growth due to the faster drying and ink penetration.

The changes in the values of ISO 13660 graininess are negligibly small and inconclusive.

The changes in the uniformity parameters of the magenta samples follow the trend of changes for the cyan samples. The individual values are higher and the differences lower most likely due to the different rheological properties of the ink.

4.2. Colour difference

The colour difference values measured on the solid tone patches show a regular, repeatable and expected trend of change. Namely, the larger the difference between the numbers of the printed rolls, the larger the values of the colour difference. The changes in the mechanical properties of 320x sleeves are faster and more pronounced. This further leads to a more pronounced and faster the changes in the parameters dependent on these properties (stress-induced polymer hardening, change in the hardness of the sleeve-printing plate combination, change in the viscosity and ink transfer). Due to the previous facts, the colour differences between different rolls are more significant for 320x samples than for the 1x samples whose changes in the mechanical properties of the compressible layer are less pronounced and require more time to occur, as is the case with the parameters influenced by them.

5. Conclusion

The sleeve exploitation leads to the changes in the quality and process stability parameters caused mostly by influencing other printing process parameters or changing other material properties. The parameters and the materials most influenced by the changes in the sleeves mechanical properties are the pressure on the printing plate, changes in printing plate properties and change in the viscosity of the thin film of ink further leading to changes in ink transfer and drying.

Regarding the print uniformity parameters and colour difference, the ability of covering of larger non-uniform surfaces on the 7.r is lower due to the changes in the ink viscosity, as seen through the higher values of coverage as one of the ways to express non-uniformity of the printed surface. The colour difference is greater

due to the more pronounced changes in the mechanical properties of the sleeve compressible layer further expressed through the stress-induced hardening of the polymer, change in the hardness of the sleeve-printing plate combination, and the change in the viscosity and ink transfer.

On the other hand, improvement of the print quality parameters can be seen through the reduction of the mottle influenced by stronger and faster stress-induced hardening of the printing elements, the larger amount of transferred ink and optical density and the reduction in the ink viscosity.

The stability of the printing process is negatively influenced through the more pronounced reduction in the values of mottle with an increase in the number of printed rolls.

Knowing the trend and the intensity of the changes induced by the sleeve exploitation makes it easier to choose the right sleeves depending on the motives to be printed. The characterization of the sleeve influence on print quality parameters can help in discovering the causes of many occurrences and changes in the printing process, further leading to increased predictability of the product quality.

Acknowledgement

This work was supported by the Serbian Ministry of Science and Technological Development, Grant No.: 35027 "The development of software model for improvement of knowledge and production in graphic arts industry."

6. References

1. Petrović, S., Kašiković, N. 2018. Sleeve type influence on flexographic print quality. In International Circular of Graphic Education and Research, (11), pp. 35-51. ISSN: 2166-465X
2. Hallberg Hofstrand, E. 2006. Flexographic Post-Printing of Corrugated Board. Dissertation, Karlstad, Karlstad University.
3. Barros, G. G., Johansson, P.- A. 2007. Mottle and ink distribution in full-tone flexography prints on coated linerboard. In Journal of Pulp and Paper Science, 33 (4), pp. 217-226.
4. Hallberg, E., Odeberg Glasenapp, A., Lestelius, M. 2005. Quantification of Banding on Printed Currogated Board Using Spatial Frequency Analysis. In Packaging Technology and Science, 18, pp. 89-95.
5. Holmvall, M., Uesaka, T. 2008. Print Uniformity of Corrugated Board in Flexo Printing: Effects of Corrugated Board and Halftone Dot Deformations. In Packaging Technology and Science, 21 (7), pp. 385-394. doi: 10.1002/pts.816
6. Fahlcrantz, C.-M. 2005. On the Evaluation of Print Mottle. Dissertation, Stockholm, KTH Computer Science and Communication, School of Computer Science and Communication

Implementácia „Green“ riešení Chemosvitom Fólie v obalom priemysle

Dávid Šariský

Oddelenie technológie a inovácií – Chemosvit Fólie s. r. o., Štúrová 101, Svit,
sarisky.d@chemosvit.sk

Abstrakt: *The article is written about green or sustainable possibilities in flexible packaging business. The main topic, why we are focusing on green and sustainable solutions is waste, plastic waste. Why this plastic waste is so visible in oceans, seas, rivers? Because of density of plastic, they are lighter like water, or metal, glass. The second reason for such great pollution is the lack of well-developed waste management. The European Union has developed new provisions to improve waste management as well as to help the transition to a circular economy. These provisions are set out in Directive (EU) 2018/852 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. The European Union is a pioneer when it comes to pursuing the principles of circular economy. Numerous strategies are underway to address this, including:*

Keywords: *designing packaging that makes recycling easier, improving recycling, plastic waste processing, development of alternative materials*

1. Úvod

V dnešnej dobe zaužívaný konzumný spôsob života a marketingový tlak na rôznorodosť produktov je markantným príspevkom k nárastu spotreby plastov. Plasty sú dnes bežnou súčasťou v každodennom živote človeka. Mechanicko-fyzikálne vlastnosti syntetických polymérov vyhovujú širokej škále aplikácií a taktiež dokážu nahrádzať na základe týchto vlastností tradičné materiály kovy, sklo, papier. Plasty sú taktiež známe odolnosťou voči rôznym typom degradácii, vrátane biodegradácie, čo spôsobuje rapídny nárast plastového odpadu. To sa stalo prvotným impulzom postupnej náhrady polymérov vyrábaných z ropy za biodegradovateľné ekvivalenty. Hlavným zámerom je riešiť ekologické problémy súvisiace s nárastom objemu plastového odpadu v odpadovom hospodárstve, čo má negatívny vplyv na životné prostredie.

Prvotná snaha o odstránenie nárastu plastového odpadu viedla k recyklácii už použitých obalových materiálov. Ale tento proces je ekonomicky náročný, pretože pre samotnú recykláciu je nutné odpad triediť a čistiť. To zapríčiňuje zvýšenie ceny recyklátu v porovnaní s novou surovinou. Ťažba a spotreba fosílnych zdrojov surovín organického pôvodu (ropa, uhlie, zemný plyn) prispieva k rastúcemu podielu skleníkových plynov v atmosfére (najmä CO₂), čo súvisí s problematikou globálneho otepľovania.

Najviac rozšírenou aplikačnou oblasťou plastov je obalový priemysel. Riešenie týchto problémov spočíva v hľadaní vhodných modifikačných techník, či už formou úpravy spracovateľských podmienok, vhodnou skladbou polymérnej zmesi, alebo kombináciou oboch faktorov.

Tento príspevok sa venuje vhodným modifikáciám a komplexným riešeniam pre celú radu produktov a technologických riešení využívaných v obalovom potravinárskom priemysle, nielen pri finálnom produkte ale aj na jednotlivých technologických uzloch.

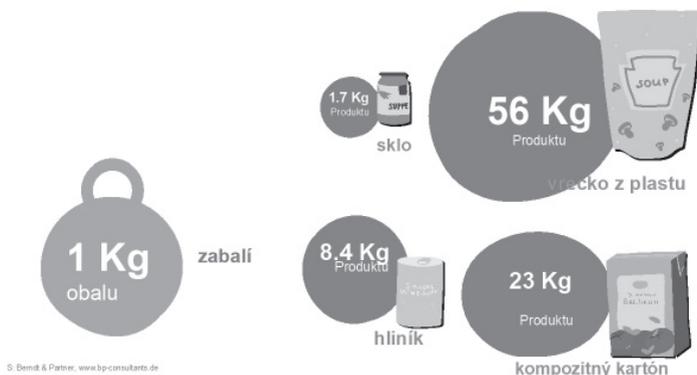


Obr. 1: Príklad plastového odpadu v oceáne.



Obr 2: Mapa nedostatočného odpadového hospodárenia, kde červená farba znázorňuje najväčšie znečistenie.

Nič neochráni tak potraviny ako flexibilné filmy



Obr. 3: Grafické znázornenie pomeru zabaleného produktu voči váhe obalu.

2. Riešená problematika

Chemosvit Fólie s.r.o sa zaobera vývojom a výrobou flexibilných obalov už niekoľko dekád. V technologickom portfóliu spoločnosti sa nachádza základná výroba fólií cez potlačové technológie a následný finálny konvertिंग fólií a výrobu rôznych typov vreciek.

Veľkým fenoménom dnešnej doby sa stal "hon" na polyméry a následne plastové výrobky z nich, k čomu aj vo veľkej miere napomáhajú rôzne „ilustrácie“ šíriace sa najmä novodobými komunikačnými kanálmi (obr. 1). [1]

Takže aj v Chemosvit Fólie sa už dlhodo zameriavame na riešenie tejto stránky veci. Všetky projekty sa riešia pod hlavičkou „sustainable“ a vyhovujú EU smernici 2018/852, ktorú dopĺňa smernica 94/62/EC [2] o obaloch a odpade z obalov, kde do roku 2025 musí byť recyklovateľných 50 % obalov a do roku 2030 až 70 % obalov.

Samozrejme to neznamená, že každý produktu bude musieť obsahovať regenerulár, je to len stanovený priemer. Niektoré produkty budú môcť byť vyrábané aj zo 100 % regenerulátu a niektoré len z čistého polyméru, čo by sa samozrejme určovalo na základe požiadavky baleného produktu. Napríklad obal zo 100 % regenerulátu by sa mohol využívať na:

- balenie chemikálií a priemyselných produktov
- výrobu fólií pre stavebný alebo konštrukčný priemysel
- tašky
- vrecia pre zahradkárske produkty

Pre všetky typy baleného produktu sú stanovené legislatívne požiadavky ako migračné parametre, vhodnosť polyméru pre priamy kontakt s potravinou a pod.

Čo je hlavným dôvodom tejto situácie, prečo nám do rozbehnutej lineárnej ekonomiky vstupuje veľké množstvo smerníc? Je to znečistenie, chýbajúca legislatíva a nedostatok rozvinutého odpadového hospodárstva naprieč svetom (obr.2).[3]

Novým modelom riešenia je zavádzanie cirkulárnej ekonomiky vo všetkých oblastiach priemyslu, jej podstatou je správne už na začiatku dizajnovat' plastové výrobky a obaly tak, aby po ich použití sa vedeli bezodpadovo spracovať a vrátiť naspäť do reťazca. Aby sa „životný cyklus“ dokázal predĺžiť na maximálnu možnú mieru, a to aj v prípade obmedzení, ako je degradácia polymérnych reťazcov a z toho vyplývajúca výsledna zmena vlastností polymérov. Dalšími spôsobmi, ako dosiahnuť požiadavky európskeho parlamentu, sú redukovanie hmotnosti obalu a správne dizajnovanie obalu ešte pred vyrobením tak, aby bol vhodný na recykláciu a taktiež aby produkt bol zabalený vo vhodnom obale, tako to uvádza štúdia graficky znázornená na obrázku 3 [4], na ktorom je možné vidieť, ako vyťažnosť obalu zabezpečuje znižovanie odpadu.

2.1. Riešenie problematiky v Chemosvit Fólie s. r. o.

A ako sa pasuje spoločnosť Chemosvit Fólie s týmito nastavenými cieľmi? Je to rozbehnuté na viacero strán a uhlov pohľadu, cez zavádzanie programov na šetrenie energie, výmeny kompletného špeciálneho osvetlenia, ktoré v tlačiarenských výrobných halách je kľúčovou podmienkou pre bezproblémové dosahovanie kvalitatívnych parametrov, až po nastavenie logistických systémov a baliacich faktorov zameriavajúcich sa na znižovanie odpadu z prepravného obalu, používanie vratných plastových paliet a pod.

Z technologického uhla pohľadu základným faktorom je dizajn a výroba obalových materiálov s možnosťou následnej recyklácie, kde sme si stanovili základnú klasifikáciu fólií:

- monofóliové štruktúry
- laminačné štruktúry na polyetylénovej polymérnej báze
- laminačné štruktúry na polypropylénovej polymérnej báze
- laminačné štruktúry na polyesterovej polymérnej báze
- vrecká s funkciou viacnásobného použitia

Dôležité je taktiež znižovanie hrúbok jednotlivých fólií, implementácia farieb s lepšou výťažnosťou a zníženou spotrebou riedidlových systémov. Príprava receptov pre výrobu základných fólií s percentuálnym zastúpením PIR – post industrial recycle alebo PCR – post consumer recycle.

Dalším faktorom je implamentácia nových technologických zariadení do výrobného portfólia, ako sú regranulačné linky. Všetky nové tlačové stroje už sú dizajnované na zníženie spotreby energií, zvýšenie efektivity a automatizáciu činností. Taktiež inštalujeme inovatívne tlačiarenské technológie, ako ofset na potlač flexibilných fólií s vytvrdzovaním farieb elektrónovým lúčom, kde vplyv na životné prostredie je minimálny v porovnaní s doteraz známymi a bežne využívanými tlačovými zariadeniami s riedidlovými systémami.

Samozrejme v portfóliu je ešte niekoľko rozpracovaných projektov, z ktorých veľké množstvo je v prípravnej fáze alebo očakávaní na prvotné výsledky.

Podakovanie

Ďakujem kolektívu oddelenia technológie a inovácií, bez ktorých by tieto projekty nemohli napredovať. Taktiež vďaka patrí aj celému tímu ľudí, ktorí podporujú tieto projekty, či už v komunikácii s dodávateľmi alebo zákazníkmi.

3. Literatúra

1. Adobe Stock
2. Directive (EU) 2018/852 of the European Parliament and of the Council of May 30, 2018, amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste
3. www.plasticethics.com
4. S: Berndt & Partner, www.bp-consultants.de

Neografia včera, dnes a zajtra

Aurel Hricov, Igor Arvensis

Neografia, a. s., Martin-Priekopa, Slovensko
aurel.hricov@neografia.sk

História

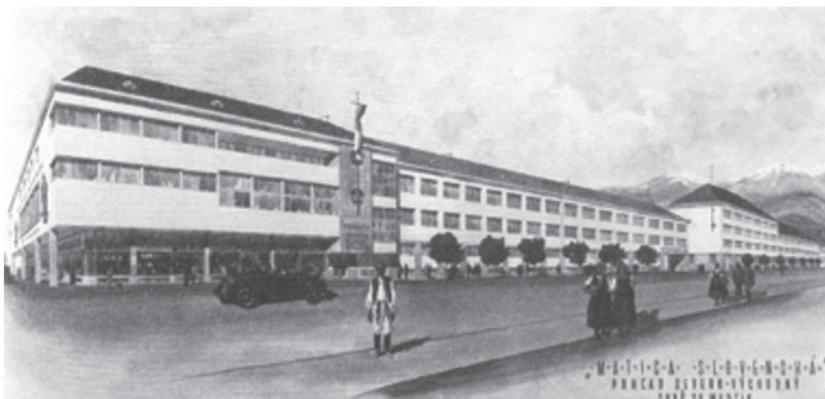
Počiatky vzniku tlačiarní v Martine (vtedajšom Turčianskom svätom Martine) siahajú do druhej polovice 19. storočia, keď v roku 1869 vzniká združenie malých, lokálnych tlačiarní pod skratkou KÚS – Kníhtlačiarsky účastinársky spolok. Produkcia väčšinou zahŕňala vydávanie a tlač po slovensky písaných textov. Dôležitou bola blízkosť Matice slovenskej, slovenskej kultúrnej ustanovizne, ktorá bola založená v Martine na prvom valnom zhromaždení 4. augusta 1863.



Tradíciu vydavateľskej činnosti a výroby kníh prevzala neskôr Neografia. Spisovateľ Jozef Cíger Hronský, vtedajší predseda Matice Slovenskej, založil v roku 1942 novú tlačiareň spojenú s vydavateľstvom kníh a časopisov, pod ktorú prešiel aj Kníhtlačiarsky účastinársky spolok. Projekt dostal meno „Neografia“, ktoré je kombináciou gréckych slov „néos“ a „graphia“, označujúcich starodávnu reprodukčnú techniku s predponou „nová“.

Neografia v roku 1948 vytlačila prvú slovenskú farebnú obrazovú publikáciu, súbor fotografií Antonína Bečvářa – Vysoké Tatry.

Počiatku exportu do krajín západnej Európy v roku 1956 predchádzala rozsiahla modernizácia strojového parku hlavne pre ofsetovú a hĺbkotlačovú produkciu, ktorá sa stala základom pre spracovanie náročných obrazových publikácií.



Postupne pribúdali nové moderné viacfarbové hárkové ofsetové stroje a kotúčové ofsetové stroje vo formáte 16 strán A4, neskôr dva výkonnejšie a formátovo väčšie – 32 strán A4. Popritom sa pravidelne modernizovali stroje dokončovacieho spracovania.



Posledná významná modernizácia prebehla v roku 2013 otvorením nového výrobného areálu mimo centra mesta o veľkosti troch futbalových ihrísk. Súčasne prebehla ďalšia obnova strojového parku. Postupne sa zakúpili dve nové osvitové jednotky s automatickým nakladačom platní, dva nové hárkové ofsetové stroje formátu B0, nová kombinovaná linka na zavesovanie mäkkej a tvrdej väzby a implementoval sa nový výrobný a informačný systém.

Súčasnosť

Aj v súčasnosti patrí Neografia a.s. medzi popredné polygrafické podniky v strednej Európe, či už ide o počet zamestnancov, ročné tržby alebo množstvo potlačeného papiera.

Štatistika za rok 2019	
Obrat [tis. €]	40 851
Počet zamestnancov	467
Množstvo potlačeného hárkového papiera [tis. hárkov]	108 243
Množstvo potlačeného hárkového papiera [ton]	11 576
Množstvo potlačeného kotúčového papiera [ton]	14 005
Počet väzieb V1 [tis. ks]	48 773
Počet väzieb V2/V4 [tis. ks]	18 259
Počet väzieb V7-9 [tis. ks]	4 857

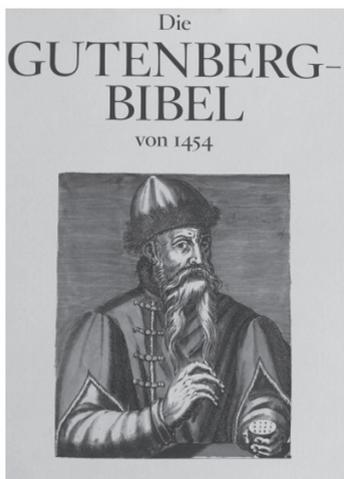
Podnik sa musel vyrovať s postupným znižovaním produkčných nákladov po vypuknutí finančnej krízy v roku 2008. Ak sa predtým priemerný náklad pohyboval okolo 15.000 kusov, súčasný pokles sa pohybuje na hranici 3.000 kusov. Nie sú vzácné ani náklady kníh pod 500 kusov.

Medzi najväčšie výzvy v súčasnosti pre polygrafické podniky patrí široké rozpätie požiadaviek zákazníkov, či už ide o spracovanie náročných grafických návrhov, použitie nových netradičných materiálov alebo o výslednú formu produktu. Niektoré zákazky už nie sú jednoduchými objednávkami, ale sú to v podstate projekty, kde v rôznych fázach spracovania, počnúc u vydavateľa a končiac v tlačiarni, sa musí stanoviť optimálne riešenie, ako postupovať ďalej.

Ako príklad možno uviesť prípravu a prvú tlač faksimile Gutenbergovej biblie z roku 1454. Hlavnú zásluhu na vydaní diela má profesor Stephan Füssel, pôsobiaci na Ústave knižných vied Univerzity Johanna Gutenberga v Mainzi.

Keďže z pravdepodobných 180 výtlačkov sa dokázateľne zachovalo 49 a väčšina je neúplných, bolo potrebné vyhľadať taký exemplár, ktorý by popri úplnosti spĺňal aj podmienky pre čo najkvalitnejšiu výslednú reprodukciu vhodnú do tlače.

Biblia bola tlačena na viackrát a Gutenberg použil zakaždým iný druh papiera. U väčšiny zachovaných kníh bol papier stmavnutý a tlač písma na miestach vyblednutá až neviditeľná. Nakoniec prísne kritéria pre reprodukovanie splnil výtlačok, ktorý pochádzal z Univerzitnej knižnice v Göttingene.



Vydania publikácie sa ujalo vydavateľstvo Taschen, ktoré je povestné vysokými nárokmi na grafickú úpravu diel a následne na kvalitu spracovania. Niekoľkokrát boli prerokované a vybrané zlátiace fólie, kapitálky, stužky a knihárske plátno.

Bolo vyrobených niekoľko makiet aj s razbou na plátno. Špeciálna pozornosť bola venovaná transportnému obalu (mail-boxu), nakoľko komplet pozostával z dvoch dielov a jednej brožúry slúžiacej ako komentár k vydaniu.

Titul bol realizovaný v štyroch jazykových mutáciách a jeho vydanie zaznamenalo široký ohlas u odbornej aj laickej verejnosti. Pre Neografu, a. s., bol ako prejav uznania kvalitnej remeselnej práce moment, keď jeden výtlačok Gutenbergovej biblie prevzal ako dar z rúk prof. Füssela osobne pápež František.



Pohľad do budúcnosti

Aj v budúcnosti sa bude Neografia, a. s., prispôsobovať novým požiadavkám trhu a pružne reagovať na zmenu spotrebiteľských návykov. Kľúčovou úlohou je skracovanie časov výrobného reťazca, hlavne štandardizáciou procesov a materiálov.

Zákazníci sa na trhu chcú výraznejšie odlíšiť od konkurencie, preto sú neustále kreatívnejší a požadujú vyššiu pridanú hodnotu svojich výrobkov vyššou mierou zušľachtenia výrobkov. Tlačiareň na tieto výzvy musí byť pripravená. Či už pravidelnou modernizáciou strojov a zariadení, alebo automatizáciou procesov manipulácie s materiálmi, ich nakladaním a vykladaním.

Nemenej dôležitá je stabilizácia ľudských zdrojov a ich výchova vo vlastnej réžii. Neografia, a. s., v súčasnosti ako jediná tlačiareň na Slovensku realizuje výchovu mladých odborníkov v polygrafii v rámci duálneho vzdelávania.

Predpokladá sa, že aj napriek zvýšenej produkcii v digitálnej podobe polygrafická produkcia kníh a časopisov prežije aj toto storočie.

Fiber composites in 3D printing

Diana Gregor-Svetec

University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Snežniška 5, Ljubljana, Slovenia, diana.gregor@ntf.uni-lj.si

Abstract: *Today, several methods of printing polymer composites using 3D technology are available; one of them is Fused Deposition Modeling (FDM). A FDM process can be utilized to print thermoplastic filaments filled with fibers. In our research, biocomposites made with the addition of cellulosic fibers to the PLA polymer were studied. Mechanical properties of 3D printable composite filaments were determined and compared with PLA filament. The addition of fibres resulted in better resistance of fiber composites to compression and bending, whereas tensile properties deteriorated. To evaluate tensile properties of 3D printed parts, test specimens with two fill densities were printed. Higher fill density resulted in better tensile properties, though the difference is quite small. Among tested fiber composites, the best results were obtained for the composites made with the cotton fibres.*

Keywords: *PLA, fiber composite, cellulosic fibers, 3D printable filament, FDM.*

1. Introduction

Extrusion-based processes are among the most widely used AM technologies, currently dominated by fused deposition modeling (FDM) [1]. The most common materials used in FDM are amorphous thermoplastics, such as ABS, PLA, PA and PC [2]. To improve some properties and broaden applicability, PLA polymer is blended with resins and mixed with fillers, such as micro- and nanoparticles or fibres [3, 4]. PLA reinforced with tiny chopped strands of carbon fibers, gives typically weaker polymer added strength and stiffness [5]. PLA filament filled with glass fibers is stronger, tougher, and more flexible than pure PLA filament [6]. Printed object made from filament filled with wood fibers looks and feels wood-like, also smells like real wood [7]. Natural fibres (flax, hemp, jute, cotton, bamboo, wood fibres) added to PLA polymer give 3D printed object natural look, resembling plant or wood products [8].

In our research, biocomposites made with the addition of cellulosic fibers to PLA polymer were studied. Mechanical properties were determined.

2. Experimental

The 3D printable filaments were produced from PLA polymer, blended with the textile cellulosic fibres at the Faculty of Polymer Technology in Slovenj Gradec, Slovenia. Among cellulosic fibres, cotton fibers, and two regenerated cellulosic fi-

bres, viscose and lyocell, were used. Fibres were added to the PLA polymer in the same mass ratio, 10 wt.%. A pure 3D printable PLA filament was also manufactured and tested as a reference sample.

Linear density of filament was determined with the weighing the predetermined length of filament on the analytical balance Mettler AE2000. The diameter of the filament was measured with a micrometer Mitutoyo at 20 kPa. The density was calculated as a ratio of mass per unit volume. The colour coordinates measurement, according to standard EN-ISO 105-J01, was performed using the spectrophotometer Spectraflash 600 PLUS (Datacolor), under following conditions: $d/8^\circ$, $D65/10^\circ$.

The time of sound wave propagation through a filament at a frequency of 160 Hz was measured using Pulse Propagation Meter PPM-5R (H. Morgan, Co). The longitudinal speed of sound waves traveling through the filament was calculated as a ratio of the distance and time of the pulse propagation.

The tensile properties of 3D printable filaments were determined according to ASTM D2256 using the tensile testing machine Instron 5567 (Instron). The gauge length of test specimens was 100 mm and the testing speed was set to 10 mm/min. The bending resistance was determined with the 2-point bending test. The force required to obtain a 15° deflection of a test specimen at 50 mm distance was recorded. The compression force was measured by compressing the filament to half its thickness, using an Instron 5567 tensile testing machine.

Test samples were printed using a commercial FDM 3D printer Zmorph 2.0 SX. The printing temperature was set at 195°C and the building platform temperature at 80°C . The 3D printed tensile test samples were prepared according to ISO 527-2 with fill density 40% and 100%. The maximum force, tensile stress and strain were recorded and elastic modulus was calculated as a tangent of the slope of the stress-strain curve.

3. Results and Discussion

3.1. 3D printable fiber composite filaments

The addition of textile cellulosic fibers has some influence on the visual appearance of 3D printable filaments (Fig. 1). Added fibers are seen as small specks in the filament. PLA filament is transparent with smooth surface. All three fiber composites exhibit surface irregularities as a consequence of viscoelastic instability during extrusion. Flow instability is represented as a roughening of the surface and distortion of the filament, also known as sharkskin effect. The highest surface irregularities are seen at PLA/LYOCELL filament. Fiber composites differ also in colour as seen from Fig. 1 and Tab. 1. The highest lightness and whiteness exhibits PLA/COTTON fiber composite, whereas fiber composites made with regenerated cellulosic fibres are more yellowish. The highest value of coordinate b^* and yellowness is seen at PLA/VISCOSE filament.

Tab. 1: CIE L*, a*, b*, C*, CIE whiteness (CIE W) and yellowness (YI) for 3D printable fiber composite filaments.

	L*	a*	b*	CIE W	YI
PLA/ COTTON	88.89	-1.63	3.11	57.08	18.75
PLA/ LYOCELL	53.74	-0.63	9.55	28.24	26.84
PLA/ VISCOSE	57.55	1.19	11.02	25.97	28.61



Fig. 1: Visual appearance of 3D printable fiber composite filaments.

Tab. 2: Technological properties (linear density, diameter), density and sound wave velocity of 3D printable filaments.

Sample	Linear density [ktex]	Diameter [mm]	Density [g/cm ³]	Sound wave velocity [km/s]
PLA	2,63	1,67	1,273	2,69
STDV	0,313	0,058	0,072	0,453
PLA/COTTON	3,06	1,84	1,150	3,24
STDV	0,057	0,032	0,0034	0,254
PLA/LYOCELL	2,39	1,73	1,021	2,72
STDV	0,109	0,026	0,0065	0,045
PLA/VISCOSE	2,37	1,68	1,064	2,78
STDV	0,369	0,095	0,0221	0,083

The 3D printable filaments containing regenerated cellulosic fibers (lyocell, viscose) have almost identical technological properties (linear density, diameter), similar density and sound wave velocity, that suggests a similar structural order (Tab. 2). The 3D printable filament made with cotton fibers has higher diameter,

consequently higher linear density (20%) and density (10%), as well as sound wave velocity (15%). Compared to PLA filament, both fiber composites containing regenerated cellulosic fibers, show at similar thickness up to 20% lower density, but the same sound wave velocity.

Tab. 3: Mechanical properties of 3D printable filaments.

Sample	Tensile stress [MPa]	Strain at break [%]	Elastic modulus [GPa]	Force at compression [kN]	Force at bending [cN]
PLA	54,45	4,63	1,91	4,81	21,37
STDV	3,26	2,60	0,19	0,35	5,53
PLA/COTTON	45,81	3,45	1,74	7,93	58,01
STDV	5,754	0,363	0,219	0,270	4,762
PLA/LYOCELL	38,66	3,34	1,52	7,53	38,84
STDV	2,230	0,356	0,069	0,294	3,041
PLA/VISCOSE	40,17	3,22	1,66	6,66	41,67
STDV	3,325	0,406	0,048	0,793	8,509

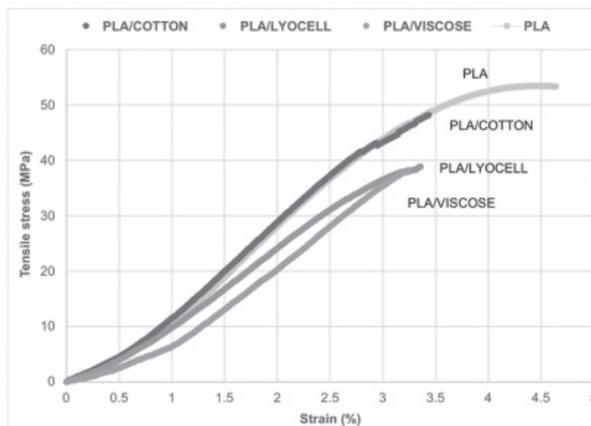


Fig. 2: Tensile stress vs. strain curves of 3D printable filaments.

The 3D printable PLA/COTTON filament shows the best mechanical properties among fiber composites, as seen from Tab. 3. The tensile stress at break is higher by

15%, strain by 7%, elastic modulus by 13%, compression force by 10%, and flexural force by 35% compared to the other two fiber composites. The fiber composites containing regenerated cellulosic fibers (lyocell, viscose) have more similar mechanical properties. They differ more in rigidity and compressibility than in tensile properties; elastic modulus, the force required to bend or to compress the filament differ by up to 10% (Tab. 3).

The most obvious change in tensile properties seen from Fig. 2 is lower drawability of fiber composites compared to pure 3D printable PLA filament. The strain at break is between 3,2% and 3,45%, lower for 1,5%. Also the stress at break is substantially lower, expressed in percent, 15 to 30%. Addition of cotton fibres didn't affect the behaviour of filament under increasing tensile force acting on it, except at break. Addition of regenerated cellulosic fibres has greater influence, especially addition of viscose fibres. For this two filaments, a lower tensile force is needed to achieve a certain degree of elongation, meaning that they are less strong, more prone to deformation.

Addition of fibers to PLA polymer improved resistance of 3D printable fiber composite filaments to compression and bending. The force needed to compress the filament to half of its diameter is higher 40 to 65%, and the bending force is 2-fold higher. Mechanical properties are in good correlation with the sound wave velocity ($r_{xy} = 0,86-0,9$).

3.2. 3D printed parts

Tensile properties of 3D printed parts, fabricated from fiber composites, with two different fill densities are shown in Fig. 3.

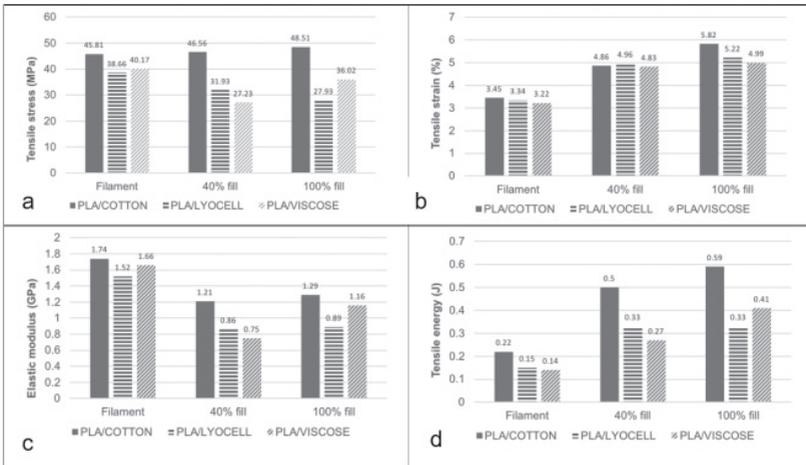


Fig. 3: Tensile properties of filaments and 3D printed parts with 40% and 100% fill density: a) tensile stress, b) tensile strain, c) elastic modulus, d) tensile energy.

As seen from the Fig. 3, some differences in tensile properties between 3D printed specimens that were printed with a different fill density exist, though they are quite small. The elastic modulus, tensile strain and tensile energy are higher at all three fiber composites printed with 100% fill density, as well as tensile stress, with one exception. The smallest difference in tensile properties is for PLA/LYOCELL prints, the highest for PLA/VISCOSE printed samples.

Compared to the tensile properties of filaments, the 3D printed fiber composites have inferior tensile properties. At 3D printed fiber composites containing regenerated cellulosic fibers (lyocell, viscose), the tensile strength is reduced by 10 to 30% and elastic modulus up to 50%. At the 3D printed fiber composite made with cotton fibres, elastic modulus is about 30% lower, while the tensile stress is several percent higher.

3. Conclusions

Behaviour of the 3D printable fiber composite filaments under tensile, bending and compression load was evaluated. The addition of cellulosic fibres resulted in better resistance to compression and bending, but also in deterioration of tensile properties. 3D printed parts show higher stretchability and toughness, lower stiffness and tensile strength compared to filaments. The best results were obtained at PLA filled with the cotton fibres.

Acknowledgement

This work was co-funded by EU Structural Funds in Slovenia (project Cel. Cycle) and Slovenian Research Agency (RIC UL-NTF). Special thank to Faculty of Polymer Technology in Slovenj Gradec for providing 3D printable filaments.

4. References

1. Turner, B.N., Strong, R., Gold, S.A. 2014. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. In *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 20, No. 3, pp. 192–204.
2. Ligon, S.C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., Mülhaupt, R. 2017. Polymers for 3D printing and Customized Additive Manufacturing. In *Chemical Reviews*, Vol. 117, No. 15, pp. 10212–10290.
3. Luo, H., Xiong, G., Ma, C., Chang, P., Yao, F., Zhu, Y., Zhang, C., Wan, Y. 2014. Mechanical and thermo-mechanical behaviors of sizing treated corn fiber/poly(lactide) composites. In *Polymer Testing*, Vol. 39, pp. 45–52.
4. Atsuhiro, I., Masaya, N., Hiroyuki, Y. 2008. Cellulose nanofiber-reinforced poly(lactic acid). In *Composites science and technology*, Vol. 68 pp. 2103–2106.
5. Weiss, C. 2018. Understanding the Role of Carbon Fiber in 3D Printing. In *Markforged* [accessed 8.9.2019] Available on internet: <https://www.rdmag.com/article/2018/10/understanding-role-carbon-fiber-3d-printing>
6. Krassenstein, B. 2015. 3Dom USA Unveils Glass Filled PLA 3D Printer Filament. In *3DPrint.com* [accessed 10. 9. 2019] Available on internet: <https://3dprint.com/85153/3dom-usa-glass-filled-pla/>

7. Theias, M. 2019. Wood 3D printer – all about wood 3D printing in 2019. In All3DP [accessed 10.9.2019] Available on internet: <https://all3dp.com/2/wood-3d-printer-all-you-need-to-know-about-wood-3d-printing-2/>
8. Pickering, K.L., Aruan Efendy, M.G., Le, T.M. 2016. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. In *Composites: Part A*, vol. 83 pp. 98–112.

Influence of glycol content in primer for inkjet on lamination process and product quality

Bystrík Trnovec^a, Michal Staňo^a, Karl-Heinz Hildenbrand^a, Andreas Weippert^a, Malte Tadday^b, Patrick Robel^b and Simon Stahl^a

a) Koenig & Bauer Digital & Webfed AG & Co.KG,

b) INTERPRINT GmbH

Abstract: *This paper provides a brief overview of the world of pretreatment for inkjet décor. Décor consists of a carrier (e.g. chipboard) with a covering “décor” layer. This décor layer consists of a printed décor paper, which is dipped (impregnated) in a (melamine/urea) resin and subsequently laminated (high pressure @ 140 – 230 °C) onto a chipboard or similar substrate. The papers used are optimized for gravure printing technology, which is actually the most common printing process on the market. That means therefore that the substrates are porous for high speed, which is completely the opposite to inkjet, which needs slow speed and semi porous substrates. Hence the reason for pretreatment being done prior to printing in order to keep the ink on the top surface to get the best color gamut. During impregnation, the resin fills the hollow areas of a paper substrate, and afterwards, during lamination, the crosslinking of mono- and oligomers occurs: polycondensation i.e. condensation is occurring. For this process, glycols and OH carriers can be integrated in the process. Some of them are in the inks as humectants, some of them can be integrated in the precoating. Here we report on 4 different glycols – in different concentrations – and their influence on the quality aspects of the final laminated product. The samples were checked for steam- and scratch-resistance, color and Gurley measurements were also done.*

Keywords: *décor, inkjet, single pass, glycol, precoating*

1. Introduction

Here we provide a brief overview of the world of pretreatment for inkjet décor. Décor consists of a carrier (e.g. chipboard) with a covering “décor” layer. This décor layer consists of a printed décor paper, which is dipped (impregnated) in a (melamine/urea) resin and subsequently laminated (high pressure @ 140 – 230 °C) [1] onto a chipboard or similar substrate. The papers used are optimized for gravure printing technology, which is still the most common printing process on the market. That means therefore that the substrates are porous for high speed, which is completely contrary to inkjet, which likes slow speed and semi-porous substrates. Hence the reason for pretreatment with precoating done prior to printing, to stop and spread the ink on the top surface to achieve the best color gamut and get sharp lines. [2,3]

During impregnation, the resin fills the hollow areas of a paper-substrate, and afterwards during lamination, the crosslinking of mono- and oligomers occurs: polycondensation, i.e. condensation is emitted [1]. For this process, glycols and OH carriers can be integrated in the process. Some of them are in the inks as humectants, some of them can be integrated in the precoating. Here we report about 4 different glycols in different concentrations and their influence on the quality aspects of the final laminated product. The samples were checked for steam- and scratch- resistance, color and Gurley measurements were also done.

The simple schematic polycondensation reaction could be compared with the work of Mahler [1]. The monomers of triazin can first be stabilized by an alcohol or formaldehyde. Special diols or triols can influence the subsequent resin product with regard to plastic characteristic or brittleness [1].

Hence the reason why we study the influence of the composition of such a layer on the quality behaviour of the whole product.

2. Experiment, results and discussion

On a laboratory web printing machine (Fig.1), décor paper (Koehler white, 65 g/m²) was pretreated with precoating fluid. The lab coating unit is comparable with a RotaJET coating system for décor application: Anilox cylinder with a theoretical volume of 10 ml/m² transferring to a flexo roller and then to a paper, the wet lay-down was approx. 4 g/m². The viscosity was determined by an ISO – 4 mm cup with 15 – 17 seconds. The addition of glycols did not influence the viscosity significantly.

The basic fluid (CCF XP13) is a standard precoating developed by Koenig & Bauer Digital & Webfed AG & Co. KG – for the décor application which was modified by adding glycols in different concentrations. The added glycols were of technical quality.

Tab. 1: Concentrations of added glycols in precoating: monoethylene glycol (MEG), diethylene glycol (DEG) and polyethylene glycol (PEG) with 4000 and 6000 M_w.

conc. [wt%]	MEG	DEG	PEG 4000	PEG 6000
1	x	x	x	x
2	x	x	x	x
3	x	x	x	x
5	x	x	x	x

The printing speed was 30 m/min, the applied amount of ink was @ 100% approx. 6,5 g/m², the ink limit was set @ 250% (total ink laydown of 15 – 16 g/m²). The Samba G3L HF print head from Fuji Dimatix was used for printing. The precoating and the ink were dried by IR-drying unit in combination with hot air. The drying time was less than 1,5 seconds in total. The ink is commercially available especially for the decor application, the pigments are tested for lightfastness. (Ink: RotaColor 222, coming from Koenig & Bauer)

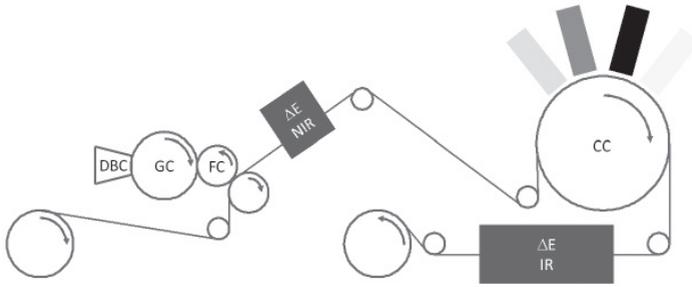


Fig. 1: Laboratory R2R printing machine: mini RotaJET. After unwinding we have the flexographic coating unit for precoating with a doctor blade chamber (DBC), gravure cylinder (GC) and flexo cylinder (FC). The precoating layer is then dried in an NIR-dryer. The web is then printed at the central cylinder (CC) and dried in the IR-dryer, after which it is finally rewound.

Porosity of the substrate is necessary for impregnation. The common way of checking it is with the Gurley measurement system. For industrial impregnation, a value below 25 seconds is aspired. All measured values were below 20 seconds.

The printed samples were impregnated in melamine resin. An overlay was placed on the printed surface as top layer. The HPL pressure was $p = 298$ bar for a time of 5 minutes at $T = 140$ °C; subsequently cooled down to 30 °C. KT conditions for chipboard were 2 minutes at 175 °C. The plate surface was matt.

After a minimum of 24 hours the samples were evaluated in a laboratory. There is a small decrease of optical density with the samples with DEG, but in general, no significant color differences could be observed with regard to the content of glycols in the precoating. The chipboard samples show less difference in the values than the thin HPL products.

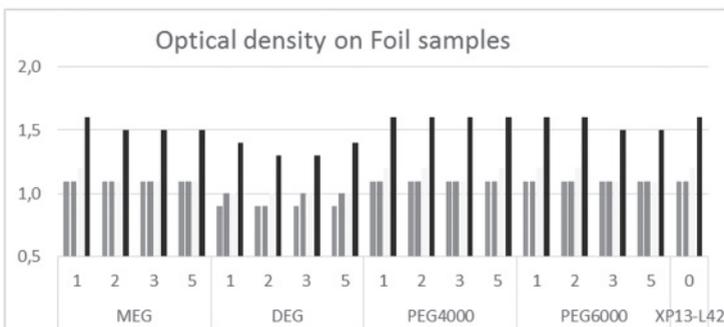


Fig. 2: Optical densities on 100% ink covering areas of foil samples.

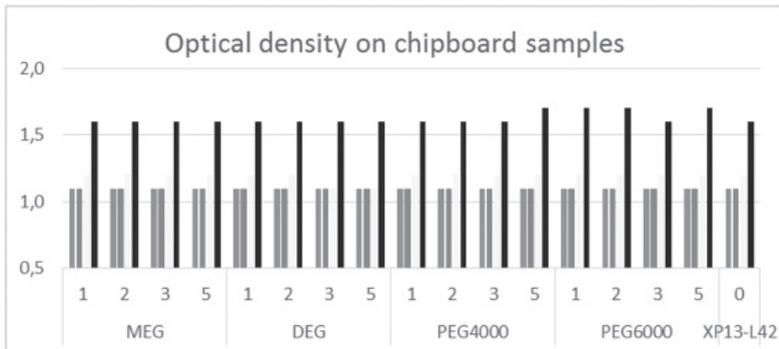


Fig. 3: Optical densities on 100% ink covering areas of chipboard samples.

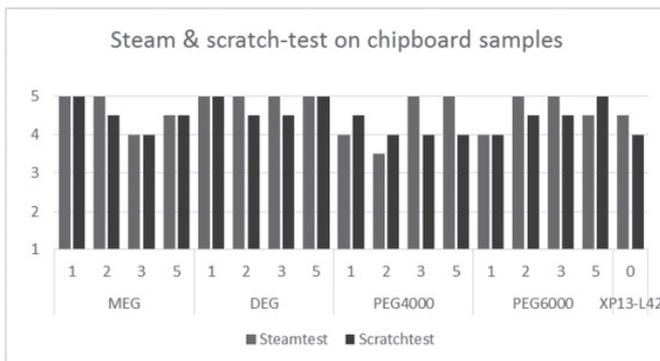


Fig. 4: Results from steam and scratch test on chipboard samples as illustrated: best result 5, worst result 1.

A steam test was done: for one hour the sample was placed above a beaker with boiling osmotic water. After 1 and 24 hours the differences on the surface were controlled. The test was not fully in conformity with DINEN438-2, as described in point 14, there was no shield against IR radiation [4]. Evaluation of the steam test: no change: 5 points; small change visible under glossy angle on the surface: 4; change visible and haptic perception possible: 3. All results were in this region, the values of scratch-test scatter of the HPL products were a little bit higher than for chipboard but similar in optical density but differing depending on additive.

A scratch test was done with a cutter. # shaped lines were notched into the surface at 100% coverage areas of cyan (C), red (R), yellow (Y) and black (K). The adhesion of the top resin layer on the printed surface was in view. (See Fig.6)

Tab. 2: Classification for scratch test.

1	top layer completely split off the coloured paper
2	nearly everything split off the colored paper
3	cutting line can be recognized, strong split-off
4	light split-off along the cutting line
5	no split-off

The cutting lines were slightly worse with PEG 4000 with both types of carrier. The differences were difficult to define despite the classification table. In general, the addition of glycols to precoating reveals better performance with regard to brittleness. This corresponds to expectations from the work of Mahler [1].

On some samples, small remains of bubbles could be observed. (Fig.7) This could be caused by vaporising water from the condensation during the lamination process and could be observed only on samples with EG content.

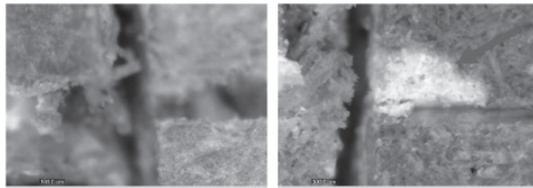


Fig. 5: Detail of samples at cross-cut position: with sharp edges without split off (left), and small split off, ca. 200 x 100 µm (right, red arrow).

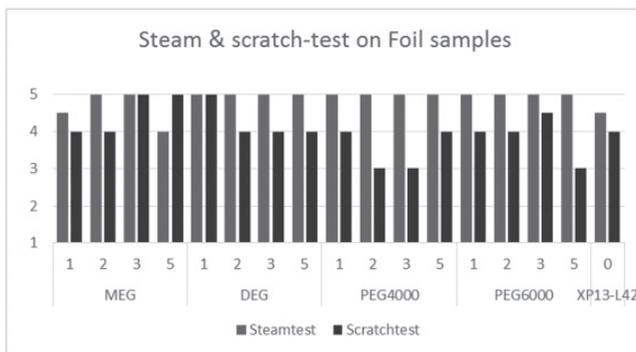


Fig. 6: Results from steam and scratch test on foil samples as illustrated: best result 5, worst result 1.

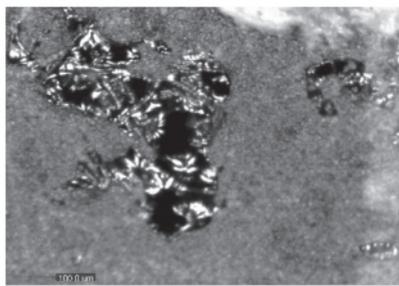


Fig. 7: Surface glossy areas shows defects; EG 3% - chipboard - sample.

3. Summary

Different glycols in various concentrations were tested in addition to a CCF XP13 commercial precoating developed at Koenig & Bauer. The HPL and KT lamination was done at INTERPRINT. Slight differences in the results could be observed between the lamination products depending on the carrier: the thin HPL product seems to be more sensitive to changes in the precoating in both characteristics: optical density and mechanical/chemical strength.

4. References

1. Mahler J. 1998. Melaminfarbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen, Berlin. [Melamine ink resin and triazine dye-systems for optical applications, Berlin]
2. Lamminmäki T. a. all. 2010. The role of binder type in determining inkjet print. Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol. 3, No. 25, pp. 380–390.
3. J.E.Cawthorne Jr., Joyce M., Flemming D. 2003. Use of a chemically modified clay as a replacement for silica in matte coated ink-jet papers. Journal of Coatings Technology, Vol. 75, No.936, pp. 75–81.
4. DIN EN438-2: 2016-06 High-pressure decorative laminates (HPL) - Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) - Part 2: Determination of properties; German version EN 438-2

tesa® CaRes – inovatívne pásky v papierenskom a polygrafickom priemysle

Dr. K. Ellringmann, Dr. S. Wulf, T. Herrler, K. Vaško

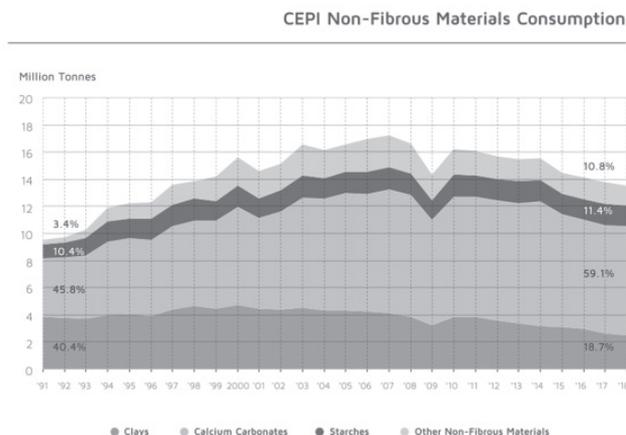
tesa tape s.r.o. – o.z. SK, Riznerova 5, 811 03 Bratislava, karol.vasko@tesa.com

Abstract: The increased use of calcium carbonate (CaCO_3), particularly as a pigment for coated papers, represents a major challenge for repulpable adhesives. Calcium ions are released by the pigment and migrate into the adhesive. The results: increasing adhesive varnishing, declining adhesive strength and possible seam failure, particularly in so-called permanent splices. This effect has been successfully reproduced in the Hamburg tesa laboratory which has produced an effective solution to this problem, the new tesa® CaRes series

1. CaCO_3 : Úspešný príbeh v papierenskom priemysle

Uhlíčan vápenatý (CaCO_3) prežíva veľký rozmach v papierenskom priemysle ako povrchový náter aj ako plnidlo v papieri. Používanie CaCO_3 ako plnidla je atraktívne jednak kvôli dobrým možnostiam úpravy výsledných vlastností papiera, ako aj kvôli zníženiu materiálových nákladov.

Používanie CaCO_3 ako plniva a náterového pigmentu v rámci členských krajín CEPI sa medzi rokmi 1991 a 2018 viac ako zdvojnásobilo. (Obr. 1)



Obr. 1: Spotreba nevláknitých materiálov v členských krajinách CEPI¹.

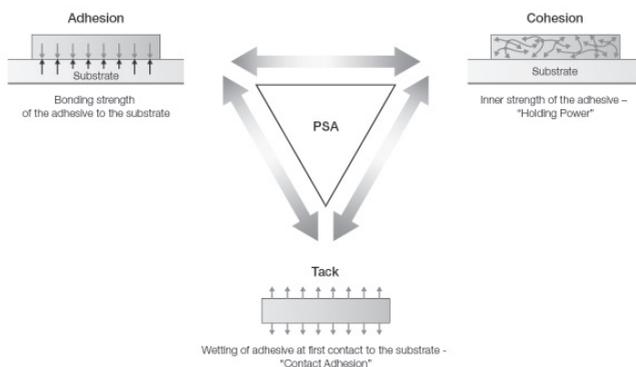
Predpokladom úspechu pri použití CaCO_3 pri výrobe papiera je výrobný proces, ktorý sa nepretržite prispôsobuje vysokým podielom pigmentu. Každá výrobná fáza musí spĺňať vysoké normy kvality a bezpečnosti. Výrobné kroky, pri ktorých sa používajú lepidlá alebo lepiace pásy, si vyžadujú osobitnú pozornosť, pretože prichádzajú priamo do styku s povrchom papiera. A to znamená priamy kontakt s potenciálne veľkým percentuálnym podielom CaCO_3 .

Čím viac uhličitanu vápenatého sa používa, tým dôležitejšie je použitie lepidiel, resp. lepiacich pásov, ktoré sú špecificky prispôbené na kontakt s CaCO_3 . Ak sa použijú štandardné vodorozpustné lepiace pásy, nie je zaručené, že ich lepivosť bude trvalá. To môže byť problematické pri permanentných spojoch, ktoré musia zostať spoľahlivo zaťažiteľné po dlhú dobu. Pre štandardné vodorozpustné pásy môže ale presne toto byť veľkým problémom.

2. Vodorozpustnosť lepiacich pásov: základné predpoklady

Všetok odpad z výroby, ktorý vzniká počas výroby papiera, musí byť plne vodorozpustný, aby sa mohol vrátiť do buničiny ako cenná surovina. Vodorozpustnosť všetkých surovín a pomocných materiálov je preto v dnešnej výrobe papiera štandardom.

Zvyšky z nerozpustných lepidiel sa tu stávajú skutočným problémom. Zhlukujú sa spolu, kontaminujú vodolátku vo forme zhlukov, ktoré sa potom musia náročne filtrovať, pričom je veľké riziko, že tieto zhluky vo vodolátke zostanú. V najhoršom prípade sa dokonca môže stať, že sa tieto zhluky dostanú až do papierenského stroja, kde je veľké riziko roztrhnutia pásu papiera počas prechodu papierenským strojom, čo predstavuje značné náklady nielen stratou výrobného času ale aj zložitým čistením papierenského stroja.



Obr. 2: "Magický trojuholník", spektrum vlastností lepidla, vyváženie adhézie, kohézie a okamžitej lepivosti. Zmena jednej vlastnosti má priamy vplyv na ostatné dve.

Plná vodorozpustnosť je preto základným predpokladom pre vysoko kvalitné lepiace pásky určené na použitie v papierenskom priemysle. Výzvou pre lepiace pásky je okrem toho aj správne vyváženie ich troch základných vlastností, adhéziu, kohéziu a počiatočnú lepivosť (tzv. „tack“)

To je možné ilustrovať na príklade lepiacej pásky určené na trvalé spoje: vysoká počiatočná lepivosť je veľmi dôležitá pre jej funkčnosť, keď spoj sa robí pod veľkým časovým tlakom a páska musí ihneď vytvoriť pevný spoj. Vysoká adhézia je dôležitá pre pevné spojenie oboch substrátov a kohézia určuje pevnosť v šmyku vytvoreného spoja.

Optimalizácia týchto troch vlastností v takzvanom „magickom trojuholníku“ (obr. 2) vyžaduje veľké skúsenosti nakoľko vylepšenie jednej vlastnosti spôsobí zhoršenie ostatných dvoch.

3. Lepiace vlastnosti: Vodorozpustné lepidlá sú zraniteľné.

Žiadne lepidlo vyrábané komerčne nie je plne odolné voči problémom spôsobeným interakciou s CaCO_3 . Je to dané špecifickým chemickým zložením umožňujúcim vodorozpustnosť. Štandardom na trhu sú vodorozpustné lepidlá ktoré majú dlhé polymérne štruktúry na akrylátovej báze s vysokým podielom kyseliny akrylovej.

Tento podiel kyseliny akrylovej je dôležitý pre vodorozpustnosť aj ako reaktant pre kontrolované presieťovanie lepidla.

Výsledkom je, že vodorozpustné lepiace pásky sú zložené z makromolekúl, s početnými kyslými skupinami, ktoré robia lepidlo vodorozpustným.

Pomocou vhodného sieťovacieho činidla je možné pomocou týchto kyslých skupín nastaviť potrebnú kohéziu lepidla. Dve až tri kyslé skupiny na molekulu polyméru sú na tento účel spojené s kyslými skupinami iných molekúl polyméru. Používajú sa sieťovacie činidlá, ako sú ióny kovov. Reagujú s funkčnými kyslými skupinami rôznych molekúl polyméru a kombinujú ich. V tomto je dôležité dávkovanie sieťovadla: Zosieťovať môže iba zlomok základných skupín. Ak je ich príliš veľa, molekulárna sieť sa stáva príliš hustou, kohézia je nadmerne vysoká, zatiaľ čo miera adhézie a počiatočnej lepivosti klesá. V ideálnom prípade tvorí teda lepidlo v lepiacej páske presieťovaná štruktúra makromolekúl s dostatočnou kohéziou pre danú aplikáciu. Pohľad na „magický trojuholník“ tento účinok objasňuje.

Pretože nadmerná miera kohézie znižuje adhéziu silu, lepidlo stráca svoju pôvodnú funkčnosť. Nefunkčnou sa preto môže lepiaca páska stať aj v prípade keď bola v čase aplikácie plne funkčnou – vplyvom vonkajších podmienok.

Rovnaký CaCO_3 , ktorý je tak výhodný v mnohých ďalších ohľadoch, má takto negatívny vplyv na vodorozpustnú lepiacu pásku.

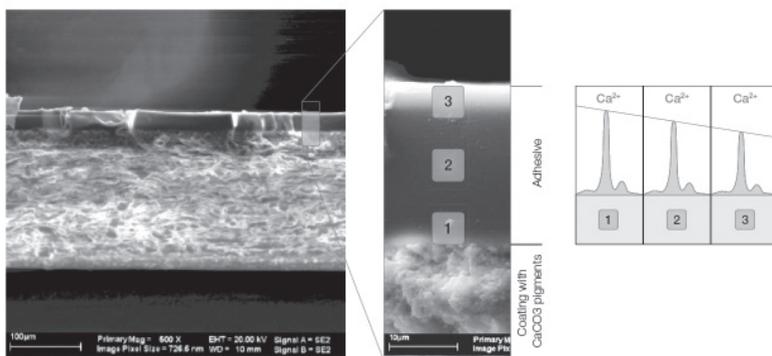
4. Riziko spôsobené pigmentami: ióny vápnika znižujú silu adhézie

Výskumy v laboratóriách spoločnosti tesa Hamburg potvrdzujú, že pigmenty môžu spôsobiť rovnaké poškodenie ako príliš vysoká koncentrácia sieťovadla.

Počas výskumov sa nanášalo vodorozpustné lepidlo na papier obsahujúci CaCO_3 , a zmeny vlastností lepidla sa sledovali v čase. Paralelne sa zisťovali aj zmeny v chemickom zložení tohto lepidla. Tieto výskumy sa robili pomocou kombinácie snímok z rastrového elektrónového mikroskopu a röntgenovej analýzy. Najvýraznejšie zistenie: V objeme lepidla sa koncentrácia iónov vápnika Ca^{2+} zvyšuje so znižujúcou sa vzdialenosťou k ploche papiera. (obr. 3, vpravo).

Interpretácia je jednoznačná: V priebehu času Ca^{2+} ióny, ktoré sa uvoľnili z uhličitanu vápenatého v papieri, migrujú do lepidla (obrázok 4). Tam reagujú s početnými voľnými funkčnými kyslými skupinami prítomnými v polymérnych štruktúrach lepidla. Týmto sa vlastne stávajú Ca^{2+} ióny sieťovadlami. Ale na rozdiel od zámerne použitých sieťovadiel pri príprave lepidla, tento proces nie je kontrolovaný.

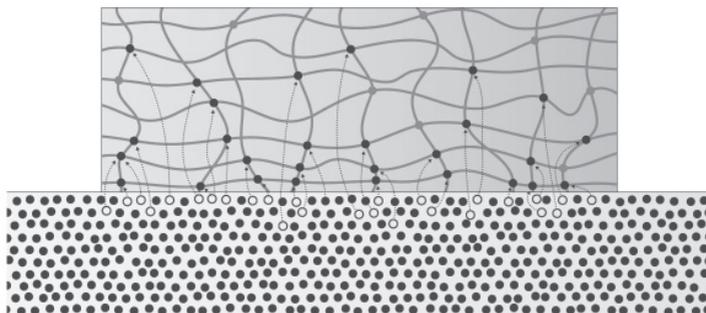
Obr. 3 ukazuje priebeh procesu. Záporný gradient iónov Ca^{2+} , t.j. klesajúca koncentrácia v lepidle so vzdialenosťou od povrchu papiera, znamená, že migrácia iónov pokračuje, pretože koncentrácie vápenatých iónov v papieri a lepidle ešte nie sú v rovnováhe. Pretože v papieri je vysoký prebytok iónov Ca^{2+} , migrujú tieto prakticky nepretržite do lepidla. Nachádzajú tam množstvo voľných kyslých skupín a presieňujú takto polymérnu štruktúru ďaleko za úroveň, ktorá umožňuje funkčnosť lepidla.



Obr. 3: Vrstva lepidla na papieri obsahujúcom CaCO_3 na elektrónovom mikroskope (vľavo). Spektrum koncentrácie Ca^{2+} - iónov v lepidle (vpravo). Koncentrácia Ca^{2+} - iónov sa zvyšuje približovaním sa k povrchu papiera.

Týmto presietením sa výrazne zvýši kohézia lepidla pričom sa znížia adhézne vlastnosti. Koncentrácia iónov Ca^{2+} sa prirodzene zvyšuje najrýchlejšie na povrchu lepidla na papieri (obr. 4). Práve tam, kde by lepidlo malo priľnúť k podkladu, sa adhézna schopnosť najviac zníži.

Zvyšujúca sa kohézia môže viesť k úplnej strate adhézných vlastností a tiež k výraznému zníženiu vodorozpustnosti.



Obr. 4: Ca^{2+} ióny sa uvoľňujú z CaCO_3 v papieri a migrujú do lepidla. Koncentrácia je najvyššia na rozhraní medzi vrstvou lepidla a papierom a znižuje tak pevnosť spoja.

5. Analýza poškodenia v laboratóriu: strata lepidlosti je otázkou času

Aby sa zistilo, ako rýchlo nastáva strata lepidlosti, bolo na papieri s rôznym obsahom CaCO_3 nanosené vodorozpustné lepidlo. Boli vybrané kritické podmienky skladovania, ktoré výrazne urýchlili tento, v štandardných podmienkach, pomalý proces. To umožnilo pozorovať, ako sa vlastnosti lepidla menia v krátkych časových intervaloch. Obrázok 5 zobrazuje príklad zmeny lepidlosti.

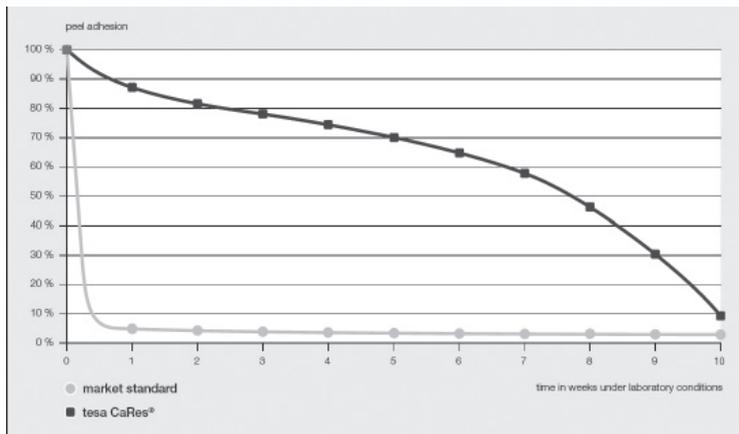
Takéto vysoké rýchlosti sú realistické iba v horúcich a vlhkých oblastiach, ako sú napríklad papierne v Ázii, kde sa klimatické podmienky približujú klimatickým podmienkami v laboratóriu. V miernejších klimatických zónach sú tieto chemické procesy samozrejme pomalšie, avšak prebiehajú nepretržite. Preto vždy dochádza k migrácii iónov Ca^{2+} do lepidiel a s tým aj spojenej strate pôvodných vlastností lepidla

Tieto chemické efekty môžu mať aj značné ekonomické dôsledky. Kým sa totiž potlačí kotúč papiera zlepený lepiacou páskou, môže prejsť od jeho výroby dosť času. Už popísaným pôsobením Ca^{2+} iónov sa zlep časom stáva krehkým a v tlačovom stroji sa môže v mieste zlepu potláčaný kotúč papiera roztrhnúť. Tento prieťah spôsobí zastavenie tlačového stroja a tým pádom aj finančné straty tlačiaru. Dodávateľ papiera musí potom počítať s reklamáciou.

Výrobcovia papiera už vplyv CaCO_3 registrujú. Aj keď trvalé spoje lepiacimi páskami zriedka zlyhávajú počas krátkych skladovacích časov v papieri, problémy môžu vzniknúť z jednostranných alebo obojstranných pásk použitých na ukončovanie

kotúčov. Pôsobením CaCO_3 sa stráca vodorozpustnosť tejto pásky a v prípade, keď sa táto páska dostane naspäť do rozvlákňovača, môže spôsobiť svojou nerozpustnosťou problémy vo výrobnom procese papiera.

Každý výrobca papierov s obsahom CaCO_3 , ktorý chce zabrániť škodám spôsobeným zlyhaním vodorozpustných pásk vo vlastnej výrobe, alebo u zákazníka preto potrebuje nové technologické riešenie.



Obr. 5: Strata adhézneho sily štandardného lepidla (svetlomodrá krivka) a nového lepidla vyvinutého v spoločnosti tesa (tmavomodrá krivka) v laboratórnych podmienkach (85 % relatívna vlhkosť, 40 °C).

6. Upravené chemické zloženie lepiacej pásky: Problém CaCO_3 je riešiteľný

Vodorozpustnosť a adhézne vlastnosti je možné zachovať aj napriek vysokému obsahu CaCO_3 v papieri, ktorý sa má lepiť. Špeciálnou modifikáciou lepidla je možné sieťovací účinok iónov Ca^{2+} spomaliť tak efektívne, že takto upravené lepiace pásky príslušnom časovom rámci už nepredstavujú žiaden problém (obr. 5).

Zatiaľ čo adhézne vlastnosti normálnych lepiacich pásk na papieroch s obsahom 50 % CaCO_3 vo vrchnom nátere klesne pod jednu štvrtinu pôvodnej hodnoty do troch dní v laboratórnych podmienkach, hodnota lepiacich pásk s novými modifikáciami zostáva na hodnote 98,2 % v rovnakom časovom období. Aj o mesiac neskôr sa znížila pevnosť lepidla o menej ako 10 %. Lepidlo v takto upravených lepiacich páskach zostáva trvalo elastické, pevné a zaťažiteľné.

Medzitým, po dokončení komplexných testov, sa takto modifikované lepiace pásky dostali do štandardnej ponuky spoločnosti tesa. Súčasné výrobky produktovej série tesa® CaRes na lepenie kotúčov a trvalé spoje sú teda inertné voči vplyvu CaCO_3 . Zlučiteľnosť moderných výrobných procesov v papierenskom priemysle

s riešeniami lepenia pre hladkú prevádzku zostáva trvalým, hlavným predmetom výskumu spoločnosti tesa

7. Literatúra

1. Confederation of European Paper Industry, CEPI Key Statistics 2018
2. http://www.the-infoshop.com/press/ros63225_en.shtml, The Economics of Ground Calcium Carbonate, 3rd edition, Roskill Information Services, Ltd., 2008

Megatrendy v oblasti potlačených obalových materiálov v Európe

Kludia Maňúrová, Csaba Horváth

Doktorská škola Józsefa Czirákiho, Šoproňská univerzita, Bajcsy-Zsilinszky u. 4.,
H-9400 – Šoproň, Maďarsko, e-mail: vach.kludia@gmail.com

Katedra mediálnych technológií a ľahkého strojárkeho priemyslu,
Óbuda University, Doberdó út 6., H-1034 Budapešť, Maďarsko,
e-mail: horvath.csaba@rkk.uni-obuda.hu

Abstrakt: *The authors outline the main packaging trends focused the circular economy. The six key areas are: consumerism, technology, economics, fashion & design, retail revolution and sustainability in circular economy. Consumers today are more conscientious and self-sufficient. The long-term consumer engagement through packaging is an effective way of reaching these changing consumers. The Internet of Things (IoT) is revolutionising the packaging industry. Brexit and the outcome of the US election have signaled a possible de-globalization trend. There is a risk of markets becoming less international. This will impact the packaging industry. Packaging is often inspired by fashion design. With e-commerce growing globally, packaging also quickly needs to adapt to the new ways consumers complete their shopping particularly through the internet. Sustainability is one of the main drivers in the packaging industry. All packaging stakeholders (from raw material suppliers and converters/distributors to brand owners and consumers) have started to focus increasingly on circular economy. In response to the EU circular economy initiatives and to implement EU Extended Producer Responsibility requirements, some EU countries have taken legislative steps to increase both the packaging recycling rates as well as influence the use of recycled content in packaging.*

Key words: *consumerism, technology, economics, fashion & design, retail revolution and sustainability in circular economy*

1. Úvod

K správnej analýze aktuálnych trendov determinujúcich budúcnosť obalového priemyslu nesmieme opomenúť niektoré dôležité oblasti: konzum, hospodársky vývoj, ekologická udržateľnosť, módu a revolúciu maloobchodu.

Súčasný spotrebiteľ sa stáva čoraz pozornejším a sebestačnejším. Očakávajú sa autentické informácie a typickou požiadavkou spotrebiteľa je aj to, že chce všetko rýchlo, najlepšie okamžite. Z dôvodu dlhodobého udržania si zákazníka by mohlo byť užitočné vyhovieť spomínaným spotrebiteľským požiadavkám aj prostredníctvom obalu produktu.

2. Črty európskeho trhu s potlačeným obalovým materiálom

Trh s potlačenými obalovými materiálmi sa neustále vyvíja. Hlavnou hybnou silou sú zmeny spotrebiteľských preferencií, výhody vyplývajúce z možností nových tlačových postupov, svet a prostriedky komunikácie. Aj z toho dôvodu sa očakáva všeobecný rast v oblasti obalových materiálov do roku 2023, hlavne v oblasti obalov s vyššou pridanou hodnotou.

Segmenty trhu s obalovými materiálmi a prostriedkami sú vlnitá lepenka, kartóny, flexibilné obaly (plastové, metalizované, papierové a ich kombinácie), tuhé a kovové kontajnery.

Až 70 % európskeho trhu obalových materiálov tvoria obaly s potlačou, ale medzi jednotlivými kategóriami sú významné rozdiely, napr. vo flexibilných obaloch je až 75 % spotrebiteľských obalov s potlačou, zatiaľ čo u priemyselných obalov je tento podiel iba 20 %. Čo sa týka podielu na výrobe, jednoznačnými lídrami sú západoeurópske krajiny, kým Východná Európa sa podieľa na produkcii len s asi 12 % obalov. Očakávame, že flexotlač zostane aj v budúcnosti dominantnou v oblastiach výroby obalov z vlnitej lepenky a flexibilných obalov. Avšak rast podielu digitálnej tlače bude naďalej dynamicky stúpať. Celkový obrat trhu s potlačenými obalovými materiálmi z roku 2017 v sume 77,4 miliardy € dosiahne rast vo výške 2,2 % a očakáva sa, že do roku 2023 dosiahne hodnotu 86,5 miliardy €. Rast bude najvyšší v oblasti Východnej Európy. Podľa aktuálnych trendov zostane segmentácia trhu bez značnej zmeny. Neočakáva sa ani prevratná zmena týkajúca sa podielov jednotlivých tlačových technológií. Síce s miernym poklesom, ale flexotlač zostane dominantnou tlačovou technológiou. Aktuálny, približne 30 % podiel ofsetovej tlače sa takisto nezmení. Najvyšší nárast podielu je očakávaný v oblasti digitálnej tlače, ktorý však podľa predpokladov bude maximálne na úrovni 5 %. Ak sa však pozrieme na rast digitálnej tlače z pohľadu generovaného výkonu, nárast bude znateľne výraznejší. Ročný obrat digitálnej tlače bol v roku 2017 0,9 miliardy €. V prípade tejto tlačovej technológie očakávame vysoký, až 27,4 % nárast výkonu, čo znamená predpokladaný obrat v roku 2023 približne na úrovni 3 miliardy €, čo by znamenalo, že z celkového päťročného rastu trhu s potlačenými obalovými materiálmi by až 38 % prislúchalo digitálnej tlači.

3. Hlavné trendy produkcie potlačených obalových materiálov v Európe

Päť hlavných trendov výroby potlačených obalových materiálov určuje vo svojom hlásení z roku 2018 firma Smithers Pira nasledovne:

1. Digitálna tlač
2. Obehové hospodárstvo a udržateľnosť obalov
3. Inovácia
4. Elektronické obchodovanie (e-commerce)
5. Priemysel 4.0

3.1. Digitálna tlač

V posledných rokoch získava digitálna tlač čoraz viac na svojej popularite, tým, že ponúka nové možnosti na zvýšenie efektivity a štandardov služieb, a zároveň je schopná rýchlo reagovať na meniace sa potreby spotrebiteľov. Avšak zatiaľ v oblasti podielu na trhu nedokáže byť plnohodnotným konkurentom flexografických a litografických systémov hlavne preto, lebo súčasná digitálna tlač nie je dostatočne efektívna pri výrobe veľkých množstiev obalových materiálov. Digitálna tlač sa ešte musí vyrovnáť s niekoľkými kľúčovými výzvami, konkrétne je tu potreba vytvorenia hospodársky tak prínosných riešení, ktoré nepôjdu na úkor kvality, efektivity a formátu. Existujú ale silné argumenty podporujúce širšie využívanie digitálnej tlače v obalovom priemysle. Tieto „hnacie sily“ môžeme identifikovať v nasledovných oblastiach:

- Digitalizácia
- Zrýchlenie technologického vývoja a inovácií
- Výhodná výroba aj malých množstiev
- Obnova dodávateľských reťazcov
- Prínosy pre životné prostredie

3.2 Obehové hospodárstvo a udržateľnosť obalov

V súčasnosti patrí udržateľnosť k hlavným cieľom v rámci rozvoja obalového priemyslu. Každý element reťazca – od dodávateľov surových materiálov, výrobcov, distribútorov, vlastníkov značiek až po spotrebiteľa – je čoraz viac zameraný na obehové hospodárstvo. Obehové hospodárstvo je alternatívou klasického lineárneho hospodárstva, v ktorom naším cieľom je udržanie zdrojov čo najdlhšie a tým aj maximalizácia ich hodnoty.

Jeho princíp zahŕňa aj postupné oddelenie hospodárskej činnosti od využívania obmedzených zdrojov a ráta aj s postupným vyradovaním odpadu zo systému. K snahám obehového hospodárstva patrí aj predĺženie životnosti produktu vytváraním trvácnejších výrobkov, znižovanie produkčného odpadu, povzbudzovanie spotrebiteľov k recyklácii alebo opakovanému používaniu produktov. Na druhej strane ale prechod do obehového hospodárstva nepozostáva len zo zmien znižujúcich negatívne vplyvy lineárneho hospodárstva. Znamená skôr takú základnú zmenu, ktorá vybuduje dlhodobú flexibilitu, obchodné a hospodárske možnosti a zároveň zaručuje aj ekologické a spoločenské výhody.

Cieľom stratégie Európskej únie je vytvorenie nového plastového hospodárstva a podpora opätovného použitia, opravy a recyklácie udržateľnejších materiálov. Cieľom je posilnenie inovácií, obmedzenie znečisťovania prostredia plastmi a pomoc v dosiahnutí cieľov Parížskej globálnej klimatickej dohody v oblasti trvalo udržateľného rozvoja do roku 2030. Európska komisia prijala nový balík opatrení. Zahŕňa to v rámci „Stratégie EÚ o úlohe plastov v recyklačnom hospodárstve“ stratégia osobitne zameraná na plasty zamerané na zmenu dizajnu, výroby, použitia a recyklácie plastov a výrobkov z plastov v Európe. Medzi jeho ciele patrí recyklo-

vateľnosť všetkých plastových obalov do roku 2030. Táto „Európska stratégia pre plasty v obehovom hospodárstve“ prináša postupy zamerané vyslovene na plasty a jej cieľom je rekonštrukcia dizajnu, výroby, používania a recyklácie plastov a plastových výrobkov v Európe. Medzi jej ciele patrí aj úplná recyklovateľnosť všetkých plastových obalov do roku 2030.

3.3 Inovácia

V prvom rade je výzvou už pri vývoji obalov nájsť rovnováhu medzi znižovaním hmotnosti obalu pri súčasnom zachovaní ochrannej funkcie obalu a maximalizovanej funkcie obalu s vyššou pridanou hodnotou.

Aby sa našiel správny kompromis, je dôležité brať do úvahy životnosť produktu a nájsť tú správnu rovnováhu medzi hmotnosťou a rozmerom balenia za rešpektovania vonkajších vplyvov na produkt a samozrejme zachovanie ochrannej funkcie obalu.

Prehodnocovanie obalov – vytváranie rovnováhy – Prostredníctvom neustáleho znižovania množstva a hmotnosti materiálov sú princípy trvalej udržateľnosti a obehovej ekonomiky hlavnými hnacími silami vývoja trhu s obalovými materiálmi. Odvetvie je tlačené do spomínaných inovácií aj prostredníctvom cien, keďže menšie množstvo použitých surových materiálov znamená nižšiu cenu a tým pádom podporuje ekologickejší prístup. Rozhodujúcim faktorom vo vývoji budú aj nanotechnologické materiály, keďže by mali byť schopné posilniť iné materiály do takej miery, že budeme potrebovať oveľa menšie množstvo pôvodného surového materiálu, aby sme dosiahli rovnakú odolnosť daného obalu.

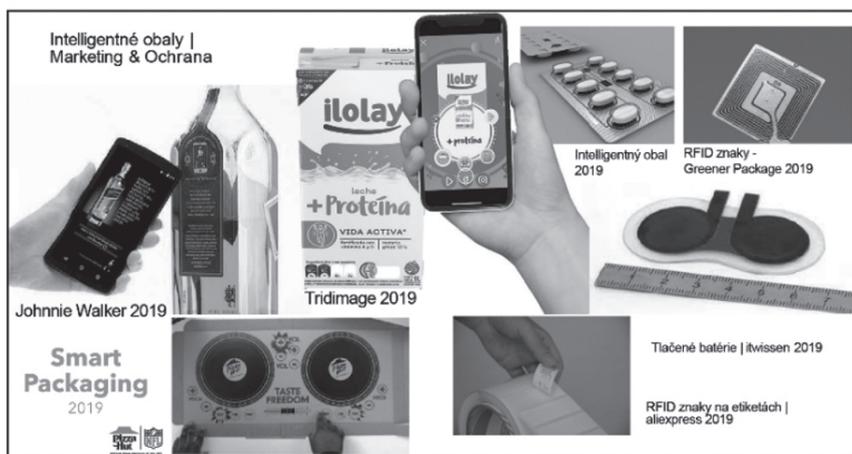
Rastlinné a biologicky rozložiteľné plastové obaly – Používanie celulózy, škrobových či iných prírodných materiálov zažíva momentálne rozkvet, a ich aplikácia v obalovom priemysle prechádza významným rozvojom. V súčasnosti sa prejavujú snahy o zlepšenie vlastností plastov na rastlinnej báze, pretože sú vhodné ako náhrada plastových materiálov vyrobených z ropných zlúčenín. V niektorých prípadoch by mohli byť vhodné aj na zastúpenie obalov s vyššou hmotnosťou, ako je sklo a kov. Avšak ich cena a ekologická stopa zatiaľ zatieňuje ich širšie uplatnenie.

Papier namiesto plastov – Viacerí výrobcovia obalov hľadajú nové alternatívy k plastom. V mnohých prípadoch môže byť práve papierový obal vhodným riešením. Podľa zistení spoločnosti Smithers Pira sa trhový podiel papiera v rámci obalových materiálov opäť zvyšuje. Očakáva sa nárast podielu papierových a kartónových obalov do roku 2022 až na 218 miliónov ton, čo je výrazný nárast oproti 162 miliónom z roku 2012. Medzitým sa aj na globálnom trhu zvyšuje dopyt po špeciálnych funkčných a hermetických baliacich papieroch.

Inteligentný obal - S použitím inteligentných obalov sa stretávame čoraz častejšie. Spoločnosti začínajú používať inteligentné etikety s cieľom informovania spotrebiteľov, ktorých zámerom je zabezpečenie správnej recyklácie, zníženie miery plytvania potravinami v ponákupej fáze podporujúc tým mieru recyklácie obalu na konci životného cyklu. Obaloví odborníci, ako napríklad skupina STI, vyrábajú obaly so skrytým kódom RFID, ktorý je tlačенý na obal. Etiketa pošle identifikačné

signály technológie do čítačky, napr. na smartfón a umožní tým automatickú komunikáciu. Táto technológia umožňuje okamžité zistenie aktuálneho stavu daného produktu. Blockchainová technológia zabezpečuje transparentnosť dodávateľského reťazca pomocou needitovateľnej informácie o pôvode produktu, jeho cesty na trh a jeho certifikáte originality. Inteligentný obal sa dá použiť aj na sledovanie čerstvosti potravín. Obaly s týmto účelom sa vyvinuli v Deutsches Kunststoff-Institut (DKI) v Nemecku aj na University of Southampton vo Veľkej Británii.

Vedci vyrobili materiál s opálovým polymérnym povrchom, ktorý dokáže zmeniť svoju farbu. Zmenu na obale vyvolávajú zmeny teploty (termochromické materiály) alebo svetla (elektrochromické materiály) a materiál sa prefarbí. Takýto inteligentný obal môže napríklad naznačiť blížiaci sa dátum expirácie, nevhodné skladovanie a iné.



Obr. 1: Príklady inteligentných obalov.

3.4 E-commerce

Elektronické obchodovanie sa stáva čoraz populárnejším v súčasnosti a podporuje aj rast obalového priemyslu. Tomuto trendu napomáha ľahká dostupnosť a popularita smartfónov a tabletov, čo uľahčuje spotrebiteľom uskutočňovať online nákupy. Na konci roku 2017 bolo v Európe zaznamenaných 465 miliónov zmlúv na predplatné mobilných telefónov a služieb, čo zodpovedá 85 % európskej populácie. Obaly sa stávajú pre vlastníkov značiek ešte dôležitejším nástrojom na svoju prezentáciu a na demonštráciu odlišnosti od konkurentov v rámci elektronického obchodovania. Ecommerce vyžaduje odolnejšie, trvácnejšie balenie, pretože s online zakúpenými produktmi sa oveľa viac manipuluje v procese

expedície. Elektronický obchod je tiež spojený s už spomínanými trendmi, a to s digitálnou tlačou a s inováciami. Rast spomínaného segmentu trhu vplýva aj na zvyšovanie dopytu po obaloch z vlnitej lepenky. Očakáva sa, že spoločnosti zamerané na elektronické obchodovanie použijú obaly z vlnitej lepenky globálne približne v hodnote 20 miliárd dolárov a obalový trh na účely elektronického obchodovania bude rýchlo rásť.

3.5 Priemysel 4.0

Pojmom priemysel 4.0 sú v súčasnosti pomenované trendy v automatizácii a dátovom transfere výrobných technológií. Týmto výrazom sú obsiahnuté počítačové systémy, internet vecí (IoT), cloud computing a kognitívna výpočtová technika. Je to v podstate štvrtá priemyselná revolúcia a podporuje aj koncepciu tzv. inteligentného závodu. Plne inteligentná výroba je schopná systémovo integrovať a prevádzkovať celú výrobnú sieť za účelom výroby, údržby, inventúry a digitalizácie operácií.

Koncept iniciatívy Priemysel 4.0 sa vzťahuje na plne automatizované výrobné a sklady, týka sa všetkých sektorov výroby. Kľúčovým bodom priemyslu 4.0 je internet vecí (IoT), čo umožňuje komunikáciu a transfer dát medzi počítačmi, zariadeniami, či inými objektmi. Identifikácia nedostatkov a následná optimalizácia výrobných procesov by mohlo viesť k výrazným finančným a časovým úsporám a zároveň k zvyšovaniu spokojnosti zákazníkov.

4. Odporúčania pre odvetvie potlačených obalových materiálov

- Všetci účastníci tohto priemyselného odvetvia musia byť pripravení zmeniť svoje stratégie a spôsob myslenia.
- Vznikajú nové obchodné modely, objavujú sa nové skupiny spotrebiteľov.
- Porozumenie novým revolučným technológiám je kľúčom k úspechu – aktívna inovácia v polygrafickom aj obalovom priemysle je nevyhnutná.
- Vytvorenie čo najlepšieho produktu je podmienené aktívnou spolupracou dodávateľského a výrobného reťazca.
- Spoločnosti, ktoré nebudú schopné túto zmenu akceptovať, môžu mať problémy s prežitím.

Podakovanie

Autori vo svojom odbornom zhrnutí vychádzajú zo správy výskumného ústavu Smithers-Pira vydanéj v tejto tematike z januára 2019 a z odborných vyhlásení a argumentácií z významných odborných konferencií z jari roku 2019 s tým účelom, aby sa myšlienky reprezentujúce najnovšie odborné poznatky dostali čím skôr aj k slovenským odborníkom.

Zároveň ďakujú všetkým autorom a organizáciám, ktorí poskytli svoje materiály a prispeli tým k zostaveniu tohto článku.

5. Literatúra

1. Smithers- Pira: European Printed Packaging Trends, Market Report 2019.
2. Gava, Pierluigi: Company Perspective into Packaging Printing. Shaping the Future of Print. Packaging Conference (Brussels, February 21, 2019). FTA Europe, INTERGRAF.
3. Jansen, V.A.: Unplugged. Peering Into the Future The Changing World of Print Media. 3rd International Printing Technologies Symposium (Istanbul 10 October, 2019)
4. Kellogg, Hans: Common Milkweed as an Alternative Cellulose Fiber Source for making Paper with Strength and Moisture Resistance. TAGA Annual Technical Conference (Minneapolis, March 17-20, 2019). Printig Industry of America
5. Krolak, Anja: Key Recommendations for the Printed Packaging Industry. Shaping the Future of Print, Packaging Conference (Brussels, February 21, 2019). FTA Europe, INTERGRAF
6. Lloyd, Luke: Advertising, E-commerce and how Direct Mail Affect Consumers. Print Matters for the Future, Conference (London, May 24, 2019). INTERGRAF – European Federation for Print and Digital Communication
7. Mellor, Garry: Print Trends, a Guide to Improving Operational Performance. Print Matters for the Future, Conference (London, May 24, 2019). INTERGRAF – European Federation for Print and Digital Communication
8. Sadauskas, Kestutis: A Policy and Business Approach to Packaging Sustainability. Shaping the Future of Print, Packaging Conference (Brussels, February 21, 2019). FTA Europe, INTERGRAF
9. Stephenson, Joanna: Packaging Printing Mega-Trends. Shaping the Future of Print, Packaging Conference (Brussels, February 21, 2019). FTA Europe, INTERGRAF

Materiálový tisk sensorů a funkčních vrstev

Michal Veselý, Petr Džik

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno,
vesely-m@fch.vutbr.cz

Abstrakt: *Material printing is one of the dynamically developing techniques for forming structured thin films from liquid formulations. Here are presented methods of material printing leading to the preparation of functional photocatalytic layers, electrophotocatalytic cells, photochemical and chemical sensors, UV dosimeters, electrochemical UV sensors, identification elements and other elements arising from functional liquids printed on various substrates. Attention is paid to the printing techniques used, the procedures and the final areas of use, as well as the product properties.*

Klíčová slova: *Sensor, materiálový tisk, elektrofotokatalýza, fotokatalýza, dozimetr, ozon.*

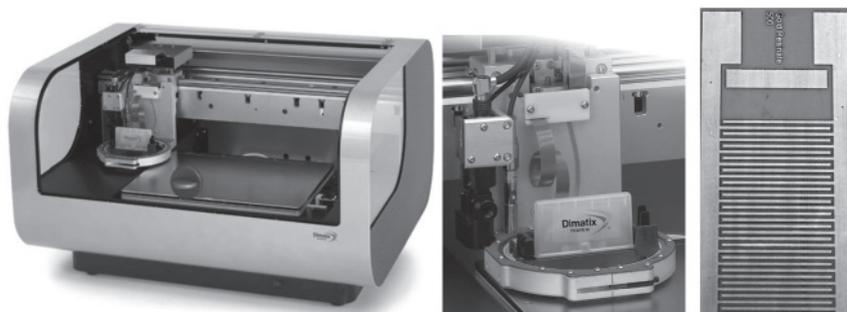
1. Úvod

Materiálový tisk je proces, při kterém se na potiskovaný substrát dodává funkční kapalina. K tomu se využívají klasické tiskové techniky nebo digitální. Protože však jeden z rozměrů vzniklých vzorů je typicky 0,5–2 μm velký, používá se někdy pro materiálový tisk vyjádření 2,5 D tisk. Vytváří se tak plošně i výškově strukturované vzory. Nejjednodušším příkladem materiálového tisku jsou ovrstvodací techniky, nejčastěji používanými tiskovými technikami jsou flexotisk, hlubotisk, tamponový tisk, sítotisk a inkjetový tisk.

Výhody zavedených tiskových technik pro materiálový tisk jsou nasnadě. Jsou to především vysoká reprodukovatelnost nanášení funkčních kapalin, přesný soustisk více vrstev, vysoká produktivita, ověřené technologie, snadný up-scaling, malá spotřeba drahých funkčních kapalin proti jiným technikám přípravy tenkých vrstev z kapalin. Významnou vlastností je i schopnost nanášet vrstvy kapalin v tloušťkách od 10 nm do 100 μm , tedy v rozsahu až $10^4\times$ při opakovaném tisku. V následujících kapitolách jsou uvedeny příklady tisku sensorů a funkčních vrstev na pracovišti autorů.

2. Vodivostní sensor na skle

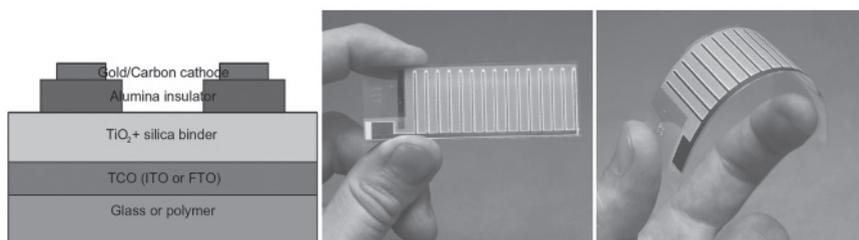
K tisku byla použita digitální technika inkjetového tisku specializovanou materiálovou tiskárnou Fuji Dimatix 2851 a zlatý rezinátový inkoust Hereaus RL Au 01913 nebo stříbrný inkoust Novacentrix MetalonJS-B25HV. Oba inkousty vyžadují následné termické opracování, minimální teplota pro rezinátový zlatý inkoust je 400 °C, což značně zužuje výběr plastové podložky. Úspěšně byly tištěny zlaté vodivostní sensory na polyimidové fólii a slinutém oxidu hlinitém. [1]



Obr. 1: Materiálová tiskárna Dimatix a zlatý vodivostní sensor na oxidu hlinitém.

3. Elektrofotokatalytický článek na skle a PET

Pro tento elektrofotokatalytický článek bylo třeba kombinovat dvě tiskové techniky. Inkjetem byla tištěna vrstva oxidu titaničitého v organokřemičitém pojivu tvořícím anodu a sítotiskem izolátor s oxidem hlinitým a následně buď uhlíková katoda sítotiskem a nebo zlato inkjetem. Elektrofotokatalytický článek byl úspěšně použitý na desinfekci vody při extrémně nízkém počtu bakterií *E. coli*. [2,3,4]

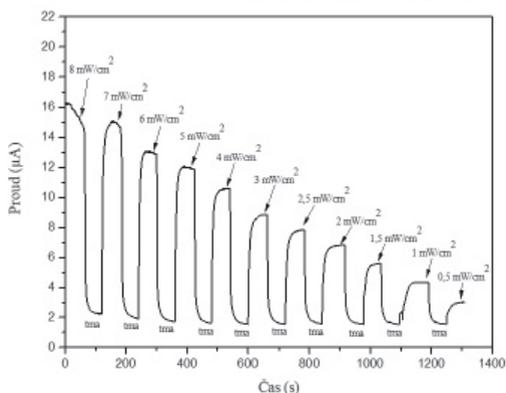
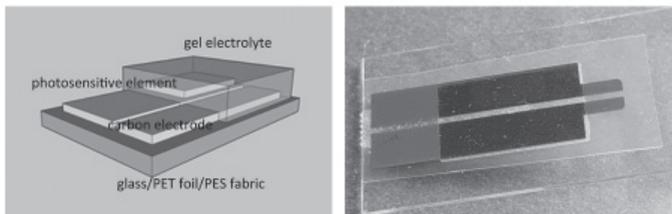


Obr. 2: Elektrofotokatalytický článek na skle i PET.

4. Elektrochemický UV sensor na PET fólii a PES tkanině

Plošný, tištěný elektrochemický UV sensor byl vyvinutý z polovodičové formulace nanesené na uhlíkové elektrody. Přes elektrody a polovodičovou vrstvu byl nanesen elektrolyt v polymerním gelu a zafixovaný náledným UV iniciovaným síťováním reaktivního polymeru. Elektrody a elektrolyt byly tištěny sítotiskem, polovodičová formulace tamponovým tiskem. Aktivní elektrochemické UV sensory po

ozáření produkují fotoproud lineárně úměrný intenzitě ozáření. Jednotlivé vrstvy je možné tisknout na sklo, PET fólie, a PES tkaninu. Kalibrace byla provedena na $0,5\text{--}8\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,05\text{--}0,5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro UVA.



Obr. 3: Elektrochemický UV sensor na PET a PES tkanině.

5. Jednorázové UV světlené sensory na PET fólii

Světelný sensor, reagující na absorbovanou dávku světla (dávku ozáření v UV oblasti) je chemickým dozimetrem. Protože dávka ozáření je součinem intenzity ozáření a času, barevná změna dozimetru může indikovat nejen celkovou absorbovanou dávku záření, ale při konstantní intenzitě ozáření indikuje čas a při konstantním času průměrnou intenzitu ozáření. Stávají se tak chemickými hodinami. Byl připraven chemický dozimetr pro UVA+UVB záření, indikující barevnou změnou požadovanou erytemálně účinnou dávku záření 100, 200, 300 a 400 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. Na Fakultě chemické VUT v Brně je připravovaný v poloprovozních podmínkách na roll-to-roll materiálové tiskárně Coatema Smart Coater (obr. 4 a 7). Tisková formulace o konzistenci 22 s z Fordova kelímku č. 4 se nanáší nejvýhodněji technikou Slot-die (štěrbínové nanášení). UV dozimetr slouží primárně ke kontrole opalování, ale lze využít jeho citlivost pro UV záření a zároveň absolutní necitlivost pro viditelné světlo od 380 nm. [5]



Obr. 4: Materiálová tiskárna Coatema Smart Coater.



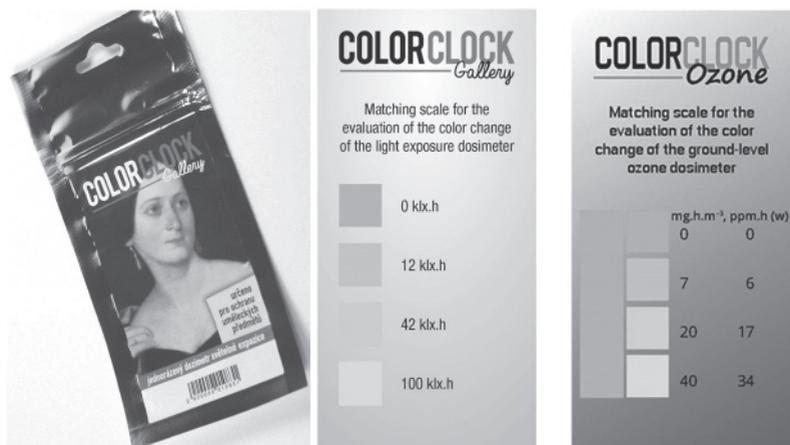
Obr. 5: UV sensory – jednorázové dozimetry ve formě funkčních vzorků.

6. Jednorázové VIS a ozonové světelné sensory na PET fólii

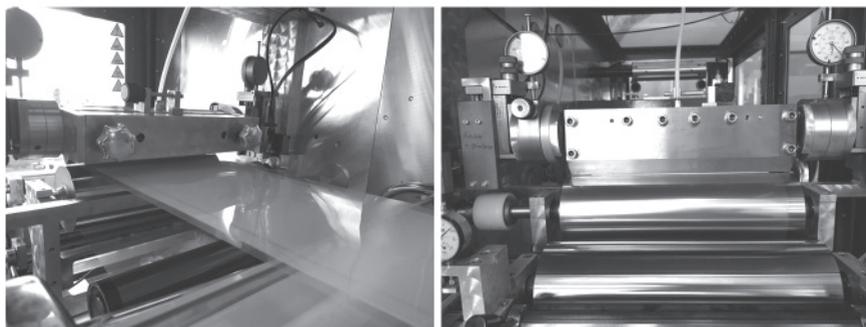
Podobně jako dozimetry v kapitole 5, jednorázové světelné sensory (dozimetry) jsou tištěny na PET fólii. Jsou určeny především na kontrolu osvětlení viditelným zářením v galeriích a muzeích, kam neprochází UV záření, ale i viditelné záření, zejména z modré oblasti spektra, může způsobovat poškození citlivých předmětů. Citlivost těchto dozimetrů je kalibrována na osvětlení 10 až 40 klx.h nebo na 40 až 200 klx.h. Tenké vrstvy dozimetru a PET fólii se připravují technikou Slot-die.

Přízemní ozon, pronikající i do budov tvoří nebezpečný polutant pro fotografie, tisky a jiné předměty. Rychle oxiduje barviva, a proto byl připraven i chemický dozimetr na přízemní ozon. Změnou barvy indikuje absorbovanou dávku ozonu

podle barevného etalobu. Kalibrace je vytvořena pro rozsah do 40 mg.h.m^{-3} , resp. do 34 ppm.h (w/w). [6]



Obr. 6: Sensory pro viditelné záření a ozonové sensory – jednorázové dozimetry.



Obr. 7: Funkční vrstva oxidu titaničitého při tisku. Smart Coater s technikou Slot-die.

7. Fotokatalyticky aktivní prvek na PET fólii

Fotokatalyticky aktivní vrstvy byly připraveny ze směsi oxidu titaničitého a syntetizovaného organokřemičitého pojiva v Dowanolu PM, aby v tenké suché a opracované vrstvě byly nanočástice oxidu titaničitého zakotveny výsledným anorganickým pojivem na povrchu libovolného substrátu. Mletí oxidu titaničitého na velikos-

ti blízké 100 nm určuje výsledné fotokatalytické vlastnosti tištěné vrstvy. Speciální opracování suché vrstvy zahrnuje buď kalcinaci při 450 °C, což je pro plastové fólie nemožné, nebo expozicí UVC zářením a nebo plazmatickým opracováním, např. koplanárním bariérovým výbojem, při němž teplota materiálu nepřekročí 70 °C. Pomocí tiskárny Smart Coater bylo připraveno 1000 bm fólie s fotokatalyticky aktivní vrstvou, která bude součástí fotokatalytických reaktorů pro dočišťování bazénové vody.[7]

8. Pokročilý identifikační prvek s chemickým kódem

Pro pozdější identifikaci majitele ukradených archiválií nebo dokumentů, autorizaci tištěných fotografií a jiných dokumentů byl vyvinutý speciální tiskový inkoust, poskytující chemické kódy, prokazatelně netečný k papírovým podložkám různého druhu. Vytíštěná značka je neviditelná na světle, nečitelná ani v UV světle, identifikovatelná jen spektroskopicky, rozpoznání chemického kódu lze jen pomocí specializovaného zařízení a softwaru. Český patent byl udělen. [8]



Obr. 8: Tisk identifikačního prvku.

9. Závěr

Z uvedených příkladů materiálového tisku pro laboratorní přípravu nebo výrobu sensorů, dozimetrů a funkčních, fotokatalyticky nebo elektrofotokatalyticky aktivních vrstev je vidět variabilita použití tiskových technik pro uvedený účel. Jednoznačně se projeví výhody tiskových technik pro nanášení tenkých strukturovaných vrstev, jako jsou přesnost soutisku, vysoká produktivita a snadný up-scaling.

Děkujeme Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za podporu projekty COST LD14131 a LTC17081, Ministerstvu vnitra České republiky za podporu projektem VI20162019037 a TA ČR za podporu projekty TA03010548 a TH03030197.

10. Literatura

1. Dzik, P., Veselý, M. and Neumann-Spallart, M.: Inkjet Printed Interdigitated Conductivity Cells with Low Cell Constant. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2016, vol. 5 (7), p. 412–418.
2. Dzik, P., Veselý, M., Blašková, M., Králová, M. and Neumann-Spallart, M.: Inkjet-printed interdigitated cells for photoelectrochemical oxidation of diluted aqueous pollutants. *J Appl Electrochem* 2015, vol. 45, no. 12, p. 1265–1276.
3. Dzik, P., Veselý, M., Pachovská M. and Neumann-Spallart, M.: All-printed planar photoelectrochemical cells with digitated cathodes for the oxidation of diluted aqueous pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* 2016, vol. 24, no. 14, p. 12547–12555.
4. Králová, M., Kašpárek, V., Cihlář, J., Dzik, P., Veselý, M. Cold-Setting Inkjet Printed Titania Patterns Reinforced by Organosilicate Binder. *Molecules* 2015, vol. 20, no. 9, p. 16582–16603.
5. Veselý, M.; Dzik, P. a kol. Plošný tenkovrstvý element pro vizuální indikaci expoziční dávky UV záření kalibrovatelnou barevnou změnou. 28104, užitný vzor. (2015).
6. Veselý, M.; Dzik, P. a kol. Plošný tenkovrstvý element k vizuální indikaci expoziční dávky kalibrovatelnou fotochemicky indukovanou barevnou změnou. 28103, užitný vzor. (2015).
7. Homola, T., Dzik, P., Veselý, M., Kelar, J., Černák, M., Weiter, M. Fast and Low-Temperature (70 °C) Mineralization of Inkjet Printed Mesoporous TiO₂ Photoanodes Using Ambient Air Plasma. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, p. 33562–33571.
8. Veselý, M.; Dzik, P. Klusoň, P., Kubáč L., Ďurovič, M. a kol. Způsob značení papírových dokumentů a jejich identifikace pomocí rentgenové fluorescence a identifikátor k provádění tohoto způsobu. 308087, CZ patent. (2019).

The use of low-temperature plasma reduced graphene oxide electrodes in printed electronics

¹Pavol Gemeiner, ²Tomáš Homola, ³Lenka Lorencová, ³Ján Tkáč

¹Department of Graphic Arts Technology and Applied Photochemistry, FCHPT, Slovak University of Technology in Bratislava, Slovakia

²R&D Center for Low-Cost Plasma and Nanotechnology Surface Modifications (CEPLANT), Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic

³Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovakia

Abstract: *In this work, solution-processable graphene oxide (GO) dispersions were used for a simple preparation of thin GO layers (50 nm thick), which were reduced by low-temperature hydrogen plasma. Hydrogen plasma reduction (ideal treatment time of 8 sec) led to a decrease of oxygen-containing groups and consequently, in the transformation of sp^3 -carbon oxidized domains to preferable sp^2 -carbon aromatic domains in rGO layers (XPS). GO and rGO layers were used as counter-electrodes (CEs) in printed dye-sensitized solar cells (DSSCs). DSSCs with rGO CEs reached an increased conversion efficiency of $\eta = 0.9\%$ compared to DSSCs based on GO CEs with $\eta = 0.4\%$. This can be attributed to the higher catalytic activity of plasma reduced rGO CEs in the presence of iodine electrolyte and lower sheet resistivity ($<100 \text{ M}\Omega/\square$) compared to GO CEs.*

Keywords: *Graphene oxide, plasma, dye-sensitized solar cell, printed electronics*

1. Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) belongs to the promising 3rd photovoltaic generation which has several benefits compared conventional silicon-based solar cells such as transparency (possibility for both side illumination), reasonable efficiency at artificial light conditions, use of low-cost materials and the possibility of printing production (roll-to-roll) on a various flexible substrate [1-2]. The standard DSSCs structure consists of three main components: mesoscopic metal nano-oxide photoanode (TiO_2 , ZnO) sensitized with dye (ruthenium, porphyrin and various organic dyes), iodide liquid electrolyte and Pt counter electrode (CE).

The counter electrode has a key role in electron collection from the external circuit to the electrolyte, where iodide ions are reduced. Therefore, CE should meet several important properties: high conductivity, high catalytic activity and stability, transparency in the UV-Vis region and mechanical stability [3]. For its excellent catalytic activity in the presence of iodide electrolyte and high transparency, the Pt is often used as the standard and reference CE. However, the high cost of Pt, its corrosion caused by liquid electrolyte and requirement of the high-temperature treatment of Pt CEs for the high DSSCs conversion efficiency are serious drawbacks

for its large-scale preparation by printing and coating techniques. As the alternative and printable materials for CEs, carbon-based materials (graphene, graphene oxide, CNT, MWCNT, graphite, carbon black) reached a lot of research attention [4].

Graphene (G) and graphene oxide (GO) are two-dimensional materials with carbon atoms arranged in a hexagonal lattice structure. G has several unique properties, such as high electrical and thermal conductivity, high optical transmittance, large surface area thanks to which it is often studied as an alternative CE [5-6]. In contrast to G, the GO (functionalized graphene with peroxide, hydroxyl and carboxyl groups) is electrically insulating material. This is due to the change in GO conjugated system of bonds where sp^2 hybridization of functionalized C-C bonds is changed to sp^3 hybridization. However, compared to G, the GO is hydrophilic material and thus can be prepared in the form of stable water or organic solvent-based coating and printing inks. Moreover, different techniques (thermal, chemical, UV light, plasma) enable the reduction of oxygen-containing groups in GO which leads to partially restored electrical properties of reduced graphene oxide (rGO) and its application as CE in DSSCs [7-8]. Among these reduction techniques, plasma treatment has great benefits of short reduction time (several seconds), low-temperature (up to 70 °C), no need of toxic chemicals and can be directly incorporated in the roll-to-roll process [9].

Here, we report on a simple and large-scale applicable preparation process of rGO CEs for DSSCs. Low-viscosity water-based GO dispersions were spin-coated onto FTO glass substrates (fluorine-doped SnO_2) without any further drying. Prepared GO layers were afterward reduced by low-temperature dielectric discharge barrier hydrogen plasma (DCSBD) at atmospheric pressure. The positive effect of plasma treatment on the rGO chemical structure was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). rGO was used as CEs in printed DSSCs. DSSCs with rGO CEs reached a double increase in conversion efficiency compared to GO CEs. However, still a very high electrical resistivity of rGO have a significant effect on overall low electrochemical performance of rGO (cyclic voltammetry) and subsequently on the lower photovoltaic performance of DSSCs (I-V characteristic).

2. Experimental

2.1. DSSCs preparation

Mesoscopic TiO_2 electrodes (photoanode – PA) were prepared from screen-printable TiO_2 highly viscous inks. The detailed preparation process of TiO_2 ink and the screen-printing process is described in our previous work [2]. TiO_2 electrodes were printed onto cleaned and UV treated FTO glass slides (covered with $TiCl_4$ blocking layer). Then, electrodes with a controlled final thickness of 10 μm were sensitized for 24 h in 0.4 mM ethanol solution of N719 ruthenium dye (Solaronix, Switzerland). GO counter electrodes were prepared by spin-coating of 5 mg/ml water-isopropyl alcohol GO dispersion (1–5 μm particle size, Ossila, England). The

dispersion was spin-coated onto cleaned and UV treated FTO glass slides. GO layers were afterward treated for 8 s by DCSBD plasma (100 W/cm², ROPLASS s.r.o., Czech Republic) in H₂ reduction gas. DSSCs were assembled as sandwich-type cells by the addition of 16 μl of liquid electrolyte (Iodolyte AN-50, Solaronix, Switzerland) between the PA and CE. Electrodes were afterward connected by bonding polymeric film (Meltonix 1170, Solaronix, Switzerland).

2.2. Measurement and characterization

The plasma for the reduction was generated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD, Roplasm s.r.o., Czech Rep.). The DCSBD generated thin, high power-density plasma in H₂ gas with power density 100 W/cm³. The effect of plasma reduction on the chemical composition of rGO electrodes and nontreated GO electrodes was investigated by XPS measurement (Al Kα ESCALAB 250Xi, ThermoFisher Scientific). The morphology of prepared GO layers was analyzed by AFM (Ntegra Prima (NT-MDT). Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed in a three-electrode electrochemical cell in a supporting electrolyte acetonitrile solution containing 0.1M LiClO₄, 10.10⁻³ M Lil and 1.10⁻³ M I₂ using a sample of CE as the working electrode, a Pt wire as the auxiliary electrode and Ag/AgCl/3 mol L⁻¹ KCl as the reference electrode, respectively. The photovoltaic performances of DSSCs (I-V characteristic) were characterized under simulated day-light (AM1.5) exposition of 100 mW cm⁻².

3. Results and discussion

Topography and thickness of spin-coated GO layers were evaluated by AFM and profilometry measurements. Analyzed GO layers consisted of particles with size from hundreds of nm up to 3 μm (Figure 1 – left). The average layer thickness of one time spin-coated (2000 rpm) 5 mg/ml GO dispersion was approx. 50 nm (Figure 1 – right).

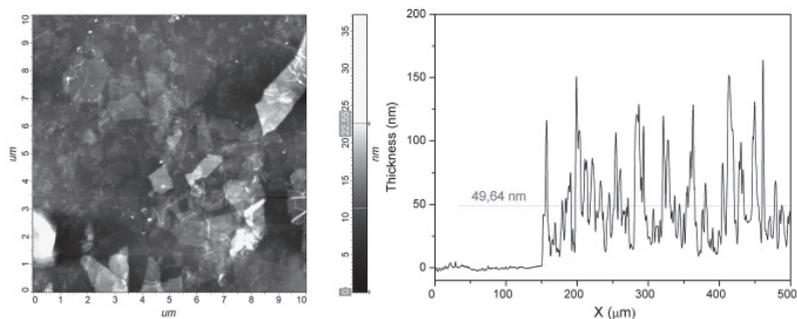


Fig. 1: Topography (AFM, left) and profilometry (right) of spin-coated GO layer.

Profilometry analyses show (Figure 1 – right) that spin-coated GO layers have high roughness with the lowest thickness locality ≈ 10 nm up to the highest points ≈ 160 nm. Because of plasma treatment is efficient only at the material surface, the high layer roughness is beneficial for large surface area reduction.

The chemical surface composition of the prepared GO and plasma reduced rGO samples were analyzed by XPS. Figure 2 shows C1s peaks of GO before (GO) and after hydrogen plasma reduction for 8s (rGO). GO C1s peak at 286 eV corresponding to C-C bonds in sp^2 and sp^3 hybridization state. After plasma treatment (rGO) is this peak shifted towards lower binding energies which can be contributed to the decrease of sp^3 – bonded carbon (Figure 2-right). The second peak at 288 eV can be attributed to carbon-oxygen bonding. After plasma treatment, the quantitative decrease of carbon-oxygen bonds is evident and is also plotted in Figure 2-right.

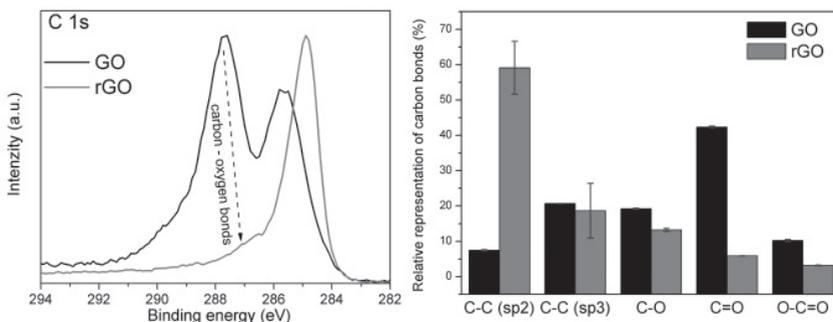


Fig. 2: XPS C1s spectra of GO and rGO (reduced in hydrogen plasma for 8 s) chemical composition (left) and relative content of carbon bonds in GO and rGO (right).

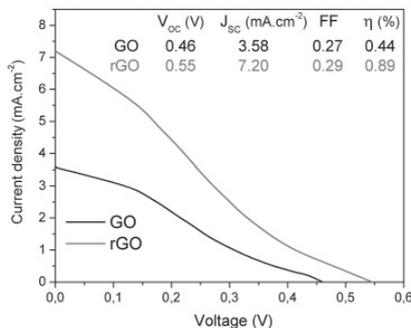


Fig. 3: I-V characteristics of DSSCs assembled with GO and rGO CE under 100 mW cm^{-2} illumination, with inserted calculated photovoltaic parameters.

Figure 3 shows I-V characteristics with inserted calculated photovoltaic properties (V_{OC} – open-circuit voltage, J_{SC} – short-current density, FF – fill factor, η – conversion efficiency) of prepared DSSCs with GO and rGO CEs. DSSCs with rGO CEs reached increased overall photovoltaic properties with $\eta = 0.89\%$ compared to $\eta = 0.44\%$ evaluated for GO CEs. The non-standard shape I-V curves measured for GO and also for rGO can be assigned mainly to the high series resistance (low electrical sheet resistivity of rGO $R_{sh} \approx 100 \text{ M}\Omega/\square$) of the DSSCs with low $FF_{GO} = 0.27$ and $FF_{rGO} = 0.29$.

4. Conclusion

Based on the results obtained in this work we can conclude that DCSBD hydrogen plasma reduction (treatment time = 8 sec) significantly reduced the presence of carbon-oxygen bonds and subsequently the presence of sp^3 hybridization domains in rGO layers (XPS) prepared by simply spin-coating of water-based GO dispersion. Plasma reduction also led to a decrease in rGO electrodes electrical sheet resistance. rGO electrodes were used as counter electrodes in printed dye-sensitized solar cells. Although the DSSC with rGO CE reached an increased conversion efficiency compared to DSSC with GO CE, the overall low photovoltaic performance of both GO and rGO CE can be ascribed to the low conductivity of both CEs. Moreover, the evaluated non-standard shape of the I-V characteristic of GO and rGO CE can be attributed to the low catalytic stability of the CEs in the presence of liquid iodide electrolyte. This phenomenon should be the subject of further study. Here we can conclude that the deeper study of various ink components, GO particle size and studying the effect of the GO layer thickness can increase the effect of hydrogen plasma reduction on rGO electrical properties as well as on the photovoltaic performance of DSSC.

Acknowledgment

The authors would like to thank for financial assistance from the Slovak Grant Agency, project VEGA 1/0488/19.

5. References

1. LIU, Jingqi, YI, Li, YOUNG, Sheng, ARUMUGAM, Sasikumar, BEEBY, Steve. Scientific Reports. 2019. vol. 9. 1362.
2. GEMEINER, Pavol, KULIČEK, Jaroslav, SYROVÝ, Tomáš, HÁZ, Aleš, KHUNOVÁ, Viera, HATALA, Michal, MIKULA, Milan, HVOJNÍK, Matej, GÁL, Lukáš, JABLONSKÝ, Michal, OMASTOVÁ, Mária. Synthetic Metals. 2019. vol. 256. pp. 116148.
3. YUN, Sining, HAGFELDT, Anders, MA, Tingli. Advanced Materials. 2014. Vol. 26. Pp. 6210–6237.
4. MING, Chen, LENG-LENG, Shao. 2016. Chemical Engineering Journal. vol. 304. pp. 629–645.
5. NEMELA, Siva Sankar, KARTIKAY, Purnendu, AGRAWAL, Rahul Kamur, BHARGAVA, Parag, MALLICK, Sudhanshu, BOHM, Sivasambu. Solar Energy. 2018. vol. 169. pp. 67–74.

6. WANG, Hui, HU, Yun Hang. *Energy&Environmental Science*. 2012. vol 5. pp. 8182–8188.
7. PARANTHAMAN, Vijayakumar, SUNDARAMOORTHY, Kannadhasan, CHANDRA, Balaji, MUTHU, S. Pandian, ALAGARSAMY, Pandikumar, PERUMALSAMY, Ramasamy. *Physica Status Solidi A*. 2018. vol. 215. pp. 1800298.
8. TANG, Bo, YU, Haogang, HUANG, Weiqiu, SUN, Yunfei, LI, Xufei, LI, Sen, MA, Tingting. *RSC Advances*. 2019. vol 9. pp. 15678.
9. HOMOLA, Tomáš, POSPIŠIL, Jan, KRUMPOLEC, Richard, SOUČEK, Pavel, DZIK, Petr, WEITER, Martin, ČERNÁK, Mirko. *ChemSusChem*. 2018. vol 11. pp. 941–947.

Inkjetová tlač UHF RFID antén na natieraných papieroch

Juraj Gigac*, Maroš Kováč, Mária Fišerová, Svetozár Hegyi

Výskumný ústav papiera a celulózy, Bratislava, Slovenská republika, gigac@vupc.sk

Abstract: *Barrier coating, top hydrophilic coating, cationic polymer content in the top coating, surface roughness, surface pore content and sintering conditions influenced electrical resistance of the UHF RFID antennas printed by inkjet ink with Ag nanoparticles on papers. After impregnation of the coated paper with a 2-4 % cationic polymer solution of PDADMAC, electrical resistance of the antennas decreased. The influence of sintering by UV exposure, hot press and their combination on electrical resistance of the antennas was evaluated. Sintration with a hot press was most preferred. Antennas printed on coated paper with surface roughness above 6 % were non-conductive. An antenna printed on barrier paper with a top hydrophilic coating had electrical resistance as an antenna printed on PET foil.*

1. Úvod

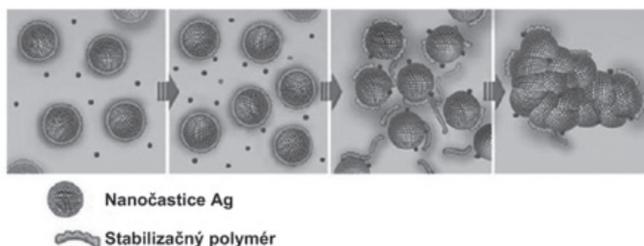
Výhodou papiera v porovnaní s plastami je biodegradovateľnosť, kompostovateľnosť, 5 až 10 krát nižšia cena a tiež to, že je vyrobený z obnoviteľných surovín a jeho povrchové vlastnosti možno upravovať podľa požiadaviek koncového užívateľa. Pre vyššiu výkonnosť elektroniky je potrebné vlastnosti papiera optimalizovať, aby sa získal hladký a rovnomerný povrch funkčnej vrstvy, ktorá by bola dobre potlačiteľná (Rebros a kol. 2008). Rýchlosť absorpcie atramentu na povrchu papiera môže mať vplyv na kvalitu tlačených funkčných vrstiev a vodivosti (Hrehorova a kol. 2007).

RFID antény sa vyrábajú chemickým leptaním, lisovaním za tepla alebo tlačou. Tlač je zaujímavá technika najmä pre výrobu UHF RFID antény, pretože pre toto frekvenčné pásmo môže byť hrúbka antény malá, čo znamená úsporu materiálových nákladov. Existujú rôzne tlačové techniky, ktoré možno použiť na tlač antén pomocou pasty alebo atramentu s vodivými nanočasticami.

Strieborné nanočasticové atramenty sa používajú pre inkjetom tlačenú elektroniku na rôznych substrátoch, vrátane papiera, vzhľadom na možnosť relatívne nízkej teploty sintrovania a ich relatívne vyššiu vodivosť v porovnaní s inými atramentmi založenými na nanočasticách, ako sú atramenty na báze medi a zlata (Kim a kol. 2015).

Bez vytvrdzovania (sintrovania) kovových nanočastíc atramentu je vytlačená stopa izolátorom (Greer a Street 2007). Pre dosiahnutie elektrickej vodivosti sa sintriácia uskutočňuje bežne pri zvýšenej teplote. Nanočastice striebra sú potiahnuté

stabilizačným polymérnym náterom a ponorené do rozpúšťadla s prípadným prídavkom chloridových iónov (Grouchko a kol. 2011) pre iniciovanie sintrovania pri nižších teplotách (Obr. 1). Pri zvýšenej teplote sa rozpúšťadlo odparí a polymérny náter sa roztopí, odtečie z medzičasticových oblastí a vytvorí adhéznú vrstvu medzi atramentom a substrátom. To umožňuje, aby kovové častice prišli do kontaktu a vytvorili vodivé stopy.



Obr. 1: Pohyb nanočastíc striebra a stabilizačného polymérneho náteru pri sintrácii (modré body reprezentujú chloridové ióny).

2. Experimentálna časť

Cieľom práce bolo zistiť vplyv bariérovej vrstvy, vrchného hydrofilného náteru, obsahu kationového polyméru v náteri, povrchovej drsnosti a podmienok sintrácie na elektrický odpor UHF RFID antén.

2.1 Materiál

Natieraný papier pre impregnáciu 0,2 - 5 % vodnými roztokmi kationových polymérov PDADMAC (polydialyldimetylamónium chlorid) a SMAI 1000 (kopolymér monomérov styrénu a dimetylamino-propylamín-maleimidu v pomere 1/1), bezbariérový a bariérový papier s vrchným, hydrofilným náterom a komerčná PET fólia.

2.2 Metódy

Impregnácia papierov vodnými roztokmi kationových polymérov v glejacom lise Werner Mathis, sušenie 10 min pri 110°C. Bariérová vrstva bola pripravená natieraním s PVOH a vrchná hydrofilná vrstva disperziou na báze zrážaného uhličitanu vápenatého. Hladenie v kalandri Kleinewefers dvoma prechodmi papierov pri teplote 60°C a tlaku 260 kPa. Povrchová drsnosť papiera sa vyhodnotila fotoklinometrickou metódou (Gigac a kol. 2013, 2014, Kasajová a Gigac 2013) pomocou optickej variability povrchu OVS. Merací systém pozostáva zo svetelného zdroja osvetľujúceho povrch papiera pod uhlom 10° a kamery, ktorá nasníma osvetlenú

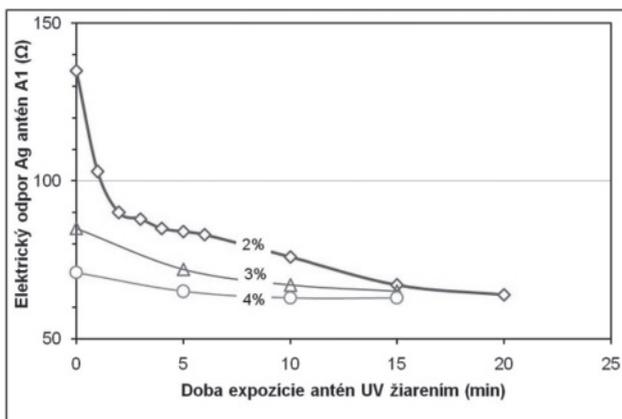
časť. Pre spracovanie obrazov na histogramy bol použitý softvér ImageJ. Optická variabilita povrchu bola vypočítaná ako aritmetický priemer meraní variačných koeficientov úrovne sivých z histogramov povrchovej mapy. Inkjetová tlač antény A1 (Obr. 2) nanočasticovým strieborným atramentom Metalon JS-B25P v tlačiarňi Epson Stylus C 88⁺. Sušenie tlačených antén 5 min pri 115 °C, sintrácia 20 s pri 130 °C, tlaku 75 kPa a sintrácia 5-20 min UV lampou. Elektrický odpor antény sa meral prístrojom UNIT-T, model UT70B.



Obr. 2: Obrazová predloha antény A1.

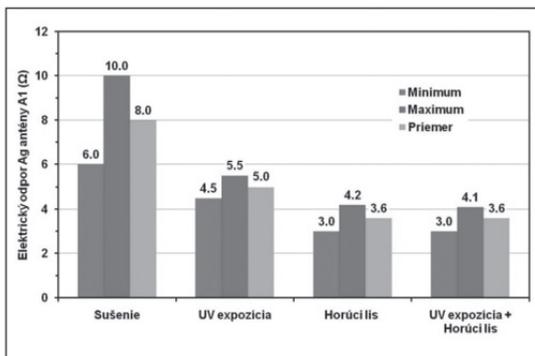
2.3 Výsledky

Vplyv impregnácie a hladenia natieraného papiera na elektrický odpor strieborných antén je na Obr. 3. Povrchová drsnosť papierov bola pod 5 %. Antény po sušení a sintrácii horúcim lisom boli vodivé len v oblasti 2-4 % koncentrácie katiónového polyméru. Po sintrácii sa zvyšovaním koncentrácie PDADMAC z 2 na 4 % znížil elektrický odpor z 135 na 71 Ω . Následnou UV sintráciou sa elektrický odpor antén na hladenom impregnovanom natieranom papieri znížil na 63-65 Ω .



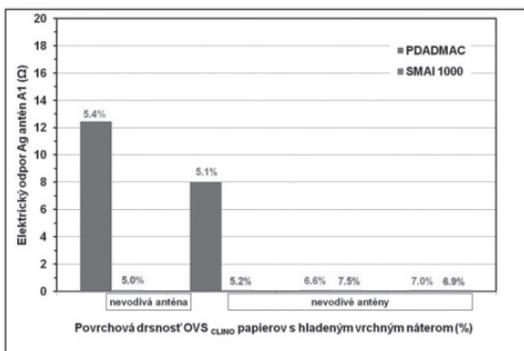
Obr. 3: Vplyv katiónového polyméru PDADMAC a UV expozície na elektrický odpor strieborných antén na hladenom impregnovanom natieranom papieri.

Na Obr. 4 je prezentovaný vplyv procesov sušenia a sintrácie na elektrický odpor striebornej antény vytlačenej na bariérovom papieri s vrchným náterom, ktorý obsahoval 2 % PDADMAC. Sintrácia antény sa uskutočnila tromi spôsobmi, expozíciou UV žiarením, v horúcom lise a kombináciou UV žiarenia a horúceho lisu.



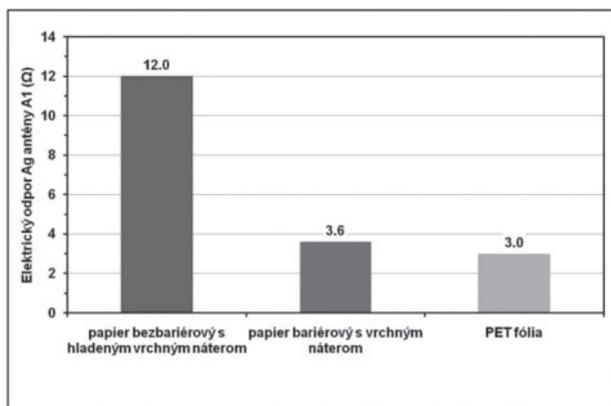
Obr. 4: Vplyv procesov sušenia a sintrácie na elektrický odpor striebornej antény vytlačenej na bariérovom papieri s vrchným náterom.

Vplyv povrchovej drsnosti hladného vrchného náteru s 2 % obsahom kationových polymérov SMAI 1000 a PDADMAC na bezbariérovom papieri na elektrický odpor antén A1 je na Obr. 5. Elektrický odpor antén bol merateľný len na vrchných náteroch papiera s obsahom PDADMAC a povrchovou drsnosťou pod 6 %, nad touto drsnosťou papiera (6,6 a 7,0 %) boli antény nevodivé. Papiere s vrchnými nátermi s obsahom SMAI poskytovali len nevodivé antény a to aj pri povrchovej drsnosti papiera pod 6 %.



Obr. 5: Vplyv povrchovej drsnosti na elektrický odpor strieborných antén na bezbariérovom papieri s hladným vrchným náterom s kationovými polymérmí.

Na Obr. 6 sú porovnané elektrické odpory antén vytlačených na bezbariérovom papieri s hladným vrchným náterom, bariérovom papieri s nehladeným vrchným náterom a PET fólii. Papiere boli pripravené našou technológiou tak, aby sa v čo najvyššej miere priblížili kvalite plastovej fólii. Vrchný hydrofilný náter na bezbariérovom a bariérovom papieri mal zásadný vplyv na elektrický odpor antén. Anténa na bezbariérovom papieri s hladným vrchným náterom mala elektrický odpor 12 Ω a na bariérovom papieri s nehladeným vrchným náterom len 3,6 Ω . Elektrický odpor antény na PET fólii bol na úrovni 3 Ω .



Obr. 6: Porovnanie elektrického odporu strieborných antén na rôznych substrátoch.

2.4 Záver

Aplikácia katiónového polyméru PDADMAC vo forme vodných roztokov alebo prídavku do vrchného hydrofilného náteru na povrchu papierových substrátov mala pozitívny efekt na elektrický odpor strieborných antén tlačených inkjetovou technikou.

Antény vytlačené na bezbariérovom papieri s vrchným hydrofilným náterom nemali dostatočne nízky elektrický odpor, preto bol pod vrchný hydrofilný náter aplikovaný bariérový náter odolný proti vodnej pare z ovzdušia. Bariérový náter zvýšil rozmerovú stálosť papiera a zabezpečil zakotvenie nanočastíc striebra atramentu vo vrchnom hydrofilnom náteri a tým zníženie elektrického odporu striebornej antény.

Znížením povrchovej drsnosti hydrofilného náteru papiera pod 6 % sa dosiahol elektrický odpor antén porovnateľný s anténami vytlačenými na PET fólii.

Tieto výsledky sa využili pri konštrukcii UHF RFID tagov z antén tlačených na papierových substrátoch.

Dosiahnuté výsledky výskumu vznikli pri riešení projektu aplikovaného výskumu „Výskum technológie výroby papierových smart obalov“. Projekt bol podporený Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky v rámci stimulov poskytnutých na výskum a vývoj zo štátneho rozpočtu na základe zákona č. 185/2009 a dodatku k zákonu č. 595/2003 o daniach zo mzdy s neskoršími zákonmi č. 40/2011.

3. Literatúra

1. Gigac, J., Kasajová, M., Maholányiová, M., Stankovská, M., Letko, M., 2013: Prediction of surface structures of coated paper and of ink setting time by infrared spectroscopy. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 28(2):274-281.
2. Gigac, J., Kasajová, M., Stankovská, M., 2014: The influence of paper surface energy on multicolor offset print mottling. *Tappi J.* 13(2): 55-64.
3. Greer, J.R., Street, R.A., 2007: Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks, *Acta Materialia* 55(18): 6345-6349.
4. Grouchko, M. Kamyshny, A., Mihailescu, C.F., Anghel, D.F., Magdassi, S., 2011: Conductive inks with a „Built-In“ mechanism that enables sintering at room temperature, *ACS Nano* 5(4): 3354-3359.
5. Hrehorova, E., Pekarovicova, A., Bliznyuk, V. N., Fleming, P. D., 2007: Polymeric Materials for Printed Electronics and Their Interactions with Paper Substrates, *Proceedings of IS&T Digital Fabrication, Anchorage, AK, September 16-20, 2007.*
6. Kasajová, M., Gigac, J., 2013: Comparison of print mottle and surface topography testing methods. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 28 (3): 443-449.
7. Kim, S., Kawahara, Y., Georgiadis, A., Collado, A., Tentzeris, M.M., 2015: Low-cost inkjet-printed fully passive RFID tags for calibration-free capacitive/haptic sensor applications, *IEEE Sens. J.* 2015 (15): 3135-3145.
8. Rebros, M., Hrehorova, E., Bazuin, B. J., Joyce, M. K., Fleming, P. D., Pekarovicova, A., 2008: Rotogravure Printed UHF RFID Antennae Directly on Packaging Materials, *TAGA 60th Annual Technical Conference, San Francisco, CA, 16-19 March, 2008.*

Tlačené hybridné solárne články

Matej Hvojník, Pavol Gemeiner,
Michaela Pavličková, Milan Mikula

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej
technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, matej.hvojník@gmail.com

Abstrakt: *This work was focused on the preparation of homogeneous compact TiO_2 blocking layers by spin-coating technique from TiAcAc , $\text{Ti}(\text{BuO})_4$, and TTIP precursors and their optimization by the addition of TiCl_4 with the appropriate concentration. Prepared blocking layers were applied in the screen-printed mesoporous perovskite solar cells with carbon back electrode. Blocking layers have several crucial functions, such as the collection and transport of electrons from the perovskite layer to the relevant electrode while blocking the flow of holes that prevents internal short circuits. Therefore, it is important to optimize these layers. The best efficiency (7.8 %) was achieved by cells using blocking layers, prepared from mixed precursors: 0.06 M TiCl_4 in TiAcAc .*

1. Úvod

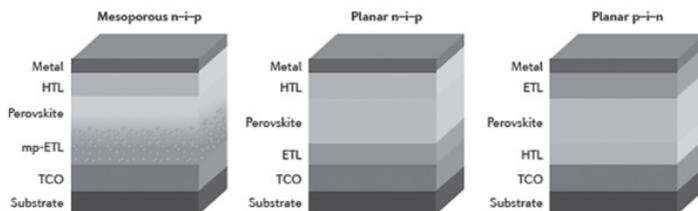
Hlavným zdrojom energie v dnešnej dobe sú fosílné palivá. Ťažbou a ich spaľovaním dochádza k devastácii prírody a vzniku skleníkových plynov, ktoré spôsobujú globálne otepľovanie, kyslé dažde a iné celosvetové problémy. Preto je dôležité hľadať alternatívne zdroje energie, ktoré nebudú nepriaznivo vplyvať na životné prostredie. Využívanie energie priamo zo slnečného žiarenia môže byť alternatívnym spôsobom k naplneniu potrieb ekologickej spotreby energie so zanedbateľnými vplyvmi na životné prostredie. A práve, fotovoltaické zariadenia predstavujú sľubný spôsob premeny slnečnej energie na elektrickú energiu [1].

Výskumne a aplikačne sú zaujímavé najmä fotovoltaické zariadenia 3. generácie, hlavne organické solárne články (OPV), farbivom scitlivené solárne články (DSSC) a perovskitové solárne články (PSCs), ktoré využívajú tenké funkčné vrstvy na báze nanomateriálov organickej i anorganickej povahy (uhlíkové nano-materiály, nano-štruktúrované oxidy, vodivé polyméry a nízkomolekulové organické vodivé látky) [2].

Perovskit predstavuje látku s kryštalickou kubickou štruktúrou, ktorá má špecifické usporiadanie so všeobecným vzorcom ABX_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), kde A je organický kation (etylamónium, metylamónium a formamidínium), B je kation dvojmočného kovu (Pb^{2+} a Sn^{2+}) a X je anión halogenidu (Cl, I a Br) [2].

Perovskitové solárne články môžeme na základe usporiadania funkčných vrstiev v článku, polohy vrstvy transportujúcej elektróny alebo diery rozdeliť na zariadenia s n-i-p a inverznou p-i-n štruktúrou, kde i zodpovedá vlastnému (intrinsic) po-

lovodiču (perovskitu). PSCs s n-i-p štruktúrou môžeme ďalej rozdeliť na planárne a mezoporézne (Obr. 1). Obe štruktúry pozostávajú z piatich rôznych vrstiev. Na rigidnom (sklenenom) alebo flexibilnom (plastovom, PET) podložnom substráte sa ako prvá vrstva nachádza vodivý transparentný oxid (TCO). Najčastejšie sa využíva fluórom dopovaný oxid cínu (FTO) alebo indiom dopovaný oxid cínu (ITO). Ďalšou vrstvou v poradí je elektrón transportujúca a diery blokujúca vrstva (ETL), ktorá môže mať planárnu alebo mezoporéznu konfiguráciu. Ďalej nasleduje perovskitová fotoaktívna vrstva absorbujúca dopadajúce svetlo zo slnka, diery transportujúca vrstva (HTL) a poslednou vrstvou je zadná elektróda, ktorá môže byť kovová (zlatá, strieborná, medená) alebo nekovová (uhlíková) [2].

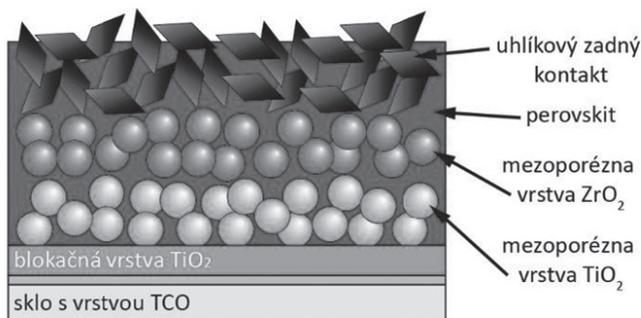


Obr. 1: Mezoporézny perovskitový solárny článok s n-i-p štruktúrou (vľavo), planárny perovskitový solárny článok s n-i-p štruktúrou (v strede), inverzný planárny perovskitový solárny článok s p-i-n štruktúrou (vpravo).

PSCs si veľkú pozornosť pritiahli vďaka rýchlo sa zvyšujúcej účinnosti konverzie svetelnej energie, ktorá za posledné roky rapídne stúpila z 3,8 % na viac ako 25 % (v laboratórnych podmienkach), nízkej cene materiálov, možnosti ekologickej prípravy tlačovými technikami (sieťotlač, flexotlač, inkjet) a roll to roll technológiou, ktorá umožňuje masovú veľkorozmernú produkciu [2, 3].

Výskum v prípade PSCs so štandardnou štruktúrou (Obr. 1 vľavo) je zameraný hlavne na zvýšenie stability fotoaktívnej perovskitovej vrstvy, na hľadanie alternatívnych diery transportujúcich materiálov (HTM) akými sú anorganické oxidy, vodivé polyméry a ich kompozity a nových elektron transportujúcich vrstiev na anorganickej a organickej báze [4, 5]. Zadné elektródy sa pre vysoko výkonné PSCs pripravujú vákuovým tepelným napaňovaním ušľachtilých kovov (zlato alebo striebro), ktoré sa vyznačujú vynikajúcou odolnosťou voči korózii a vodivosťou. Ich nevýhodou je vysoká cena, energetická náročnosť v procese depozície a interakcia s halogénmi v perovskite, čo spôsobuje jeho degradáciu [6]. Konečnej komerčnej výrobe PSCs bránia aj náročné HTL materiály: 2,2,7,7-tetrakis(N,N-di-p-metoxylfenylamín)-9,9-spirobifluorén (Spiro-OMeTAD), polytriarylamín (PTAA), poly-3hexyltiofén (P3HT), ktoré patria medzi najpoužívanejšie a najvýkonnejšie HTL avšak, trpia nedostatkami akými sú vysoká cena, podmienky prípravy vyžadujúce inertnú atmosféru a taktiež ich citlivosť na migráciu halogenidových a kovových iónov, ktorá vedie k ich degradácii [4, 7].

Objav ambipolárnych vlastností perovskitovej vrstvy viedol k príprave PSCs s rôznorodou štruktúrou bez nutnosti zaradiť problematickú HTM vrstvu do systému [8]. Najúspešnejšími predstaviteľmi sú tzv. PSCs so zadnou uhlíkovou elektródou (C-PSCs) (Obr. 2), ktoré využívajú miesto kovovej zadnej elektródy uhlíkové nano-materiály a ich kompozity. Vďaka hydrofóbnej povahe uhlíkovej elektródy sú C-PSCs stabilnejšie ako PSCs so štandardnou štruktúrou a jednotlivé funkčné vrstvy je možné pripraviť tlačovými technikami [9].



Obr. 2: Štruktúra mezoporezného C-PSC.

Nižšia konverzná účinnosť tlačiteľných C-PSCs v porovnaní so špičkovými štandardnými PSCs (15 % [10] vs. 25 % [3]) je pripisovaná najmä nedostatočnej kvalite a homogenite veľmi tenkej blokačnej vrstvy (~ 30 nm) a zložitej aplikácii roztoku perovskitu, ktorý je nanášaný infiltráciou cez poréznou uhlíkovú elektródu. Morfológia kompaktnej vrstvy závisí od prípravy a zloženia použitých disperzií, ktoré určujú jej hrúbku, drsnosť a kompaktnosť. Morfológia blokačnej vrstvy výrazne ovplyvňuje fotovoltické vlastnosti C-PSC a preto je nutné zvoliť vhodnú depozičnú techniku. Ideálna blokačná vrstva je veľmi tenká (<30 nm), čo má za následok vznik defektov, ktoré spôsobujú vnútorné skraty pri prieniku perovskitu k TCO vrstve. Na druhej strane ak je vrstva príliš hrubá dochádza k nárastu sériového odporu a k rekombinácii elektrónov s diery, čím sa znižuje prúdová hustota a účinnosť článku. Preto je potrebné pre dosiahnutie vysokého výkonu C-PSC, venovať sa príprave bezporucho- vých kompaktných blokačných vrstiev s optimálnou hrúbkou, ktoré uľahčujú zber a transport elektrónov z perovskitovej vrstvy na príslušné elektródy a zároveň blokujú tok dier čím zabraňujú vnútorným skratom [5].

2. Výsledky práce a diskusia

V prvom kroku sme zhotovili vysokoteplotné C-PSCs s diery blokujúcimi (blokačnými „BL“) vrstvami na báze TiO_2 so štruktúrou znázornenou na obrázku 2. Blokačné vrstvy sme pripravili z prekursorov TiAcAc (diisopropoxid bis(acetylac-

tonát) titánu), TTIP (isopropoxid titánu (IV)), $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ (butoxid titánu (IV)) metódou sól-gél a nanášali sme ich na rigidný komerčný FTO/sklo substrát rotačným ovrstvením. Ostatné komerčné funkčné vrstvy sme naniesli sietotlačou okrem perovskitu. Perovskit sme aplikovali na uhlíkovú zadnú elektródu jednokrakovo, kvapnutím.

V ďalšom kroku sme pripravili C-PSCs s modifikovanými blokačnými vrstvami. Oxidové blokačné vrstvy sme modifikovali prídavkom 0,08 M roztoku TiCl_4 do roztoku prekursorov TiAcAc , TTIP a $\text{Ti}(\text{BuO})_4$.

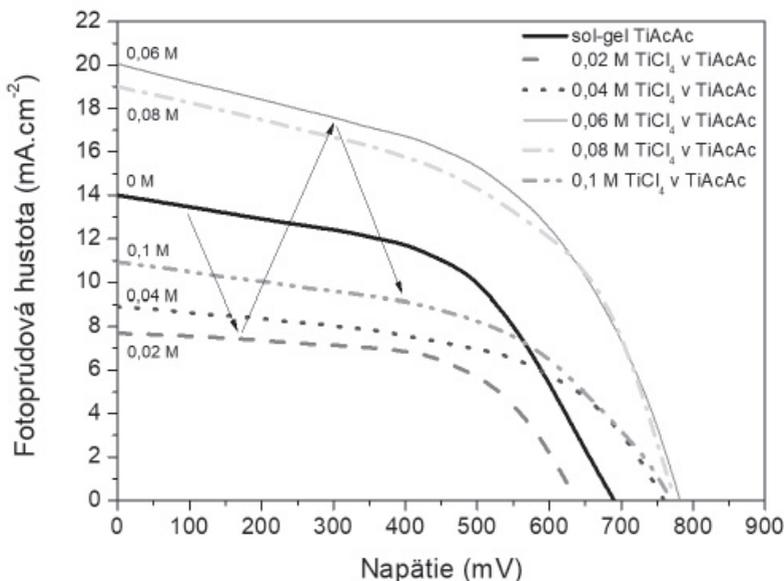
Z nameraných výsledkov fotoprúdu solárnych článkov možno usúdiť, že prídavok TiCl_4 výrazne zlepšil skratovú prúdovú hustotu (J_{sc}), a tým aj účinnosť C-PSC, ktorý využíval blokačnú vrstvu pripravenú z prekursoru TiAcAc (Tab. 1). Tento úspech možno pripísať homogénnejšej blokačnej vrstve, ktorá bola bez výrazných prasklín, dier a nečistôt. Preto sme sa rozhodli pracovať už len s prekursorom TiAcAc a v ďalšom kroku sme hľadali najvhodnejšiu koncentráciu pridávaného roztoku TiCl_4 .

Tab. 1: Parametre C-PSCs s TiO_2 blokačnými vrstvami pripravenými metódou sól-gél z prekursorov TiAcAc , TTIP a $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ bez a s 0,08 M prídavkom TiCl_4 . Meranie pri štandardnom dennom osvetlení (AM1.5 , 1000 W/m^2).

	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	Účinnosť (%)	FF
TiAcAc sól-gél	14,00	0,69	5,10	0,52
TTIP sól-gél	10,60	0,84	4,10	0,46
$\text{Ti}(\text{BuO})_4$ sól-gél	13,40	0,72	4,90	0,51
$\text{TiAcAc} + \text{TiCl}_4$	19,00	0,78	7,50	0,50
TTIP + TiCl_4	12,50	0,81	5,00	0,50
$\text{Ti}(\text{BuO})_4 + \text{TiCl}_4$	19,00	0,64	5,40	0,45

Záťažové J-V krivky (Obr. 3) majú štandardný tvar s relatívne dobrým plniacim faktorom (FF), čo naznačuje dobrý medzifázový kontakt medzi perovskitom a mezoporéznou TiO_2 vrstvou. Najlepšie výsledky dosiahli solárne články s blokačnou vrstvou, ktorá obsahovala 0,06 M a 0,08 M prídavok roztoku TiCl_4 (Tab. 2). Postupným zvyšovaním koncentrácie pridávaného roztoku TiCl_4 z 0,02 M do 0,1 M sa menili aj fotovoltaické parametre C-PSCs: skratová prúdová hustota (J_{sc}), napätie naprázdno (V_{oc}) a účinnosť. Účinnosť po najmenšom prídavku TiCl_4 (0,02 M) najprv klesla, potom vzrástla (0,06 M) a nakoniec zase klesla (0,1 M). Nárast účinnosti z 2,9 % na 7,8 % a J_{sc} z $7,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na $20,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ je pravdepodobne spojený s potlačením seriového odporu a s nárastom obsahu vytvorených TiO_2 nanočastíc, ktoré nevytvorili aglomeráty ale rovnomerne sa rozložili do kompaktnej, homogénnej

a takmer bezporuchovej blokačnej vrstvy. Zvýšením koncentrácie pridávaného roztoku TiCl_4 z 0,08 na 0,1 M sa kvalita vrstiev zhoršila z dôvodu pribudnutia mikrodefektov a vzniku TiO_2 aglomerátov, čo malo za následok pokles účinnosti.



Obr. 3: Fotoprúdové záťažové krivky C-PSCs s blokačnými vrstvami na báze TiO_2 s rôznou koncentráciou pridávaného TiCl_4 .

Tab. 2: Parametre C-PSCs s TiO_2 blokačnými vrstvami pripravenými metódou sól-gél z prekursoru TiAcAc s rôznym prídavkom TiCl_4 .

	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	Účinnosť (%)	FF
TiAcAc bez TiCl_4	14,00	0,69	5,10	0,52
0,02 M TiCl_4 v TiAcAc	7,70	0,64	2,90	0,54
0,04 M TiCl_4 v TiAcAc	8,90	0,76	3,60	0,52
0,06 M TiCl_4 v TiAcAc	20,10	0,78	7,80	0,50
0,08 M TiCl_4 v TiAcAc	19,00	0,78	7,50	0,50
0,1 M TiCl_4 v TiAcAc	10,90	0,77	4,20	0,50

Nakoniec sme porovnali našu najlepšiu modifikovanú sól-gélovú blokačnú vrstvu (0,06 M TiCl_4 v TiAcAc) s komerčnou TiO_2 blokačnou vrstvou zo Solaronixu, ktorá bola pripravená sieťotlačou. S našou sól-gél BL sme dosiahli oveľa vyššiu J_{sc} (20 vs. 13,4 mA/cm²), účinnosť (7,8 % vs. 5,3 %) a sériový odpor celého C-PSC bol nižší (10

vs. $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Tento úspech možno pripísať tenšej a bezporuchovej sól-gél blokačnej vrstve (35 vs. 50 nm).

Podakovanie

Tento príspevok vznikol za finančnej podpory projektu VEGA 1/0488/19.

3. Literatúra

1. CH. Nunez, Renewable Energy, National Geographic, 2019.
2. P. Gemeiner, Tlačené hybridné fotovoltické články. In book: Efektívne využívanie zdrojov a surovín Chapter: 7 Publisher: Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, 2016.
3. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>
4. Z. H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, T. M. Brown, R. Jose, Nano Energy 34, 2017, 271–305.
5. M. A. Mat Teridi, M. F. Mohamad Noh, C. H. Teh, R. Daik, E. L. Lim, C. C. Yap, M. A. A. Ibrahim, N. Ahmad Ludin, A. R. B. Mohd Yusoff and J. Jang, Journal of Materials Chemistry C 6, 4, 2017, 1–81.
6. K. Domanski, et al. ACS Nano 10, 6, 2016, 6306 – 6314.
7. E. Kasparavicius, A. Magomedov, T. Malinauskas, V. Getautis, Chemistry – A European Journal 24, 39, 2018, 9910–9918.
8. L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Journal of the American Chemical Society, 134, 42, 2012, 17396–17399.
9. Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, H. Han, Scientific Reports 3, 3132, 2013.
10. Y. Rong, X. Hou, Y. Hu, A. Mei, L. Liu, P. Wang, H. Han, Nature Communications 8, 14555, 2017.

Usability of the user interface design elements affected by various design factors

Nada Miketić, Ivan Pinčjer, Ana Lilić, Neda Milić

Department of Graphic Engineering and Design, Faculty of Technical Sciences,
University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia,
miketic.nada@uns.ac.rs

Abstract: *The paper investigates the contemporary and essential topic for the technologically driven world – user interface (UI) design – and analyses the previous research, advantages, drawbacks, effects, and possibilities for improvement. Human-Computer Interaction (HCI) has gained much importance in recent years. The usage of electronic devices in everyday life is strongly bound to the user interface. Every improvement in the technology of the user interface puts on challenge both human perception and performance, as well as the usability of the system. Concerning possible issues, consequences and lack of required performance when interacting with the user interface, the effect of the design elements of the user interface should be thoroughly investigated. The paper presents the most common factors of design elements and their influence on the usability of the user interface. Additionally, the analysis of the elements is aimed to aid the enhancement of the future user interface design. The paper reviews previous research on the user interface topic, while outlines the advantages and drawbacks of these researches and gives the preposition for further research.*

Keywords: *user interface design, usability, design elements*

1. Introduction

The use of digital devices nowadays is fully dependant on computer technology, and electronic devices are in most cases programmable. These circumstances brought closer and made electronic devices globally accessible to people. Communication with electronic devices is enabled via the physical and digital user interface, whereas this paper is focused on the virtual computer interface. The user interface can be accessed and controlled using a computer mouse, keyboard, touchscreen input or physical button input. Additionally, the development of the different hardware devices introduced new ways of interacting with the devices including gesture, voice, gaze and new hardware devices such as virtual reality (VR) controller.

This paper is focused on general concepts of user interface design. Previous research analyzed several design factors influencing the usability of the user interface.

2. User interface design – definition, overview

There are a lot of differences among the users, as well as the purpose of interface design. These differences regarding users and purposes of the interface are enveloped in various definitions. These definitions imply the factors and concepts that are essential for the user interface design.

The definition which is directly connected to the researches of the user interfaces is the definition of usability defined by ISO9241 [1]: „the extent to which a product can be used by specified users to achieve specified goals with effectiveness, efficiency, and satisfaction in a specified context of use“. This definition implies three factors that many authors and researchers in the field of user interface design outline as the most important factors affecting user interface design. These factors are effectiveness, efficiency, and satisfaction. Additionally, from the definition, the specified context of use is also a widely researched topic in the user interface design field. Furthermore, the great question that has always been the striving goal, is the universality of the interfaces – in terms of accessibility for everyone.

3. Previous researches on the user interface design factors

Previous researches on the user interface design are researched these three factors: effectiveness, efficiency, and satisfaction.

Important design factors are color and lightness. Researches Lin et al. [2] pointed out that the ambient illumination is an important factor that should be taken into consideration when planning the workstation for visual display terminal. Their results confirmed that character identification performance increases with increasing background screen luminance on the TFT-LCD display terminal. Furthermore, at the normal office levels, there was no significant effect on character identification performance, whereas at the high ambient illumination character identification performance is more affected by background luminance of the screen rather than contrast ratio or contrast sensitivity.

Not only ambient illumination affects display luminance, but also the inconsistency of the chromaticity coordinates of the primary colors [3]. Authors Shieh et al. [4] also confirmed that the color combination is an important factor for the VDT display design. Results showed that performance and preference are improved when the luminance ratio increased and when the darker targets were presented in lighter backgrounds.

Some researchers noticed that the color of ambient illumination can have different effects regarding association that particular color causes to the user. According to authors Lu et al [5], this fact is in direct relationship with the productivity, performance, and ease of understanding feedback information of the message from the system. The study investigated the energy consumption behavior under different ambient illumination feedback in combination with tasks with different cognitive load. In the version with consistent association feedback, in both levels of cognitive load (low and high cognitive load tasks), the performance was equally fast and

indeed consumed less energy than participants who received weakly associated lightning feedback. So that strong color associations help users to easily perform the task. In the second experiment, consistency of color association was investigated (exp. for the inconsistency - for low energy consumption there was more red in the color, and for the high energy consumption there was more green in the color). Results showed that participants processed feedback messages with inconsistent color association feedback more slowly than in the version with a strong association color.

Regarding touchscreen display, button characteristics such as the button size, space between buttons, shape of the button, and visual feedback, highly affect the user performance, mental workload as well as the user preferences [6]. The results from this experiment showed better user performance on the middle-sized (17.5 mm) and large (20 mm) buttons square-shaped. Additionally, users preferred the button design with space between buttons rather than the version without space. However, the time required to identify a specific button could be longer with larger spacing. This could affect task scenarios and the complexity of keyboards.

Some researches outline that the previous experience of the user plays an important role in designing the above-mentioned factors. Regarding the icon size on the touchscreen displays, results of user preferences varied depending on previous user experience [7]. According to authors [8] users without experience consider the size of the icon the irrelevant factor to the usability. They also discovered that experienced users preferred the text-based system, whereas novices preferred GUI systems.

The special importance of the user interface design can be found in an industrial environment, production systems, and management and maintaining high-risk systems. In these environments, the design of user interface elements can be a cause of mistakes and can negatively affect the performance of the worker [9]. In this experiment, the tool for configuring the user interface was created. Results confirmed that participants learned to handle the complex tasks better with the reconfigurable interface, and liked the reconfigurable interface more.

4. Adaptation, Customisation, and Personalisation

Besides previous, there are researches concern the layout of the user interface as a whole. Regarding the layout of the user interface, the several propositions towards improvement and facilitating the use of user interface emerged. Those propositions regard customization, adaptation, and personalization of the user interface.

Authors [9] proposed the idea that the machine operator can customize their user interface, which can lead to higher performance, better user acceptance, awareness of the situation and the decreasing mental workload. Another author states the same emphasizing that customization of technological tools such as user interfaces can lead to higher efficiency and safety [10]. Additionally, it is stated that the individual-centered approach, customization, give the users the oppor-

tunity to customize interfaces and systems according to their own needs [10]. It is also claimed that the error rate can be decreased if the user interface is well designed [11].

Authors [12] have proposed the concept of ephemeral adaptation of the user interface. The ephemeral adaptation uses a combination of abrupt and gradual onset of the dropdown menu items in order to drag the user's attention to the location where the suggested items appear. When the user opens the dropdown menu, the suggested items appear abruptly, while the rest of the menu items appear gradually. Results showed that ephemeral adaptation provides better results in the user performance, unlike a static menu. Additionally, the speed of onset delay of the unsuggested menu items, as well as the accuracy of the algorithm for predicting items, affect the user performance.

5. Propositions, suggestions, and plans for further research

Authors [2] suggested that the effect of ambient illumination under outdoor illumination conditions with TFT-LCD should be investigated.

Furthermore, the shape of the button for different functionalities should be investigated, since the shapes are the main factor for recognisability of an object, and every shape has a different meaning in human perception.

Regarding colors, different color groups and contrasts should be investigated. Previous researches examined the primary colors only, but primary colors are rarely used in user interface design – more frequently the different tones of color are used in the user interface design. Regarding that, the color contrasts should be investigated in combination with the user interface elements, and their different functionalities.

Furthermore, according to authors [13], future research should examine the influence of the age of the user, level of expertise, and other social factors that can affect the performance of adaptive, adaptable, and combination of these two interfaces. In addition, the adaptation is perceived differently from different users, so authors [14] suggest that the influence of the predictability should be further investigated as well as the frequency of adaptation, and accuracy of adaptation on the user's performance.

Our proposition is that further research should be oriented towards a more detailed investigation of possibilities for adapting and personalizing user interface with respect to the skill level and learning.

6. Conclusion Why research user interfaces?

From the beginning, authors and researchers established best practices for the interface design. On the other hand, the constant evolution of the devices requires constant changes in terms of usability and all established practices, as well as new types of interaction, new types of adaptation of the user interface to the new types of hardware, and novice users of the new technology. The important fact is that the

ideas for user interface design that appear good in theory and during the development process are not always corresponding in practical use. Consequently, it is necessary to do detailed researches constantly and investigate the whole context of use.

The problems and solutions outlined in this paper from the perspective of user interface design elements directly affect user experience. Furthermore, user experience is directly related to the context of use and specific situation in which the interface is placed. Regarding that, the user interface should be examined from the user experience point of view, in the specific context of use, with different types of adaptation for the specific group of users. This could be beneficial to the industries in order to facilitate its use, improve performance, and reduce the error rate.

Acknowledgment

The research is supported by the Ministry of Education, Science and Technology Development of the Republic of Serbia, project number: 35027 "Development of software model for scientific and production improvement in graphics industry".

7. References

1. ISO 9241-11: 1998, Ergonomic requirements for office work with visual display terminals (VDTs) - Part 11 Guidance on usability.
2. Lin, C. C., Huang, K. C. 2006. Effects of ambient illumination and screen luminance combination on character identification performance of desktop TFT-LCD monitors. *International Journal of Industrial Ergonomics*, Vol. 36, No. 3, pp. 211–218.
3. Yoshida, Y., Yamamoto, Y. 2003. Color management of liquid crystal display placed under light environment. *Electronics and Communications in Japan*, Vol. 86, No. 7, pp. 793–805.
4. Shieh, K-K., Lin, C-C. 2000. Effects of screen type, ambient illumination, and color combination on VDT visual performance and subjective preference. *International Journal of Industrial Ergonomics*, Vol. 26, pp. 527–536
5. Lu, S., Ham, J., Midden, C. 2016. The influence of color association strength and consistency on ease of processing of ambient lighting feedback. *Journal of Environmental Psychology*, Vol. 47, pp. 204–212.
6. Tao, D., Yuan, J., Liu, S., Qu, X. 2018. Effects of button design characteristics on performance and perceptions of touchscreen use. *International Journal of Industrial Ergonomics*, Vol. 64, pp. 59–68.
7. Huang, H., Lai, H. H. 2008. Factors influencing the usability of icons in the LCD touchscreen. *Displays*, Vol. 29, No. 4, pp. 339–344.
8. Sebrechts, M., Cugini, J., Vasilakis, J., Miller, M., Laskowski, S. 1999. Visualization of search results: a comparative evaluation of text, 2D, and 3D interfaces. *Proceedings of the 22nd Annual International ACM SIGIR Conference on Research and Development in Information Retrieval*, 3–10.
9. Burkolter, D., Weyers, B., Kluge, A., Luther, W. 2014. Customization of user interfaces to reduce errors and enhance user acceptance. *Applied Ergonomics*, Vol. 45(2 PB), pp. 346–353.
10. Hancock, P.A., Pepe, A.A., Murphy, L.L. 2005. Hedonomics: the power of positive and pleasurable ergonomics. *Ergonomics in Design*, Vol. 13, pp. 8-14.

11. Ikuma, L.H., Harvey, C., Taylor, C.F., Handal, C. 2014. A guide for assessing control room operator performance using speed and accuracy, perceived workload, situation awareness, and eye-tracking. *J. Loss Prev. Process Ind.* 32, 454–465.
12. Findlater, L., Moffatt, K., Joanna, Mc G., Dawson J. 2009. Ephemeral Adaptation: The Use of Gradual Onset to Improve Menu Selection Performance. Department of Computer Science, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
13. Zhang, L., Qu, Q., Chao, W., & Duffy, V. G. 2019. Investigating the Combination of Adaptive UIs and Adaptable UIs for Improving Usability and User Performance of Complex UIs. *International Journal of Human-Computer Interaction*, Vol. 7318, pp. 1532-7590.
14. Gajos, K., Czerwinski, M., Tan, D. and Weld, D. 2006. Exploring the design space for adaptive graphical user interfaces. *Proc. AVI'06*, 201-208. ACM Press.

Influence of paper properties on print nonuniformity

Ivana Jurič, Neda Milić, Nemanja Kašiković, Živko Pavlović,
Sandra Dedijer, Magdolna Pal

University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, Trg Dositeja Obradović 6, 21000 Novi Sad, Serbia, rilovska@uns.ac.rs

Abstract: *This paper examines the effect of paper properties (roughness, whiteness, and yellowness) of 15 different papers (one of which is synthetic and six recycled papers) on the print nonuniformity. The prints were printed with InkJet technology. Print mottle was quantified by the Print Quality Attributes method – GLCM method. We used only two GLCM parameters – Entropy and Energy parameters. Prints were digitised by the flatbed scanner, with 1200 spi resolution. The results showed that paper roughness influences the appearance of nonuniformity, as opposed to optical properties.*

Keywords: *paper roughness, whiteness and brightness, digital printing, print nonuniformity, print mottle*

1. Introduction

The printing process always involves interaction between the printing ink and the printing material, i.e. the paper. The same ink applied to different papers may differ significantly in the appearance. Paper type, especially surface properties, is fundamental to the appearance of the finished printed features [1, 2]. This was also the initial idea of this research, which examined the influence of different papers, and therefore different properties of paper on print quality, in the sense of analysing the print nonuniformity. According to [3], paper parameters can be grouped into three main categories: structure & composition, optical & appearance, electrical & thermal. Three parameters were selected, one from the first group (surface roughness, R_a) and two from the second group (whiteness and yellowness). So far, it has been shown that roughness has an impact on the print, precisely on the micro-nonuniformity [4], while optical properties affect the visual experience of the print [5].

Today, both recycled and synthetic papers are used in the printing industry. The question is whether they can replace the natural fiber papers and is the print quality on them good enough. According to the results from the article [6], the difference between 100% recycled paper and the paper made with virgin fibers were minimal. The conclusion was reached for monochromatic prints, printed by

electrophotography. In this paper, we only analysed one print quality attribute - print nonuniformity. Print nonuniformity could be quantified using different methods: NU index [7], GLCM method [8, 9], standard ISO 13660, the method by [10], etc. Common to all methods is that they are based on the Print Quality Attributes method. All methods use the digitised sample for obtaining the numerical value of a print quality attribute which is evaluated. The only difference between them is in the processing of the digitised sample; some of them use gray level of pixels, some Fast Fourier Transform, etc. We used two GLCM parameters, Entropy and Energy because it has been shown that they are most suitable for the analysis of nonuniformity (both random and systematic variations) [11].

2. Materials and methodology

For this experiment, we used 14 different papers, one of which is synthetic (*Agfa Synaps OM*) and six recycled papers (*Nautilus Superwhite* and *Universal* with different grammars). Papers are commercially available. Names of papers and its gramma are shown in Table 1. Papers used in the experiment were characterized by optical properties (whiteness and yellowness) and geometrical characteristic of a surface (surface roughness R_a). For evaluation of the paper optical properties, we used measurement device SpectroDens with D50 illuminant and viewing angle 10° . The whiteness index is measured according to CIE and the yellowness index according to American standard ASTM D 1925 [12].

Surface roughness was measured with portable surface roughness tester TR200. The cut-off was set up according to the range of measured value. Other settings were: filter Gauss, measuring range $\pm 20 \mu\text{m}$, resolution $0.01 \mu\text{m}$ and head movement speed $V_t = 0.5 \text{ mm/s}$.

Test image used for the experiment contained a patch (150 x 150 mm) with C: 65, M: 50, Y: 50 and K: 50 %. FOGRA proposes that proportions of CMYK for the evaluation of print nonuniformity [13]. Samples were printed with InkJet printing machine Canon PIXMA MP230.

After printing, samples were digitized for further analysis. Digitisation was performed with a flatbed scanner Epson Perfection V370 Photo Scanner with a resolution of 1200 spi. After digitisation, samples were cropped to 7000 x 7000 px, without any image processing.

For print nonuniformity measurement, we used the GLCM method - parameters Entropy and Energy [11]. GLCM calculations were performed in MATLAB software. When building the GLCM, parameters like a number of grey levels, the distance between two pixels of the GLCM (d) and orientation (θ) should be taken into account. In this experiment, we used grayscale image and the distance (d) between two pixels whose repetition was examined, was selected to 10 px [11]. For the orientation (θ), the average of the possible four (0° , 90° , -45° and 45°) was taken into account. The test image was divided into 100 tiles, and for each tile, GLCM parameters were calculated. In the end, the mean value was taken into account for further analysis. The results are presented in the next chapter.

3. Results and Discussion

The results of the paper properties measurement are shown in Table 1. The results show that whiteness and yellowness are in a strong direct correlation, only negative (Figure 1). Most papers have a high whiteness, and a bluish tone. Only recycled papers (Nautilus Universal) have lower whiteness and higher yellowness, as expected. However, no relationship was found between roughness and optical properties. Pearson's coefficient of correlation of roughness with whiteness and yellowness is 0,14 and 0,01.

Tab. 1: Paper properties: roughness, whiteness and yellowness.

	Samples	[g/m ²]	Ra [μm]	Whiteness	Yellowness
1	Nautilus Superwhite	250	3,911	114,44	-13,56
2	Nautilus Superwhite	160	3,654	112,42	-12,36
3	Nautilus Superwhite	70	3,962	107,40	-13,16
4	Nautilus Universal	250	3,706	77,63	0,84
5	Nautilus Universal	160	3,882	74,13	1,22
6	Nautilus Universal	70	3,921	75,44	1,67
7	HP mat	220	2,632	109,56	-8,62
8	HP semi gloss	220	1,027	112,34	-12,43
9	HP high glossy	220	0,170	115,33	-14,01
10	Fabriano	200	3,037	129,34	-19,31
11	Agfa Synaps OM	170	0,422	93,58	-2,30
12	Perfect Proof Semi Matte Lite	155	0,786	99,79	-7,96
13	Perfect Proof Semi Matte	185	0,776	97,70	-6,38
14	Perfect Proof PhotoGloss	175	0,353	103,51	-7,78

Lower Entropy values and higher Energy values indicate a better print quality, that is, a more uniform print surface. Pearson's coefficient of correlation of Entropy with Energy is - 0,99. According to that, the most uniform print surface is on synthetic paper Agfa Synaps OM (Entropy is 0,0282 and Energy is 0,992). Sample printed on recycled paper Nautilus Universal 250 g/m² has the largest nonuniformity (Entropy is 1,0193 and Energy is 0,4619). Scanned patches of those samples are presented in Figure 2.

A graphical representation of the results of print nonuniformity is given in Figure 3. Samples are ordered from the best to worst. It can be seen that there

was a grouping of samples based on Entropy and Energy values. The synthetic paper has the best uniformity, followed by HP papers. Poor quality was obtained on Perfect Proof papers and Fabriano paper, with the worst being recycled papers.

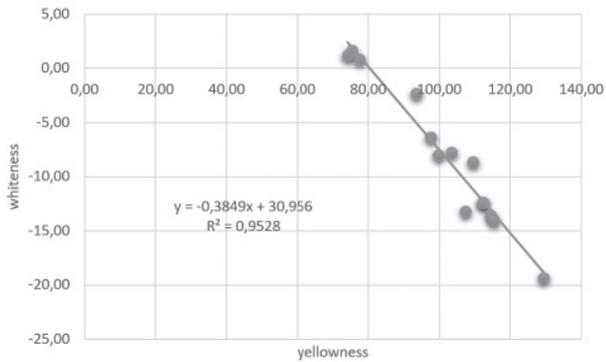


Fig. 1: Correlation between optical paper properties.



Fig. 2: Two representative examples of print nonuniformity: a) Sample 12 - Agfa Synaps OM paper with the smallest nonuniformity and b) Sample 4 – Nautilus Universal 250 g/m² with the largest nonuniformity.

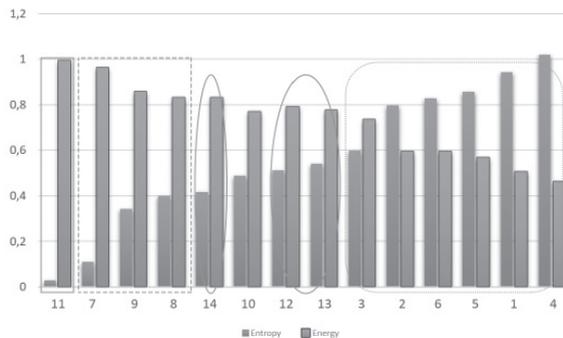


Fig. 3: Graphical representation of the results of print nonuniformity.

Based on the obtained results, a mean correlation was found when the print nonuniformity parameters were compared with the roughness, which is another confirmation as in the paper [4]. On the other hand, no correlation was obtained with the optical properties of the paper. Pearson's correlation coefficient of comparison of all parameters is given in Table 3.

Tab. 3: Pearson's correlation coefficient of comparison of all parameters.

	R_a	Whiteness	Yellowness
Entropy	0,71	-0,38	0,21
Energy	-0,74	0,39	-0,23

4. Conclusions

Based on the results obtained in this study, paper roughness was found to influence the appearance of print nonuniformity. On samples with less roughness, the print is more uniform. The synthetic paper has proven to be the best in print uniformity. Print uniformity measurements have shown that specific recycled papers can replace natural fiber papers. Recycled bleached papers (Nautilus Superwhite) have quite similar values of entropy and energy as Fabriano and Perfect proof papers. Therefore, they can be used for products that do not require perfect print quality.

Acknowledgement

This work was supported by the Serbian Ministry of Science and Technological Development, Grant No.: 35027 "The development of software model for improvement of knowledge and production in graphic arts industry."

5. References

1. Mortimer, A. 1998. Colour Reproduction in a Digital Age. Pira International, Leatherhead, 260–261 p.
2. Renmei, X., Fleming, P., Pekarovicova, A. 2005 The Effect of Ink Jet paper Roughness on Print Gloss. Journal of Imaging Sciences and Technologies, Vol. 49, No. 6., 660–666 p.
3. Chen, S. 2009. Effects of paper properties on xerographic print quality, Degree of Master of Applied Science, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto
4. Grilj, S., Muck, T., Hladnik, A. and Gregor-Sveteć, D. 2012. Recycled papers in everyday office use, Nordic Pulp and Paper, Research Journal, Volume 27, No. 4, 739–749 p.
5. Jurić, I., Karlović, I., Tomić, I. and Novaković, D. 2013. Optical paper properties and their influence on colour reproduction and perceived print quality. Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol. 28, No. 2, 264–273 p. ISBN 0283-2631.
6. Jurić, I., Novaković, D., Karlović, I. and Tomić, I. 2013. The possibility of using recycled paper in digital printing. Advanced Technologies, Technical Faculty in Leskovac, Vol. 2, No. 1, 26–32 p. ISBN 2217-9720.

7. Rilovski, I. 2012. Influence of paper surface properties and toner type on digital print mottle. *Celul Si Hartie* 2012; 61:4–9.
8. Hladnik, A., Mihael, L. 2011. Paper and board surface roughness characterization using laser profilometry and gray level cooccurrence matrix. *Nord Pulp Pap Res J* 2011; 26:099–105. doi: 10.3183/NPPRJ-2011-26-01-p099-105.
9. Jurič, I., Karlović, I., Novaković, D. and Tomić I. 2015. Comparative study of different methods for the assessment of print mottle. *Colour Res Appl* 2015. doi: 10.1002/col.21984.
10. Christoffersson, J. 2004. Evaluation of Systematic & Colour Print Mottle. Linkopings Universitet, Sweden
11. Jurič, I. 2018. Model za kontrolu površinske uniformnosti digitalnih otisaka, Novi Sad, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu. PhD thesis. Available on internet: https://www.grid.uns.ac.rs/data/biblioteka/disertacije/Disertacija_Juric_GRID.pdf.
12. Techkon Manual. 2010. Spectro-densitometer SpectroDens. [Online] Available on internet: http://www.partxpres.com/files/spectrodens_manual.pdf.
13. Kraushaar, A. 2010. Evaluation of within sheet uniformity by means of M-Score 2010:1–2. Available on internet: <https://www.fogra.org/index.php?menuid=263&downloadid=138&reporeid=206>.

Interactive packaging in the FMCG sector

Tina Žurbi, Diana Gregor-Svetec

University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Snežniška 5,
Ljubljana, Slovenia, tina.zurbi@gmail.com, diana.gregor@ntf.uni-lj.si

Abstract: *Consumers have many choices when choosing between products and brands; consequently, every detail is important when making purchasing decisions. The use of intelligent elements, such as QR code, RFID or NFC tag enables additional interaction with the consumer. In our research, we explored the presence of interactive packaging and its usefulness through consumers and producers perspective in the segment of fast-moving consumer goods (FMCG). We explored the Slovenian market, and the results showed that food producers use QR codes for traceability purposes, in support of trade-marketing activities, most often prize games or rewarding purchases. Most consumers are familiar with QR code and NFC, but only 60% use these elements. In most cases, they use them to access the website. The consumers are mainly interested in the origin of food, in the case of dairy products, the milk traceability and production process are the most significant interest, as well as information about ingredients and nutrition table. The goal of our research was also to estimate the implementation of intelligent elements on the packaging of dairy products from a financial perspective and made the approximation of the cost per unit for the selected dairy products.*

Keywords: *intelligent packaging, QR code, RFID, NFC.*

1. Introduction

Intelligent packaging (IP) is gaining importance in food packaging sector because of the increasing use of incorporated data carriers, such as 2D barcodes and radiofrequency identification (RFID) tags, enabling better product differentiation, traceability and other interactive features [1]. A 2D barcode is an optical, machine-readable representation of data, stored in the horizontal and vertical directions; therefore, it occupies less space and allows 360-degree reading [2]. One of the most popular standardized 2D barcodes is a Quick Response code (QR code), which includes an independent database with complete freedom of movement, allowing immediate access to data regardless of location. The benefits of QR code is small physical size, scalability, big capacity of data storage and high data density, high durability and built-in error corrector for error checking and correction [3].

RFID offers several benefits to the food packaging, by improving traceability, inventory management, facilitating automation and antitheft prevention or counterfeit protection [4]. Compared to optical bar codes, RFID tags can carry much more information, up to 1 MB, have more extended reading range, line-of-sight is not necessary, and can work under extreme temperatures and different pres-

tures [5]. Real-time information updates can be obtained as the tagged items move through the supply chain; also, multiple RFID tags may be read simultaneously at a rapid rate.

Near Field Communication (NFC) is a wireless communication protocol and technology based on the use of radio waves, enabling fast and easy wireless connectivity. NFC operates as a passive RFID HF tag. Devices equipped with NFC technology can function as electronic identifier devices that can read and process embedded data or information from NFC-tagged objects [6]. NFC has the advantage of exceeding the RFID's one-way limitation (reading only information on a chip, not able to write new information) with two-way communication, card emulation or peer-to-peer communication. On the other hand, NFC can only send and receive very small packets of data and has a limited range (20 cm).

The use of interactive packaging can be of high added value. It can extend or increase the communication of the consumer with the product before and even after the purchase. Today, the consumer is exposed to a large number of products, and in supermarkets, there are up to thirty thousand items on average. At the same time, the consumer is confronted with an increasing number of commercial brands and imitators of original brands [7]. The use of interactive packaging allows additional interaction, distinctiveness from other products and a greater connection between the product and the consumer. It provides quick and easy access to useful, product-relevant information on demand and in the real environment.

In our study, the presence of interactive packaging and the usefulness of implementing QR code, RFID or NFC for fast-moving consumer goods (FMCG) through consumers and producers perspective was studied.

2. Methods

Interviews with the marketing specialists, food and beverage producers in the FMCG sector were done by phone and face-to-face meetings.

Data from consumers were obtained by two online surveys with the purpose to obtain information on the use of interactive packaging in Slovenia from a random selection of consumers. For data collection, we used an online tool Moja anketa (www.mojaanketa.si), and most questions were in closed form. Over the one month, we gathered a total of 337 fully completed and usable surveys. The respondents were divided according to gender, age, level of education and geographical region.

3. Results and discussion

There are a limited number of surveys dealing with the application of data carriers (QR code, RFID, NFC) in FMCG sector, from the producers and consumers perspective. In our research, we were focused mainly on the dairy segment while it plays a vital nutrition value and cultural role in the daily diets of people around the world. Dairy products are bought daily, the market is considerably large, with the

presence of numerous companies. Additionally, it is a lower added value segment (excluding ice cream), where an increase in the costs (i.e. for packaging) are apparent compared to premium or bio-products, alcoholic beverages, and in general higher-priced products, like chocolate, coffee, champagne.

3.1 Producers perspective

The number of packaging in FMCG sector equipped with QR code, RFID or NFC is meager. Products with implemented interactive data carrier on the packaging are most commonly higher added values products, like sparkling wine, wine, pumpkin oil and related products, vegetable oils and mayonnaise, vinegar, ham, organic beef, other organic products, chocolate and children food. Especially in a dairy segment, we did not find examples of interactive packaging, with one exception. We found QR code on long-life milk and ice-cream packaging.

In most cases, the primary purpose of use was a link to the company website, in one case, to Facebook profile. In some cases, the link was directed to the description of the product and its ingredients. One of the first companies that started to use QR code in Slovenia years ago, uses QR code for meat traceability and links the meat to the designated eco-farmer. Also, some other food producers have the same purpose of use. Two dairy producers use QR code for tracking of dairy products, in one company only for reading in their system for traceability purposes. Food producers use QR codes only for a shorter period in order to support trade-marketing activities, most often prize games or rewarding purchases. We did not found NFC applications in the FMCG sector, mostly is used on technical devices and specialised events for more accessible information.

One of the reasons for a deficient presence of interactive packaging in the dairy sector is that product tracking is quite easy, and the existing system using GS1-128 and EAN-13 is well implemented. The producers see the possibility for RFID implementation if the whole supply-chain and retailers would use it. To include QR code is easy, but if most consumers do not use it, the producers have no interest to implement it.

3.2 Consumers perspective

In two online surveys, a total of 337 respondents aged from 19 to 64, with an average age of 34.8 years provided complete, and usable answers for analysis. More than half of respondents were from central Slovenia that is from the most developed region of Slovenia. As much as 55.7% of respondents had 6/2 level of education or higher, 23.2% had 5 or 6/1 and 21.1 had the level of education below 5.

The survey on QR code showed that 94.2% of the respondents are familiar with the image element representing QR code, and 65.5% of respondents have already scanned the QR code. NFC survey showed 72% of respondents know NFC in graphical appearance and only 50% know the word NFC and 46,3% its meaning. Most people have scanned the QR code on leaflets, followed by vouchers, then business cards

and packaging of technical products, only 16.2% on food packaging products (Fig. 1). While NFC was found on payment cards by 25.6%, followed by packaging of technical devices, ID bracelets, business cards, posters (Fig. 2).

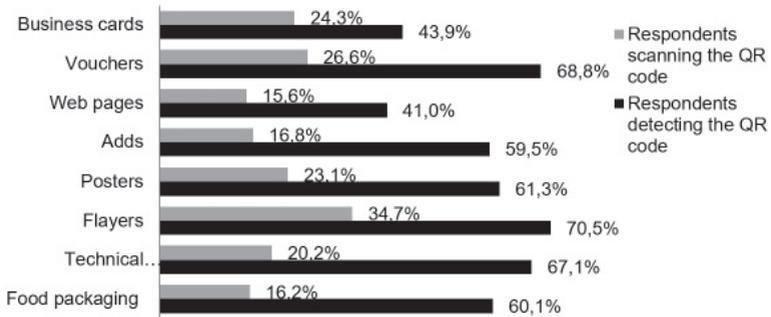


Fig. 1: Applications with QR codes, that were detected and read by consumers.

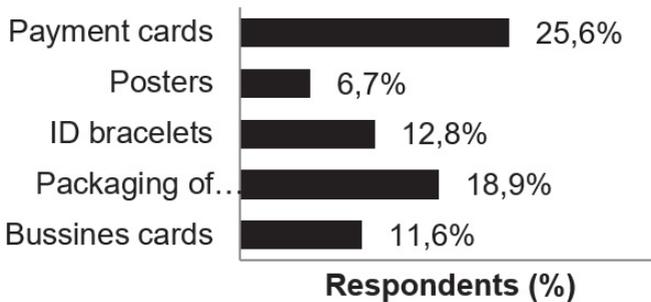


Fig. 2: Applications with NFC tag, that were detected by consumers.

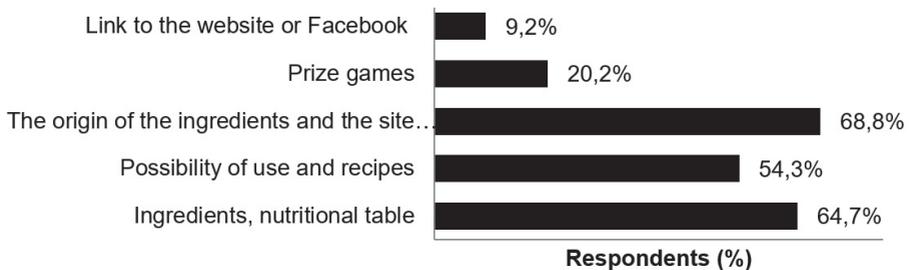


Fig. 3: Informations embeded in QR code.

The majority of survey respondent scan QR code to access a website. Second most relevant content to which consumers accesses via QR code is text information and links for voucher (referrals), tickets. The least important, in their opinion, was a link to social networks. The type of information they are interested most for food products are ingredients, nutrition table, the origin of the product and the site of processing, as seen from Fig. 3. Similar answers were for obtained dairy products; the most important is the origin, quality of product and production process.

3.3 Costs estimation

As the dairy segment is mainly a commodity, the implementation of intelligent elements could have a significant influence on the product price. Application of QR code is easy and has no additional cost. An approximated financial estimation of the implementation of RFID on three different dairy products was reported by Žurbi [8]. The estimated price for the passive RFID tag is 0.10 euros for a quantity of more than 10 million tags per year. For the 1-litre long-life milk, the cost of tag represents more than 15% of the net price value and more than 30% of the production cost and packaging. In the case of 1-litre fresh yoghurt, the cost is approximately 10% of the cost of production and packaging. Only for the 1-litre ice cream, the estimated cost is in an acceptable range, around 3%.

4. Conclusions

The use of IP in Europe is increasing, and the complete intelligent pack solutions will be more efficient, offering faster applications and interactivity also in the food and beverage segment. A survey by Deloitte Consulting LLP, involving more than 400 business leaders from manufacturers and retailers, indicates a trend toward intelligent and active packaging investments [9]. In our view, the growth trends in the use of IP in FMCG sector should be treated with caution, since the use of these elements for most products is in the experimental phase. Applications mostly happen in smaller series for the purpose of prize games or additional marketing support to an existing campaign, which does not provide growth in use and familiarity. Although the use of IP is somewhat perceived in pharmacy, clothing and luxury goods, the food segment is slowly evolving. We expect an increase of use also in FMCG sector, mainly for food safety, lowering food waste and informing the customer.

Acknowledgement

This study was supported by a scholarship of the University of Ljubljana for Tina Žurbi.

5. References

1. Lee, S.J., Mijanur Rahman, A.T.M. 2014. Intelligent Packaging for Food Products. In Innovations in Food Packaging. Han, J. (Ed.) Elsevier: Amsterdam, 503 p. ISBN 9780123116321.

2. Kulkarni, S.S., Malagi, C. 2016. Creation and Analysis of QR Code. In *Bonfring International Journal of Software Engineering and Soft Computing*, Vol. 6, pp. 86–89.
3. Gregor-Svetec, D. 2018. Intelligent Packaging. In *Nanomaterials in Food Packaging* (Cerqueira, M.A., Lagaron, J.M., Pastrana Castro, L.M., Vicente, A.A. (eds) Elsevier: Amsterdam, 346 p. ISBN 9780323512718
4. Mousavi, A., Sarhadi, M., Lenk, A., Fawcett, S. 2002. Tracking and traceability in the meat processing industry. In *British Food Journal* Vol. 104, No.1, pp. 7-19.
5. Mohebi, E., Marquez, L. 2015. Intelligent packaging in meat industry: An overview of existing solutions. In *Journal of Food Science and Technology*, Vol. 52, No. 7, pp. 3947-3964.
6. Ivankov, A. 2018. Advantages and Disadvantages of Near Field Communication. In *Profulus-Esploro company*, [cit. 2020-01-19] Available on internet:
7. <https://www.profolus.com/topics/advantages-and-disadvantages-of-near-field-communication/>
8. Trend postopnega dviga obsega potrošnje. 2018. Trženjski monitor DMS. [cit. 2017-04-18] Available on internet: <http://www.dmslo.si/aktualno/novice/trzenjski-monitor-dms-trend-postopnega-dviga-obsega-potrosnje>
9. Žurbi, T. 2017. The possibilities of RFID and NFC tag implementation in dairy segment. In *Journal of Print and Media Technology Research*, Vol. 6, No. 4, pp. 183-190.
10. Armstrong, M., Fazio, F., Herrmann, D., Duckworth, D. Capturing value from the smart packaging revolution. In *Deloitte Insights 2018* [cit. 2020-01-05]. Available on internet: <https://www2.deloitte.com/insights/us/en/industry/retail-distribution/smart-packaging-how-to-create-and-capture-value.html>

Influence of microenvironment humidity and temperature in the artificial aging test on the stability of playing card

Ivana Bolanča Mirković¹, Marina Vukoje¹, Bruno Čanađija²

¹ University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
ivana.bolanca.mirkovic@grf.unizg.hr, marina.vukoje@grf.unizg.hr

² O-tisak d.o.o., Vida Ročića 144a, Zagreb, Croatia, o-tisak@optinet.hr

Abstract: *This paper aims to determine the influence of humidity and temperature exposure of samples, on the stability of playing cards prints at controlled microenvironment in the artificial aging test. Playing cards printing substrate is a special paper regarding their specific purpose, and thus such substrate should be more resistant to light, moisture, bending, and general wear. Prints of yellow and black colour step like wedges ranging from 10% to 100% screen value were made by offset presses. Printed and unprinted paper substrates were exposed to artificially ageing test in a test chamber according to ISO 5630-3 standard, during 3, 6, 9, 12 and 15 days. Samples were exposed to moist heat treatment method at temperature of 80°C and 65 % RH. Mentioned microenvironment conditions have the effect of artificial accelerating aging. The results of measured colorimetric characteristics showed visible differences between the aged and non-aged prints and paper substrate. The results show that ΔE^* for yellow prints is bigger than for black prints.*

Keywords: *playing cards prints, accelerating ageing, moist heat treatment, colorimetric characteristics*

1. Introduction

Microenvironment can influence the stability of paper or printing substrate and prints by heat, humidity, oxygen, light and pollutants (HOS, NO_x, dust, etc.)¹. The mentioned microenvironmental conditions influence on degradation through exogenous factors, as well as on degradation through endogenous factor like pH of paper, the concentration of metal ions and lignin in paper, concentration of metal ions in dyes or inks, and products that have been produced in the degradation process.

Complexity of the aging process of the print causes simultaneously process of aging of more interacting materials. The ageing process of prints occurs by the process of aging of the printing substrate and aging process in dyes or inks printed on the printing substrate. Some researchers have studied different combinations of printing substrates and printing inks or ageing time (days). Fricker et al. made an evaluation of humidity sensitivity of Inkjet prints with the conclusion that pigment

based inks are less sensitive to elevated humidity than dye-based inks for all paper types².

Papers major component is natural polymer - cellulose. Another natural polymer lignin is also constituent of paper, while other components are sizing agents, fillers, etc. In the process of ageing hydrolysis, oxidation and crosslinking occur. The products of these reactions are the same monocarbon and dicarbon acids, but the proportions of these final degradation products will differ depending on the temperature and the relative humidity of the system³.

Stability of inks is dependant upon the composition of the inks. Compositions of inks are complex, depending on the printing techniques and drying methods. Constituents for offset inks are mixture of vegetable and mineral oils, hard resins, pigments and additives⁴. Vegetable oils are drying by the auto-oxidation process. During this mentioned process, differential components of vegetable and mineral oils are absorbed into the coating of paper⁵. Mentioned processes, as well as other constituents of inks and paper are related to the stability of the prints. In studying the complexity of the aging process, attention should be paid to the environmental conditions in which the sample is placed. The change of environmental conditions as humidity, temperature or light, significantly and differently affects the prints stability results.

For the production of printing playing cards, blackout or stoplight printing substrate can be used, the paper which is classified into the group of special papers. This printing substrate is a fully opaque, three layers print medium. The medium layer is composed of black cellulose fibres that do not transmit light. On the both sides of medium layer white cellulose fibres are added.

2. Experimental

We have printed samples on a monochrome Heidelberg KORa printing press, in four passages (CMYK was printed in succession). The printed substrate was blackout paper semi-gloss kunstdruck paper, B1 format and grammage of 300 g/m² (Figure 1.a)). This printing substrate is fully opaque print substrate made of three layers. Medium layer is black cellulose fibres that don't transmit light. On the both sides of the black layer there is a layer of white celluloses fibres. In the printing process we used Brancher base colours; they dried by oxi-polymerization process, evaporation and penetration of liquid components of inks into the substrate. No siccatives are added.

Printed substrate and printed specimens are exposed to accelerated aging test in microenvironment with increased humidity and temperature in the Kottermann conditioning chamber over periods of 3, 6, 9, 12 and 15 days at 80 °C and 65% RH (Figure 1.b)) according to ISO 5630-3 standard⁶.

We measured the optical properties of samples with spectrophotometer X-Rite. Optical conditions are adjusted according to ISO 3664:2009⁷ while colours of specimens are measured according to ISO 5631⁸. The measurement was carried out on the printed samples on the original printing substrate and on the prints on printing substrate with removed black layer.

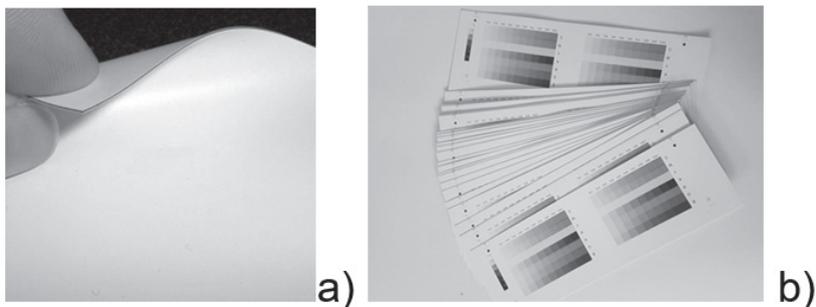


Fig. 1: a) Blackout or stoplight printing substrate, b) non aged and aged prints.

3. Results

Values of the chromatic coefficient L^* for original printing substrates and printing substrates with removed black layer decreases with increasing of exposure time of mentioned samples. The results show that the process of exposing the samples under controlled environmental conditions generates a process of darkening of the printing substrates. Samples of printing substrate with removed black layer have higher values than samples on the original printing substrate for about 2%, respectively they are brighter (Figure 2).

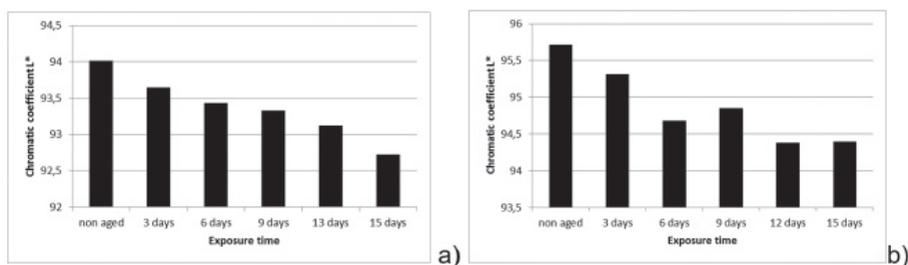


Fig. 2: Dependence of exposure time for 3, 6, 9, 12 and 15 days on the value of the chromatic coefficient L^* a) printing substrate b) printing substrate with removed black layer.

Values of the chromatic coefficient L^* of exposed black prints for 3 and 6 days in controlled environmental conditions have been increased in comparison to non-exposed black prints (Figure 3.a). The mentioned trend can be noticed on the samples with tone value from 100% to 40%. For samples exposed for 3 and 6 days with tone value from 30% to 10%, there is no significant difference in values of the chromatic coefficients L^* . A significant difference is visible in decreasing of the

values for non-aged samples, samples aged for 3 and 6 days and samples aged for 9, 12 and 15 days, for all tone values. By tone value of 100% the chromatic coefficient is declining around 20%, the difference is reduced and by 60% and 50% tone value to amounts of 10%, it continues to decline and by 20% and 10% is around 3% (Figure 3.a).

Value of the chromatic coefficient L^* for black prints with removed black layer aged for 6 days is different for all tone values comparing to the trend of black prints on original papers. Black prints with removed black layer show a decreasing of values. Trend that is present in both types of samples is that there are no significant changes in the value of chromatic coefficient L^* by non-aged prints and prints aged for 3 days with tone value 40%, 30% and 20%. Regularity in the trend is also present by samples aged for 12 and 15 days, where no significant changes in the value of chromatic coefficient L^* regardless of tone value was observed (Figure 3.b).

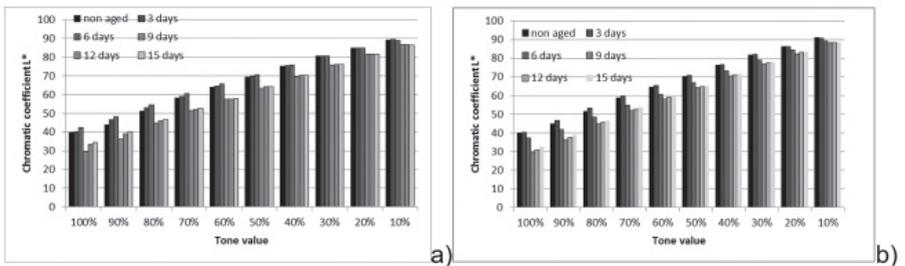


Fig. 3: Dependence of the tone value and exposure time of black prints for 3, 6, 9, 12 and 15 days on the value of the chromatic coefficient L^* a) original printing substrate b) printing substrate with removed black layer.

Studied values of the chromatic coefficient L^* of the yellow prints clearly show the dependence of printing substrates and ink on the measured value. The aging of the printing substrate with exposure in controlled conditions shows that at sixth day, the value of the coefficient L^* is the most reduced. The mentioned observed measurement have an impact on the measurement of the prints. Values of the chromatic coefficient L^* of the yellow prints on the sixth day at all tone values, have the largest decline in predicted or probable trend of value (Figure 4.a)). Such trend is even more notable on yellow prints with removed black layer also for all tone values (Figure 4.b)). Values of the chromatic coefficient L^* decrease as the exposure time increases at tone value (Figure 4.a)).

The growth value of the chromatic coefficient L^* is present only in specimens aged for 3 days by tone value from 100% to 40%. Described trend has been expected in other samples, but due to the darkening of the printing substrate, a trend has changed (Figure 4.b)) Value of the chromatic coefficient for samples with tone value from 100% to 70% which are aged 9, 12, 15 days have linear decrease.

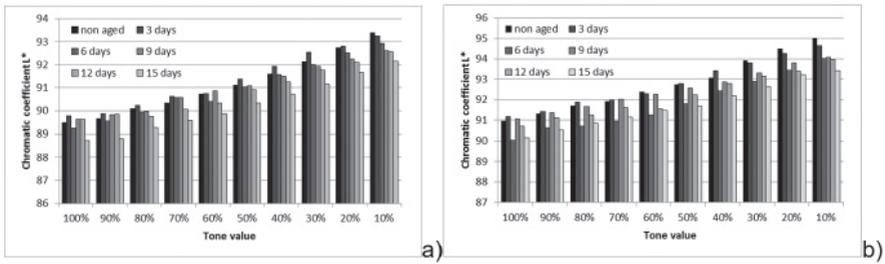


Fig. 4: Dependence of the tone value and exposure time of yellow prints for 3, 6, 9, 12 and 15 days on the value of the chromatic coefficient L^* a) original printing substrate b) printing substrate with a removed black layer.

The largest changes in ΔE values were recorded at 100% tone value. During the exposure of samples in a controlled environment, for the first 6 days, there were no significant changes in ΔE value. The biggest changes occurred on a ninth day. For the mentioned day, there is no significant difference whether the prints are printed on the original printing substrate or the printing substrate with removed black layer. Further exploration results show visible differences for the two mentioned types of printed specimens. On samples with removed black layer, larger changes occur in ΔE . Such a trend is more pronounced in yellow prints. On the fifteenth day of exposure in controlled environment, the value of ΔE for prints with removed black layer was 25% higher for black prints and 28% higher for yellow prints.

4. Conclusion

Exposure of prints on the playing cards printing substrate at controlled micro-environment with increased humidity and temperature (80 °C and 65% RH) causes the changes in the optical properties of the specimens. The value of the chromatic coefficient L^* for black and yellow prints is reduced by increasing the exposure time of 9 days. In this paper, the influence of black layer in playing cards printing substrate on the value of the chromatic coefficient L^* was studied. From the results it can be concluded that the value of the chromatic coefficient for prints with removed black layer is higher for papers for all tone values. The black layer in the printing substrate contributes to the stability of prints and contributes to smaller change of samples brightness as a result of exposure of samples.

Values of ΔE for black and yellow prints are mostly below 4, so it can be concluded that any significant changes occurred in the colorimeter properties of the samples. It must be emphasized that yellow prints have higher values of ΔE and their stability is lower. The reason for this behaviour is the composition of the yellow ink. Prints with removed black layer have higher ΔE value for all tone values.

All of the mentioned, emphasizes the connection between inks/dyes and paper when studying the stability of the prints. The complexity of paper and ink/dye

composition brings a number of factors that must be taken into account in the chemistry of the samples, to make the results in such analyses as accurate as possible.

5. Literature

1. Chandru Shahani, Accelerated Aging of Paper, Preservation Research and Testing Series No. 9503, November 1995, Library of Congress
2. Fricker Anna L., Hodgson Alan, Townsend Joyce H., Woods Chris, Humidity sensitivity of InkJet prints, E-Preservations Science, 9 (2012) 60-66, ISSN: 1581-9280 web edition, ISSN: 1854-3928 print edition
3. Helmut Bansa, Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit, Forum Bestandserhaltung: Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit, 2015
4. G. Ström, F. Nordström, J. Gustafsson, TAPPI 2003 Spring Advanced Coating Fundamentals Symposium, 2003, p. 12.
5. Oittinen P. and Lindqvist, U., The behavior of printing ink in an offset printing nip. Paperija Puu, 63 (1981) 6-7, 432-437
6. ISO 5630-3 Paper and board — Accelerated ageing — Part 3: Moist heat treatment at 80 degrees C and 65 % relative humidity
7. ISO 3664:2009 Graphic technology and photography — Viewing conditions
8. ISO 5631 Paper and board — Determination of colour by diffuse reflectance — Part 2: Outdoor daylight conditions (D65/10 degrees)
9. Dobrić, Eugen; Bolanča Mirković, Ivana; Bolanča, Zdenka, Durability of Ink Jet prints, Journal of Physics: Conference Series, 231 (2010) 1-10

Príprava tlačných mezoporéznych perovskitových solárnych článkov s uhlíkovou protielektródou

Michaela Pavličková, Michal Hatala,
Matej Hvojník, Milan Mikula

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
michaela.pavlickova@stuba.sk

Abstrakt: *The aim of this thesis was to prepare screen printing dispersions in a polymeric binder containing carbon particles and also to prepare a mesoporous electron blocking NiO layer. The effect of composition on sheet resistance was monitored for layers of carbon dispersions and subsequently the layers were characterized by an optical, AFM and SEM microscope. The carbon dispersions with the best parameters have been implemented in carbon perovskite solar cells (C-PSC). C-PSCs were prepared with both sintered and low-temperature carbon. The influence of carbon type and NiO layer on photovoltaic parameters of C-PSC was investigated. The prepared C-PSCs contained a $TiCl_4$ -based blocking layer or TiO_2 -based blocking layer prepared from the TiAcAc precursor by the sol-gel method. In the case of C-PSC with sintered carbon, the highest efficiency was 6,08 %, for C-PSC containing a TiO_2 -based blocking layer prepared from TiAcAc precursor by the sol-gel method and commercial carbon dispersion. In the case of C-PSC with low-temperature carbon, the highest efficiency was 1,76 %. This system contained a $TiCl_4$ -based blocking layer, a perovskite layer prepared by us, applied by a two-step method and a carbon dispersion containing 35 % C, where 10 % EC at 2BA was used as binder.*

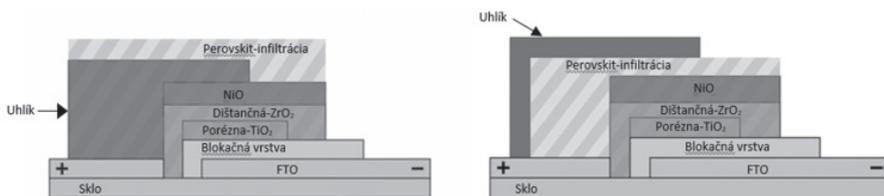
1. Úvod

Tlačná elektronika je všestranný termín, ktorý vyjadruje vytvorenie elektronických zariadení tlačou na rôzne substráty. Tlač elektroniky je momentálne jednou z najrýchlejšie rastúcich technológií. Hlavnými výhodami tlačenej elektroniky sú: nízke náklady, jednoduchá výroba, uľahčenie vývoja funkčných elektronických zariadení, potreba menšieho množstva vstupných materiálov a menej energie na prácu s nimi [1]. Do najintenzívnejšie študovanej skupiny materiálov, ktoré si našli uplatnenie v tlačenej elektronike patrí uhlík. Hlavným dôvodom, okrem rozmanitosti jeho foriem sú najmä jeho elektrická vodivosť, chemická inertnosť, termická stabilita a relatívne nízka cena. Elementárny uhlík existuje v niekoľkých formách a každá má svoje vlastné fyzikálne vlastnosti. V tlačenej elektronike sa najčastejšie používa grafit, sadze, uhlíkové nanorúrky, grafén či fullerén [2]. Organicko-anorganické hybridné PSC sú v súčasnosti jednou z najslubnejších fotovoltických technológií pre vysoko efektívnu výrobu slnečnej energie.

Jedným zo široko študovaných systémov v súčasnej dobe je systém PSC s uhlíkovou vrstvou (C-PSC), ktorá slúži ako zadná elektróda a na ich výrobu sa taktiež využívajú tlačové techniky [3].

2. Experiment

Pripravili sa nízko-teplotné a sintrované uhlíkové disperzie, ktoré obsahovali rôznu koncentráciu spojiva (polymér + rozpúšťadlo) a uhlíka, čím sa pozoroval vplyv na vodivosť a spracovateľnosť pasty. Najvhodnejším rozpúšťadlom bol 2-butoxyetyl acetát (2BA) a ako polymér sa použila buď etylcelulóza (EC) alebo Paraloid B-64. Uhlíkové disperzie obsahovali rôzny pomer grafitu (G), sadzí (CB) a expandovaného grafitu (GFG5). Následne sa pripravili C-PSC, ktorých štruktúra bola tvorená zo: substrátu s transparentnou vodivou vrstvou (FTO), blokačnej a poréznej TiO_2 vrstvy, dištančnej ZrO_2 vrstvy, uhlíkovej vrstvy a perovskitu. Na dosiahnutie lepších voltampérových charakteristík sa optimalizovali niektoré vrstvy v systéme C-PSC. Optimalizácia C-PSC so sintrovaným uhlíkom spočívala hlavne v zmene blokačnej TiO_2 vrstvy a implementácii NiO vrstvy, ktorá funguje ako vrstva extrahujúca diery a blokujúca elektróny. Pri optimalizácii C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom sa nahradil komerčný perovskit za pripravený.



Obr. 1: Štruktúra C-PSC so sintrovaným uhlíkom (vľavo) a C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom (vpravo).

Na zmeranie plošného odporu nízko-teplotných uhlíkov sa použila štvorbodová metóda a v prípade sintrovaných uhlíkov sa na vodivú stranu FTO skla vy-leptal nevodivý kanálik, cez ktorý sa pretlačila uhlíková disperzia a plošný odpor sa zmeral dvojbodovou metódou pomocou multimetra. Hrúbky jednotlivých vrstiev použitých v C-PSC sa určili pomocou optického a AFM mikroskopu. Na záver sa pre každý C-PSC zhotovila voltampérová charakteristika (VA) - závislosť prúdu I (A) od napätia U (V). Pri nulovom napätí sa zaznamenal maximálny prúd, ktorý sa označuje ako prúd naskratko I_{sc} (A). Zo zvyšujúcim sa napätím klesal prúd až na nulovú hodnotu. Maximálne napätie pri nulovom prúde sa označuje ako napätie na prázdno U_{oc} (V). Z nameraných hodnôt prúdu a napätia sa vypočítali dôležité parametre ako prúdová hustota na krátko (J_{sc}), napätie na prázdno (U_{oc}), faktor plnenia (FF) a konverzná účinnosť (η_k) premeny slnečnej energie na elektrickú [4].

3. Výsledky a závery

3.1 Charakterizácia vrstiev

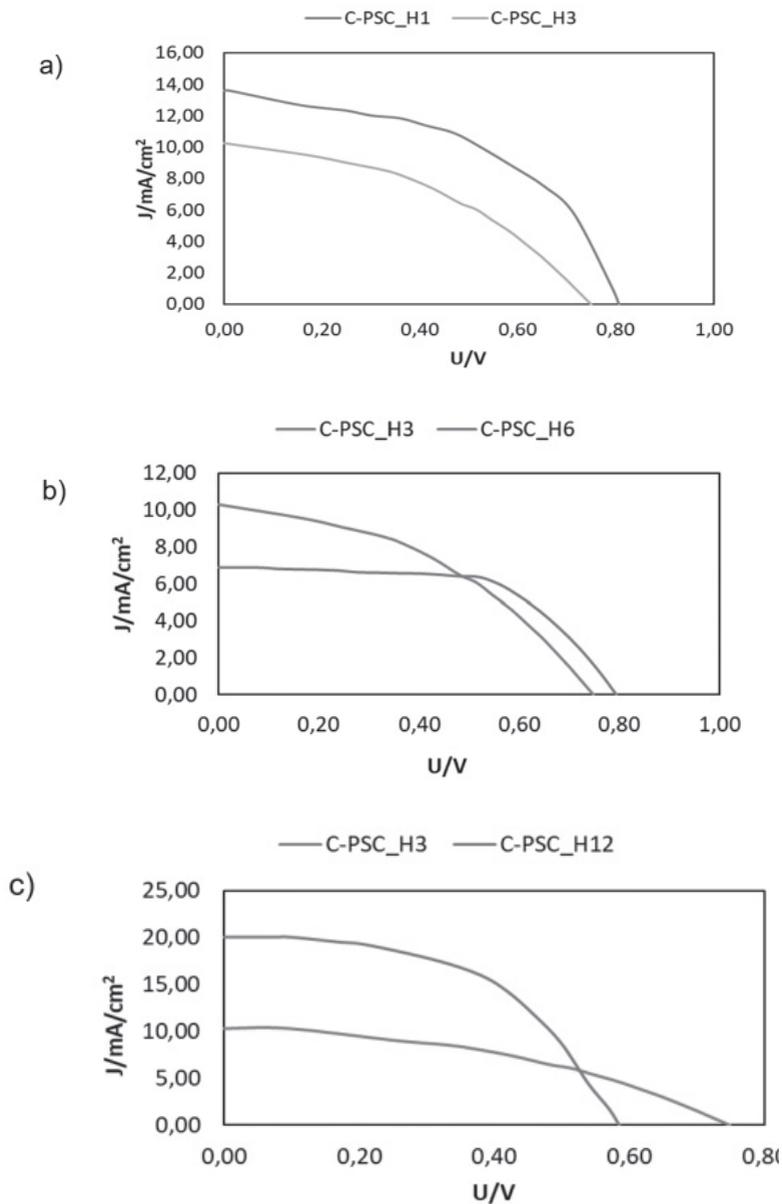
Na začiatku bolo potrebné pripraviť uhlíkové disperzie vhodné na implementáciu do C-PSC s nízko-teplotným a sintrovaným uhlíkom. V prípade C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom sa na základe nameraných priemerných plošných odporov štvorbodovou metódou vybrala uhlíková disperzia, obsahujúca 10 % EC v 2BA a 35 % C. Potvrdený bol vplyv koncentrácie uhlíka na hodnoty odporov. C-PSC s danou disperziou predstavoval štandard. V prípade C-PSC so sintrovaným uhlíkom sa vhodná disperzia vybrala na základe rôznych vykonaných meraní, tak aby sa parametre danej pripravenej disperzie najviac podobali na parametre komerčnej uhlíkovej disperzie. Najvhodnejšími disperziami boli tie, ktoré obsahovali 10 % EC v 2BA a rôznu koncentráciu expandovaného grafitu (25 % GFG5; 22,5% GFG5:2,5 % CB a 12,5 % GFG5). Po nanosení perovskitu pri meraní odporov vrstiev daných disperzií došlo len k miernej zmene odporu, na základe čoho môžeme skonštatovať, že nedošlo k porušeniu uhlíkovej mezoporéznej vrstvy. Taktiež dochádzalo k zlepšeniu vodivosti po sintrovaní a aj preto sú vhodné pre použitie v štruktúre C-PSC so sintrovaným uhlíkom.

Z 3D snímok povrchu vrstiev sa zistilo, že vrstvy z pripravených disperzií s obsahom expandovaného grafitu majú drsnejší povrch oproti vrstve z komerčnej disperzie. Pomocou optického mikroskopu sa zmerali hrúbky uhlíkových vrstiev. V prípade všetkých meraných vzoriek nedošlo po sintrovaní k výraznej zmene hrúbky, pričom v prípade vrstiev zhotovených z väčšieho množstva uhlíka boli zmerané výrazne väčšie hrúbky (22 – 32 μm). V prípade vrstvy z uhlíkovej disperzie, ktorá obsahovala menšie množstvo uhlíka bola hrúbka porovnateľná s komerčnou (11 μm). Na základe meraní špecifických vodivostí však možno skonštatovať, že vrstvy z pripravených disperzií s obsahom expandovaného grafitu dosahovali výrazne nižšie hodnoty [4].

3.2 Zhotovené C-PSC

Zhotovilo sa štrnásť druhov C-PSC so sintrovaným aj nízko-teplotným uhlíkom. Náhradou komerčnej blokačnej TiO_2 vrstvy za TiCl_4 vrstvu došlo k poklesu účinnosti z 5,25 % na 3,16 % z čoho vyplýva, že optimalizácia blokačnej vrstvy je kľúčovým bodom pri zhotovení C-PSC (Obr. 2a). Implementáciou NiO vrstvy do systému s TiCl_4 blokačnou vrstvou došlo k zvýšeniu U_{OC} a taktiež FF, čím sa zvýšila celková účinnosť na 3,34 % (Obr. 2b). V ďalšom kroku sa TiCl_4 blokačná vrstva nahradila vrstvou na báze TiO_2 , pripravenej z prekursoru TiAcAc metódou sól-gél, čím došlo k zvýšeniu J_{SC} , FF a účinnosť sa zvýšila takmer dvojnásobne na hodnotu 6,08 % (Obr. 2c). Všetky namerané a vypočítané parametre sú zaznamenané v tabuľke 1 [4].

Náhradou komerčnej uhlíkovej disperzie za pripravené disperzie z expandovaného grafitu došlo k poklesu účinnosti a preto je potrebné uhlíkové disperzie ďalej optimalizovať.

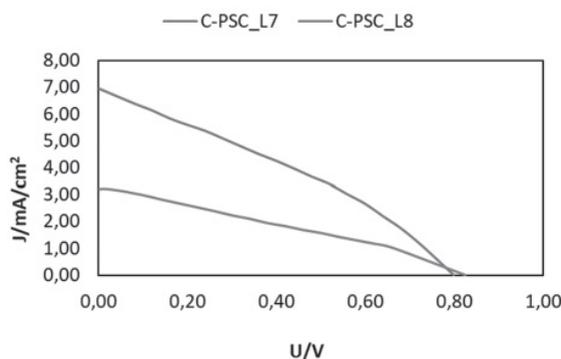


Obř. 2: VA charakteristiky C-PSC: a) s komerčnou blokačnou vrstvou (vz. C-PSC_H1) a TiCl₄ blokačnou vrstvou (vz.C-PSC_H3), b) bez NiO vrstvy (vz.C-PSC_H3) a s implementovanou NiO vrstvou (vz. C-PSC_H6), c) s blokačnou vrstvou na báze TiO₂, připravenéj z prekursoru TiAcAc metódu sól gél (vz. C-PSC_H12).

Tab. 1: Fotovoltické parametre pre solárne články C-PSC_H1, H3, H6 a H12.

Vzorka	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	U_{oc} (V)	FF	η_k (%)
C-PSC H1	13,6	0,81	0,48	5,25
C-PSC H3	10,29	0,69	0,45	3,16
C-PSC H6	6,86	0,79	0,61	3,34
C-PSC H12	20,03	0,59	0,52	6,08

V prípade C-PSC s nízko-teplotným uhlíkom bolo použitie komerčného perovskitu nevhodné a tak sa pripravila perovskitová vrstva, ktorá sa nanášala dvoj-krokovou metódou, pričom tieto systémy dosiahli merateľné hodnoty prúdov aj napätí. Zmena blokačnej TiCl₄ vrstvy za vrstvu na báze TiO₂, pripravenej z prekursoru TiAcAc metódou sól-gél mala opačný vplyv ako v prípade sintrovaných systémov. Systém C-PSC s TiCl₄ blokačnou vrstvou dosiahol účinnosť 1,76 % (Obr. 3). Všetky namerané a vypočítané parametre sú zaznamenané v tabuľke 2 [4].

**Obr. 3:** VA charakteristiky C-PSC s blokačnou TiCl₄ vrstvou (vz. C-PSC_L7) a s blokačnou vrstvou TiAcAc (vz. C-PSC_L8).**Tab. 2:** Fotovoltické parametre pre solárne články C-PSC_L7a L8.

Vzorka	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	U_{oc} (V)	FF	η_k (%)
C-PSC_L7	6,96	0,80	0,32	1,76
C-PSC_L8	3,20	0,83	0,30	0,78

Podakovanie

Tento príspevok vznikol za finančnej podpory projektu VEGA 1/0488/19.

4. Literatúra

1. PONTIUS N., What is Printed Electronics? Learn about How Printed Electronics is Used, the Applications, Challenges, Benefits, and More, In PANNAM IMAGINING [online]. 2017. Dostupné na internete: <<https://www.pannam.com/blog/what-is-printed-electronics/>>.

2. KRUGER A. Carbon Materials and Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 978-3-527-31803-2 [2010].
3. JIANG P., JONES W., DUFFY N. W., ANDERSON K. F et al. Fully printable perovskite solar cells with highly-conductive, low-temperature, perovskite-compatible carbon electrode. Carbon, pp. 830 – 836, [2018].
4. PAVLIČKOVÁ M., "Mezoporézne perovskitové solárne články s uhlíkovou zadnou elektródou," Diplomová práca, 2019.

Treatment printing wastewater by electrocoagulation using steel and aluminium anodes

Tijana Djuricic¹, Borislav N. Malinovic¹, Drazenko Bjelic²

¹University of Banja Luka, Faculty of Technology, Stepe Stepanovica 73,
78000 Banja Luka, B&H, borislav.malinovic@tf.unibl.org

²JP Dep-ot, Bulevar Zivojina Misica 23, 78000 Banja Luka, B&H

Abstract: *This research focused on electrocoagulation of synthetic printing industry wastewater containing tri-colour ink (cyan, magenta and yellow). This ink contains harmful substances and needs to be treated. Electrocoagulation is the in situ formation of the coagulants by electrolytic dissolution of sacrificial electrodes in an electrochemical reactor. The metal ions formed on the anode by hydrolysis create a large number of different compounds that are effective coagulants for the treatment of wastewater such as printing ink wastewater. The study was conducted in a batch laboratory electrochemical reactor. As electrode material it was used iron (steel) and aluminium as anodes and stainless steel as cathode.*

Keywords: *printing ink, removal efficiency, electrode material.*

1. Introduction

Printing wastewaters are generated in the processes of preparing printing forms, washing the devices and using inks in the printing industry. Printing inks contain various organic and inorganic pigments dissolved in a suitable solvent, which are often toxic and have a harmful effect on the environment. Exposure to these compounds, whether by skin or by inhalation, largely increases the health risks for humans. In addition to the textile industry, the printing industry is one of the largest consumers of synthetic dyes. There are claims that about 15% of synthetic dyes (most are non-biodegradable) are lost during the printing process and discharged into watercourses [1], [2].

The composition of the wastewater depends on the ink type, pigment type and additives. They contain higher concentrations of organic substances, heavy metals and synthetic organic polymers which make them non-biodegradable [3]. Due to the different composition of wastewater, conventional treatments are often not effective enough. Because of this, different researches are carried out, such as application of adsorption processes [4], chemical coagulation and flocculation [5], chemical oxidation, biological and electrochemical treatments [3], fenton processes [6] and combined treatments [7], [8].

Electrochemical treatments generally involve electrochemical oxidation, electroreduction, electrocoagulation and electroflotation. Electrocoagulation (EC) is

the formation of the coagulants by electrolytic dissolution of aluminum or iron electrodes in an electrochemical reactor. EC is used to treat wastewater in various industries such as tannery and textile industry, food industry, paper industry, refinery and produced water [9].

In a review paper by Ding *et al.* [3] based on only two available researches in China, it is claimed that electrolysis (electrocoagulation) has many advantages such as no secondary pollution, simple equipment, high chromium removal, but high cost and low COD degradation. Papadopoulos *et al.* have been investigating treatment of printing ink wastewater using EC with iron and aluminium anodes at current densities of 20.8, 41.67 and 83.33 mA/cm² [10]. The results show that the EC process achieved a COD removal efficiency and color ranged between 72 to 86% and 99 to 100%, respectively, in a batch reactor under magnetic stirring. A toxicity test was also conducted to confirm a significant reduction in toxicity of printing ink wastewater, thus indicating the efficiency of the proposed EC process. Similar high COD and color removal efficiencies (94% and 100%, respectively) were also observed by Thuy *et al.* in the treatment of printing ink wastewater with about 2500 mg/L initial COD from a paper packaging factory with various operating parameters (pH, voltage, mixing rate, electrolyte concentration and distance of aluminum plate electrodes) [11]. Adamovic *et al.* studied different electrode combinations (aluminum and iron), electrode distances and current densities (2, 4 and 8 mA/cm²) aiming to maximize the removal percentages of copper, turbidity and organic substances from offset printing wastewater [12]. The removal efficiency increases significantly with the increasing of operating time and mainly increases with the increasing of current density. The application of the EC process showed higher removal efficiencies (>90%) of turbidity and of copper at a current density of 8 mA/cm² and interelectrode distance of 1.0 cm, after 5 min.

2. Experimental

Experimental part of the research consist of application of EC treatment for removing printing ink from simulated printing industry wastewater. Electrochemical batch reactor was made of polypropylene of capacity 250 cm³ with possibility of constant mixing (300 rpm), which contains two electrodes same dimensions (area), $P=44$ cm², and distance between electrodes, $d=20$ mm. Electrodes were connected to digital power source (Atten, APS3005SI; 30V, 5A).

Used electrode materials are made of metals known compositions, and comply with prescribed standards, respectfully, steel (EN10130-91), aluminium (Al 99.5/EN AW-1050 A) and stainless steel (EN 1.4301/AISI 304). Steel (Fe) and aluminum were used as anode and stainless steel (SS) as cathode.

For the experimental purpose it was used commercially available 99.5% sodium chloride (NaCl), 99.5% sodium hydroxide (NaOH), 35% hydrochloric acid (HCl), acetone ((CH₃)₂CO) (Lachner, Czech) and dyes from ink cartridge "HP inkjet CH562 Series" (HP Inc, United States). Mentioned ink consist of cyan, magenta and yellow. In accordance with Material Safety Data Sheet (MSDS), upon decomposition,

this product may yield gaseous nitrogen oxides, carbon monoxide, carbon dioxide and/or low molecular weight hydrocarbons [13].

All the experiments were performed at an ambient temperature and with synthetic wastewater volume of 250 cm³. Initial wastewater concentration was 1.5 mL_{INK}/L (0.5 mL of each ink - cyan, magenta, yellow), and it was added sodium chloride (0.5; 1 and 2 g/L) as supporting electrolyte. Before each treatment, current density was set at desirable value (5; 10 and 15 mA/cm²) and electrodes were mechanically cleaned and washed with detergent and acetone in order to remove surface grease. Before each treatment electrode surfaces were cleaned by emerging in diluted solutions of HCl (for steel anode) and NaOH (for aluminium anode).

Treated synthetic wastewater after each experiment was collected and filtered through filter paper „Filtres Fioroni“, France (Ref.:0015A00007; size:125 mm; qty.:1000).The ink concentration before and after treatment was determined spectrophotometrically (λ_{\max} = 539 nm) on UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer, Lambda 25) according to standard methods [14].

3. Results and discussion

Results of ink removal by electrocoagulation are expressed by removal efficiency, E_r , in percent calculated by the followed equation:

$$E_r = (c_i - c_f) / c_i * 100\% \quad (1)$$

where c_i and c_f are the initial and the final concentration of the ink in mL/L. The ink removal efficiency was researched depending on the anode material, current density and supporting electrolyte concentration as a function of electrolysis duration, to determine the optimum process conditions.

The first experiments were based on the examination of the impact of anode materials on reduction of ink concentration at the different electrolysis time. For 30 minutes of treatment by using steel electrodes (Fe) was achieved higher ink removal efficiency ($E_r=97.3\%$) compared to aluminum ($E_r=91.3\%$) electrodes, so in futher research iron electrode was used as anode (Fig. 1). Also it was examined the impact of stirring on ink removal efficiency. Under the same experimental conditions ($j=10$ mA/cm², $\gamma_{NaCl}=1$ g/L, $t=10$ min), with stirring it was achieved $E_r=95.6\%$ and without stirring $E_r=91.9\%$. It was shown that stirring have no significant effect on removal efficiency, but since a slightly higher efficiency was achieved in the further study, mixing was used.

Figure 2 shows ink removal efficiency at different current densities (5; 10; 15 mA/cm²) and different reaction time. For 20 minutes of treatment it was achieved almost same removal efficiency at all examined current densities, $E_r=96,2\%$ ($j=5$ mA/cm²), $E_r=98,0\%$ ($j=10$ mA/cm²) and $E_r=97,8\%$ ($j=15$ mA/cm²), respectively.

Since there is no significant difference in the efficiencies achieved with the examined current densities (in treatments longer than 20 minutes), in the further study a current density of 5 mA/cm² was used to reduce the specific energy consumption of the treatment.

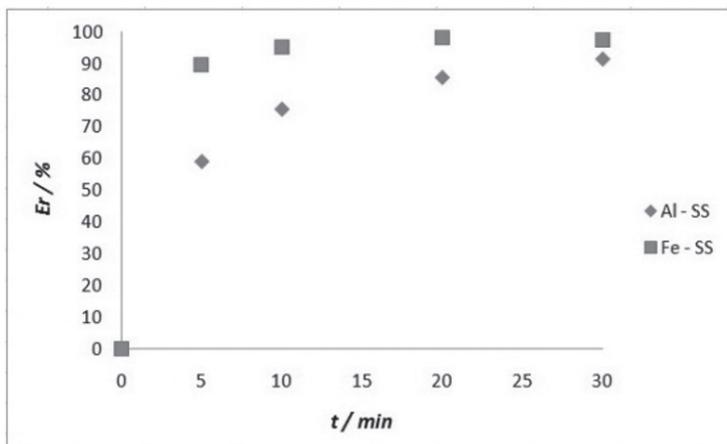


Fig. 1: The impact of anode materials on ink removal efficiency at different electrolysis time ($j=10 \text{ mA/cm}^2$, $\gamma_{\text{NaCl}}=1 \text{ g/L}$, stirring 300 rpm).

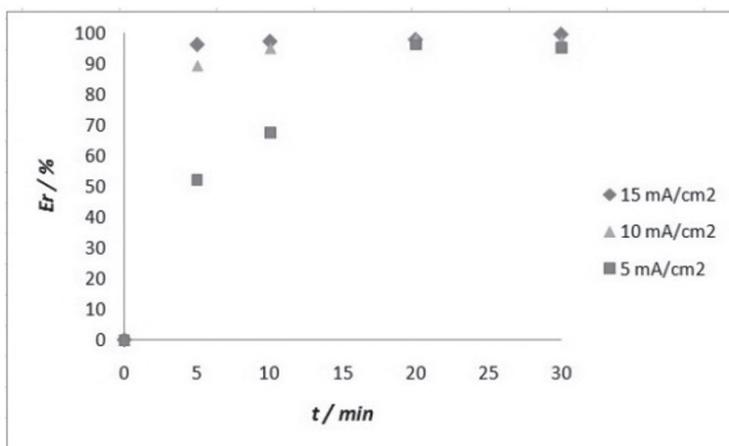


Fig. 2: The impact of of current density on ink removal efficiency at different electrolysis time ($\gamma_{\text{NaCl}}=1 \text{ g/L}$, stirring 300 rpm).

The influence of the supporting electrolyte concentration on the ink removal efficiency is shown in Figure 3. For 20 and 30 minutes of treatment it was achieved almost same removal efficiency at all examined concentrations. Based on these results, it can be concluded that increasing the concentration of supporting electrolyte does not cause a significant increase in the ink removal efficiency.

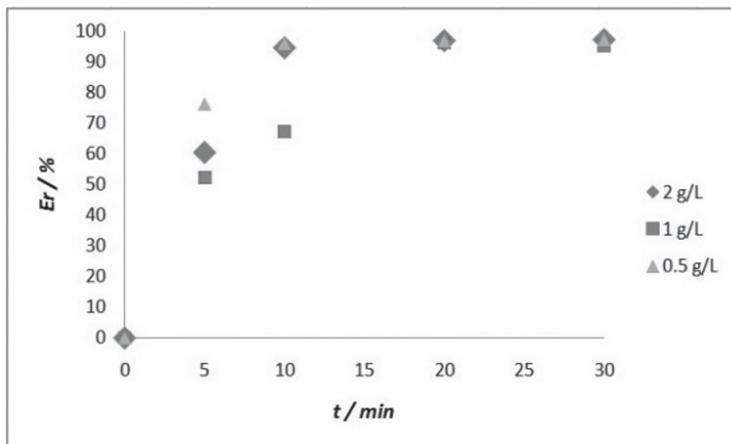


Fig. 3: The impact of of supporting electrolyte concentration on ink removal efficiency at different electrolysis time ($j=5 \text{ mA/cm}^2$, stirring 300 rpm).

4. Conclusion

This study shows that EC is efficient process for removing of this type of ink in which most effect has electrode material and reaction time. The treatment characteristic is high efficiency at the very beginning of the treatment. Also, the process is very efficient at a low current density, which is desirable to reduce the specific energy consumption.

5. References

1. Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y. 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 4, pp. 4676–4697. doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
2. Karimifard S., Alavi Moghaddam, M. R. 2018. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, Vol. 640–641, pp. 772–797. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.355.
3. Ding, L., Chen, Y., Fan, J. 2011. An overview of the treatment of print ink wastewaters. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Vol. 3(10), pp. 272–276. ISSN-2141-226X.
4. Zanin, E. et al. 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 105, pp. 194–200. doi: 10.1016/j.psep.2016.11.008.
5. Nandy, T., Shastry, S., Pathe, P. P., Kaul, S. N. 2003. Pre-Treatment of Currency Printing Ink Wastewater through Coagulation-Flocculation Process. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 148, No. 1, pp. 15–30. doi: 10.1023/A:1025454003863.
6. Ma X.-J., Xia, H.-L. 2009. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, No. 1, pp. 386–390. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.068.

7. Maknakorn, W., Jutaporn, P., Khongnakorn, W. 2019. Coagulation and adsorption as pre-treatments of thin-film composite-forward osmosis (TFC-FO) for ink printing wastewater treatment. *Water Science and Technology*, Vol. 79, No. 5, pp. 877–887. doi: 10.2166/wst.2019.100.
8. Khannous, L., Elleuch, A., Fendri, I., Jebahi, N., Khlaf, H., Gharsallah, N. 2016. Treatment of printing wastewater by a combined process of coagulation and biosorption for a possible reuse in agriculture. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, No. 13, pp. 5723–5729. doi: 10.1080/19443994.2015.1005688.
9. Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., Al-Marri, M. J. 2017. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*. Vol. 186, pp. 24–41. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.032.
10. Papadopoulos, K. P. et al. 2019. Treatment of printing ink wastewater using electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, Vol. 237, pp. 442–448. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.02.080.
11. Thuy, N. T. 2017. Application of Electro-coagulation for Treatment of Wastewater from Package Printing Process, *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 55, No. 4C, p. 192, doi: 10.15625/2525-2518/55/4C/12151.
12. Adamovic, S. et al. 2016. Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 9, No. 1, pp. 152–162, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.03.018.
13. Inkjet cartridge CH562Series[C][3], Safety Data Sheet. Version #: 10, Hewlett Packard Inc, United States, Sept 13, 2018. http://h22235.www2.hp.com/hpinfo/globalcitizenship/environment/productdata/Countries/us/ij_ch562series_us_eng_v25.pdf (accessed Dec 15, 2019).
14. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, New York: American public health association, 1999.

Enhancing the learning of 3D modeling through the use of video games

Ivan Pinčjer, Nada Miketić, Ivana Tomić, Savka Adamović

Department of Graphic Engineering and Design, Faculty of Technical Sciences,
University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia,
pintier@uns.ac.rs

Abstract: *Nowadays, the conventional learning process is in crisis. Keeping students' attention has become a big challenge. The highest drop-out rate occurs at the beginning of the learning process when knowledge is low, and the amount of new, unknown material is the highest. It is at this stage, according to authors, when it is necessary to make an effort that will make the initial learning process easier, more interesting and accessible. The digital era requires the improvement of teaching methods, which will compete with the rich digital content offered to the students daily. The use of video games is an up-to-date topic that requires more research. The video game is a medium that could enhance the learning process and enable acquiring the necessary skills to master 3D modeling. This paper will present a video game that aims to aid, but not replace, conventional learning of 3D programs. Also, the paper will analyse current learning theories and place the video games within them, with an emphasis on the benefits that this type of learning has to offer.*

Keywords: *video games, learning, learning theories, 3D modeling, practical skills.*

1. Introduction

New technologies are giving rise to terms such as virtual, electronic, digital, wireless, network, internet, remote. Another important term that is related to the efficiency of learning is interactivity. Precisely the interactivity is present in most computer games, in which a person can manipulate the virtual environment in a way very similar to manipulation in the real world [1][2].

2. Learning problems with the new generation

Interactive learning and in-game learning are derivatives of technological breakthroughs and represent a student-centred approach. Such an approach involves understanding of the human mind and its ability to adapt multimedia to improve the learning process [3]. Therefore, "technology should serve us" [4]. This can be achieved through the use of technology and computer tools that will serve students by helping them locate, collect the data, manipulate resources, and more [5]. It is observed that students, like all students of the XX and XXI centuries, react

differently to the information traditionally presented to them. Prensky claims that students' lifestyles are different from their predecessors – they have grown up using technologies such as computers, video games, digital music players, video cameras, mobile phones and other toys and tools of the digital age [6]. Prensky introduced the term for today's students - Digital Natives. On the other hand, those who were not born in the digital age but later in life began to adopt new technologies are called Digital Immigrants. Prensky further states that the biggest barrier with today's education is the existence of a significant distinction between these two groups of people, educators as Digital Immigrants and students as Digital Natives.

3. Learning theories and computer games

Modern learning theories, which have been accepted as the most effective, have many features in common with computer games. Most of these theories are based on constructivist learning theory.

The principles given by Savery and Duffy [7] explain the essence of constructivist learning theory. The first principle is known as Situated cognition. The idea supported here is that understanding, or constructing of knowledge, occurs when interacting with the environment, and is formed by a combination of a content, context, activity, and goal. Next principle is Cognitive puzzlement. This principle refers to the fact that there should be a stimulus for the learning process, which is determined by the setup and the nature of what needs to be learned. There must always be a learning objective, and that objective is the primary factor in determining how the material is constructed. The third principle is Social collaboration. This principle is based on the assertion that knowledge is developed through cooperation and negotiation with other people and thus comes to verification and testing of their understanding of the subject in comparison to others.

The stated objectives of a constructivist learning environment are particularly important for learning through video games.

The idea behind this paper is that computer games can be used as a learning environment where students can learn by doing, performing purposeful tasks, gaining experience and performing purposeful tasks, gaining experience working with others to achieve learning goals with others student to achieve learning goals [8] [9].

4. The practical part

The game is designed to help students master the different types of modifiers found in 3D modeling programs. Modifiers are a type of lesson that requires memory of facts and rules, whose characteristics it is necessary to know well to know in which situation and how they can be applied. When learning this type of material, there is a problem of monotony and disconnection of facts with the context in which they can be used. Most often, students are reluctant to adopt

this type of material and therefore often are not sufficiently motivated when they were presented with a list of information they should remember.

The use of modifiers within the game has been implemented through gameplay and game mechanics. Modifiers are introduced into the game through a set of tools available to the player. The player must use modifier tools that will differently modify a particular part of the object to make a path for game character and thus move to the next level. This applies to the gameplay. On the other hand, the mechanics of the game define which objects the player can affect, how they will be altered, and where the player is allowed to move. Also, the mechanics of the game define which tool to use to modify the object so that it is possible to cross the level. Only the appropriate tool applied to a particular object allows overcoming the given obstacle.

To achieve a greater resemblance to the manipulation of the environment, in the 3D software, an object rotation was introduced, so the player was allowed to view the object from four angles independently rotating it as needed.

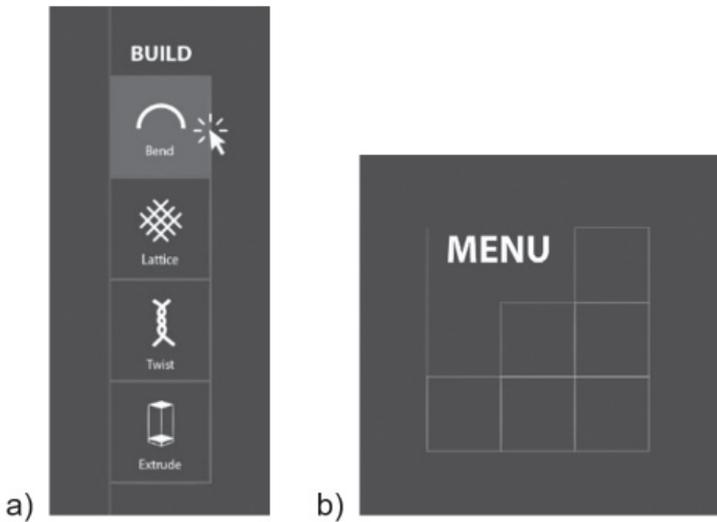


Fig. 1: Appearance of a) tool icons and b) menu.

The in-game interface is designed to resemble, as closely as possible, the elements from the 3D software. The virtual interface contains an icon for the game's main menu (Fig. 1.b), an icon which makes it possible to rotate the scene (Fig. 2.a) and a group of tools - icons containing tool pictograms (Fig. 1.a) selected by the player as needed, which are added, removed or modified depending on the level of play.

The icon that allows user to rotate the view of the object is inspired by the appearance of the icon used for the same purpose in the software 3ds Max.

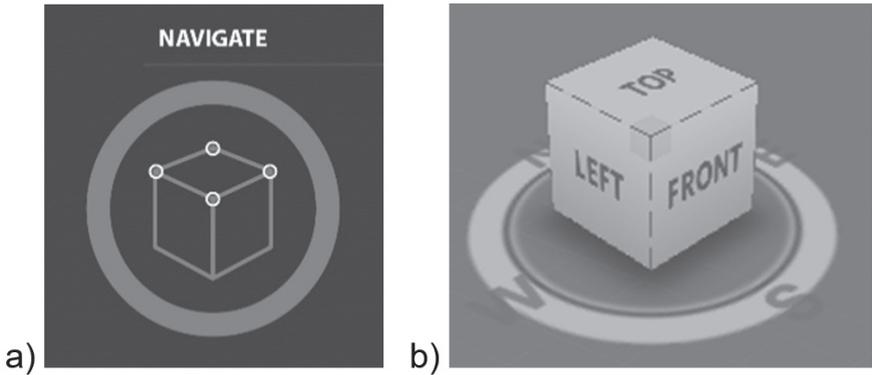


Fig. 2: a) Design of the rotation icon in the game and b) scene view navigation in 3ds Max software.

Given that the modifiers in the 3ds Max software were presented as a list, without explanation (pictogram or text), it was necessary to devise symbols that would represent the appropriate tools within the game. For the design of the symbol that will represent the appropriate modifiers, their meaning or the outcome of their application on the object is taken into consideration.

An example of a modifier that bends the object – Bend is shown in (Fig 3. b)), and its symbol is represented by a bent curve (Fig 3. a)).

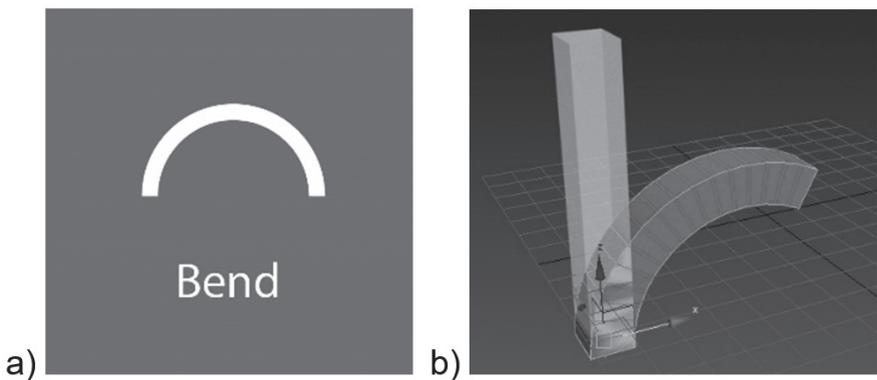


Fig. 3: a) Design of the Band modifier icon and b) the effect it has on the object.

The application of this game is designed to be used as an additional didactic tool in the regular curriculum. By playing the game in their spare time, students will be introduced to the lecture material in a fun way. It is worth noting that when playing the game, students are not aware of the learning process – it occurs as a

consequence of performing game tasks that are mapped to lead to the goal, i.e. learning certain curriculum directly. This phenomenon is called *stealth learning*. Considering that it is necessary to remember a list of tools and test their effect on the object, it is considered that stealth learning is suitable.

After playing the game, students will be familiar with 3D modeling software environment, the concept of a modifier and the way they affect the model.

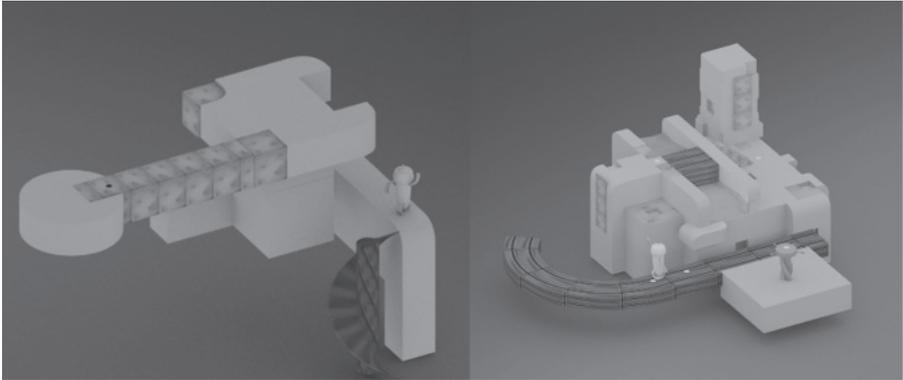


Fig. 4: The appearance of a simple and more complex level.

5. Conclusion

The concept of learning that has been given particular attention in recent decades is learning through play. Historically, this concept is used since there is a man, but, the new technology and the fast information transfer gave it a completely new perspective.

The most accepted theory of learning, constructivist, contains many elements that are recognised in video games or can be used within that medium. Some of these are situation-based learning, teamwork, learning through experience, problem-based learning, learning by doing.

The learning style and abilities that can be developed through the game vary, depending on the genre of the game. Skills that can be developed by playing the game, depending on the genre are: learning through problem-solving, planning, strategy, quick thinking, decision making, spatial orientation, verbal skills, numerical abilities, social interaction, negotiation, managing complex systems, execution tasks according to a given scenario, teamwork, movement coordination.

Game features that directly affect the gaming quality, making this process fun are motivation, increased engagement, flow theory, game immersion, covert learning. Other game features that are also relevant to the learning process are clear goals, challenges, story, context, interaction, feedback.

As a conclusion, it can be said that incorporation of learning material in the video games is a complex process that needs to be scientifically analysed. Since there are many advantages to this type of learning, further research in this direction is noteworthy.

Acknowledgement

The research is supported by the Ministry of Education, Science and Technology Development of the Republic of Serbia, project number: 35027 "Development of software model for scientific and production improvement in graphic industry".

6. References

1. Prensky, M. 2001. Digital Natives, Digital Immigrants. *On the Horizon*, 9(5), 1–6 <https://doi.org/10.1108/10748120110424816>
2. Bruner, J. S. 1966. *Toward a Theory of Instruction*. Oxford: Oxford University Press
3. Mayer, R. E. 2009. *Multimedia learning*, Sec. Edition, Cambridge University Press, USA
4. Norman, D. A. 1993. *Things that Make Us Smart: Defending Human Attributes in the Age of the Machine*, Addison-Wesley Company, USA
5. Land, S., Hannafin, M. 2000. Student-centered learning environments, In D. H. L. Jonassen, (Ed.), *Theoretical foundations of learning environments*. Hoboken: Taylor & Francis
6. Prensky, M. 2001. Digital natives, digital Immigrants, *MCB University Press*, Vol. 9 No. 5
7. Savery, J. R., Duffy, T. M. 1996. *Problem Based Learning: An Instructional Model and Its Constructivist Framework*, Available on internet: https://pdfs.semanticscholar.org/549c/9ea78fe19aa609a66e84_ea0b2ecda5e731bf.pdf
8. *Constructive Alignment*, Available on internet: [https://www.sun.ac.za/english/learning-teaching/ctl/t-l-resources/design-for-learning-teaching-and-assessment-\(delta\)-cycle/constructive-alignment-outcomes](https://www.sun.ac.za/english/learning-teaching/ctl/t-l-resources/design-for-learning-teaching-and-assessment-(delta)-cycle/constructive-alignment-outcomes)
9. Whitton, N. 2009. *Learning with digital games*, Taylor & Francis e-Library, USA

Bioprinting: Principles and applications

Pavla Hájovská, Viera Jančovičová

Department of graphic arts technology and applied photochemistry Faculty of chemical and food technology Slovak University of Technology in Bratislava Radlinského 9, 812 37 Bratislava pavla.hajovska@stuba.sk

Abstract: *Bioprinting can be defined as an additive three-dimensional fabrication of tissues or organs using cells, biomaterials and biological molecules. Different principles, such as extrusion, laser-based techniques or inkjet may be employed. Every technology has its own advantages, but also its own limits. In general, the better resolution we want to achieve, the greater challenge it is to prepare the bio-material with the required rheological properties. The main goal of the field of bioprinting is the three-dimensional printing of functional autologous organ transplants.*

Keywords: *bioprinting, extrusion, laser-based bioprinting, inkjet, bioink*

1. Motivation

Since the first kidney transplant in 1954, the great progress in organ transplantation has led to an increase in demand for transplantable solid organs. [1–3] In spite of great success, severe constraints still exist, hindering the development of transplantation. The major issue is the access of sufficient tissues and organs for all the patients. Many patients will possibly die waiting for available organs due to the long transplant waiting lists. [1]

Tissue engineering has grown as a multidisciplinary scientific field, which combines engineering principles with life sciences to replace damaged tissues or restore malfunctioning organs by mimicking native tissue. [3] Several traditional fabrication techniques have been used for tissue scaffolds, including phase separation, membrane lamination, melt molding, fibre bonding, gas foaming, solvent casting, freeze drying, etc. Most of these techniques are, however, limited in terms of manufacturing reproducibility and flexibility. [1,3]

Bioprinting, using additive layer-by-layer fabrication manner, has shown the potential to circumvent the above limitations in traditional solid scaffold-based tissue engineering approach and therefore, has brought hope to patients waiting for donors. [1]

2. Definition of bioprinting

In general, bioprinting uses a computer-controlled 3D printing device to accurately deposit cells and biomaterials into precise geometries with the goal being

the creation of anatomically correct biological structures. To date, a complete fully functional organ has not been printed, but it remains the primary long-term goal of bioprinting. [4]

3. Principles

A bioprinting system consists of three major components, namely: (1) hardware system, (2) software system, and (3) the transferring medium to deliver the cells. Deposition of cells is carried out in a medium using an external source of energy such as laser, mechanical, thermal, or pneumatic potential energy. The medium, which is called the bioink, enables the transfer of cells to the printing stage. The bioink is made of aqueous biocompatible materials that allow cells to grow and oxygenize sufficiently to keep them viable. [3]

As can be seen on Figure 1, bioprinting techniques can be categorized into three major groups according to their working principles: extrusion-, laser- and inkjet-based bioprinting. [1–4]

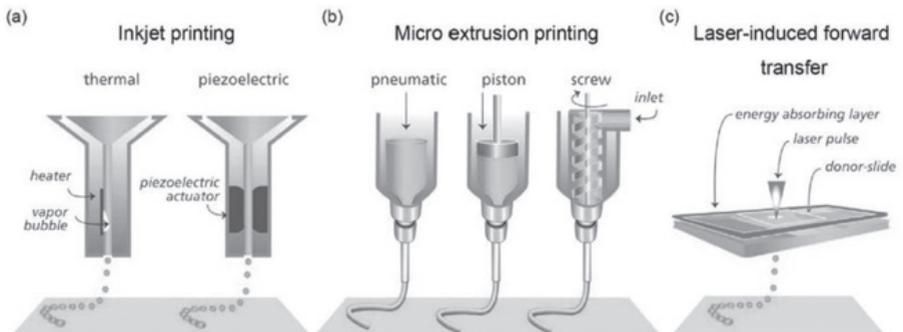


Fig. 1: Schematic presentation of three major bioprinting techniques [5].

3.1. Extrusion-based bioprinting

Extrusion-based bioprinting systems rely on dispensing of larger polymer or hydrogel strands through a micronozzle and positioning them via computer-controlled motion either of the printing heads or collecting stage. For this method, polymer or hydrogel is generally loaded in metallic or plastic syringes and dispensed via either pneumatic, piston-driven, or screw-driven force on a building platform (see Figure 1b). The resolution that can be achieved with extrusion-based printing is in the order of 200 μm , which is considerably low compared to laser- or inkjet-based systems. On the contrary, fabrication speed using this technique is significantly higher and anatomically shaped constructs can be generated. [6]

3.2. Laser-based bioprinting

Laser-based bioprinting utilizes a laser pulse directed via mirrors onto a bioink layer above the substrate. This induces a high-pressure bubble to be formed by the ensuing heat, displacing some of the ink and spurring cell-laden droplets to be deposited on the substrate. Laser-based bioprinting consists of two types, including processes based on photopolymerization (i.e., stereolithography and its modifications) and processes based on cell transfer (i.e., laser-induced forward transfer – see Figure 1C). The printing process requires the biomaterial to be compatible over several criteria, from fluid mechanics to rapid crosslinking after printing, introducing the great limitation for materials. Laser-based bioprinting has the highest resolution ($< 50 \mu\text{m}$) and precision among all three methods, however, the need of using this method has to be considered, as it requires a highly intricate setup, making it the most expensive modality. Also the long-term effect of laser exposure on the cells is still unknown. [2]

3.3. Inkjet-based bioprinting

Inkjet printing is a non-contact printing technique that takes data from a computer and reproduces it onto a substrate by ejecting tiny ink drops on a drop-on-demand manner. [1]

Inkjet printers depend on two technologies to fire the droplets. In a thermal inkjet printer (also known as bubble-jet) a small heater, about 50 microns in diameter, causes a bubble of vapor to form in the ink. The expanding bubble pushes a drop of ink through the nozzle in a few microseconds. The ink then refills the cavity and the process is repeated at a frequency of 1 kHz or more. [7]

For a piezoelectric inkjet printing process, ink drops are ejected through actuation generated by the piezoelectric actuator in the reservoir. A short current pulse is applied to a piezoelectric element instead of the heater, leading to a shape change of the fluid reservoir. The fluid is ejected from the nozzle as a result of the reservoir contraction. After jetting the fluid, the reservoir regains its original shape and is refilled for the next ejection. [1,7]

Droplet sizes of inkjet printers are usually quoted in picoliters, with typical volumes being 1-100 pl, corresponding to a diameter range from 12 to 60 μm . On impact, drops will typically spread to become domes that are 2 or 3 times the initial drop diameter. [7]

The major advantages of inkjet printing are low operation cost, non-contact deposition, high automation and organ printing capability. On the other hand, inkjet printing also faces several challenges, such as nozzle orifice clogging, cell aggregation in the printer, cell degradation during the printing process or relatively low resolution (approx. 75 μm). [1] Overall comparison of bioprinting methods is summarized in the Table 1.

Tab. 1: Comparison of bioprinting techniques [8].

	Extrusion	Laser	Inkjet
Viscosity	6—10 ⁷ (mPa·s)	1—300 (mPa·s)	3,5—12 (mPa·s)
Cell density	High	Medium	Low
Cell viability	40—80%	>95%	>85%
Resolution	200 µm	< 50 µm	75 µm
Print speed	100 µm/s	2—1600 mm/s	1—10 ⁴ drops/s
Principle	Contact	Non-contact	Non-contact
Purchase cost	Low	High	Low

4. Bioinks

The ideal bioink formulation should satisfy certain biomaterial and biological requirements, some of them are presented in the Figure 2.

The printability of the bioink depends on the parameters such as viscosity of the solution, surface tension of the bioink, the ability to crosslink on its own and surface properties of printer nozzle. At best, the viscosity of the bioink should be tunable, to facilitate the usage of the same bioink in different printing machines. Extrusion and inkjet printers need a bioink with a shear thinning property to compensate the high shear stress developed during the printing. The printed structure needs enough stiffness to retain the 3D structure as well as it should support the direct cellular behaviors.

The other important desirable aspects for a bioink include *in situ* gelation, low cost, industrial scalability, biomimicking the tissue internal structures, mechanical integrity, short post printing time for maturation, and immunological compatibility, when implanted *in vivo* and wide variety of different types of cells should be employed. Permeability of oxygen gas, metabolic wastes and nutrient transport are also important. These basic requirements are very important while selecting a successful bioink material for 3D bioprinting. [9]

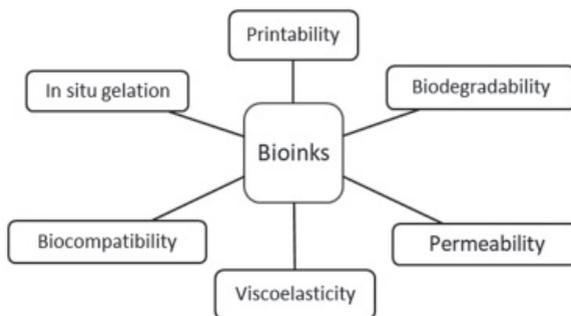


Fig. 2: Important requirements for bioinks.

5. Current applications

Compared to conventional 3D printed devices, current 3D bioprinting models and tools provide a base for further development of biomedical applications including, but not limited to scaffolds, tissue constructs, drug screening systems, etc. [10] Some of the potential applications of bioprinting in tissue engineering are summarized in the Table 2.

Tab. 2: Examples of potential bioprinting applications of various tissues [9–11].

Organ/tissue	Polymeric material	Printing method
Blood vessels	Acrylated HA-PEG	Inkjet
	Alginate	Extrusion
Bone	Hydroxyapatite, PEGDA	Inkjet
	Nanocellulose, alginate	Extrusion
Cartilage	Collagen	Laser
	Polyethyleneglycol	Inkjet
Skin	Bioink Matrigel®	Extrusion
Cornea	Collagen+Laminin	Laser
Liver	Thiol-HA, Gelatin	Extrusion
Neural	Fibrin	Inkjet
Cardiac	Collagen	Extrusion
Kidney	Gelatin-fibrin	Extrusion
Skeletal muscle	Alginate, gelatin	Extrusion

6. Conclusion

Since its inception, 3D bioprinting has made a great progress towards its absolute goal of functional organ printing. Despite an advancement in printing systems, bioprinting still needs further enhancements in different areas such as bioink development, resolution improvement, fabrication speed increase, 3D-printed product commercialization, etc. However, considering the results of the ongoing research in this field, it is reasonable to expect bioprinting to evolve into an essential part in patient-specific regenerative medicine.

Acknowledgment

This work was supported by Slovak University of Technology, through Young researcher support program, project Bioink.

7. References:

1. C. K. Chua, W. Y. Yeong, Bioprinting, World Scientific, 2015. doi:10.1142/9193.
2. A. N. Leberfinger, S. Dinda, Y. Wu, S. V. Koduru, V. Ozbolat, D. J. Ravnic, I. T. Ozbolat, Bioprinting functional tissues, Acta Biomater. 95. (2019) 32–49. doi:10.1016/j.actbio.2019.01.009.

3. I. T. Ozbolat, 3D Bioprinting: Fundamentals, Principles and Applications, Elsevier Inc., 2016.
4. A. Skardal, Bioprinting essentials of cell and protein viability, in: Essentials 3D Biofabrication Transl., Elsevier Inc., 2015: pp. 1–17. doi:10.1016/B978-0-12-800972-7.00001-3.
5. J. Malda, J. Visser, F. P. Melchels, T. Jüngst, W. E. Hennink, W. J. A. Dhert, J. Groll, D. W. Huttmacher, Engineering hydrogels for biofabrication, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5011–5028. doi:10.1002/adma.201302042.
6. F. Pati, J. Jang, J. W. Lee, D. W. Cho, Extrusion bioprinting, in: Essentials 3D Biofabrication Transl., Elsevier Inc., 2015: pp. 123–152. doi:10.1016/B978-0-12-800972-7.00007-4.
7. P. Calvert, T. Boland, Biopolymers and cells, in: *Inkjet Technol. Digit. Fabr.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012: pp. 275–306.
8. D. Sundaramurthi, S. Rauf, C. A. E. Hauser, 3D bioprinting technology for regenerative medicine applications, *Int. J. Bioprinting.* 2 (2016) 9–26. doi:10.18063/IJB.2016.02.010.
9. J. Gopinathan, I. Noh, Recent trends in bioinks for 3D printing, *Biomater. Res.* 22 (2018). doi:10.1186/s40824-018-0122-1.
10. W. Aljohani, M. W. Ullah, X. Zhang, G. Yang, Bioprinting and its applications in tissue engineering and regenerative medicine, *Int. J. Biol. Macromol.* 107 (2018) 261–275. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.08.171.
11. W. L. Ng, C. K. Chua, Y.-F. Shen, Print Me An Organ! Why We Are Not There Yet, *Prog. Polym. Sci.* 97 (2019). doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.101145.

Samoprepisovací papier ako objekt forenzného skúmania

Silvia Stašková, Milena Reháková, Dominika Miklovičová

Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava 812 37, silvia.staskova@stuba.sk

Abstract: *Carbonless paper was used from half of the 20th century. Nowadays many forms of carbonless paper are used in different sectors, mainly in banking, insurance or justice. However, increased use of carbonless paper has increased their criminal activity. For that, records created on carbonless papers are subject of forensic examination of documents. Many of them contain elements that are not visible in visible light. It supposes that these elements could arise from carbonless paper. The aim of this study was to analyze the composition of carbonless paper. The main attention was focused on the properties of writing tools and their luminescence in IR light. For analyzing material the composition of the carbonless paper was used the method SEM-EDS. Based on this method, it was found that the composition of the carbonless paper on the top and on the bottom side is different. The top side consists of a receiver layer with clay particles and an activator serving as a proton donor for reaction with a dye precursor. The bottom layer is formed by microcapsules which carry the dye precursor until it breaks down by the pressure.*

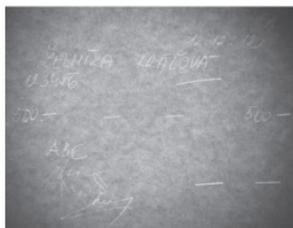
Keywords: *carbonless paper, SEM-EDS, luminescence in IR light.*

1. Úvod

Predchodcom samoprepisovacieho papiera je kopírovací (uhl'ový papier), ktorý sa používal od 19. storočia. Išlo o papier potiahnutý zmesou vosku a pigmentu, ktorý sa vkladal medzi dva listy papiera za účelom vytvorenia kópie súčasne s originálom [1].

Samoprepisovací papier je špeciálnym typom papiera, ktorý sa vyskytuje aj pri kriminalistickom skúmaní dokumentov. Tento druh papiera uviedla na trh spoločnosť National Cash Register Company v roku 1954, pričom sa používa dodnes. Používa sa na prenos (kopírovanie) originálneho, ručne alebo na stroji písaného dokumentu na ďalší hárok za využitia prítlaku [2].

Počas forenzej analýzy, sa na skúmaných dokumentoch občas vyskytujú určité kontúry. Ak sa použije veľmi silný prítlak písacieho prostriedku, kontúry sa môžu objaviť aj na viacerých podložených papieroch. Niektoré nie sú viditeľné voľným okom, no luminiskujú v IČ svetle. V takýchto prípadoch sa predpokladá, že mohli vzniknúť pretlakom písma cez samoprepisovací papier na kancelársky papier (obr. 1).



Obr.1: Kancelársky papier, položený pod samoprepisovacím papierom.

1.1 Zloženie a druhy samoprepisovacieho papiera

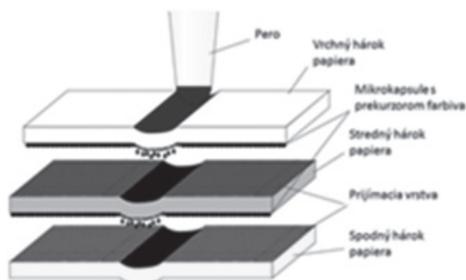
Mikrokapsule s prekurzorom farbiva

Mikrokapsule v samoprepisovacom papieri obsahujú prekurzor farbiva. Keď na papier pôsobí tlak, mikrokapsule prasknú, uvoľní sa prekurzor farbiva a zreaguje s aktivátorom prítomným v prijímacej vrstve ďalšieho hárku samoprepisovacieho papiera [3].

Prekurzor farbiva je bezfarebná organická zlúčenina (leuko-farbivo), ktorá sa stáva farebnou po reakcii s H^+ dodaného kyselinou (protonácia). Najpoužívanejším prekurzorom farbiva je laktón kryšálovej violete [3].

Prijímacia vrstva

V prijímacej vrstve sa nachádza elektrónakceptorový aktivátor, ktorý je donorm protónu pre reakciu s leuko formou farbiva, nachádzajúcou sa v mikrokapsuliach. Typická prijímacia vrstva je zložená z ílov, napríklad z bentonitu [3]. Na obrázku 2 je znázornené zloženie samoprepisovacieho papiera.

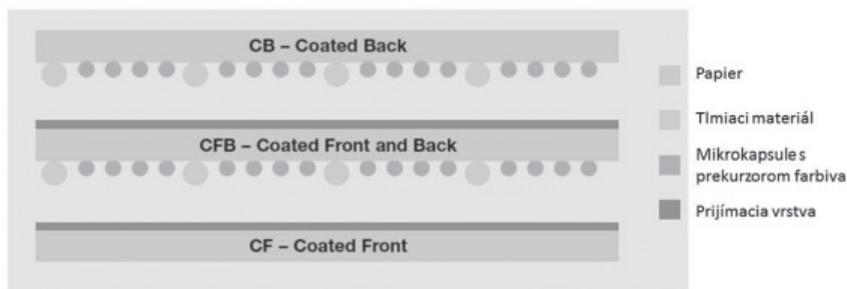


Obr. 2: Samoprepisovací papier [4].

Existujú dva druhy samoprepisovacích papierov, ktoré sú odlišné v usporiadaní jednotlivých vrstiev. Prvým typom je spárovaný systém a druhým sebestačný systém.

Spárovaný systém

Pri spárovanom systéme sa samoprepisovací papier skladá z dvoch listov papiera. Prvý papier obsahuje na rube vrstvu mikrokapsuliek, v ktorých sa nachádza zmes bezfarebného prekurzora farbiva a oleja. Druhý papier obsahuje na lícnej strane absorpčnú vrstvu. Ak sa na vrchný papier vyvinie tlak, mikrokapsule prasknú, čím sa uvoľní prekurzor farbiva, ktorý následne zreaguje s aktivátorom v prijímacej vrstve za vzniku viditeľného obrazu. Medzi tieto dva papiere sa vkladajú aj ďalšie, ktoré kombinujú predchádzajúce popísané vrstvy. Na lícnej strane majú absorpčnú vrstvu a na rubovej vrstvu mikrokapsuliek s prekurzorom farbiva [5]. Takéto usporiadanie listov papiera umožňuje vytvoriť viacero kópií súčasne (obr. 3).

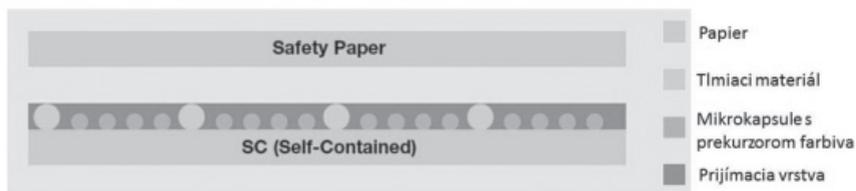


Obr. 3: Spárovaný systém [5].

Sebestačný systém

Pri tomto systéme samoprepisovací papier obsahuje mikrokapsule s prekurzorom farbiva aj aktivátor spolu na lícnej strane hárku (obr. 4).

Po prasknutí kapsúl prekurzor reaguje priamo s aktivátorom, tým pádom je potrebný len jeden list samoprepisovacieho papiera. [5]



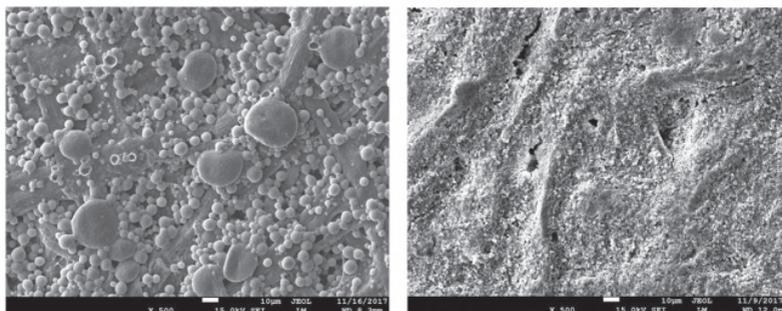
Obr. 4: Sebestačný systém [5].

2. Experiment

2.1 SEM-EDS analýza samoprepisovacieho papiera

Analýza zloženia samoprepisovacieho papiera sa vykonala pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM).

Z literatúry je známe, že samoprepisovací papier má rozdielne zloženie z vrchnej a spodnej strany. Na obrázku 5 je elektrónovým mikroskopom zachytený rez samoprepisovacieho papiera pri 500-násobnom a 1000-násobnom zväčšení. Jasne vidieť rozdiel medzi prijímacou vrstvou (hore) a vrstvou mikrokapsúl (dole). Tmavý pás v strede, ktorý sa nachádza medzi nimi, je papier tvorený zlisovanými vrstvičkami.



Obr. 5: a) Vrchná strana s prijímacou vrstvou (vľavo); b) spodná strana s mikrokapsulami (vpravo) samoprepisovacieho papiera zachytená elektrónovým mikroskopom.

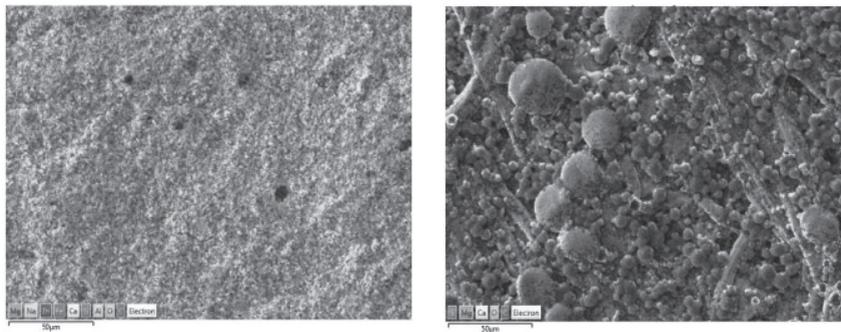
Okrem samotného pozorovania sa vykonala aj EDS analýza povrchu samoprepisovacieho papiera. Na jej základe sa zistilo, že okrem uhlíka a kyslíka bolo na vrchnej strane prítomné značné množstvo vápnika, kremíka, hliníka a malé množstvo magnézia, zinku, železa a sodíka (obr. 6). Na spodnej strane bola zaznamenaná tak isto okrem uhlíka a kyslíka prítomnosť vápnika, magnézia a kremíka, avšak v oveľa menšej miere. To svedčí o prítomnosti zlúčenín typu bentonitu.

2.2 Sledovanie luminiscencie laktónu kryštálovej violete

Najrozšírenejším prekurzorom farbiva v samoprepisovacích papieroch je laktón kryštálovej violete. Laktón kryštálovej violete patrí medzi trifenylnmetánové leuko-farbivá, je to laktónový derivát kryštálovej violete. Po nanosení na samoprepisovací papier prebehne protonizačná reakcia medzi leuko-formou farbiva a zlúčeninami prijímacej vrstvy, čím sa na podložke vytvorí farebný obraz.

Ak je podložkou obyčajný (kancelársky) papier, prítomnosť farbiva voľným okom nie je viditeľná. Keďže laktón kryštálovej violete má luminiscenčné vlastnosti, pomocou vhodného nastavenia vlnových dĺžok je možné odhaliť jeho prítomnosť.

V experimente sa použili rôzne filtre v intervale vlnových dĺžok 380 – 800 nm. V tabuľke 1 sú uvedené rozsahy vlnových dĺžok, pri ktorých bola sledovaná miera luminiscencie laktónu kryštálovej violete.



Obr. 6: EDS analýza povrchu a) vrchnej strany (vľavo); b) spodnej strany (vpravo) samoprepisovacieho papiera.

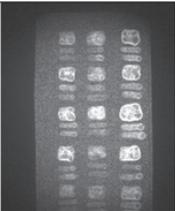
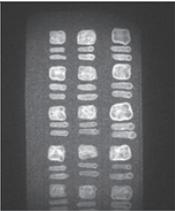
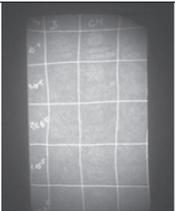
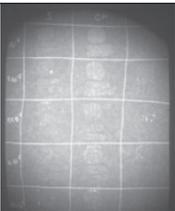
V prípade roztokov laktónu, nanesených na samoprepisovací papier, bola luminiscencia dobre pozorovateľná v celom používanom rozsahu vlnových dĺžok, a to pri všetkých koncentráciách (tab. 1, riadok 1). Laktón vykazoval známky luminiscencie aj pri roztokoch nanesených na kancelársky papier, avšak nie pri všetkých vlnových dĺžkach a v menšej miere (tab. 1, riadok 2). S prídavkom kyseliny octovej sme luminiscenciu laktónu na kancelárskom papieri dokázali sledovať aj pri nižších vlnových dĺžkach (tab. 1, riadok 3, stĺpec 2).

Overili sme, že, po nanesení na kancelársky papier viditeľný záznam nevznikne. Je to spôsobené absenciou prijímacej vrstvy s aktivátorom na kancelárskom papieri. Avšak pozorovaním IČ luminiscencie pomocou videospektrálneho komparátora (VSC) sme laktón boli schopní sledovať aj na kancelárskom papieri, aj keď v menšej miere, ako na samoprepisovacom papieri, a nie v celom rozsahu vlnových dĺžok. Na základe tohto pozorovania sme zistili, že laktón kryštálovej violete je schopný luminiskovať v IČ oblasti a jeho prítomnosť na kancelárskom papieri sa dá pomocou vhodného nastavenia vlnových dĺžok odhaliť aj pri veľmi nízkej koncentrácii.

Toto zistenie je dôležité z hľadiska skúmania dokumentov a to v prípadoch, kedy sú zaznamenané fragmenty luminiskujúcich záznamov na miestach, kde nie sú vôľne viditeľné žiadne grafické znaky. Napr. identifikáciou neznámych grafických znakov sledovaných výhradne v IČ oblasti možno odhaliť údaje, ktoré nie sú súčasťou dokumentu, ale boli vytvorené na dokumente pri inej činnosti využívajúcej samoprepisovací papier.

Obsahom ďalších experimentov môže byť sledovanie intenzity luminiscencie v závislosti od podmienok starnutia záznamu, čo by mohlo viesť k informáciám súvisiacim s vekom záznamu.

Tab. 1: Sledovanie luminiscencie laktónu kryštálovej violete na samoprepisovacom a kancelárskom papieri.

λ / nm	380 – 485	515 – 640	585 – 720
Laktón na samoprepisovacom papieri			
Laktón na kancelárskom papieri			
Laktón + kys.očková na kancelárskom papieri			

3. Záver

Pomocou elektrónového mikroskopu sa preukázal rozdiel medzi vrchnou (prijímacou) a spodnou vrstvou. Na základe EDS analýzy povrchu samoprepisovacieho papiera sa zistilo, že spodná strana papiera obsahuje syntetický kopolymér, ktorý je súčasťou mikrokapsúl a vrchná strana papiera obsahuje chemické prvky, ktoré sa vyskytujú aj v íle typu bentonitu. Sledovaním luminiscencie laktónu kryštálovej violete na samoprepisovacom a kancelárskom papieri sa zistilo, že laktón kryštálovej violete je schopný luminiskovať v IČ oblasti a jeho prítomnosť na kancelárskom papieri sa dá pomocou vhodného nastavenia vlnových dĺžok odhaliť aj pri veľmi nízkej koncentrácii. Takéto zistenie je dôležité pri získavaní doplňujúcich poznatkov v procese skúmania dokumentov.

4. Literatúra

1. RIGGS, R. Makin' copies: the complete history, 2009. Dostupné na internete <<http://mentalfloss.com/article/23463/makin-copies-complete-history>>
2. Fan, Y.B., Liu, Y., Yu, J., Wang, X., F., Liu, H., L., Xie, M. Distinguishing and dating carbonless copy papers by ultra-high-performance liquid chromatography and mass spectrometry. Elsevier Ltd. 2014. *Dyes and pigments* 113 (2015) 618–626..
3. WHITE, M. A. The chemistry behind carbonless copy paper. *Journal of chemical education*. Vol. 75, No. 9, 1998.
4. STANSBERRY, B. The composition of carbonless paper. [online] In: premierpaper.com, 2014.
5. <http://www.premierpaper.com/the-composition-of-carbonless-paper/>
6. GLATFELTER Technical bulletin. Carbonless papers: Printing and handling. Glatfelter s. 1–2, 2005.

1921-2021



Slovenská Grafia

Print & Finishing Services

TLAČÍME HISTÓRIU SLOVENSKA.
WE PRINT THE HISTORY OF SLOVAKIA.
WIR DRUCKEN GESCHICHTE IN DER SLOWAKEI.
МЫ ПЕЧАТАЕМ ИСТОРИЮ В СЛОВАКИИ.

www.grafia.sk



Partner Fakulty chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

ŠPECIALIZOVANÁ TLAČIAREŇ PRE NÁPOJOVÝ A POTRAVINÁRSKY PRIEMYSEL



CELOOBVODOVÉ ETIKETY
SHRINK SLEEVES - RUKÁVOVÉ ZMRŠTITELNÉ ETIKETY
REZANÉ A VYSEKÁVANÉ ETIKETY
SAMOLEPIACE ETIKETY
FLEXIBILNÉ OBALY

UV OFSET
UV FLEXO
OFSET
DIGITÁLNA TLAČ
SIEŤOTLAČ
RAZBA
REZANIE
VYSEKÁVANIE

ALUPRINT, S.R.O, DIELENSKÁ KRUŽNÁ 24
038 61 VRÚTKY, SLOVENSKO, TEL.: +421 43 4210 711
www.aluprint.sk





IMAGINE

The best is getting even better

The Jet Press 720S has changed the perception of what a digital press can achieve, setting new standards in quality and performance. Now, our new, third generation Jet Press 750S adds a speed of 3,600 sheets per hour and even better up-time, to the same breathtaking quality. So don't just upgrade your existing offset press, take your business to the next level with the Jet Press 750S.

www.imagineinkjet.com/printweek

FUJIFILM
Value from Innovation

It has never been this small, light, and easy before.

FPA touch!

Fiber Potential Analyzer

CAS touch!

Charge Analyzing System



» The Charge Measuring Twins for Particle Charge and Zeta Potential Analysis.

2 devices in 1 transport case or each device in 1 transport case with carry-on luggage size.

emtec
Innovative Testing Solutions

emtec Electronic GmbH
www.emtec-electronic.com

AFG
ANALYTIC GMBH

AFG Analytic GmbH
www.afg-analytic.com

OTVÁRAME VÁM NOVÉ MOŽNOSTI...

PAPIER, OBALOVÝ MATERIÁL, TLAČOVÉ FARBY - to od nás už poznáte.
Viete však, že máme pre Vás aj **produkty z NOVÝCH oblastí?**

- **CHÉMIA A ČISTIACE
PROSTRIEDKY**

prostredníctvom akvizície
ČistiaceBednárik s.r.o.

- **HYGIENA**

priemyselná, ale
aj pre kuchyne
a toalety



Printing&Packaging

grafické papiere a kartóny

Office

kopírovacie papiere a obálky

Design

špeciálne dizajnové papiere
a obálky

Consumables

tlačové farby a pomocné tlačové
prostriedky, ofsetové platne,
gumové potahy

Hygiena

sortiment hygieny, čistiaca
chémia, pracovné pomôcky,
priemyselná hygiena



FARBA JE NAŠA VÁŠEŇ

POKROČILÁ TECHNOLOGIA TLAČE V SKÚSENÝCH RUKÁCH

**ROZNORODOSŤ NAŠICH VÝROBNÝCH MOŽNOSTÍ GARANTUJE
OPTIMÁLNU TECHNOLOGIU PRE VAŠU ZÁKAZKU.**

- komplexná technológia tlače a spracovania, zároveň pre hárkový ako aj kotúčový ofset
- najväčší výber tlačových formátov (B2, B1, A0, B0, viaceré formáty pri kotúčovej tlači)
- jeden z najmodernejších hárkových strojov v Európe – 8-farebná KBA Rapida 145

NEOGRAFIA, a.s.
Sučianska 39A
038 61 Martin-Priekopa
Slovakia



KNIHY



ČASOPISY



KATALÓGY



HÁRKOVÁ
TLAČ



KOTÚČOVÁ
TLAČ



KNIHÁRSKE
SPRACOVANIE



NEOGRAFIA

www.neografia.sk



WORLDSTAR



 **grafobal**

GRAFOBAL, akciová spoločnosť

výrobca obalov z hladkej lepenky,
kaširovanej vlnitej lepenky a polygrafickej produkcie

rešpektovaný a spoľahlivý partner



- viac ako 80 rokov skúseností na obalovom trhu
- dodávateľ globálnych spoločností aj slovenských výrobcov potravín a hygienického tovaru
- výroba fólií (LDPE, LLDPE a cast fólií), potlač, laminácia, výroba vreciek a tašiek
- vlastná výroba hĺbkotlačových valcov, flexo platní a pre-press štúdio
- najnovšie technológie



WORLDSTAR
WINNER 2018



Obaly na kávu s papierovým efektom



*v potlačí neplávame
v potlačí sme doma*

SUPER

sales@chemosvit.sk

www.chemosvitfolie.com



NÁRODNÝ PROJEKT

SEKTOROVO RIADENÉ INOVÁCIE

„MONITOROVANIE INOVÁCIÍ DO VŠETKÝCH SEKTOROV
NÁRODNÉHO HOSPODÁRSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
S URČENÍM BUDÚCICH KLÚČOVÝCH
KOMPETENCIÍ PRACOVNEJ SILY“

Dodávateľ hlavných aktivít

TREXiMA

Tento projekt sa realizuje vďaka podpore z Európskeho sociálneho fondu v rámci Operačného programu Ľudské zdroje.





SKUPINA SPOLOČNOSTÍ BUKÓZA HOLDING

Skupina spoločností **BUKÓZA HOLDING** (SSBH) sa radí medzi moderné spoločnosti s viac ako polstoročnou históriou, k významným drevospracujúcim podnikom na Slovensku a k najvýznamnejším zamestnávateľom Prešovského regiónu.



Produktové portfólio SSBH:

- 🌱 papierenská buničina (producent týchto buničín, spoločnosť BUKOCEL, a. s., je tiež držiteľom certifikátu ISO 9001:2008 na výrobu bielených papierenských buničín a tiež certifikácie PEFC, FSC),
- 🌱 elektrická a tepelná energia (spoločnosť BUKÓZA ENERGO, a. s. a Tepelné hospodárstvo mesta Vranov nad Topľou),
- 🌱 prášková celulóza (v poslednej etape príprav pre nábeh výroby).

V oblasti životného prostredia sa SSBH snaží v najširšom možnom spektre eliminovať nepriaznivé dopady, čoho príkladom je:

- zníženie znečistenia odpadových vôd v parametri AOX,
- zníženie vypúšťaných emisií do ovzdušia,
- zníženie spaľovaných fosilných palív (uhlia) o 50 – 70 % a tým zníženie množstva emisií CO₂, TSL a SO₂,
- vybudovanie ochranných vaní veľkoobjemových zásobníkov a stáčacích miest chemikálií,
- zvýšenie účinnosti čistenia odpad. vôd v CHSK nad 55 % a BSK nad 95 %.

TYPOSET

SIMPLY BRILLIANT PRINT



Certified Studio

for digital fine art printing



Hahnemühle

Viac ako 25 ročné skúsenosti,
špičkové zariadenia a profesionálny tím
vám poradí a zabezpečí to,
čo potrebujete.

Certifikované nátlacky

Fine Art Print — tlač najvyššej kvality

Fotoknihy goSTORYgo

Tlač kníh (V1, V2, V4 a V8) od 1 ks

Výsek a bigovanie od 1 ks

Krabičky a obaly

Potlač aj štrukturovaných papierov

Samolepky s výsekom i násekom

Profesionálna predtlačová príprava fotografií

Akékoľvek atypické tlačoviny od 1 ks

TYPOSET, s. r. o, Račianska 190, 831 06 Bratislava
tel.: +421-2-21 29 50 00, +421 905 62 79 36 | www.typoset.sk



TBB

TBB a.s.

- s viac ako 30 mil. kníh vyrobených ročne je jedným z najväčších výrobcov v strednej Európe
- má svoje výrobky na pulkoch vo viac ako 60-tich krajinách sveta
- kladie stály dôraz na minimalizáciu enviromentálnych aspektov svojej činnosti
- je držiteľom certifikátov: ISO 9001, ISO 12647 (PSO), PDF-X output, ISO 14001, FSC, ClimatePartner, ISO 45001, Smeta-Sedex

www.tbb.sk

Modernize Your Press

CIP3 Digital Ink Preset
Closed-Loop Color Control Systems



druPA

April 20-28, 2021

Navštívte náš
PRINTFLOW
stánok F20 hala 7a



4 000 zmodernizovaných strojov v 70 krajinách sveta

VYDAVATEĽSTVO CBS spol, s.r.o.

Vydavateľstvo CBS sa zameriava na vydávanie **leteckých kníh, ručne maľovaných máp a turistických máp**. K dnešnému dňu vytvorili viac ako 100 kníh o leteckých fotografiách, ktoré ukazujú všetky slovenské regióny netradičným pohľadom "z neba". Okrem iného publikuje aj **edíciu Čarovného Slovenska**, ktorá zhromažďuje tých najlepších amaterských fotografov, vďaka ktorým môže spoznávať Slovensko "čarovne".

Vydavateľstvo CBS je známe ako aj **popredný európsky výrobca ručne maľovaných máp**. Po akvizícii kartografickej časti bývalého štátneho podniku **VKÚ Harmanec** v roku 2016 sa stal **najväčším vydavateľom kartografických máp na Slovensku**.

V roku **2018** spoločnosť založila a odvtedy prevádzkuje **Slovenské múzeum Máp**.

JEDINEČNÝ POHĽAD *na krajinu*

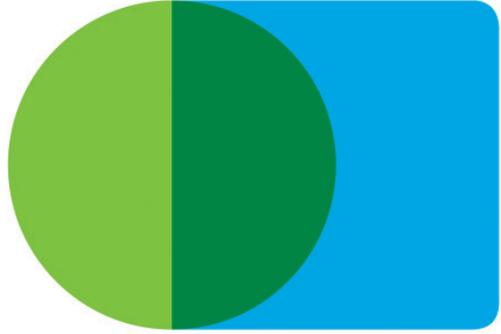


CBS spol, s. r. o.
Kynceľová 54
974 01 Banská Bystrica
Slovensko

Tel.: +421 911 176 101
E-mail: info@cbs.sk
www.cbs.sk



Innovative by nature



delfort

 Ceiba[®]

HERMES
L a b S y s t e m s

REFERENČNÍ TABULKY PRO FOTO, VIDEO A OPTIKU

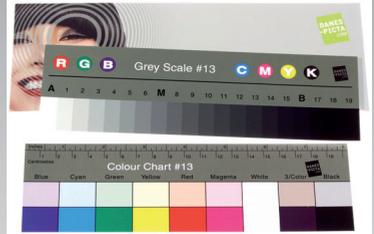
NAŠE SPOLEČNOST MÁ
30 LETOU TRADICI
V NAVRHOVÁNÍ & VÝROBĚ
TESTOVACÍCH OBRAZCŮ



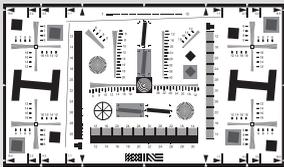
ŠEDÉ TABULKY



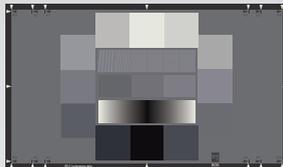
BAREVNÁ TABULKA
"MACBETH"
s programem na
ICC profilaci kamer



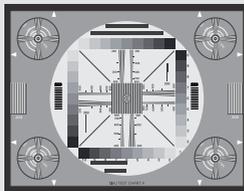
"KODAK" ŠEDÉ STUPNICE S
BAREVNÝMI TABULKAMI



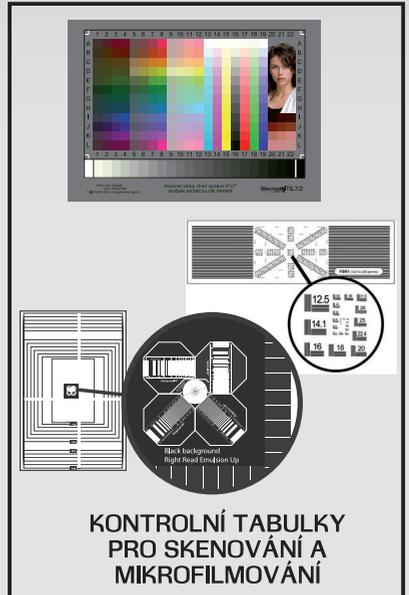
ISO TABULKY PRO DIGITÁLNÍ KAMERY



TESTOVACÍ PŘEDLOHY PRO VIDEO



ŠEDÉ STUPŇOVÉ KLÍNY
PRO FOTO I PRO LABORATOŘ



KONTROLNÍ TABULKY
PRO SKENOVÁNÍ A
MIKROFILMOVÁNÍ

VYRÁBÍME TABULKY VŠECH TYPŮ A VELIKOSTÍ.
PRO FOTOGRAFY, VIDEO STUDIA, ZOBRAZOVACÍ PRŮMYSL I TESTOVACÍ LABORATOŘE.
NAŠE TABULKY EXPORTUJEME DO CELÉHO SVĚTA

PODROBNÝ SORTIMENT NAJDETE NA WWW.DANES-PICTA.COM

AP Service

už 21 rokov optimálnych riešení v oblasti polygrafie



drupa

April 20-28, 2021
Düsseldorf/
Germany
www.drupa.com

Navštívte nás:
Stánok F20 hala 7a



Návrh a výroba výsekových foriem

- Zhotovovanie návrhov a funkčných vzoriek
- Spodná príprava - drážkovacie kanáliky a podkladové pásy



Farby, aditíva, chémia

- Miešanie 1000 odtieňov Pantone farieb do 6 hodín



Rezačky papiera

- Nové nože a frézy pre jednoožové rezačky, trojrezy, knihárske linky
- Široká ponuka dorezových líšt
- Programovateľný systém thINKCUT
- Doplnkový sortiment: dorážače, ochranné lišty, držiaky...



Špeciálne technológie pre tlačové stroje

- Systém (CIP3) prepojenia CTP systémov s tlačovými strojmi rôznych výrobcov
- Systém automatickej denzitometrickej kontroly prostredníctvom skenovacích spektrofotometrov so spätnou väzbou
- TECHKON - meracie prístroje



DENS
ručný denzitometer



SpectroDENS
ručný spektrofotometer



SpectroPLATE
presné meranie tlačových platní



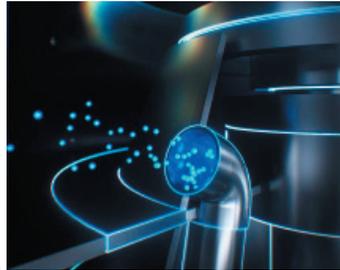
ANDRITZ screen dilution upgrade

WPPPA 11-12.03. 2020

Presenter: Mark Leonhardt, ANDRITZ Fiedler GmbH

ANDRITZ has developed a screen dilution upgrade to reduce reject thickening and at the same time protect the rotor interior from contaminants

This smart solution leads to huge fiber savings and reduces maintenance costs.



THE CHALLENGE

During the screening process the stock tends to thicken towards the reject end. This becomes more critical with narrow slots, which are often needed in order to meet the required screening efficiency. Thickening leads to higher fiber losses, lower yield, and can even cause plugging. Secondly, vortex inside the screen, created by the rotor rotation, drags plastics and other contaminants into the center of the rotor. These particles wrap around the shaft, in the end damaging the mechanical seal or even the complete bearing unit.

THE SOLUTION

Dilution water is fed underneath the rotor. The water flows through the holes on the rotor shell into the screen room providing effective dilution already in the screening zone. This leads to reduced thickening and minimizes fiber losses.

Sealing rings between the rotor and bearing unit keeps the overpressure inside the rotor for controlled water flow. The overpressure also prevents contaminants entering and accumulating inside the rotor. Shut-down and cleaning intervals can be extended significantly resulting in reduced maintenance costs.

RESULTS

This paper includes references as well as an example of a successful upgrade that resulted in extended maintenance intervals and in enormous monetary benefits.

Hľadáš spoľahlivého partnera pre správu svojho IT?

Správa IT systémov

Správa tlačového prostredia

Audit a konzultácie

Bezpečnosť systémov

Dátové a hlasové systémy

Hardvérové produkty

Monitorovacie systémy

Virtualizácia



TECTON[®]

Skús to s nami!

www.tecton.sk

 **ProJet B.V.**

Professional high pressure water jet technology

xeroxTM



KASICO[®]

A.S. ~ TLAČIAREŇ CENÍN ~ BRATISLAVA

CERTEX a.s.

RSM

Road Safety Management

KOENIG & BAUER



Mediální sponzori a další sponzori sůtaže Fotografia Academica 2020

mabets

Double Atelier



polygrafia
fotografia.sk



František Martančík – NOVUM F&M

www.polygrafia-fotografia.sk



2020 PIATA KONFERENCIA PRINTPROGRESS

SPÁJAME ODVETIA !

24.-25. september 2020, Holiday Inn v Trnave

- Drupa 2020 - trendy a inšpirácie
- Pohľady na polygrafiu z iných odvetví
- Polygrafia očami BvB

Všetky informácie a registrácie nájdete na www.printprogress.sk, alebo nás kontaktujte mailom: veldan@veldan.sk

Organizátor: **VELDAN** .

Neváhajte a registrujte sa - počet miest je limitovaný.

Partneri:



KOENIG & BAUER

FUJIFILM



RICOH
imagine. change.

HEIDELBERG



xerox

IGEPA group

cicero
STABRO GROUP

Podporovatelia:



Svaz
polygrafických
podnikateľů, z.s.

Mediálni partneri: **PrintProgress**

polygrafia
fotografia.sk

POLYGRAFIA S L O V E N S K A

**PRIPRAVUJEME
26. vydanie**

Reklamné agentúry
Grafické štúdiá
Repro štúdiá
Multimédia a Internet
Tlačiarne
Kníhviazačstvá
Dodávatelia
Vydavateľstvá
Obaly
a obalová technika

Advertising agencies
Graphic studios
Repro studios
Multimedia and Internet
Printing plants
Bookbinders
Suppliers
Publishing houses
Packaging

2 0 2 1

26 vydanie
edition

*Verified[®]
information*

www.ismc.sk



papír a celulóza

Oborný časopis českého a slovenského papírenského průmyslu/Magazine of the Czech and Slovak Pulp & Paper Industry



číslo 7-9/2019

svět TISKU

Měsíčník o tisku a předtiskové přípravě

- ◆ Eliminace kroucení třívrstvých VL
- ◆ Seminář ACPP o recyklaci
- ◆ Licenční papírenské studium
- ◆ Statistiky CEPI 1991-2018



- Konica Minolta v ČR
- K & B – digitální transformace
- Inovativní termopapír Blue4est
- Labelexpo Europe 2019

www.svettisku.cz

Certifikované nátlčky



vyrábame certifikované nátlčky podľa ISO 12 647-7
FOGRA 51, FOGRA 52, FOGRA 39, noviný papier
a podľa ďalších ICC profilov

Fine Art Print

tlač najvyššej galerijnej kvality
fotografie, reprodukcie, obrazy a ilustrácie

Certified Studio
for digital fine art printing



TYPOSET
SIMPLY BRILLIANT PRINT

TYPOSET, s. r. o, Račianska 190, 831 06 Bratislava
tel.: +421-2-21 29 50 00, +421 905 62 79 36 | www.typoset.sk

Research and Education

Our research is focused on basic and application research, mainly in the area of complex utilization and upgrading of biomass - lignocellulosic materials. Research is funded mainly by state and international grants, and by related industrial partners.

Renewable Resources and Biobased Materials

- biorefineries, biofuels, microcrystalline cellulose, biocomposites, wood liquification, pyrolysis, complex utilization of biobased raw materials, etc.

Biopolymer materials & Biocomposites

- new biopolymers for medicine, biocomposites containing natural cellulosic nanofibers and polymers from renewable resources, biodegradable composite materials from wood particles, wheat straw composites

Woodworking, Pulp and Paper Technology

- wood biomass waste utilization, processes and technologies
- pulping, papermaking, bleaching, recycling, ozonization
Plasma-chemical treatment of lignocellulosic materials
- plasma activation, sterilization and modification of surfaces
- research and development on atmospheric plasma applications on biomass

Conservation Science and Technology

- degradation, stability and durability of natural polymers
- research and development of new methods and technologies

Laboratory of Thermal and Elemental Analysis, Laboratory of Pyrolysis and GC-MS Analysis

Contact: Dr. Igor Šurina, phone: +421 905 488 101, e-mail: igor.surina@stuba.sk

Laboratory of Thermochemical Conversions of Biomass and Bio-Fuels

Contact: Dr. Michal Jablonský, phone: +421 905 897 486, e-mail: michal.jablonsky@stuba.sk

Laboratory of Wood, Pulp and Paper Technology

Contact: Assoc. prof. Štefan Šutý, PhD., phone: +421 905 242 854, e-mail: stefan.suty@stuba.sk

Laboratory of Plasma-chemical Treatment of Lignocellulosic Materials

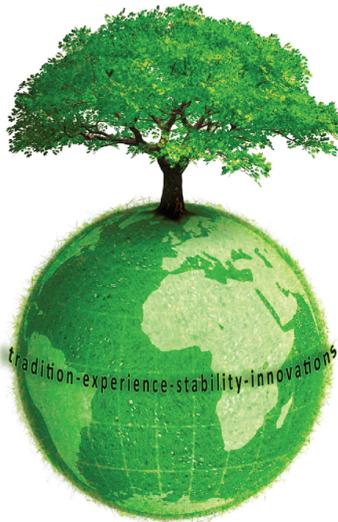
Contact: Dr. Radovan Tiňo, phone: +421 904 515042, e-mail: radovan.tino@stuba.sk

Laboratory of Conservation Science and Technology

Contact: Assoc. prof. Katarína Vizárová, PhD., phone: +421 918 671 215, e-mail: katarina.vizarova@stuba.sk

Contact us

Assoc. prof. Katarína Vizárová, PhD., ODCP FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovak Republic, phone: +421 2 5249 5381, mobile: +421 918 671 215, e-mail: katarina.vizarova@stuba.sk, web: <http://www.fchpt.stuba.sk>



POLYGRAFIA A FOTOGRAFIA

inžinierske štúdium vhodné pre absolventov všetkých bakalárskych programov

ZAÚJÍMA VÁS

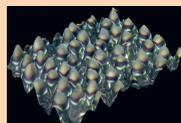
Výskum a výroba tlačenej elektroniky a solárnych článkov



Tlačená elektronika: RFID – rádiofrekvenčné terčičky, OLED – organické svetlo emitujúce diódy, solárne články, batérie, pamäte, reproduktory. 3D materiálová tlač, testovanie materiálov a úprava povrchov plazmou. Spolupracujeme s FCH VUT v Brne a s UP FCHT v Pardubiciach.

Forenzná analýza dokumentov

Kriminalisticko-expertízne analýzy, metódy analýzy dokumentov a potencionálnych falzifikátov. Ochranné prvky dokumentov – hologramy, laserové rytie, fluorescencia, termochrómne a infračervené farby... Spolupracujeme s Kriminalistickým a expertíznym ústavom Policajného zboru.



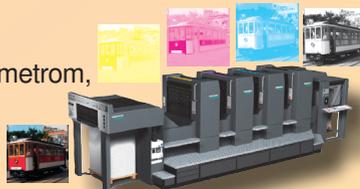
Moderné technológie ochrany kultúrneho dedičstva



Štúdium OMOD sa zameriava na kultúrne a historické dedičstvo a jeho ochranu, chémiu, materiály, techniku a technológie ochrany v galériách, knižniciach, archívoch a múzeách. Spolupracujeme so Slovenskou národnou galériou, SNM, NA...

Prepress, Press a Postpress

Digitálne spracovanie textu a obrazu, tlač klasickými a digitálnymi technikami, kontrola kvality tlače spektrofotometrom, dokončovacie spracovanie tlačových médií a potlačených obalov. Spolupracujeme s polygrafickými podnikmi na riešení zaujímavých problémov z praxe.



Cestovanie – Ceepus, Erasmus

Fotografia Academica 2020



Náš európsky vedecký a študijný program Ceepus je určený pre študentov a učiteľov na univerzitách s rôznym zameraním.

Ing. Vladimír Dvonka, PhD., vladimir.dvonka@stuba.sk
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémiu, opaf.sk
Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1, Tel.: 02/59 32 52 21, 24

WPP PA

Wood, Pulp and Paper 2020

Sustainable and feasible forest-based added-value material solutions

Katariina Torvinen, Jukka Ketoja

VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, P. O. Box 1603, FI-40400 Jyväskylä, Finland,
katariina.torvinen@vtt.fi

Abstract: Meeting today's global challenges requires continuous renewal of the product portfolio of forest industries. The general target is to lower the carbon footprint of different bio-based, recyclable products for example by replacing plastics with biomaterials. There are several research topics, where inherent properties of ligno-cellulosic materials can be effectively used for new applications exceeding their fossil-based counterparts.

Keywords: Lignocellulose, biorefinery, material paradigm, recycling, carbon footprint.

1. Introduction

Over-reliance on fossil reserves, resource insufficiency and climate change urge the renewal of the existing materials paradigm. Advanced bio-based materials can play an important role in this process. In order to speed up the paradigm change, the Academy of Finland has launched in 2018 a new competence cluster called FinnCERES. The cluster is formed by Aalto University and VTT, and it belongs to Academy's Flagship Programme. The idea is to impact national economic growth through cutting-edge research on lignocellulosic materials. The overall target is double the value of forest sector by 2030 so that more than half of the value of production would become from new products (see Fig. 1) [1].

Achieving this target requires laying a solid foundation for future biorefineries that produce required raw-material fractions for added-value products. The methods to produce pure fractions of cellulose, hemicellulose and lignin have developed rapidly during the last couple of decades [2]. Several new mechanical, chemical and enzymatic means and their combinations have been developed to separate efficiently sufficiently small fibre components so that they suit as building blocks for high-value products. Further possibilities for all-wood composites are offered by partial fibre surface dissolution with ionic liquids [3]. The development is supported by sophisticated material characterization methods which help in investigating the fundamental interactions in nano-scale that drive the macroscopic material behavior. Multi-scale modelling and simulations on the hierarchical cellulose structure [4], on its dissolution and structural performance in material applications will guide the experimental work. Despite the century-long tradition of cellulose research, we can expect many fundamental scientific discoveries related

to its nano-scale structure and novel functional properties to take place during this decade.

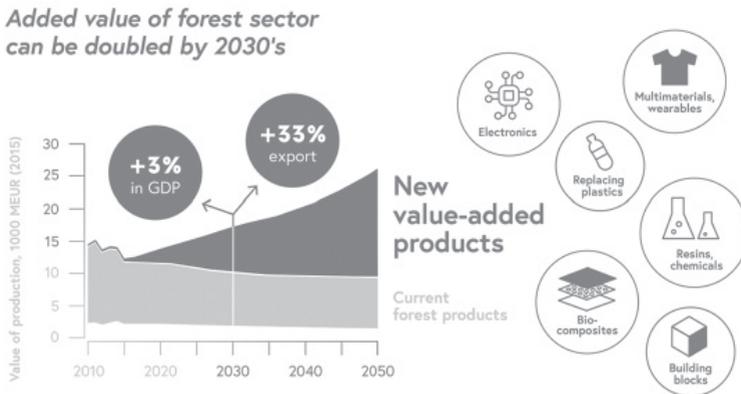


Fig. 1: Targeted growth of the Finnish bioeconomy sector [1]. Comparisons are made to year 2016.

2. Future solutions

2.1. Cellulose as future plastic and textile raw material

There are several biocomposite solutions that aim at replacing fossil-based plastic materials with cellulose-based alternatives. Many of these technologies have recently led to new spinoff companies. Examples of this kind of developments are biodegradable wood bioplastic composite (Sulapac), cellulose-based wrapping material (Woodly), and fibre-based alternatives for plastic bags (Paptic). Often the new material innovations are tightly coupled with the development in processing methods. For example, the foam forming process, in which wet foam is used as a carrier instead of water, can be used to combine versatile raw materials into lightweight insulation and filtering materials [5] and into nonwovens combining traditional wood fibres with very long regenerated fibres and yarns [6]. The structure of the foam helps in tailoring the porous fibre network structure and forming designed complex structures [7] e.g. for cushioning purposes. There are several new technologies to produce long filaments either from recycled waste material or directly from wood fibre components. The scale-up of the processing concepts is carried out spin-off companies like Infinite Fibre Company and Spinnova. On the other hand, recyclable all-cellulose structures are targeted when developing novel food packaging where the barrier properties are important. This usually requires a layered structure, where each layer has its own functionality and therefore special

form of the applied cellulose material. One award-winning concept was based on recyclable layered monomaterial structure with thermoplastic cellulose and HefCel nanocellulose film [8].

Sustainable regenerated cellulose fibers can be produced by environmentally friendly process, called Biocelso [9]. The process is based on enzymatical pretreatment of dissolved wet pulp in a twin-screw extruder. After cooling, the dissolution process is followed by filtration, deaeration and finally wet spinning. Furthermore, carrying out chemical modification for the enzyme-treated pulp increased significantly swelling coefficient of fibers. There is no need for bleaching of the end products as no discolouring chemicals are involved, which is one of the clear benefits.

2.2. Wood-derived water and air purification systems

Bioinspired water and solvent purification materials and concepts provide future green-tech solutions. Multi-level approaches have exploited, like controlled porosity, hygroscopicity and hydrophilicity, chemical compatibility, capillary forces and transport functions. Wood-derived materials can be utilized as capturing material for microplastics to tackle huge challenges for our environment.

Cellulose-based spun-laid yarns can be used for capturing pharmaceutical molecules from water [10]. Deep eutectic cellulose (DES) solutions have been developed to capture nonspecific hormones in aqueous matrices.

2.3. Lignocellulose-based electronics and optics

Cellulose is semiconducting and can become renewable material for sustainable electronics. The fact that its electric properties are sensitive to moisture can be taken as an asset e.g. in nanocellulose-based humidity sensors. Moreover, bio carbon provides a cost-effective conductive material for solar cells and superconductors. On the other hand, the optical properties of cellulose enable manufacturing an optical fibre, based on a multi-layer structure from regenerated cellulose and cellulose acetate [11]. Here the difference in diffractive indices between the regenerated cellulose core and cellulose acetate shell is responsible for guiding the light along the filament.

In summary, these few examples show the possibility of not only replacing some oil-based materials with wood-based solutions but also going beyond that: towards novel applications where the inherent properties of the renewable polymers like hygroscopicity, variable hydrophilicity/-phobicity, semiconductivity and moisture sensitivity become a critical part of the solution.

Acknowledgement

We are grateful for the support of the FinnCERES Materials Bioeconomy Ecosystem.

3. References

1. Arasto, A., Koljonen, T., Similä L. (eds.) 2018. Wealth from bioeconomy - Integrated bioeconomy and low carbon economy futures for Finland. VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.
2. Kallioinen, A. 2014, Development of pretreatment technology and enzymatic hydrolysis for biorefineries. Doctoral thesis, Aalto University, 196 p.
3. Khakalo, A., Tanaka, A., Korpela, A., Hauru, L.K.J., Orelma, H. 2019. All-wood composite material by partial fiber surface dissolution with an ionic liquid. In ACS Sustainable Chemistry and Engineering, Vol. 7, No. 3, pp. 3195–3202.
4. Paajanen, A. 2020 Computational studies on cellulose: pyrolysis, nanostructure and hydrodynamic behaviour. Ph.D. thesis, University of Helsinki. 77 p.
5. Lehmonen, J., Rantanen, T., Kinnunen-Raudaskoski, K. 2019 Upscaling of foam forming technology for pilot scale, Tappi J., Vol. 18, No. 82019.
6. Ketoja, J., Tanaka, A., Lehmonen, J. 2018. Novel nonwovens by foam forming. Designing cellulose for the future seminar. Available on internet: <https://cellulosefromfinland.fi/wp-content/uploads/2018/01/7_Novel-nonwovens_Jukka-Ketoja.pdf>
7. Ivanova, A. 2019. Structural material from cellulose fibres: design-driven research case. M.A. thesis, Aalto University. 130 p.
8. Ellen MacArthur Foundation: Circular Materials Challenge 2018 Award.
9. Heikkilä, P., Fontell, P., Kamppuri, T., Mensonen, A., Määttä, M., Pitkänen, M., Raudaskoski, A., Vehmas, K., Vehviläinen, M., Harlin, A. 2018
10. M., Raudaskoski, A., Vehmas, K., Vehviläinen, M., Harlin, A. 2018
11. The relooping fashion initiative. VTT Research Report. Available on internet: <https://cris.vtt.fi/ws/portalfiles/portal/19258635/VTT_R_01703_18.pdf>
12. Orelma, H., Virtanen, T., Spoljaric, S., Lehmonen, J., Seppälä, J., Rojas, O., Harlin, A. 2018 Cyclodextrin-functionalized fiber yarns spun from deep eutectic cellulose solutions for nonspecific hormone capture in aqueous matrices. In Biomacromolecules. Available on internet: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.biomac.7b01765>>
13. Orelma, H., Hokkanen, A., Leppänen, I., Kammiovirta, K., Kapulainen, M., Harlin, A. 2019. Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications. In Cellulose. Available on internet: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02882-3>>.

Industrial View on Advances in Biorefinery and Lignin Research and Education in Austria

Johannes Leitner

Applied Science Technologist at Mondi AG, Marxergasse 4A, 1030 Vienna,
johannes.leitner@mondigroup.com

Abstract: *As society shifts consumption patterns and moves away towards more renewable materials we are likely to face even greater demand for solutions based on raw materials from wood and natural fibers. Cascade use of wood in the form of lignin to replace fossil based chemicals in bio-based materials is also a sustainable way to store carbon in new materials and thus reduce CO₂ emissions. One of the key properties of kraft lignin is the molecular weight, which typically ranges from 1000 g/mol up to 10 000 g/mol. Experts say that a lower molecular weight is favourable for several lignin applications. Mondi has developed several processes that allow us to supply two types of lignin with distinctively different types of kraft lignin: one type that exhibits the lowest molecular weight at 1300 g/mol that can be offered on the market, as well as a second type with a regular molecular weight of 5000 g/mol.*

Keywords: *Biorefinery, Lignin, Low molecular weight, Mondi*

1. Biorefinery Education in Austria – an introduction

As society shifts consumption patterns and moves away towards more renewable materials we are likely to face even greater demand for solutions based on raw materials from wood and natural fibers. We must work together now to develop robust frameworks and tools that will ensure we can meet this need sustainably and transparently. The role of responsible forestry within a sustainable economy has never been more vital than it is today.

Mondi believes in a collaborative risk-based approach to meet the need for sustainable wood and fibre. Thus Mondi supports education and research in the field of biorefinery together with our partners.

As Mondi operates more than 10 chemical wood digesters processing several million cubic meters of wood per year, we have more than 100 years of experience in biorefinery technologies and we are leading new developments that can contribute to a more sustainable world.

We believe that education is a key component of sustainability, so Mondi supports Graz University of Technology with a new master's programme in Biorefinery Engineering which was started in 2017 and is led by Professor Marlene Kienberger.

This master's programme was developed through the Horizon 2020 project BioEnergyTrain, an initiative that brings together 15 partners from six EU countries

to create new post-graduate level curricula in key bioenergy disciplines, along with a network of higher education institutions, research centres, professional associations, and industry stakeholders encompassing the whole value chain of bioenergy, from field/forest to integration into the sustainable energy systems of buildings, settlements and regions.

As of January 2020, 14 students were enrolled in the new master's programme and the first master's diploma was awarded to a student whose thesis is entitled Reactive solvent extraction of lactic acid from sweet sorghum silage extract.

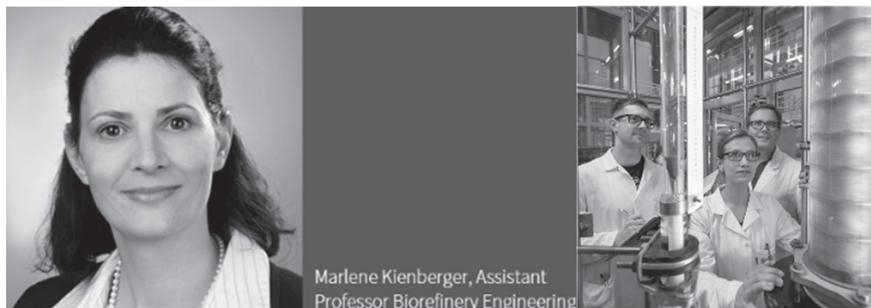


Fig. 1: Dr. Marlene Kienberger and her team of bioprocess engineers at Graz University of Technology.

Mondi aims to support research projects through effective knowledge transfer by providing guest speakers, and regularly hosting student events. The students shall learn how to transfer new technologies through exposure to successful case studies in biorefinery engineering, such as the extraction of turpentine and tall oil refinery products, which were successfully implemented.

2. Mondi's approach and offering

An ongoing topic in the pulp and paper industry is research to extract, purify and utilise kraft lignin as a new value added product. Lignin is a three-dimensional polymer that has the potential to replace fossil based bulk chemicals. Fig. 3 highlights several new applications of lignin as bio-based raw material. Several European companies have already invested in technologies to extract and utilise lignin but a major breakthrough across the pulp and paper industry has not been achieved yet due to several unsolved topics. Such topics are, for example, how the mill filtrates loop can be recycled back to the evaporation plant, or how wash water consumption can be reduced, and how cost and process disturbances can be reduced to a minimum.

Cascade use of wood in the form of lignin to replace fossil based chemicals in bio-based materials is also a sustainable way to store carbon in new materials and thus reduce CO₂ emissions. In pursuit of a breakthrough, Mondi is a key partner in

the FLIPPr project, which was designed to create added value by innovative, knowledge based utilising of co-products from chemical pulping, for example kraft lignin.

One well-known process for extracting kraft lignin from black liquor by lowering the pH-value of black liquor, is the 'LignoBoost' process, which employs synthetic CO₂ and mineral acid in two separate process steps. Since synthetic CO₂ requires considerable amounts of specific energy during manufacturing, transportation and storage (2.63 kWh cumulative energy demand per kg liquid CO₂, including production and transportation in Europe; database: Ecoinvent; allocation: point of substitution), we aim to develop processes which can both utilise and store CO₂ that is generated onsite at a pulp and paper mill. Flue gas from the lime kiln has a concentration of approximately 20 % CO₂. Therefore, the researchers at Graz University of Technology have tested this scenario to close the loop when utilising flue gases. Fig 2 highlights their finding that a significantly lower concentration of CO₂ in the gas stream leads to a severe elongation of the time needed to reach the desired pH value at which lignin forms solid particles which can then be separated with filters. However, they also showed that the concentration of CO₂ does not influence the formation of particles and thus has no negative influence on the filtration resistance of the filter cake.

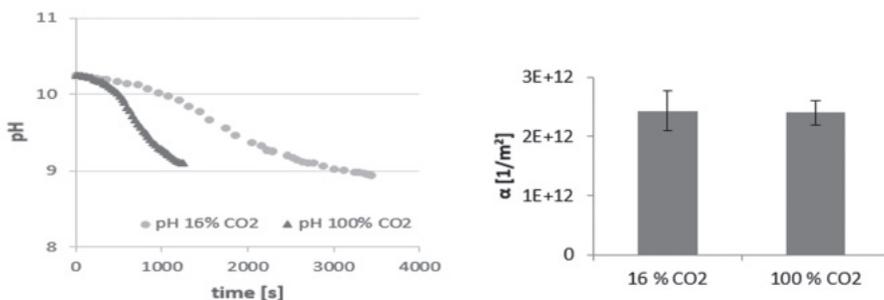


Fig. 2: (left) pH versus time, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, orange dots = 16 % CO₂, purple triangles = 100 % CO₂; (right) filtration resistance. (Pichler 2016)

Additionally, one of the greatest challenges of lignin producers is to have the right analytical chemistry at hand in order to understand a customer's needs. While the academic partners in the FLIPPr project have developed fast and accurate analytical methods to characterise kraft lignin, researchers worldwide see different hurdles to using lignin as feedstock in various applications. It seems that the application of lignin to manufacture carbon fiber is far from realisation due to high manufacturing costs. It is well known that several manufacturers in the plywood industry, a less challenging application, have successfully replaced 50 % of phenol by kraft lignin.

One of the key properties of kraft lignin is the molecular weight, which typically ranges from 1000 g/mol up to 10 000 g/mol. Experts say that a lower molecular

weight is favourable for several lignin applications. Mondi has developed several processes that allow us to supply two types of lignin with distinctively different types of kraft lignin: one type that exhibits the lowest molecular weight at 1300 g/mol that can be offered on the market, as well as a second type with a regular molecular weight of 5000 g/mol.

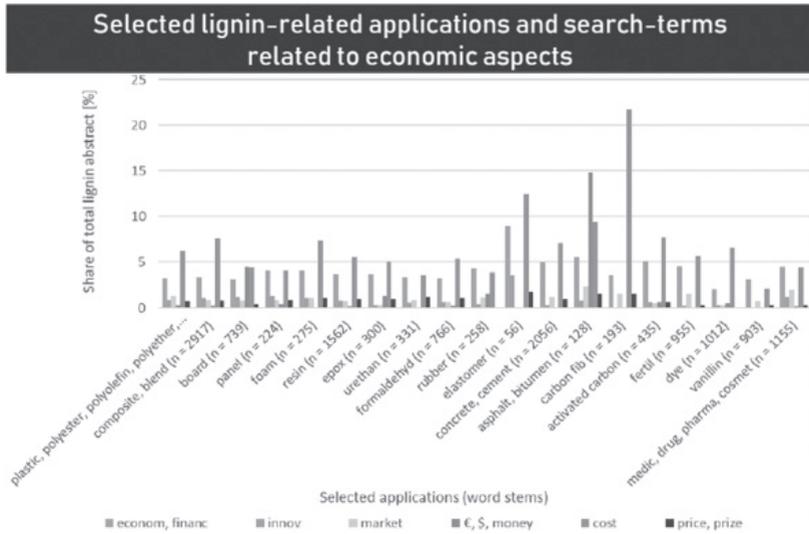


Fig. 3: Quantitative analysis of academic publications connect to lignin and the remaining challenges to market lignin in different applications. (Stern and Wenger 2019)

Mr. Johannes Leitner is one of Mondi's key-researcher in the FLIPPr Project. For further information, please send an email to Johannes.leitner@mondigroup.com.

3. References

1. Stern, T and Wenger, J 2019. Towards a simulation model to explore the economic framework conditions and challenges for novel lignin applications and innovative lignin containing products. Paper and Biorefinery Conference June 2019, Graz.
2. T. Pichler 2016. Internal Report

Technological process of thermal modification of wood color

Michal Dudiak^{1, a)}, Anton Geffert^{1, b)}

¹Technical university of Zvolen – Faculty of Wood Sciences and Technology,
T.G. Masaryka 24 960 01 Zvolen,

^{a)} xdudiak@is.tuzvo.sk, ^{b)} geffert@tuzvo.sk

Abstract: Targeted color change of wood in the process of thermal modification has great practical importance especially in the production of furniture and other wood and decorative products because there is a color change in the whole volume of modified wood (sawn timber, blanks) and wood acquires more or less rich color shades. During the technological process of wood thermal treatment, the chemical-physical-mechanical properties of wood change without adding chemical substances to the process. Color-modified wood is environmentally and health friendly. By properly controlling the process of thermal wood modification we achieve a new product with a targeted color change.

Keywords: wood, colour wood, thermal treatment, saturated water steam

1. Introduction

The colour of wood is one of the macroscopic features that distinguishes the wood of individual species visually from each other. The color of the wood is created by chromophores, i.e. functional groups of the type: $>C=O$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-CH=CH-$, which are light-absorbing aromatic cores in the UV-VIS region of the wood's chemical constituents (lignin and extractive substances such as pigments, tannins, resins, etc) [5, 14, 16].

Wood placed in the environment of hot water, saturated water steam or saturated humid air is heated and its physical, mechanical as well as chemical properties change, without adding chemicals to the thermal color modification process [1, 4].

Thermal treatments of wood, besides physical and mechanical changes applied in the process of manufacturing veneers, plywood, bentwood furniture or pressed wood are accompanied with the changes in chemical properties and colour of wood [4, 15, 18].

In the past, colour changes when wood becoming darker during the steaming process, were used to remove the undesirable colour differences between light coloured sapwood and dark coloured heartwood or to eliminate wood stain colours as a result of mould. Recently, the research focuses on targeted changes in the wood color of individual wood species to less or more distinct color shades [5–8, 14, 17].

2. Materials and Methods

Sawing assortments of freshly cut and sawn trunks, in the form of sawn timber and blanks with moisture above the fiber saturation point, are suitable for thermal treatment of wood to modify the color with saturated water steam. Different types of wood as well as thickness of wood can be thermally modified, and only one wood of the same thickness can be modified in one treatment process to maintain the desired color modification effect at the end of the thermal process.

Thermal treatment of wood with saturated steam to change the color of wood is most often carried out in pressure vessels (autoclaves) APDZ 240. The actual process of thermal treatment of color modification is controlled according to the conditions shown in the diagram shown in Fig. 1.

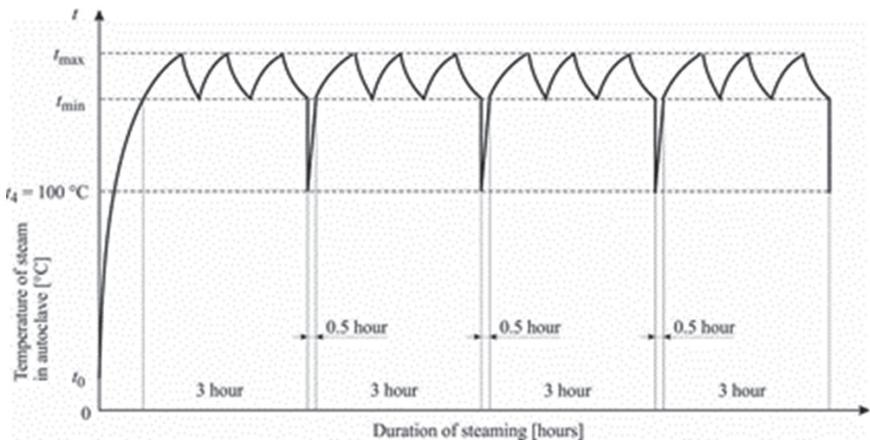


Fig. 1: Diagram of color modification of wood with saturated water steam [1, 3].

Technological process of thermal modification of wood color by saturated water steam according to diagram Fig. 1 consists of heating of thermally treated wood as well as heating of the technological equipment (autoclave). Once the specified temperature (t_{\min}) has been reached, the process of thermal color modification itself begins, where the supply of saturated steam to the autoclave environment is repeated cyclically for 3 hours. After completion of the first cycle of the 3 hours of treatment process, steam is drained from the autoclave and autoclave is opened – it is selection of the first group of samples in a time interval of about 0.5 hours. Subsequently, the autoclave closes and the wood treatment process continues. Such a sampling process is repeated after 6, 9, 12 hours, along with sampling pauses. After 12 hours of heat treatment, the last samples are selected, while the pressure autoclave is ready for new loading and start of the wood treatment process [4].

Tab. 1 shows the parameters of saturated water steam as well as the time of thermal modification in individual modes to achieve color shades of treated wood.

Table 1: Modes of color modification of wood with saturated water steam.

Temperature of saturated water steam	t_{\min}	t_{\max}	t_4	Sampling at the time of thermal modification of wood colors			
Mode I	102.5	107.5	100	$\tau_1 = 3 \text{ h}$	$\tau_2 = 6 \text{ h}$ (+0.5 h ^a)	$\tau_3 = 9 \text{ h}$ (+1.0 h ^a)	$\tau_4 = 12 \text{ h}$ (+1.5 h ^a)
Mode II	122.5	127.5	100				
Mode III	132.5	137.5	100				

Note: ^a technological break for sampling (technological pause)

The moisture content of the thermally modified wood must be above the BNV value, or as high as possible to achieve the desired wood color change effect. The water present in the wood together with the temperature of the saturated water steam are the initiators of chemical changes in the wood during the modification process. To measure wood moisture it is advisable to use electrical resistance hygrometers that quickly and easily determine the moisture of the wood below the surface at a depth of $\approx 10 \text{ mm}$ depending on the depth of electrode insertion, as well as the correct setting of wood species and temperature.

In the process of wood thermal treatment, there are significant changes in the chemical structure of the wood and there are also reactions that result in the color change of the wood.

The effect of water steam on wood in relation to irreversible chemical changes in wood can be divided into hydrolysis, which not only creates an acidic environment by the cleavage of the carboxyl groups, but also ultimately alters the proportion of wood chemical components (hemicellulose, cellulose loss and relative increase in lignin). A parallel process is the extraction of accessory substances in the wood and at higher temperatures the condensation of the hydrolyzed lignin components causes changes in the structure of the main wood components. The process of hydrolysis of hemicelluloses also leads to an overall change in the pH of wet wood (wood acidity). Wood acidity is caused by free acids, mainly acetic acid (CH_3COOH) from acetylated groups of hemicelluloses and, to a lesser extent, formic acid (HCOOH) resulting from the process of thermal wood modification, which catalyze various hydrolytic, dehydration, degradation and condensation reactions of saccharides and their products [10, 11].

Polyuronides and phenolic substances also contribute to the pH change of the aqueous solution in wood, which gradually decreases due to biochemical processes as the temperature increases and the time of thermal treatment increases.

Determination of the acidity of thermally modified wood is possible by several methods which are lengthy and more or less accurate. The latest wood acidity measurement technology is fast and implemented directly in wood with the pH meter SENTRON SI 600 with LanceFET + H [9].

The color change of the wood after the thermal treatment process can be objectively quantified, expressed by coordinates in the color space CIE L*a*b* according to Fig. 2.

This color coordination system (according to CIE – ISO 7724) is based on the measurement of three color parameters: lightness L^* represents the darkest black at $L^* = 0$ and the brightest white at $L^* = 100$. The value of a^* is a measure of the red–green character of the colour, with positive values for red shades ($+a^*$), and negative values for green ($-a^*$). The value of b^* gives the yellow–blue character with positive values for yellow shades ($+b^*$) and negative for blue ($-b^*$).

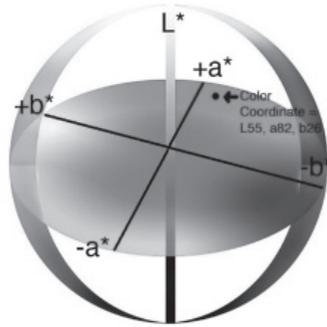


Fig. 2: Colour space CIE $L^*a^*b^*$.

From the difference of the values on the color coordinates ΔL^* , Δa^* , Δb^* that were determined on the basis of measurements both thermal treated and untreated wood surface, the total color difference ΔE^* was determined according to the following equation ISO 11 664-4: [2]

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1^* - L^*)^2 + (a_1^* - a^*)^2 + (b_1^* - b^*)^2} \quad (1)$$

Where: L^* , a^* , b^* values on the color space coordinates before the wood thermal treatment process

L_1^* , a_1^* , b_1^* values on the color space coordinates of thermally treated wood.

3. Results

Thermally modified wood acquires more or less rich brown respectively. red-brown color shades per mode and modification time.

During the thermal modification of the wood in the pressure autoclave, it occurs to significant decrease in L^* brightness on modified blanks, respectively lumber depending on conditions (saturated water steam temperature and modification time).

Color coordinate values a^* (between green-red) tend to shift to the red area of the color space. The effect of saturated water steam temperature and modification time is also reflected in the b^* color coordinate (between blue and yellow), which moves into the yellow area of the color space.

4. Conclusion

Thermally modified wood with saturated water steam to change the color of the wood offers wood processors a wide range of innovations for their products intended for customers. Modified wood has the advantage that its color change is uniform throughout the volume of the wood, which means higher quantitative usability of thermally treated wood. Modified wood is a new product that is healthy and environmentally friendly and can be used without any restrictions.

The achieved color changes of wood during the water steam treatment by some of the regimes extends the possibilities of using thermally modified sawmill assortments in the field of building-joinery, construction-art, design, as well as production of flooring, tiling, solid wood furniture, toys or other utility and decorative 3D objects.

Acknowledgment

This experimental research was prepared within the grant project: APVV-17-0456 "Termická modifikácia dreva sýtou vodnou parou za účelom cielenej a stabilnej zmeny farby drevej hmoty" as the result of work of author and the considerable assistance of the APVV agency.

5. Literature

1. Banski, A., Dudiak, M. 2019. Dependence of color on the time and temperature of saturated water steam in the process of thermal modification of beech wood. In: AIP conference proceedings. 2019. ISSN 0094-243X
2. Cividini, R., Travan, L., Allegretti, O. 2007. White beech: A tricky problem in drying process. In: International Scientific Conference on Hardwood processing. September 24–26, 2007 Quebec City, Canada.
3. Dudiak, M., Geffert, A., Geffertová, J. 2019. The change of acidity and color of birch wood in the process of thermal modification. In: Acta facultatis technicae. Zvolen. č. 2, s. 75–86. ISSN 1336-4472.
4. Dzurenda, L., Deliiski, N. 2010. Thermal processes in wood processing technologies. Technical University in Zvolen, 274 p.
5. Dzurenda L. 2013. Modification of wood colour of *Fagus Sylvatica* L to a brown-pink shade caused by thermal treatment. Wood research [58] 3:475–482.
6. Dzurenda, L. 2018a. The Shades of Color of *Quercus robur* L. Wood Obtained through the Processes of Thermal Treatment with Saturated Water Vapor. In: BioResources 13(1), 1525 - 1533; doi: 10.1063/biores 13.1.1525–1533.
7. Dzurenda, L. 2018b. Hues of *Acer platanoides* L. resulting from processes of thermal treatment with saturated steam. Drewno 61(202): 165–176.
8. Dzurenda, L. 2018c. Colour modification of *Robinia pseudoacacia* L. during the processes of heat treatment with saturated water steam. Acta Facultatis Xylogologiae 60(1): 61–70.
9. Geffert, A., Geffertová, J., Dudiak, M. 2019. Direct Method of Measuring the pH Value of Wood. Forests 10(10), 852; doi:10.3390/f10100852.
10. Geffert A., Výbohová E., Geffertová J. 2017. Characterization of the changes of colour and some wood components on the surface of steamed beech wood. Acta facultatis xylogologiae Zvolen, [59] 1:49–57. doi: 10.17423/afx.2017.59.1.05.

11. Kačík, F. 2001. Formation and chemical composition of hydrolysates in wood-water-heat system. Technical University in Zvolen. 75 p.
12. Katusščák, S. 1994. Color, Coloring, color vision, perception and communication. Bratislava 1994, STU Bratislava. p. 45.
13. Meints, T., Teischinger, A., Stingl, R. and Hassmann C. 2017. Wood colour of central European wood species: CIELAB characterisation and colour intensification. *Eur. J. Wood Prod.* 75: 499–509. DOI 10.1007/s00107-016-1108-0.
14. Molnar, S., Tolvaj, L. 2002. Colour homogenisation of different wood species by steaming. In: *Interaction of wood with various Forms of Energy*. Technical university in Zvolen, p. 119–122.
15. Kollmann, F., Gote, W.A. (1968). *Principles of Wood Sciences and Technology*, Vol. 1. Solid Wood, Springer Verlag: Berlin – Heidelberg – New York, 592 p.
16. Solár, R. 2004. *Wood chemistry*. Technical University in Zvolen.
17. Tolvaj, L., Molnar, S., Nemeth, R., and Varga, D. (2010). Color modification of black locust depending on the steaming parameters. *Wood Research* 55(2), 81–88.
18. Trebula, P. 1996. *Wood drying and hydrothermal treatment* Technical University in Zvolen, 255 p.
19. Výbohova, E., Gefferet, A. and Geffertova, J. (2018). Impact of Steaming on the Chemical Composition of Maple Wood. *BioResources* 13(3): 5862–5874.

Priame meranie pH dreva plošnou elektródou SenTix Sur

Anton Geffert, Jarmila Geffertová, Michal Dudiak

Drevárska fakulta TU vo Zvolene, Ul.T.G.Masaryka 24, 96001 Zvolen
geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuzvo.sk, xdudiak@is.tuzvo.sk

Abstract: *The article evaluates the possibility of using the flat combined electrode SenTix Sur for direct measuring of wood pH value. The pH measurement was performed on wood samples of four broadleaved species - beech, birch, alder and maple. Larger sawdust was prepared from the wood samples and pressed into a plastic measuring cup of suitable dimensions. The performed experiments demonstrated the possibility of measuring the pH of wood by SenTix Sur electrode. The use of a plastic measuring cup had a positive effect on the pH stabilization rate. The limiting factors were uneven grain size of wood sawdust and their moisture content near fiber saturation point (FSP). Comparing to pH measurements with LanceFET+H, the SenTix Sur flat electrode measurement was faster, whereas higher pH values were measured by the SenTix Sur for most of the monitored wood species.*

1. Úvod

Hodnota pH je mierou koncentrácie H^+ iónov v roztokoch a jej meranie sa používa takmer v každom laboratóriu, v teréne aj vo výrobe [1, 2].

Poznanie hodnoty pH dreva je veľmi dôležité pre rôzne oblasti jeho použitia a s výhodou sa môže využiť na kontrolu a riadenie technologických procesov. V kontakte s drevom môžu kovy korodovať, môže byť ovplyvnená adhézia lepidiel a fixácia ochranných prostriedkov na drevo. Pozornosť hodnotám pH dreva je potrebné venovať aj v súvislosti s výrobou buničiny, vláknitých a drevotriekových dosiek a plastifikáciou dreva [3-8].

Pre absolútne meranie pH dreva sa používajú predovšetkým nasledovné metódy, ktorých nevýhodou je však značná prácnosť a časová náročnosť:

- určenie hodnoty pH tým, že sa hodnota pH kyslého alebo zásaditého vodného roztoku upraví na pH suspenzie dezintegrovaného dreva [3],
- metóda prerušenia strmosti (zmeny sklonu), grafické vyhodnotenie hodnoty pH dreva z meraní po ponorení do zriedeného NaOH a roztoku HCl [9, 10],
- priamejšia metóda merania pH založená na meraní kvapaliny vylisovanej z pareného dreva [11].

Často používaná studenovodná alebo horúcovodná extrakcia dreva určitým množstvom vody [12-15] nedáva informáciu o absolútnej hodnote pH v dreve a je použiteľná len pre porovnávacie stanovenia. Meranie pH drevných extraktov je skreslené, nakoľko drevo obsahuje aj nerozpustné kyslé skupiny v polyméroch bunkových stien [5].

Priame meranie pH masívneho dreva je možné len s určitými neistotami, ak je obsah vody v dreve nad bodom nasýtenia vlákien (BNV). V r. 2019 Geffert a kol. navrhli prijateľnú, rýchlu a v praxi využiteľnú metódu priameho merania pH dreva s vlhkosťou nad bodom nasýtenia vlákien (BNV) v jeho hmote vpichovou elektródou s oceľovou špičkou LanceFET+H od fy SENTRON, aká sa bežne používa na meranie pH v polotuhých látkach [16].

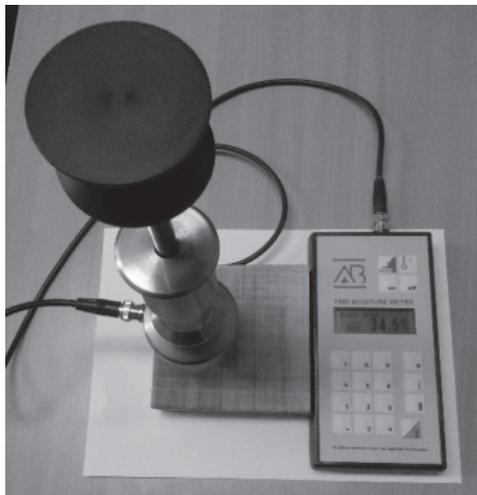
Cieľom práce bolo modifikovať metódu priameho merania pH dreva pomocou plošnej kombinovanej elektródy SenTix Sur a dosiahnuté výsledky porovnať s meraním pH vpichovou elektródou LanceFET+H.

2. Experimentálna časť

Na experimenty bolo použité vzorky čerstvého dreva štyroch listnatých drevín – buka, brezy, jelše a javora o rozmeroch 120 × 120 × 40 mm.

Vlhkosť vzoriek dreva (w_a) bola meraná odporovým vlhkomerom FMD6 od fy Brookhuis Micro-Electronics BV (obr. 1) na piatich miestach a pre jednotlivé vzorky dreva bola priemerná hodnota w_a nasledovná:

- buk ($w_a = 38,5 \pm 1,0 \%$),
- breza ($w_a = 35,4 \pm 0,3 \%$),
- jelša ($w_a = 33,8 \pm 0,5 \%$),
- javor ($w_a = 35,6 \pm 0,8 \%$).



Obr. 1: Odporový vlhkomer FMD6.

Pomocou elektrickej vŕtačky boli z dreva odvrátané väčšie piliny (vývrty), ktoré boli rýchlo natlačené do plastovej meracej nádoby ($v = 20 \text{ mm}$, $\varnothing = 16 \text{ mm}$) a následne bola do pilín zasunutá meracia (dotyková, resp. vpichová) elektróda.

Dotykové meranie pH dreva bolo realizované plošnou kombinovanou elektródou SenTix Sur v kombinácii s pH-metrom inoLab (obr. 2). Pre porovnávacie meranie pH dreva bol použitý pH meter SI 600 s vpichovou sondou LanceFET+H od fy SENTRON. Po dosiahnutí vyhovujúceho kontaktu meracej elektródy s pilinami v meracej nádobke boli zmeny hodnôt pH sledované v 15 sekundových intervaloch počas 120 sekúnd. Z nameraných hodnôt pH bola vypočítaná priemerná hodnota a smerodajná odchýlka.



Obr. 2: Plošná elektróda SenTix Sur a pH-meter inoLab.



Obr. 3: Vpichová elektróda LanceFET+H a pH-meter SI 600.

3. Výsledky a diskusia

Po natlačení väčších pilín vyvrtaných z dreva do plastovej meracej nádobky bolo ako prvé realizované meranie pH plošnou kombinovanou elektródou SenTix Sur a následne bolo v tých istých pilinách realizované meranie pH vpichovou elektródou LanceFET+H, pričom bolo dbané na minimalizáciu manipulačných časov. Za dostatočný čas na ustálenie hodnoty pH bol podľa priebehu merania určený čas 120 sekúnd. Namerané hodnoty pH a z nich vypočítané priemerné hodnoty pH sú uvedené v tab. 1 a 2.

Meranie pH drevných pilín s w_a nad BNV v meracej plastovej nádobke plošnou kombinovanou elektródou SenTix Sur prebehlo veľmi rýchlo, nakoľko k stabilizácii hodnôt pH dochádzalo takmer okamžite po zatlačení elektródy SenTix Sur do pilín.

Tab. 1: Porovnanie hodnôt pH dreva nameraných plošnou a vpichovou elektródou.

		JELŠA									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120		
plošná elektróda	5,70	5,75	5,76	5,77	5,77	5,77	5,76	5,76	5,76	5,76	5,76
vpichová elektróda	5,71	5,74	5,75	5,77	5,79	5,81	5,81	5,82	5,82	5,82	5,82
		BUK									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120		
plošná elektróda	5,56	5,54	5,52	5,52	5,52	5,51	5,51	5,50	5,49		
vpichová elektróda	5,24	5,25	5,25	5,23	5,22	5,20	5,20	5,20	5,20		
		JAVOR									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120		
plošná elektróda	5,77	5,72	5,72	5,71	5,70	5,68	5,68	5,66	5,65		
vpichová elektróda	5,30	5,30	5,32	5,33	5,33	5,32	5,32	5,32	5,31		
		BREZA									
Čas (s)	0	15	30	45	60	75	90	105	120		
plošná elektróda	5,86	5,84	5,82	5,81	5,80	5,79	5,78	5,77	5,77		
vpichová elektróda	5,58	5,64	5,65	5,61	5,56	5,54	5,48	5,47	5,45		

Tab. 2: Priemerné hodnoty pH dreva.

DREVO	JELŠA ($w_a = 33,8 \pm 0,5$ %)		BUK ($w_a = 38,5 \pm 1,0$ %)		JAVOR ($w_a = 35,6 \pm 0,8$ %)		BREZA ($w_a = 35,4 \pm 0,3$ %)	
	plošná	vpichová	plošná	vpichová	plošná	vpichová	plošná	vpichová
priemer pH	5,76	5,78	5,52	5,22	5,70	5,32	5,80	5,55
STDEV	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,01	0,03	0,07

K stabilizácii hodnoty pH meraných vpichovou elektródou LanceFET+H došlo v priebehu 15–30 sekúnd, teda rýchlejšie, ako pri meraní pH v pilinách natlačených späť do vyvrtaného otvoru v dreve podľa metodiky z r. 2019 [16]. Tento fakt možno vysvetliť tým, že plastová meracia nádobka s pilinami tvorí uzavretú sústavu, v ktorej nedochádza k ďalším difúznym dejom, ako je tomu u pilín natlačených do vyvrtaného otvoru v dreve.

Na rýchlosť stabilizácie hodnôt pH, presnosť a opakovateľnosť merania pH malo vplyv viacero faktorov:

- rozdielna konštrukcia a princíp fungovania použitých meracích elektród SenTix Sur a LanceFET+H (rozdielna kontaktná plocha a spôsob kontaktu),
- vlastnosti použitého dreveného materiálu (zrornosť odvrtaných pilín, vlhkosť dreva, ktorá úzko súvisí s jeho hustotou a morfológiou vláknitých elementov jednotlivých drevín, chemické zloženie dreva, hlavne kyslé zložky, ľahko sa uvoľňujúce z hemicelulóz v bunkových stenách drevených elementov).

Minimálny rozdiel medzi hodnotami pH nameranými plošnou a vpichovou elektródou (iba 0,02) bol zistený u dreva jelše s vlhkosťou $w_a = 33,8\%$. U dreva ostatných vzoriek, kde boli hodnoty w_a vyššie (buk 38,5 %, javor 35,6 %, breza 35,4 %), boli plošnou elektródou SenTix Sur namerané vyššie hodnoty pH, ako vpichovou elektródou LanceFET+H.

4. Záver

Vykonalé experimenty preukázali možnosť merania pH dreva vo forme pilín vo vhodnej plastovej nádobke plošnou elektródou SenTix Sur.

Použitie plastovej meracej nádobky malo pozitívny vplyv na rýchlosť stabilizácie hodnoty pH. Nerovnomerná zrornosť drevených pilín a ich vlhkosť blízko BNV negatívne ovplyvnili kvalitu kontaktu elektródy s drevnými pilinami a tým aj rýchlosť a presnosť merania pH.

V porovnaní s meraním pH vpichovou elektródou LanceFET+H, meranie plošnou elektródou SenTix Sur prebehlo rýchlejšie. U väčšiny sledovaných drevín (okrem jelše) boli plošnou elektródou SenTix Sur namerané hodnoty pH vyššie, ako hodnoty pH namerané vpichovou elektródou LanceFET+H.

Podakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0456 a s podporou Operačného programu Výskum a vývoj a spolufinancovaný z ERDF, v rámci riešenia projektu LIGNOPRO – Progresívny výskum úžitkových vlastností materiálov a výrobkov na báze dreva, ITMS č. 313011T720.

5. Literatúra

1. Fengel, D., Wegener, G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions; Walter de Gruyter: Berlin, Germany, p. 613.

2. VWR International. Hamilton pH Basics. Available online: https://sk.vwr.com/cms/hamilton_electrochemistry_phbasics/ (accessed on 2019)
3. Sandermann, W., Rothkamm, M. 1959. The determination of pH values of woods and their practical importance. In *Holz Roh- Werkstoff*, 17, 433–441.
4. Irle, M. 2012. pH and why you need to know it. Wood Based Panels International 2012. Available online: <http://www.wbpionline.com/features/ph-and-why-you-need-to-know-it/> (accessed on 20 August 2012)
5. Gray, V. R. 1958. The acidity of wood. In *Journal of the Institute of Wood Science*, 1, 58–64.
6. Kehr, E., Schilling, W. 1965. Untersuchungen über die Eignung verschiedener Holzarten und -sortimente zur Herstellung von Spanplatten. 7. Mitteilung: Eiche, Aspe, Pappel, Hainbuche, Ulme, Lärche sowie als Vergleichsholzarten Fichte und Kiefer. In *Holztechnologie*, 6(4), 225–232.
7. Lábský, O. 1974. Zmeny pH dreva po modifikácii amoniakom [Changes in wood pH after ammonia modification]. In *Drevársky výskum [Wood Research]*, 19(3), 125–133.
8. Johns, W. E., Niazi, K. A. 1980. Effect of pH and buffering capacity on the gelation time of urea formaldehyde resin, *Wood and Fiber Science* 1980, 12(4), 255–263.
9. McNamara, W. S., Sullivan, C. E., Higgins, J. C. 1970. pH measurements on northeastern woods. In *Wood Science*, 3, 48–51.
10. Stamm, A. J. 1961. A comparison of three methods for determining the pH of wood and paper. In *Forest Product Journal*, 11(7), 310–312.
11. Kubinsky, E., Ifju, G. 1973. A simple and fast method of pH measurement for wood. In *Forest Product Journal*, 23(2), 54–56.
12. Campbell, W. G., Bryant, S. A. 1941. Determination of pH in Wood. In *Nature*, 147, 357.
13. Kačík, F., Solár, R. 2000. *Analytická chémia dreva [Analytical Chemistry of Wood]*; Technical University in Zvolen: Zvolen, Slovakia, p. 369.
14. Sitholé, B. 2005. New method of measuring the pH of wood chips. In *Pulp & Paper Canada*, 106(11), 42–45.
15. Wang, W., Cao, J., Cui, F., Wang, X. 2012. Effect of pH on Chemical Components and Mechanical Properties of Thermally Modified Wood. In *Wood and Fiber Science*, 44(1), 46–53.
16. Geffert, A., Geffertová, J., Dudiak, M. 2019. Direct method of measuring the pH value of wood. In *Forest*, 10(10), 852.

Stálosť farby ožarovaného smrekového dreva

Jarmila Geffertová, Anton Geffert

Drevárska fakulta TU vo Zvolene, Ul.T.G.Masaryka 24, 96001 Zvolen
geffert@tuzvo.sk, geffertova@tuzvo.sk

Abstract: *The aim of the work was to assess the colour stability of the surface of untreated spruce wood irradiated by UV radiation in time intervals 30, 60, 90, 120 and 150 min. The samples were stored at room temperature without light access and without samples contact and examined in time intervals of 100 days, 484 days and 2 years after irradiation. The colour stability was expressed as the ratio of the values of the colour characteristics L^* , a^* , b^* and ΔE^* measured on wood samples after irradiation, to the values of these characteristics found at the observed storage intervals (in %). The stability of the overall colour difference ΔE^* seems to be the most appropriate parameter for assessing timber stability as it incorporates three other colour characteristics (L^* , a^* , b^*). According to the ΔE^* criterion, the colour stability of the untreated spruce wood exposed to the intense UV ranged from 72.8 to 96.0 %, which could be assessed as a significant colour instability of the spruce after irradiation.*

1. Úvod

Stálosť farby dreva je významná vlastnosť drevárskych výrobkov používaných v interiéri aj exteriéri. Pôsobením slnečného žiarenia na drevo, najmä jeho UV zložky, dochádza vplyvom fotochemických reakcií k chemickým zmenám v povrchových vrstvách dreva, ktoré sú spojené so zmenou farby. Získaný farebný odtieň dreva je výsledkom komplexu chemických zmien extraktívnych látok, polysacharidov a lignínu. Hlavnou príčinou týchto zmien je interakcia polysacharidov a lignínu so svetlom, hlavne s jeho blízkou UV-A zložkou v kombinácii s vlhkosťou, teplotou a oxidačnými činidlami [1–6].

Pri interakcii polysacharidov s UV zložkou svetla dochádza k hmotnostnému úbytku, depolymerizácii a u celulózy aj k zníženiu obsahu α -celulózy. Vznikajúce radikály reagujú s kyslíkom za vzniku nestabilných peroxyradikálov. Súčasne sa oxidujú aldehydické a primárne alkoholické skupiny koncových jednotiek celulózy, ktoré prechádzajú na D-xylopyranózové a D-arabinopyranózové jednotky [4,7]. Významnú úlohu pri degradácii polysacharidov má lignín, ktorý prenosom energie z excitovaných α -karbonylových skupín do okolia indikuje sekundárne fotodegradčné reakcie ostatných zložiek dreva. Konkrétnym miestom absorpcie UV žiarenia sú fenolické hydroxylové skupiny, aromatické jadrá, nenasýtené väzby a karbonylové skupiny. Z týchto chromofórov α -karbonyly a π -väzby v bočných reťazcoch fenypropánových jednotiek majú schopnosť prenášať absorbovanú energiu na menej stabilné väzby v bezprostrednom okolí a tým spôsobiť ich homolytické štiepenie [4,8,9]. Vznikajúce radikály – fenoxibenzylové, hydroperoxidové, podmieňujú jednak depolymerizačné, ale aj kondenzačné reakcie lignínu. Súbežne sa tvoria nové chromofórne skupiny – karbonyly, karboxyly, peroxidy, hydroperoxidy,

chinoidné štruktúry a konjugované dvojité väzby, čo spôsobuje zmenu farby dreva od žltých do hnedých odtieňov [4,10]. Feist [11] poukázal na vysoké odbúranie lignínu a hemicelulózy v povrchových vrstvách v priebehu urýchleného starnutia. Extraktívne zložky dreva môžu tiež pôsobiť ako absorbéry UV žiarenia, zachytávajúce voľné radikály a podliehajúce fotooxidačným reakciám, čím spomaľujú fotodegradáciu lignínu [12,13].

Zmena farby dreva vplyvom UV žiarenia je vo svojej podstate povrchový jav. Primárne zmeny prebiehajú len do hĺbky niekoľko desiatok nanometrov. Sekundárne zmeny zložiek dreva pokračujú do vzdialenejších oblastí až do hĺbky 0,15 mm [4]. Hon a Ifju dokázali, že rôzne druhy žiarenia prenikajú iba do veľmi malých hĺbok dreva. Zatiaľ čo viditeľné žiarenie (400 až 750 nm) preniká do hĺbky 200 µm, UV žiarenie s vlnovými dĺžkami pod 400 nm preniká maximálne do 75 µm [14].

Cieľom práce bolo posúdiť stálosť farby povrchu neošetreného smrekového dreva ožiareného UV žiarením a následne dlhodobo skladovaného pri izbovej teplote bez prístupu svetla a bez vzájomného kontaktu vzoriek v niekoľkých časových intervaloch.

2. Experimentálna časť

Na sledovanie stálosti farby v závislosti na čase pôsobenia UV žiarenia boli použité vzorky neošetreného smrekového dreva rozmerov 27 × 75 × 320 mm.

Vzduchosuché vzorky dreva boli vystavené účinku intenzívneho UV žiarenia (zdroj – 125 W ortuťová výbojka) po dobu 2,5 hodiny v časových intervaloch 30, 60, 90, 120 a 150 minút. Na ožiarených vzorkách dreva bola farebnosť povrchu stanovovaná pomocou kolorimetra Color Reader CR-10, definovaná súradnicami farebného priestoru CIELAB L^* , a^* , b^* a rovnomerne vnímateľná v širokom rozsahu farieb [15,16,17].

Na každej vzorke bolo vykonaných 10 meraní sledovaných farebných veličín L^* , a^* , b^* , z priemerných hodnôt ktorých bola vypočítaná celková farebná diferenciacia ΔE^* podľa vzťahu:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

$(L_2^* - L_1^*)$ zmena hodnoty bielo-čiernej súradnice (merná svetlosť)

$(a_2^* - a_1^*)$ zmena hodnoty zeleno-červenej súradnice

$(b_2^* - b_1^*)$ zmena hodnoty modro-žltej súradnice.

Na zisťovanie stálosti farby povrchu smrekového dreva bola aplikovaná metóda STN 50 0376 (Skúšanie papiera. Stanovenie stálosti papiera na svetle) [18]. Ožiarené vzorky dreva boli dlhodobo skladované pri laboratórnej teplote bez prístupu svetla a bez vzájomného kontaktu vzoriek. Stálosť farby po UV ožiarení bola vyjadrená ako pomer hodnôt farebných charakteristík L^* , a^* , b^* a ΔE^* nameraných po ožiarení, k hodnotám týchto charakteristík zistených v sledovaných časových intervaloch (v %).

3. Výsledky a diskusia

Hodnoty chemických charakteristík neošetreného smrekového dreva boli prezaté z práce Geffertovej a kol. [19] a sú uvedené v tab. 1:

Tab. 1: Chemické charakteristiky použitého smrekového dreva (%).

Extraktívne látky (TEE)	Holocelulóza (Wise)	Celulóza (Kürschner-Hoffer)	Lignín (Klason)
1,0	77,8	50,0	26,5

Farebné zmeny smrekového dreva charakterizované súradnicami farebného priestoru L^* , a^* , b^* sú uvedené v tab. 2. Spoločný vplyv týchto farebných charakteristík je vyjadrený ako celková farebná diferenciacia ΔE^* (obr. 2), vypočítaná podľa vzťahu (1).

Tab. 2: Zmeny súradníc farebného priestoru L^* , a^* , b^* .

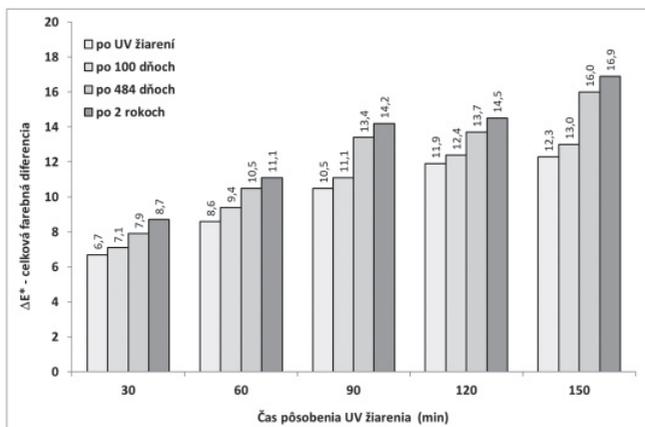
Čas ožarovania (min)	30	60	90	120	150
L^*					
pôvodná vzorka	82,0	81,6	81,9	81,9	82,4
po UV ožiarení	78,9	78,1	78,0	77,4	77,0
100 dní po ožiarení	80,2	79,0	78,8	78,5	78,0
484 dní po ožiarení	80,2	79,5	78,1	78,7	76,7
2 roky po ožiarení	79,8	79,1	77,0	78,0	75,5
a^*					
pôvodná vzorka	2,6	2,7	2,8	2,6	2,4
po UV ožiarení	2,7	2,9	3,4	3,5	3,6
100 dní po ožiarení	3,2	3,7	4,0	4,1	4,4
484 dní po ožiarení	3,7	4,0	4,9	4,7	5,9
2 roky po ožiarení	4,0	4,3	5,5	5,1	6,5
b^*					
pôvodná vzorka	17,3	17,3	17,2	17,1	17,5
po UV ožiarení	23,1	25,2	26,9	28,1	28,4
100 dní po ožiarení	24,1	26,3	27,8	28,9	29,6
484 dní po ožiarení	24,9	27,5	29,8	30,3	32,0
2 roky po ožiarení	25,6	28,0	30,2	30,8	32,4

Pôvodné smrekové drevo (bez ožarovania) vykazovalo najvyššiu svetlosť L^* (cca 82), pričom vplyvom ožarovania došlo k poklesu jeho svetlosti. Okamžite po ožiarení bol pozorovaný zreteľný pokles svetlosti s predlžujúcim časom ožarovania, rovnako aj s predlžovaním časového intervalu. Na všetkých ožiarených vzorkách bol po prvotnom poklese v intervale 100 dní zistený prechodný nárast svetlosti L^* s opätovným pozvoľným poklesom pozorovaným v časovom intervale 2 rokov od ožarovania.

Farebné súradnice a^* a b^* vykazovali vo všetkých sledovaných časových intervaloch nárast hodnôt v závislosti od času ožarovania, pričom najväčšia zmena oboch súradníc bola zaznamenaná po 2 rokoch od ožarovania. Výraznejšie zmeny súradnice b^* sú spájané s degradáciou lignínu [9], ktorá môže byť spomaľovaná extraktívnymi látkami v dreve [12]. Tieto zmeny boli potvrdené meraniami FTIR skúmaných vzoriek smrekového dreva [19].

Williams [20] na základe výsledkov meraní FTIR ožarovaneého dreva južnej borovice bez vonkajšej expozície zdôvodnil zvýšenie absorpcie karbonylov pri 1720 a 1735 cm^{-1} oxidáciou celulózy a lignínu, a zníženie absorpcie pri 1265 a 1510 cm^{-1} stratou lignínu, pričom dospel k záveru, že hlavným produktom degradácie je lignín. Rovnako Anderson a kol. [21] pozorovali počítaččné zvýšenie následovane rýchlym znížením absorpcie pri 1730–1740 cm^{-1} a pri 1650 cm^{-1} , čo pripisovali tvorbe chinónov a chinónmetidov.

Vyššie uvedené vysvetľuje aj nami dosiahnuté výsledky, kedy v počítačnej fáze ožarovania došlo vplyvom fotodegradácie k vytvoreniu nových chromofórnych skupín, ktoré spôsobili prvotný pokles svetlosti. V nasledujúcej fáze dominovala degradácia lignínu, čím došlo k zníženiu jeho obsahu v povrchovej vrstve a k čiastočnému nárastu svetlosti L^* . V ďalšom období vplyvom sekundárnych reťazových reakcií prevládla tvorba nových chromofórových zlúčenín s opätovným poklesom svetlosti dreva L^* .



Obz. 2: Zmeny celkovej farebnej diferencie povrchu smrekového dreva.

Závislosť farebnej diferencie ΔE^* , ktorá v sebe kumuluje zmenu všetkých troch charakteristík farebného priestoru L^* , a^* , b^* , je prezentovaná na obr. 2. Hodnota ΔE^* sa s časom ožarovania vo všetkých časových intervaloch plynule zvyšovala. Podľa Allegrettiho hodnotiacej farebnej stupnice [22] možno namerané hodnoty ΔE^* interpretovať ako veľké farebné rozdiely ($6 < \Delta E^* < 12$) až celkovú zmenu farby ($\Delta E^* > 12$).

Stálosť hodnôt farebných charakteristík L^* , a^* , b^* a ΔE^* v sledovaných časových intervaloch závisela predovšetkým od absolútnych hodnôt porovnávaných charakteristík (tab. 3). Stálosť svetlosti L^* bola v sledovanom období 2 rokov vysoká a menila sa iba minimálne (98,3 až 102,0 %), stálosť súradnice b^* bola nižšia a pohybovala sa v rozmedzí 87,7 až 97,1 %. Najnižšiu stálosť vykazovala súradnica a^* , u ktorej sa stálosť pohybovala v širokom rozmedzí 54,9 až 86,1 %. Pre posúdenie stálosti farby je najvýhodnejšia celková farebná diferenciacia ΔE^* , ktorá v sebe zahŕňa všetky tri charakteristiky (L^* , a^* , b^*). Stálosť ΔE^* sa pohybovala v rozmedzí 72,8 až 96,0 %, čo možno posúdiť ako značnú nestálosť farby smrekového dreva po ožiarení.

Tab. 3: Stálosť hodnôt farebných charakteristík L^* , a^* , b^* , ΔE^* po ožiarení (%).

Charakteristika	Interval merania	Čas ožiarenia (min)				
		30	60	90	120	150
L^*	po 100 dňoch	98,3	98,9	98,9	98,6	98,8
	po 484 dňoch	98,4	98,3	99,8	98,3	100,4
	po 2 rokoch	98,8	98,8	101,2	99,2	102,0
a^*	po 100 dňoch	83,9	78,5	86,1	83,8	80,4
	po 484 dňoch	72,3	72,0	69,6	73,8	60,5
	po 2 rokoch	66,5	67,0	62,0	68,0	54,9
b^*	po 100 dňoch	95,9	95,7	96,7	97,1	96,0
	po 484 dňoch	92,9	91,5	90,3	92,7	88,8
	po 2 rokoch	90,4	89,8	89,1	91,2	87,7
ΔE^*	po 100 dňoch	94,4	91,5	94,6	96,0	94,6
	po 484 dňoch	84,8	81,9	78,4	86,9	76,9
	po 2 rokoch	77,0	77,5	73,9	82,1	72,8

4. Záver

Hodnotenie stálosti farby ožiarенého smrekového dreva ukázalo vysoký rozptyl vypočítaných hodnôt, v závislosti na hodnotách jednotlivých farebných charakteristík. Zeleno-červená súradnica a^* , ktorá mala najnižšie namerané hodnoty (2,7 až 6,5) vykazovala nízku stabilitu farby a naopak svetlosť L^* vďaka hodnotám v rozmedzí 75,5 až 80,2 vykazovala najvyššiu stabilitu.

Stálosť celkovej farebnej diferencie ΔE^* , nakoľko zahŕňa v sebe všetky tri vyššie uvedené charakteristiky (L^* , a^* , b^*), sa javí ako najvhodnejší parameter na

hodnotenie stálosti dreva. Podľa tohto kritéria farba ožiareného neošetreného smrekového dreva je značne nestála.

Podakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0456.

5. Literatúra

1. Reinprecht, L., Baculák J., Pánek M. 2011. Prírodné a urýchlené starnutie náterov pre drevené okná. In *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 53(1), s. 21–31.
2. Andrady A. L., Hamid S. H., Hu X., Torikai A. 1998. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 46(1-3), s. 96–113.
3. Mikula M., Řeháková M., Kindernay J. 2001. Urýchlené svetelné starnutie papiera a tlače pomocou nových svetelných zdrojov. In *Proceedings of Pulp and Paper – Technology, Properties and Environment, Bratislava, september 2001*, s. 198–201. ISBN 80-227-1566-2.
4. Solár, R. 2004. *Chémia dreva*. 2. vyd. Zvolen : TU vo Zvolene, 102 s. ISBN 80-228-1420-2.
5. Kubovský I., Kačík F. 2009. FT-IR Study of Maple Wood Changes due to CO₂ Laser Irradiation. In *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(7-8), s. 235–240.
6. Rosu D., Teaca C.-A., Bodirlau R., Rosu L. 2010. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 99, s. 144–149.
7. Fengel, D., Wegener, G. 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 1st ed. Berlin : New York : de Gruyter, 613 s. ISBN 3-11-008481-3.
8. Hon, D. N.-S. 1991. *Photochemistry of Wood*. In *Wood and Cellulosic Chemistry*. New York: Marcel Dekker, s. 525–556.
9. Timar M. C., Varodi A. M., Gurau L. 2016. Comparative study of photodegradation of six wood species after short-time UV exposure. In *Wood Science and Technology*, (50), s. 135–163.
10. Reinprecht, L. 1998. *Procesy Degradácie Dreva*. 1.vyd. TU vo Zvolene: Zvolen, 150 s.
11. Feist, W. C. 1990. *Archaeological Wood: Properties, Chemistry, and Preservation*, Washington DC: American Chemical Society (ACS), *Advances in Chemistry Series 225*, s. 263–298.
12. Chang, T. C., Chang H. T., Chang S. T. 2010. Influences of extractives on the photodegradation of wood. In *Polymer Degradation and Stability*, (95), s. 516–521.
13. Chang, T. C., Lin, H. Y., Wang, S. Y., Chang, S. T. 2014. Study on inhibition mechanisms of light-induced wood radicals by *Acacia confusa* heartwood extracts. In *Polymer Degradation and Stability*, (95), s. 42–47.
14. Hon, D. N.-S., Ifju, G. 1978. Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. In *Wood Science and Technology*, 11, s. 118–127.
15. ISO 11664-4:2008 en. *Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space*.
16. Hřčka, R. 2013. Farba dreva: Teoretický ročný kruh. In *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 55(1), s. 5–12.
17. Dzurenda, L. 2018. The Shades of Color of *Quercus robur* L. Wood Obtained through the Processes of Thermal Treatment with Saturated Water Vapor. In *BioResources*, 13(1), s. 1525–1533.

18. STN 50 0376:1963. Skúšania papiera. Stanovenie stálosti papiera na svetle.
19. Geffertová, J., Geffert, A., Výbohová, E. 2018. The effect of UV irradiation on the colour change of the spruce wood. In *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 60(1), s. 41–50.
20. Williams, R. S. 2005. Weathering of wood. Chapter 7. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 1.vyd. New York : CRC Press, s. 139–185.
21. Anderson, E. L., Pawlak, Z., Owen, N. L., Feist, W. C. 1991. Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. In *Applied Spectroscopy*, 45(4), s. 641–647.
22. Allegretti, O., Travan, L., Cividini, R. 2009. Drying Techniques to obtain White Beech. In *Quality control for wood and wood products*. In *EDG Wood Drying Seminar, Bled 2009*, s. 7–12.

Extraction of polyphenolic compounds derived from spruce (*P. abies*) outer bark using environmentally friendly solvents

Franz Zeppetzauer¹, Richard Nadányi², Robert Putz¹

¹Kompetenzzentrum Holz GmbH, Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Austria

²Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

Abstract: *Bio-based phenolic and flavonoid compounds in spruce bark are known as value-added products for different approaches in industry. Extraction with organic solvents is the key to achieve a high yield of these desirable compounds. In the present study, four different solvent ratios of ethanol and water were chosen. Temperature range was set between 40 and 100 °C and stirring velocity of 400 rpm. Extractions were conducted with a solid:liquid ratio of 1 : 20. Yield of phenolic and flavonoid compounds was determined as photometric sum parameter using gallic acid for total phenolic content (TPC) and quercetin for total flavonoid content (TFC) as calibration compounds. Determination of sugar monomers was conducted by anion exchange chromatography. Qualitative fingerprint analytics of all volatile compounds were done by derivatization and identified by gas chromatography. The sugar content of the extracts showed between 0.4 % and 2.8 % dependent on the solvent ratio and temperature. Glucose was the most abundant sugar in the extracts. Gas chromatography results show a broad variety of sugars, carboxylic acids, phenolic and lipophilic compounds. Photometric results showed highest contents of 321 mg gallic acid equivalents/g total extract and 62 mg quercetin equivalents /g total extract at 100 °C and a solvent ratio ethanol: water = 50 : 50.*

Keywords: *Spruce bark, phenolics, extraction, flavonoids*

1. Introduction

The extraction and isolation of polyphenolic compounds out of waste effluents in pulp mills, forest and agricultural industry is a well-known research topic [1]. Considering the amounts of waste plant material spruce bark is a promising source of different bioactive compounds such as phenolic acids, flavonoids, tannins and other target molecules [2]. Many of these compounds are contained in plants via glycosic bonds [3]. Due to that a polar solvent is required to enhance the yield of extraction. Temperature has the biggest impact on the extraction [4]. In addition temperatures above 100 °C rapidly increase the hydrolysis of hemicelluloses, pectins and starch which is a possible impurification of the extracts [5]. For prevention

of this problem newer extraction techniques, for example microwave assisted extraction or ultrasonic assisted extraction, improve the extraction process and lead to higher yields of target phenolic compounds [6]. However, these kinds of extraction techniques are currently working only at laboratory scale. Therefore the process conditions in a conventional extraction process will be improved by the ratio of solvents and optimum temperature range. The main objective of this work was to determine the processing conditions of conventional extraction technique. The aim was to determine the yield of phenolic and flavonoid target compounds with respect to the hydrolysed sugar monomers. Fingerprint analytics of crude extracts are conducted gas chromatography coupled with mass spectroscopy (GC-MS).

2. Experimental

2.1. Material

Spruce wood bark is gratefully purchased from SAPPI (Gratkorn, Austria). After drying under 90 °C the bark was milled with a cutting mill using a 1 mm sieve. Ethanol, anhydrous pyridine, aluminium chloride were obtained by Carl Roth (Karlsruhe, Germany). Bis(trimethylsilyl)-Trifluoroacetamide, Folin-Ciocalteu reagent, quercetin and gallic acid were purchased by Sigma (Taufkirchen, Germany).

2.2. Extraction

Pressurized extraction was performed in a PARR 4560 Autoclave with a volume of 450 ml (produced by PARR Germany Frankfurt/Main, Germany). The set-up includes the monitoring of time, temperature, pressure, heating, cooling and stirring velocity. Extractions were conducted with a solid:liquid ratio of 1 : 20. 5 grams of spruce bark were made up to volume with 100 ml of different ethanol:water solvent ratios. The ethanol concentrations were chosen with 0 % (w/w), 25 % (w/w), 50 % (w/w) and 75 % (w/w), respectively. Stirring control was kept at 400 rpm. The extraction time was 2 hours for all experiments and temperature was set to 40, 60, 80 and 100 °C. After extraction, the crude suspension was filtered through a funnel with porosity 3. Residual bark was dried under 90 °C for 15 hours and gravimetrically determined.

2.3. Instrumental Analytics

Extracts were evaporated under vacuum, subjected to lyophilisation and prepared for different instrumental analytics. GC-MS measurements were conducted on a Shimadzu QP2010 gas chromatograph coupled with a Shimadzu QP2020 Dual Stage Mass Spectrometer. A HP5-MS column (60 m length x 0.25 mm inner diameter. x 0.25 µm film thickness; J&W Scientific, Folsom, CA, USA) was used. Sugar quantification was performed on a Dionex 5000+ HPAEC-PAD equipped with a

CarbPac20 Column and a VWD detector. 0.1 M NaOH was used as HPAEC eluent. Photometric measurements for TPC and TFC were performed on a Thermo Fisher Scientific MultiScan Go Spectrophotometer using 2 ml quartz glass cuvettes.

3. Results & Discussion

The yield of total extracts was expressed as soluble extracts compared to inserted bark material. Results showed that the solvent ratio of 50 % ethanol and 50 % water gives the highest total yield of 14.75 %. Hot water extraction without ethanol showed 10.58 % yield at 100 °C. At 40 °C and 60 °C the higher amount of ethanol significantly increased the extraction yield. All data are shown in table 1.

Tab. 1: Extraction yield of spruce bark in %.

Temp / °C	EtOH = 0 %	EtOH = 25 %	EtOH = 50 %	EtOH = 75 %
40	5.48	7.52	10.41	10.13
60	5.99	9.73	11.50	10.48
80	9.49	9.66	11.67	11.84
100	10.58	14.49	14.75	11.94

Ethanol is required for extracting certain amounts of lipophilic and hydrophilic compounds as in detail described by Gabaston [7]. In the present study Ethanol enhances the extraction procedure. In the literature, alcohol and small amounts of water gave the best yields. It is assumed that the obtained extracts are a mixture of different polar and apolar substances. Concentrations of sugar monomers in obtained extracts are low due to the fact that a certain temperature is required for an overall hydrolysis. In present study, five different sugars were quantified. Pure water extraction at 100 °C shows the highest content of sugar monomers. In all experiments glucose is the predominant sugar detected in the samples. All data are listed in Table 2.

Tab. 2: Sugar monomers of the extracts in % (w/w) of freeze-dried extracts.

No	Ethanol % (w/w)	Temperature °C	Glu	Xyl	Man	Ara	Gal	Sum
1	0	40	0.39	0.14	0.24	0.15	0.19	1.11
2	0	60	0.47	0.17	0.33	0.17	0.23	1.37
3	0	80	0.49	0.16	0.34	0.18	0.24	1.41
4	0	100	1.08	0.30	0.79	0.27	0.37	2.81
5	25	40	0.32	0.13	0.25	0.17	0.19	1.06

No	Ethanol % (w/w)	Temperature °C	Glu	Xyl	Man	Ara	Gal	Sum
6	25	60	0.31	0.14	0.24	0.16	0.20	1.05
7	25	80	0.38	0.19	0.29	0.19	0.23	1.28
8	25	100	0.41	0.21	0.32	0.21	0.25	1.40
9	50	40	0.18	0.11	0.14	0.12	0.12	0.67
10	50	60	0.21	0.13	0.16	0.13	0.12	0.75
11	50	80	0.23	0.14	0.19	0.11	0.14	0.81
12	50	100	0.26	0.14	0.20	0.15	0.16	0.91
13	75	40	0.14	0.10	0.13	0.07	0.11	0.55
14	75	60	0.16	0.11	0.15	0.11	0.14	0.67
15	75	80	0.17	0.10	0.16	0.12	0.13	0.68
16	75	100	0.19	0.11	0.17	0.13	0.14	0.74

Target compounds are determined as sum parameters. Total phenolic content is measured as gallic acid equivalent (GAE). In addition total flavonoid content is determined as quercetin equivalents (QE). The highest yields were 321 mg GAE/g and 62 mg QE/g in 50 % Ethanol and 100 °C. Experimental data are shown in table 3.

Tab. 3: Concentrations of TPC and TFC (TPC expressed as mg GAE /g dry extract, TFC as mg QE/g dry extract.

Temp / °C	Parameter	EtOH = 0 %	EtOH = 25 %	EtOH = 50 %	EtOH = 75 %
40	TPC	13	51	128	145
	TFC	<1	<1	24	22
60	TPC	10	66	219	182
	TFC	<1	<1	28	35
80	TPC	17	91	276	272
	TFC	<1	12	51	53
100	TPC	31	102	321	308
	TFC	11	15	62	57

GC-MS was used for fingerprint analysis of the crude extract. Through silylation all types of hydrophilic and lipophilic extracted compounds are volatile and identified via mass fragments. The chromatogram of the experiment 50 % ethanol and 100 °C temperature is shown below as representative example of our study (Figure 1). As predominant phenolic compounds gallic acid, ferulic acid and salicylic acid showed

high peak areas and revealed an identification of > 90 % similarity in the mass spectra library. By increase of ethanol content in the solvent more lipophilic compounds such as fatty acids and resin acids are detected in the extracts.

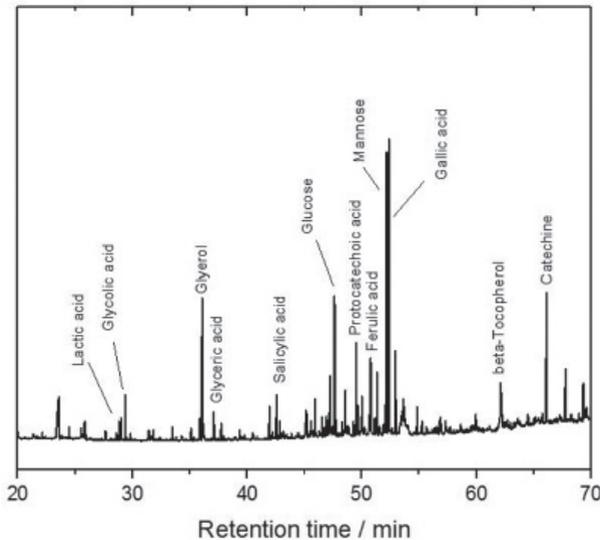


Fig. 1: Chromatogram of crude extract (Water:ethanol = 50 : 50 / T = 100 °C).

4. Conclusions

In this study the extraction of phenolics and flavonoids out of spruce outer bark was performed. In the first part total yield of obtained extracts were determined. TPC and TFC showed a lower effectiveness of the conventional extraction technique compared to ultrasonic assisted or microwave assisted extraction processes. Small amounts of sugar monomers derived from hemicelluloses and starch were determined. Improvement of the extraction technique and further research on chromatographic methods is still required to optimize the process conditions.

Acknowledgement

Financial support was provided by the Austrian research funding association (FFG) under the scope of the COMET program. This program is promoted by BMVIT, BMWF, the federal state of Upper Austria and the federal state of Lower Austria. We also express our gratitude to Johannes Kepler University Linz and Slovak University of Technology for their overall support. The authors also want to gratefully thank Igor Šurina for the kind invitation to WPPPA 2020.

5. References

1. Talmaciu, A., Ravber, M., Volf, I., Knez, Z., Popa, V. 2016. Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 117, pp. 243-251.
2. Jablonsky, M., Nosalova, J., Sladkova, A., Haz, A.; Kreps, F., Valka, J., Miertus, S., Frecer, V., Ondrejovic, M., Sima, J. 2017. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. *Biotechnology Advances*, Vol. 35, No. 6, pp. 726-750.
3. Co, M., Fagerlund A., Engman L., Sunnerheim K., Sjoberg P., Turner C. 2012. Extraction of antioxidants from spruce (*Picea abies*) bark using eco-friendly solvents. *Phytochemical Analysis*, Vol. 23, No. 1., pp. 1-11.
4. Sladkova, A., Stopka, J., Haz, A., Strinicova, P., Surina, I., Kreps, F., Burcova, Z., Jablonsky, M. 2018. Microwave-assisted extraction of spruce bark: statistical optimization using box-behnken design. *BioResources*, Vol. 13, No. 4, pp. 8993-9004.
5. Le Normand, M., Melida, H., Holmbom, B., Michaelsen, T., Inngjerdigen, M., Bulone, V., Paulsen, B., Ek, M. 2014. Hot-water extracts from the inner bark of Norway spruce with immunomodulating activities. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 101, pp. 699-704.
6. Ghitescu, R., Volf, I., Carausu, C., Buhlmann, A., Gilca, I., Popa, V. 2015. Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 22, pp. 535-541.
7. Gabaston, J., Richard, T., Biais, B., Waffo-Teguo, P., Pedrot, E., Jourdes, M., Corio-Costet, M., Merillon, J. 2017. Stilbenes from common spruce (*Picea abies*) bark as natural antifungal agent against downy mildew (*Plasmopara viticola*). *Industrial Crops and Products*, Vol. 103, pp. 267-273.

Extraktívne zlúčeniny smrekovej kôry – ich izolácia a charakterizácia

Petra Strižincová, Aleš Ház, Igor Šurina

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, Bratislava 812 37, petra.strizincova@stuba.sk

Abstract: *The increased attention around the tree bark is due to its unique composition and content of valuable biochemicals called extractives, and also as an economically and ecologically significant material due its biodegradability, renewability, low cost and large potential availability. Extractives are an important complex of compounds which can be found in plants. The bark extractives are mainly fatty and resin acids, waxes, terpenes and phenolic compounds. According to several studies these chemical compounds have a wide range of bioactive properties, such as cytotoxic, antibacterial, repellent, fungicidal, antimycotic, antitumor, anti-inflammatory, antiviral, antimalarial, antimutagenic and growth inhibiting effects. We can conclude that lignocellulosic materials are alternative raw materials for the food, chemical and pharmaceutical industry such as bio-based materials and green polymers. This makes it suitable for a successful transition to the biorefinery LCF Biorrefinery (Ligno-Cellulosic Feedstock Biorefinery).*

Keywords: *extractives, spruce bark, accelerated solvent extraction, supercritical extraction with carbon dioxide, phenolic content*

1. Úvod

Celulózo-papierenský priemysel generuje ročne značné množstvo vedľajších produktov bohatých na cenné chemické zlúčeniny s veľkým potenciálom. V súčasnosti sa tieto produkty celulóзовého priemyslu ako je kôra, ihličie a drevné zvyšky nevyužívajú komplexne. Ich aplikácia spočíva v získaní tepelnej a elektrickej energie splyňovaním a spaľovaním, pričom sa neekonomicky spália aj vysoko cenné látky. Cieľom vedcov je izolovať tieto vysoko cenné chemické látky z biomasy za použitia rôznych extrakčných techník. Biomasu ochudobnenú o časť chemických látok je tak možné opätovne využiť ako energetickú surovinu. Takýto spôsob spracovania rastlinnej biomasy predstavuje komplexné využitie materiálov a energie čo vedie v konečnom dôsledku k možnosti vzniku lignocelulóзовých biorafinérií ktoré sú dôležité najmä z ekonomických a ekologických aspektov. [1] Jednou z najrozšírenejších drevín, ktoré sú spracované v priemysle na území Slovenskej republiky je smrek obyčajný (*Picea Abies*). [2]

Smreková kôra obsahuje široké spektrum bioaktívnych zlúčenín, je bohatá najmä na fenolové zlúčeniny a flavanoidy. Fenolové zlúčeniny iniciujú značný záujem

najmä v potravinárskom, chemickom a farmaceutickom priemysle. Je to vďaka početným epidemiologickým štúdiám indikujúcich ich biologicky aktívne a zdraviu prospešné funkcie. Tieto látky vykazujú širokú škálu fyziologických vlastností ako sú antioxidantné, anti-alergénne, antihemoratické, protizápalové, antimikrobiálne, hypotenzívne, antitrombotické, kardioprotektívne a vazodiláčne účinky. Práve v dôsledku ich antioxidantných účinkov patria polyfenolové zlúčeniny k najviac žiaducim fytochemikáliám. Farmakologické vlastnosti súvisiace s prítomnosťou fenolových skupín môžu pôsobiť pri prevencii obezity, choroby srdca, rakovine či choroby hrubého čreva. V priemyselnej praxi môžu byť využité ako prísady do polymérov pre antioxidantnú stabilizáciu, v papierenskom priemysle na zabránenie žltnutiu papiera, v potravinárskom priemysle pre predĺženie skladovateľnosti potravín. Medzi fenolové antioxidanty radíme fenolové kyseliny, flavanoidy, triesloviny, stilbény, lignín a lignány. Antioxidantný účinok u fenolov je úmerný počtu hydroxylových skupín prítomných na aromatickom jadre. Z publikácie Pan a Lundgren (1995) bolo izolovaných z koreňov smreku až 28 fenolových zlúčenín. Medzi prírodné látky s antioxidantným účinkom patrí najmä revastrol, vitamín C, kvercerín a kyselina galová. [3,4,5,6]

2. Materiál a metódy

Kôra smreka obyčajného (*Picea abies*) bola poskytnutá spoločnosťou Bioenergo Ltd. (Ružomberok, Slovenská republika), kde je produkovaná ako drevný odpad. Následne bola smreková kôra vysušená na vzduchu do konštatnej hmotnosti a zhomogenizovaná mletím na frakciu 1-1,4 mm. Chemická charakterizácia použitej frakcie bola nasledovná, obsah holocelulózy ($52,0 \pm 0,2$ %), lignínu ($26,4 \pm 1,3$ %), popola ($3,6 \pm 0,4$ %) a extraktívnych látok ($12,7 \pm 0,01$ %), pričom obsah vlhkosti vzorky bol stanovený podľa normy ISO 3130:1975 samostatne pred každým mieraním.

2.1. Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom

Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom bola uskutočnená na zariadení Dionex 350. Na extrakciu sa použilo 18 g kôry, zmes etanol/voda (68,3 %). Podmienky extrakcie boli nasledovné: teplota 40 °C, 70 °C a 100 °C, tlak 15 MPa a doba extrakcie 30 min.

2.2. Superkritická extrakcia s oxidom uhličitým CO₂

Superkritická extrakcia sa uskutočnila v tlakovom reaktore na zariadení SFT-150. Na extrakciu sa použilo 40 g kôry, zmes etanol/voda (68,3 %) 200 mL a CO₂. Podmienky extrakcie boli nasledovné: teplota 40 °C, 70 °C a 100 °C, tlak 15 MPa a doba extrakcie 30 min.

2.3. Stanovenie celkového množstva fenolov

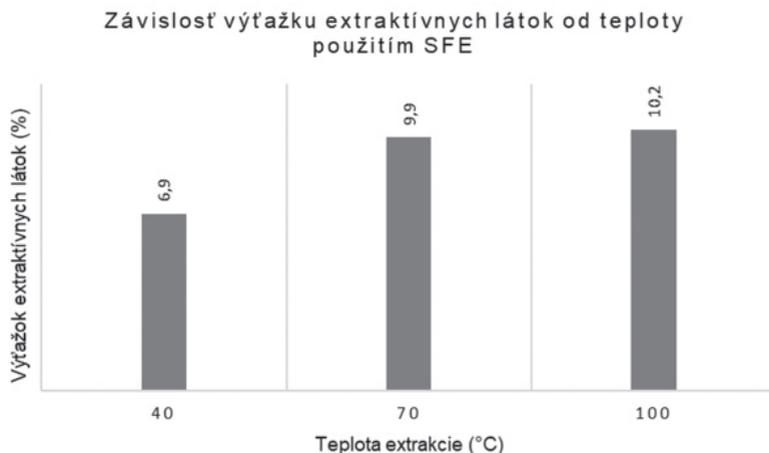
Stanovenie fenolových zlúčenín extraktov smrekovej kôry bolo vykonané použitím Folin – Ciocalteu metódy. Ako štandard bola použitá kyselina galová (GAE)

a celkový obsah fenolových zlúčenín bol vyjadrený v mg GAE/g absolútne suchého extraktu. Na analýzu sa použilo 0,5 mL vzorky resp. šandartu, 0,5 mL Folin – Ciocalteu činidla a po troch minútach sa pridal 20 % uhličitan sodný (1,5 mL) a destilovaná voda. Takto pripravené vzorky sa nechali stáť v tme po dobu 120 min. Absorbancia bola zmeraná pri vlnovej dĺžke 765 nm.

3. Výsledky a diskusia

Kľúčovým bodom k získaniu extraktívnych látok s požadovanými vlastnosťami je nájdenie vhodných experimentálnych podmienok izolácie, nakoľko podmienky izolácie určujú kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie celkového množstva jednotlivých zložiek. K parametrom ovplyvňujúcich účinnosť extrakcie patria parametre ako teplota, tlak, extrakčné činidlo, koncentrácia extrakčného činidla a čas extrakcie. Dôležitý je hlavne výber separačnej metódy. Tá by mala rýchlym a šetrným spôsobom oddeliť požadované látky od ostatných zložiek zmesi za účelom získania produktu s maximálnou výťažnosťou požadovaných látok.

Na základe nami získaných výsledkov Obr.1 sa potvrdilo tvrdenie z literatúry [7], že so zvyšujúcou teplotou extrakcie sa zvyšuje aj množstvo výťažku extraktívnych látok. Najvyšší výťažok extraktívnych látok bol získaný pri najvyššej teplote 100 °C u oboch extrakciách. V prípade superkritickej extrakcie bol výťažok 10,2 %, v prípade ASE 9,6 %. Vysoký výťažok SFE extrakcie zabezpečila aj zvýšená teplota, ktorá podporila difúziu oxidu uhličitého do matrice a tým aj desorpciu cieľových analytov.



Obr. 1: Závislosť výťažku extraktívnych látok od teploty extrakcie použitím SFE.

Vplyv teploty má významný vplyv aj pri izolácií fenolových zlúčenín. Na základe získaných výsledkov, najvyššie množstvo fenolových zlúčenín bolo stanovených pre najnižšiu teplotu SFE a ASE extrakcie (13,2 mg GAE/g a.s. extraktu a 8,3 mg

GAE/ g a.s. extraktu). Nakoľko sú fenolové zlúčeniny veľmi nestabilné látky, možno predpokladať, že aj zvýšená teplota spôsobuje ich degradáciu.

4. Záver

Extrakčné metodiky ako SFE a ASE využívajú ekonomicky dostupné a zdravotne nezávadné rozpúšťadlá vhodné na extrakciu bioaktívnych zlúčenín. Vďaka ich nesporným výhodám a vysokej účinnosti sú vhodnou alternatívou ku bežným extrakčným metódam ako je Soxhletova extrakcia prípadne macerácia.

Podakovanie

Táto práca bola realizovaná aj vďaka podpore pre projekt Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028). Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV-14-0393 a APVV-15-0052. Táto práca bola tiež podporená Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou VEGA 1/0403/19. Autori tiež ďakujú za finančnú podporu získanú z STU grantovej schémy na podporu Excelentných teamov mladých výskumníkov, projekt č. 1671 a 1678.

5. Literatúra

1. Melcer, I. Blažej, A. Šutý, L. 1976. Chémia dreva. Vyd. Alfa Bratislava 1976.
2. Štatistický úrad Slovenskej Republiky, 2020. [online]. [cit.2020-1-17]. Dostupné na internete :“ <http://www.statistics.sk/> >.
3. Ignat, I., Volf, I., & Popa, V. I. 2011. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food chemistry*, 126(4), 1821-1835.
4. Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, 99(1), 191-203.
5. Pan H., Lundgren L.N. Phenolic extractives from root bark of Picea Abies. *Phytochemistry* 39 (6), 1995, 1423-1428 s.
6. Sharif, K. M., Rahman, M. M., Azmir, J., Mohamed, A., Jahurul, M. H. A., Sahena, F., Zaidul, I. S. M. 2014. Experimental design of supercritical fluid extraction—A review. *Journal of Food Engineering*, 124, 105-116.
7. Yang, J. Jaakkola, P. 2012. Research Work on Extractives from Wood. Lappeenranta : Saimaa University of Applied Sciences, 2012.

Bioetanol II. generácie na báze dendromasy

Andrej Pažitný^{1,2,*}, Štefan Boháček¹, Vladimír Ihnát³, Štefan Šutý²

¹Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Dúbravská cesta 14,
841 04 Bratislava, Slovenská republika,

²Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

³Slovenský drevársky výskumný ústav, Dúbravská cesta 14,
841 04 Bratislava, Slovenská republika, *pažitny@vupc.sk

Abstract: Referring the European environmental policies, biofuels should be blended into petrol and diesel fuels. The first generation biofuels have been compulsory in the long term. The very discussed issue is mass concentration of added biofuels, in terms of both the first and the second generation biofuels. Nowadays, bioethanol is the most commonly used liquid biofuel in the world. The first generation bioethanol is mainly produced by microbial fermentation of natural sugar or starch subjected to hydrolysis. However, bioethanol obtained from sugar and starch is constantly subject to a wide-ranging debate about disrupting the balance of food resources. This conference paper provides an initial overview about available renewable sources of dendromass in Slovak Republic for potential production of the second generation biofuels and selected methods of pretreatment which is the key process for production of the second generation of liquid biofuels. Our work has been focused on steam explosion and steam extrusion which are pretreatment processes with industrial scale utilization.

Kľúčové slová: biomasa, celulózový etanol, dendromasa, lignocelulózové materiály, predspracovanie

1. Úvod

Etanol s chemickým vzorcom $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, známy aj ako etylalkohol, alkohol alebo lieh, je horľavá kvapalina bez farby a s charakteristickým ostrým zápachom. Chemicky ide o organickú zlúčeninu, ktorá sa vyrába potravinárskymi technológiami a používa sa v alkoholických nápojoch. Pre účely výroby palív je tiež známy ako bioetanol, pričom je najbežnejšie používaným kvapalným biopalivom na svete a vyrába sa najmä mikrobiálnou fermentáciou prírodných cukrov a škrobového hydrolyzátu. Ide o bioetanol prvej generácie z prírodných cukrových a škrobových surovinových zdrojov, pričom je neustále podrobovaný rozsiahlej diskusii o narušení rovnováhy potravinových zdrojov. Surovinami na výrobu sú totiž cukrová trstina, kukuričné, resp. iné obilné zrná (pšenica, raž). Vysoké oktánové číslo bioetanolu umožňuje vyššiu kompresiu, čím dochádza k dokonalejšiemu spaľovaniu. To napomáha znižovaniu emisných hodnôt v splodinách. Nevýhody bioetanolu ako je napríklad viazanie vody a jeho detergentné účinky (odstraňovanie olejov zo zmesi) alebo jeho nízke cetánové číslo, prípadne nízka dolná výhrevnosť, je možné

odstrániť použitím vhodných prísad – solubilizérov, ETBE (etyl-tri-butyl-éter) a pod. [1]. Veľmi podobné parametre má aj bioetanol druhej generácie, pričom v tejto skupine je najvýznamnejším zastupiteľom celulózoový bioetanol. Na rozdiel od cukrových a škrobových materiálov, celulózoové zdroje majú nepotravinový charakter. Celulózoové zdroje sú všeobecne veľmi bohato zastúpené. Vo všeobecnosti sa jedná o bylinné časti rastlín, drevo stromov a krov, prípadne iné celulózoové zdroje, ktoré tiež patria do skupiny lignocelulózoových materiálov. Zdroje dendromasy – lesy tvoria asi 80 % svetovej biomasy.

2. Rozdelenie obnoviteľných zdrojov na báze dendromasy

Lignocelulózoové zdroje, ktoré sú vo svete zastúpené vo veľkej väčšine lesnou dendromasou, obsahujú celulózu potrebnú na získanie jednoduchých skvasiteľných cukrov v procese biochemickej premeny. Tab. 1 uvádza všeobecné rozdelenie najviac zastúpených lignocelulózoových zdrojov vhodných pre výrobu biopalív II. generácie [2]. Ide o rozdelenie podľa miesta výskytu, resp. produkcie. Ako bolo naznačené, najviac zastúpeným typom lignocelulózy je lesná dendromasa, zahŕňajúca prvotné zdroje, palivové drevo, zvyšky po ťažbe, plantážnickú dendromasu a iné typy dendromasy.

Tab. 1: Rozdelenie významných zdrojov lignocelulózoových materiálov pre výrobu biopalív II. generácie.

Dendromasa	Ostatná biomasa	
Prvotné (prírodné) zdroje	Prvotné (prírodné) zdroje	Druhotné zdroje (priemyselné a poľnohospodárske)
palivové drevo VI. kvalitatívnej triedy poťažobné drevo plantážnický pestovaná dendromasa (energetická) mimoriadne zdroje (hnilé drevo, kalamitné drevo)	bylinná časť poľnohospodárskych plodín energetické trávy	zberový papier pestovateľské zvyšky

Keďže v prírode sa tieto zdroje so samostatnou formou celulózy, teda s obsahom celulózy na úrovni 100 %, nevyskytujú, je po ich mechanickom spracovaní potrebná ďalšia predúprava predchádzajúca hydrolýze. K čistej forme celulózy sa pravdepodobne najviac približuje biele vlákno bavlny s obsahom okolo 90 % čistej celulózy, avšak aj v tomto prípade je potrebná predúprava, ale už pri miernejších podmienkach.

2.1. Lignocelulózoové zdroje na báze dendromasy dostupné v SR

Okrem lesov, ktoré sú v rámci SR najväčším zdrojom lignocelulózovej dendromasy, významným zdrojom sú aj tzv. biele plochy. Ide o plochy samozalesnené

náletovými drevinami. Lesnatosť Slovenska je po ich započítaní zhruba na úrovni $45,6 \pm 0,9 \%$ [3], čo je porovnateľné s priemernou lesnatosťou v EÚ na úrovni 46 %, pričom najväčšiu lesnatosť vykazujú severské krajiny. Z pohľadu potenciálneho využitia na výrobu tekutých biopalív druhej generácie prichádzajú v rámci SR do úvahy dva významné zdroje:

- i) tzv. palivové drevo kvalitatívnej triedy VI (listnaté aj ihličnaté drevo) podľa normovanej klasifikácie surového dreva a jeho kvalitatívneho zatriedovania,
- ii) menej hodnotná dendromasa, ktorá nie je ďalej triedená do výrezov v kvalitatívnych stupňoch a nie je priemyselne spracovaná.

Najviac zastúpenými drevinami v rámci SR sú buk lesný (33,6 %), smrek obyčajný (22,7 %) a duby letný a zimný (10,5 %), pričom menej zastúpenými listnáčmi (pod 4 %) sú javory, jasene, hraby a agáty. V prípade nástupu rýchlorastúcich plantáží majú v rámci SR výhodné zloženie a priaznivé klimatické podmienky vrbá a topoľ. Všetky uvedené dreviny sú potenciálnymi zdrojmi menej hodnotnej dendromasy, ktorá je vhodná na výrobu druhogeneračných biopalív z dôvodu vysokého obsahu lignocelulózy, resp. samotnej celulózy a hemicelulózy. Tieto prírodné látky možno po vhodnom predspracovaní biochemicky premeniť na cukry a následne na biopalivo.

2.2. Druhotné zdroje dendromasy v SR

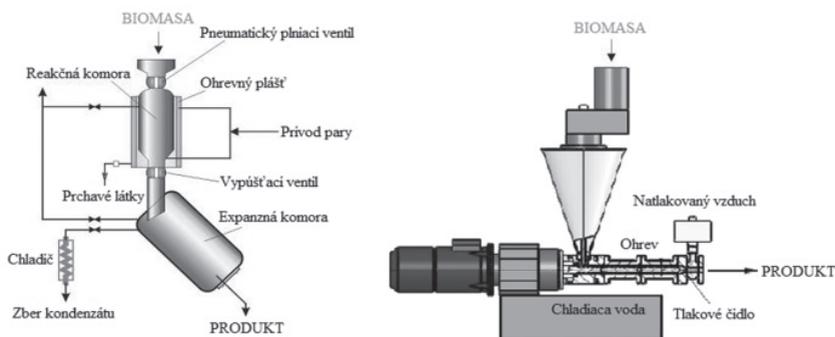
Medzi druhotné lignocelulóзовé zdroje v rámci SR patrí odpadové drevo zo zberných dvorov, a tiež odpady z priemyselnej výroby. Zberové drevo tvoria drevné materiály po skončení ich životnosti s ročnou produkciou na úrovni zhruba 497 tisíc ton. Naproti tomu odpadmi z priemyselnej výroby sú malé odrezky a drobné častice vznikajúce po mechanickom spracovaní dreva (hoblíny, piliny a drevný prach) a podľa odhadov je ich ročná produkcia na úrovni 387 800 ton. Celková ročná produkcia drevných odpadov je teda na úrovni približne 885 tisíc ton. Likvidácia zberových drevných odpadov a odpadov z priemyselnej výroby sa v súčasnosti takmer výlučne rieši priamym spaľovaním, pokiaľ to povaha chemického zaťaženia dovoľuje. Po vhodnej úprave a odstránení prípadných aditív možno však tieto materiály tiež využiť na výrobu druhogeneračných biopalív [4]. V oblasti využitia drevných odpadov ako druhotných lignocelulóзовých zdrojov pre výrobu druhogeneračného bioetanolu bola v roku 2019 publikovaná práca zameraná na predspracovanie a biochemickú konverziu drevovláknitých a drevotrieskových dosiek, ktorá ukázala možné spôsoby termohydrmechanického predspracovania pri rôznych teplotách [5].

3. Predspracovanie lesnej dendromasy

Metódy predspracovania, ktoré sú aplikované na rôzne typy biomasy vrátane dendromasy, možno rozdeliť do štyroch základných skupín:

- a) biologické metódy,
- b) fyzikálne metódy,
- c) chemické metódy,
- d) fyzikálno-chemické metódy.

Metódy biologického predspracovania využívajú vo svojich postupoch mikroorganizmy, najmä huby spôsobujúce hnedú, bielu a mäkkú hnilobu, a to pri relatívne miernych reakčných podmienkach [6]. Fyzikálne metódy zahŕňajú ožarovanie gama lúčmi, ožarovanie elektrónovým lúčom a mikrovlnné žiarenie (tzv. ožarovacie metódy). Metódy chemického predspracovania sú metódami, kde sa využívajú rôzne chemické činidlá. Patria sem metódy ako organosolv, oxidatívna delignifikácia, metódy predspracovania iónovými kvapalinami, a tiež kyslé a alkalické metódy predspracovania, pôsobením ktorých sa rozrušuje štruktúra biomasy a nastáva frakcionácia prostredníctvom chemických činidiel. Medzi najznámejšie fyzikálno-chemické metódy patrí parná explózia, resp. parná extrúzia. Ich výhodou oproti viacerým metódam predspracovania je krátky reakčný čas, dosahujú vyššie výťažky cukrov po hydrolýze a dochádza pri nich k nižšej tvorbe inhibítorov fermentácie. Navyše v prípade parnej extrúzie ide o kontinuálny proces (Obr. 1).



Obr. 1: Schémy procesov parnej explózie (Bari 2013) a parnej extrúzie.

Parná explózia (angl. Steam Explosion, skratka SE alebo STEX) je jedným z najviac využívaných procesov v pilotných prevádzkach. V procese parnej explózie je vysokotlaková nasýtená para dávkovaná do reaktora naplneného biomasou (Obr. 1). Teplota pary je 160 °C až 260 °C pri zodpovedajúcom tlaku 0,69 MPa až 4,83 MPa. Čas pôsobenia vodnej pary je spravidla niekoľko sekúnd až minút. Po uvoľnení pary dochádza k náhlemu poklesu tlaku až na atmosférický, pri ktorom lignocelulózoá biomasa podlieha explozívnej dekompresii s degradáciou hemicelulóza a aktiváciou lignínu. V prípade parnej extrúzie sa dendromasa mieša s alkáliami, keďže pri tejto metóde sa používajú miernejšie podmienky. Po tejto alkalicknej parnej extrúzii sa hydrolyticky dosahujú výťažky cukrov porovnateľné s diskontinuálnou parnou explóziou.

4. Závěry

Biopalivá druhej generácie majú sľubné využitie vo výrobe palív. Bioetanol, ktorý je najvyrábanejším biopalivom, možno získať aj z lesnej dendromasy najmä fyzikálno-chemickými postupmi – parnou explóziou a parnou extrúziou.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0240.

5. Literatúra

1. Moravčík, T. 2006. Využitie etanolu ako alternatívneho paliva vo vozidlách cestnej dopravy, Diplomová práca, Žilinská univerzita v Žiline.
2. Pažitný, A., Ihnát, V., Russ, A., Stankovská, M. 2020. Bioetanol z dendromasy. Dostupné celulózo-zdroje a ich spracovanie. In Zborník výskumných prác Centra pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu (Bratislava, SR, 90 strán). Výskumná správa, s. 4-14. Dostupné na internete: www.centrumdp.sk.
3. Ministerstvo pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky a Národné lesnícke centrum 2019. Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2018. ZELENÁ SPRÁVA (Bratislava, SR, 66 strán). Dostupné na internete: <https://mprs.sk/zelenasprava-2019/123---14927/>. ISBN 978-80-8093-286-2.
4. Cho, D.H., Shin, S.-J., Bae, Y., Park, Ch., Kim, Y.H. 2011. Ethanol production from acid hydrolysates based on the construction and demolition wood waste using *Pichia stipitis*. In *Bioresource Technology*. Vol. 102, no. 6, p. 4439-4443. ISSN 0960-8524.
5. Pažitný, A. 2019. Steam explosion of wood particles from fibreboard and particle board with indirect control by enzymatic hydrolysis. In *Acta Chimica Slovaca*. Vol. 12, no. 2, p. 185-191. ISSN 1339-3065.
6. Bari, I.D., 2013. Pretreatment technologies. In *Lignocellulosic Ethanol: Process and Demonstration. A Handbook, Part I* (ed. Chiaramonti, D., Giovannini, A., Janssen, R., Mergner, R.). WIP Renewable Energies, Munich, Germany, 140 pp.

Utilization of green solvents in pulping process

Veronika Majová, Michal Jablonský

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
veronika.majova@stuba.sk

Abstract: *The idea of “green” solvents expresses the goal to minimize the environmental impact resulting from the use of solvents in chemical production. The processing of lignocellulosic materials is very limited due to their low solubility in water and some organic solvents. Selected green solvents were prepared and tested as solvents suitable for delignification of unbleached pulp. The selected ternary DESs were composed of choline chloride and amino acids as hydrogen bond acceptors, and organic acids and polyvalent alcohols as hydrogen bond donors with various molar ratios of the individual components. The efficiency of delignification is greatly influenced by the degree of penetration of the solvent into the pulp fiber structure. For this reason, viscosity analysis of individual solvents was performed. It is generally known that the lower the viscosity of the solvent, the better the penetration into the delignified raw material. Unbleached beech pulp with initial Kappa number 13,9 was treated with prepared DESs. The Kappa number indicates the residual lignin content or bleachability of pulp. The efficiency of the solvents ranged from 1,4 to 28,1 %.*

Keywords: *deep eutectic solvents, pulp, delignification, fibres*

1. Úvod

Ročne sa pre priemyselné účely vyrobí viac ako 107 ton organických rozpúšťadiel, z ktorých väčšina nie je v súlade s požiadavkami tzv. „zelenej chémie“. V súčasnosti dochádza k snahe priemyslu eliminovať množstvo rozpúšťadiel používaných v procesoch výroby a zvýšiť mieru ich recyklácie. Cieľom týchto opatrení je znížiť environmentálny dopad rozpúšťadiel na životné prostredie. V dôsledku toho sa zvýšil dopyt po zelených rozpúšťadlách, medzi ktoré patria aj hlboko eutektické rozpúšťadlá (DESs).

Hlboko eutektické rozpúšťadlá (DESs), si získavajú čoraz viac pozornosti pre aplikácie zamerané na predúpravu biomasy [1, 2] a iné procesy v biorafinérii [3, 4]. Binárne DES je eutektická zmes vytvorená zahrievaním dvoch látok, pričom jedna z nich je akceptorom (HBA) a druhá donorom (HBD) vodíkovej väzby. Výsledná zmes má teplotu topenia podstatne nižšiu, než je teplota topenia jej jednotlivých zložiek. DESs obvykle vytvárajú kvartérne amóniové soli, károxylové kyseliny alebo polyoly [5, 6]. DESs sú nositeľmi mnohých tradičných vlastností iónových kvapalín ako je neprchavosť, no ponúkajú aj niekoľko výnimočných excelentných vlastností ako sú nízka cena naproti iónovým kvapalinám, nízka miera toxicity či biodegradovateľnosť [7].

Vlastnosti DESs môžu byť modifikované výberom východiskových látok, tak ako aj molárnym pomerom zložiek podieľajúcich sa na vytváraní vodíkových väzieb, čo vedie k ďalšiemu stupňu voľnosti. To je dôvod, prečo sú všetky ich fyzikálnochemické vlastnosti významne ovplyvnené molárnym zložením zmesi. Fyzikálne a chemické správanie sa DESs je taktiež ovplyvnené faktormi ako sú teplota, pH alebo obsah vody [8]. Na základe vyžadovaných vlastností pre konkrétne priemyselné aplikácie môžu byť pripravené DESs so špecifickými vlastnosťami ako teplota topenia, viskozita, vodivosť, pH, ktoré sú kľúčové pre priemyselné použitie.

Výsledky objavujúce sa vo vedeckej literatúre dokumentujú, že kvalita a požadované vlastnosti DESs môžu byť cielene upravené prechodom z dvoch na viaczložkové systémy. Pridanie tretej zložky do systému môže umožniť cieľnú modifikáciu a optimalizáciu vlastností DESs [9–12].

Niektoré postupy prípravy buničiny vyžadujú extrémne podmienky ako sú vysoká teplota a tlak, alebo špeciálne prístrojové vybavenie. Navyše, väčšina metód sa nepovažuje za ekologickú. Z tohto dôvodu je potrebné hľadať efektívnejšie metódy predprípravy alebo frakcionácie, ktoré by znižovali spotrebu energie a zjednodušili technologický proces. Jednou zo sľubných potenciálnych technológií je použitie hlboko eutektických rozpúšťadiel.

2. Materiály a metódy

Ternárne hlboko eutektické rozpúšťadlá boli pripravené metódou ohrevu. Východiskové látky v požadovanom molárnom pomere boli miešané vo vodnom kúpeli pri požadovanej teplote (70–90 °C). Pripravená homogénna kvapalina bola ochladená na laboratórnu teplotu. Dynamická viskozita pripravených eutektických rozpúšťadiel bola stanovená rotačným viskozimetrom Brookfield DV-II + Pro pri rôznych otáčkach (5, 10, 20, 50 a 100 rpm) a pri teplotách 30, 40, 50, 60, 70, 80 a 90 °C. Teploty sklovitého prechodu pripravených eutektických rozpúšťadiel boli stanovené podľa metodiky popísanej v publikácii Škulcová a kol. 2019 [13]. Prehľad pripravených hlboko eutektických rozpúšťadiel je uvedený v Tab. 1.

Ako surovina bola v experimente použitá nebielená buková buničina z Mondi SCP a. s. Ružomberok. Hlboko eutektické rozpúšťadlá boli aplikované na vzorku buničiny s cieľom sledovať účinnosť rozpúšťadla pri odstraňovaní zvyškového lignínu z buničiny po sulfátovej delignifikácii. Do kadičky bolo navážených 10 g absolútne suchej buničiny a pridaných 33 ml vody a 200 ml DESs. Kadička so vzorkou bola po dobu 2 h vložená do vodného kúpeľa s teplotou 60 ± 2 °C, miešanie suspenzie bolo zabezpečené miešadlom.

Kappa číslo charakterizujúce obsah zvyškového lignínu v buničine bolo stanovené podľa štandardnej Tappi normy T-236 [14]. Limitné viskozitné číslo celulózy buničiny sa meralo kapilárnym viskozimetrom pri teplote 25 ± 2 °C na základe metodiky popísanej v norme ISO 5351 [15]. Priemerný polymerizačný stupeň celulózy bol vypočítaný zo stanovenej viskozity buničiny prostredníctvom Mark-Houwinkovej rovnice, kde ($[\eta]$) je limitné viskozitné číslo (ml/g) buničiny (Rydholm 1965) [16].

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta]$$

(1)

Tab.1: Pripravené ternárne hlboko eutektické rozpúšťadlá.

DES	Zložka 1	Zložka 2	Zložka 3	Molárny pomer	Teplota prípravy [°C]	T _g [°C]
1.	Betaín	Etylénglykol	Glycerol	1 : 2 : 2	70	–
2.	Betaín	Etylénglykol	Kyselina mliečna	1 : 1 : 1	80	nd
3.	Alanín	Kyselina mliečna	Kyselina citrónová	1 : 3 : 1	90	–46,7
4.	Cholín chlorid	Etylénglykol	Kyselina mliečna	1 : 2 : 1	80	nd
5.	Betaín	Glycerol	Kyselina citrónová	1 : 2 : 1	90	–53,7
6.	Prolín	Kyselina mliečna	Kyselina citrónová	1 : 3 : 1	90	–49,0
7.	Prolín	Glycerol	Kyselina citrónová	1 : 4 : 1	90	–67,3
8.	Kyselina jablčná	Prolín	Kyselina mliečna	1 : 2 : 4	80	–49,8
9.	Cholín chlorid	Močovina	Kyselina mliečna	1 : 2 : 3	70	–
10.	Kyselina jablčná	Alanín	Kyselina mliečna	1 : 1 : 3	90	–50,0
11.	Betaín	Propándiol	Kyselina mliečna	1 : 3 : 1	70	nd
12.	Betaín	Močovina	Glycerol	1 : 2 : 3	80	–67,3
13.	Cholín chlorid	Acetamid	Kyselina mliečna	1 : 2 : 3	80	–
14.	Kyselina malónová	Cholín chlorid	Propándiol	1 : 1 : 3	70	nd
15.	Močovina	Acetamid	Glycerol	1 : 2 : 3	80	–

nd – teplota sklovitého prechodu nebola detegovaná (pravdepodobne T_g < –80 °C)

Číslo štiepenia celulóзовého reťazca (CS), ktoré predstavuje priemerný počet štiepení reťazca na jednotku celulóзовého reťazca v priebehu degradácie, bolo vypočítané prostredníctvom rovnice:

$$CS = (DP_0 - DP_t) / DP_t \quad (2)$$

kde CS je číslo štiepenia celulóзовého reťazca, DP_0 a DP_t sú priemerné polymerizačné stupne pred a po štiepení.

Selektivita delignifikácie (Slc_κ) vyjadrená ako pokles kappu čísla (κ) na jednotkovú zmenu viskozity bola vypočítaná podľa nasledovnej rovnice:

$$Slc_\kappa = (\kappa_0 - \kappa_t) / ([\eta]_0 - [\eta]_t) \quad (3)$$

kde κ_0 - počiatočné kappu číslo buničiny; κ_t - kappu číslo buničiny po delignifikácii, $[\eta]_0$ - počiatočná viskozita buničiny, $[\eta]_t$ - viskozita buničiny po delignifikácii.

Účinnosť delignifikácie (Efc_κ) vyjadrená ako pokles kappu čísla na jednotkovú zmenu počiatočného kappu čísla bola vypočítaná z nasledujúcej rovnice:

$$Efc_\kappa = (\kappa_0 - \kappa_t) / \kappa_0 \quad (4)$$

3. Výsledky a diskusia

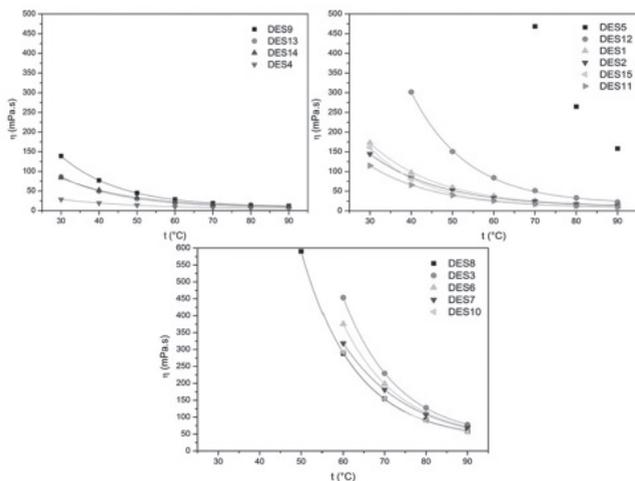
Viskozita rozpúšťadiel je považovaná za limitujúci faktor ich využitia. Je vhodným kritériom pri výbere adekvátnych zmesí, ktoré sa aplikujú pri delignifikácii suroviny. Ovplyvňujú ju faktory ako chemická štruktúra DESs, typ HBD a HBA, teplota či obsah vody. Je známe, že viskozita klesá so zvyšovaním teploty. Dochádza k oslabeniu van der Waalsových interakcií a vodíkových mostíkov. Z dôvodu lepšej reprodukovateľnosti získaných výsledkov boli viskozity DESs klasifikované do 3 rôznych skupín:

- na báze ChCl,
- na báze betaínu,
- na báze inej aminokyseliny a organickej kyseliny.

Skupina rozpúšťadiel na báze ChCl predstavovala skupinu s výrazne nižšími viskozitami v porovnaní s ostatnými zmesami Obr. 1. Maximálna viskozita, ktorú dosiahlo DES 9 (ChCl : močovina: kyselina mliečna, 1 : 2 : 3) pri teplote 30 °C bola 138,9 mPa.s, pričom po zohriatí zmesi na 90 °C hodnota poklesla na 12,1 mPa.s. Najmenej výrazná zmena viskozity s teplotou bola pozorovaná pri DES 4 (ChCl: etylénglykol: kyselina mliečna, 1 : 2 : 1).

Viskozitu DES 5 sa úspešne podarilo zmerať len pri teplotách 70, 80 a 90 °C. Už pri teplote 70 °C sa toto rozpúšťadlo vyznačovalo vysokou viskozitou 468,5 mPa.s. Prítomnosť kyseliny citrónovej v DES 5 a močoviny v DES 12 ako jednej zo zložiek zmesi je predpokladanou príčinou vzniku vysokoviskózneho rozpúšťadla.

Prítomnosť kyseliny v zmesi, a s tým súvisiaca sila kyseliny, podmieňuje nárast viskozity. Z grafu na Obr. 1 je zrejmé, že zmesi s kombináciou kyseliny citrónovej ($pK_a = 3,08$) a kyseliny mliečnej ($pK_a = 3,86$) vykazujú vyššie viskozity ako DES 7 a DES 10, ktoré kombináciu týchto dvoch substancií neobsahujú. V našom merateľnom rozsahu, ako najviskóznejšia zmes (pri 50 °C) sa javilo DES 8 (590,6 mPa.s). V tomto prípade zavážila pri viskozite kombinácia kyselín jablčnej ($pK_a = 3,51$) a mliečnej ($pK_a = 3,86$) v prítomnosti s aminokyselinou prolín. V prípade DES 8 sa pozorovala najvýraznejšia zmena viskozity v závislosti od teploty zmesi.



Obr. 1: Závislosť zmeny viskozity od teploty pre ternárne hlboko eutektické rozpúšťadlá. Zľava: na báze cholín chloridu, na báze betaínu, na báze inej aminokyseliny a karboxylovej kyseliny (vyššia špecifikácia rozpúšťadiel viď Tab.1).

Nebielená buková buničina s Kappa číslom 13,9 a priemerným polymerizačným stupňom 1034 bola podrobená delignifikácii s použitím 15 rôznych DESs. Charakterizácia buničiny a jej vlastnosti po delignifikácii s DESs sú zhrnuté v Tab. 2. Najúčinnnejšie rozpúšťadlo na extrakciu zvyškového lignínu z buničiny bolo DES 14 (kyselina malónová: cholín chlorid: propándiol (1 : 1 : 3)), kde Kappa číslo kleslo z pôvodnej hodnoty 13,9 na 10,0, čo predstavuje účinnosť 28,06 %. V tomto prípade poklesol polymerizačný stupeň o 3,5 % na hodnotu 994 z pôvodných 1034. Najvyššia miera degradácie celulózy bola pozorovaná pri delignifikácii s rozpúšťadlomk DES 8 (kyselina jablčná: prolín: kyselina mliečna (1 : 2 : 4)). DP poklesol z 1034 na 950, čo predstavuje 7,4 % pokles.

Podľa účinnosti delignifikácie, môžu byť eutektické rozpúšťadlá zoradené podľa nasledovného poradia: DES 14 (kyselina malónová: cholín chlorid: propándiol (1 : 1 : 3)) (28,06 %) > DES 13 (cholín chlorid: acetamid: kyselina mliečna (1 : 2 : 3)) (26,62 %) > DES 9 (cholín chlorid: močovina: kyselina mliečna (1 : 2 : 3)) (23,38 %) > DES 11 (betaín: propándiol: kyselina mliečna (1 : 3 : 1)) (23,02 %) > DES 10 (kyselina jablčná: alanín: kyselina mliečna, (1 : 1 : 3)) (21,94 %) > DES 8 (kyselina jablčná: prolín: kyselina mliečna (1 : 2 : 4)) (21,58 %) > DES 12 (betaín: močovina: glycerol (1 : 2 : 3)) (21,22 %) > DES 7 (prolín: glycerol: kyselina citrónová (1 : 4 : 1)) (20,86 %). Účinnosť v odstraňovaní lignínu z buničiny bola pri ostatných DESs relatívne nižšia, pohybujúca sa od 15,83 % to 1,44 %.

Najvyššia selektivita odstraňovania lignínu Slc_k bola bola preukázaná pri použití DES 9 (ChCl: močovina: kyselina mliečna, (1 : 2 : 3)). Hodnoty $Slc_k = 53,53$ % a $CS = 0,01$ indikujú značnú schopnosť rozpúšťadla pri odstraňovaní zvyškového

lignínu, tak ako aj selektivitu procesu delignifikácie. V tomto prípade použitia DES 9 klesol polymerizačný stupeň iba o 0,85 %.

Tab. 2: Účinnosť delignifikácie buničiny ($K_{poč} = 13,9$ a $DP_{poč} = 1034$) s jednotlivými DESs.

DES	Kappa číslo	Efc _k (%)	Slc _k (%)	DP	CS
1	12,60	9,35	13,36	1019	0,02
2	11,85	14,75	19,71	1018	0,02
3	12,10	12,95	26,80	1024	0,01
4	11,75	15,47	10,20	1001	0,03
5	12,15	12,59	18,26	1019	0,02
6	11,70	15,83	14,14	1009	0,02
7	11,00	20,86	15,75	1005	0,03
8	10,90	21,58	5,66	950	0,09
9	10,65	23,38	53,53	1025	0,01
10	10,85	21,94	8,50	977	0,06
11	10,70	23,02	14,00	998	0,04
12	10,95	21,22	26,75	1017	0,02
13	10,20	26,62	12,34	986	0,05
14	10,00	28,06	15,62	994	0,04
15	13,70	1,44	10,13	1031	0,01

3. Záver

Špecifické vlastnosti hlboko eutektických rozpúšťadiel ich k predurčujú využitiu ako lacné ekologické rozpúšťadlá vhodné pre delignifikáciu buničín. Účinnosť delignifikácie je značne ovplyvnená stupňom penetrácie rozpúšťadla do vlákna štruktúry buničiny. Z tohto dôvodu bola uskutočnená analýza viskozity jednotlivých rozpúšťadiel. Všeobecne je známe, že čím nižšia je viskozita rozpúšťadla, tým lepšia je penetrácia do delignifikovanej suroviny. Spomedzi testovaných hlboko eutektických rozpúšťadiel bolo pri odstraňovaní zvyškového lignínu z buničiny najúčinnnejšie DES obsahujúce kyselinu malónovú, cholin chlorid a propándiol v molárnom pomere (1 : 1 : 3). Jeho účinnosť predstavovala 28,06 %.

Podakovanie

Táto práca vznikla za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, VEGA grantu 1/0403/19 a Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov č. 1678.

4. Literatúra

1. Procentese A, Raganati F, Olivieri G, Russo ME, Rehmann L, Marzocchella A (2017) Low-energy biomass pretreatment with deep eutectic solvents for bio-butanol Production. *Bioresource Technol.* 243: 464–473.
2. Fang C, Thomsen MH, Frankaer CG, Brudecki GP, Schmidt JE, AlNashef IM (2017) Reviving pretreatment effectiveness of deep eutectic solvents on lignocellulosic date palm residues by prior recalcitrance reduction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56: 3167–3174.
3. Fu NJ, Lv R, Guo ZX, Guo YW, You XY, Tang BK, Han DD, Yan HY, Row KH (2017) Environmentally friendly and non-polluting solvent pretreatment of palm samples for polyphenol analysis using choline chloride deep eutectic solvents. *J. Chromatogr. A* 1492: 1–11.
4. De Hoe GX., Zumstein MT, Tiegs BJ, Brutman JP, McNeill K, Sander M, Coates GW, Hillmyer MA (2018) Sustainable polyester elastomers from lactones: synthesis properties, and enzymatic hydrolyzability. *J. Am. Chem. Soc.* 140: 963–973.
5. Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, Carradori S, Andruch V (2017) Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry, A review. *Microchem. J.* 135: 33–38.
6. Infanzon B, Cesarini S, Martinez J, Pastor FIJ, Diaz P (2017) Alternative oils tested as feedstocks for enzymatic fames synthesis: toward a more sustainable process. *Biotechnol. Progr.* 33: 1209–1217.
7. Coutinho JAP, Pinho SP (2017) Special issue on deep eutectic solvents: a foreword. *Fluid Phase Equilib.* 448: 1-1.
8. Francisco M, Bruinhorst A, Kroon MC (2013) Low-transition temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents. *Angew Chem Int Ed* 52: 3074–3085.
9. Jablonsky M, Majova V, Ondrigova K, Šima J (2019) Preparation and characterization of physicochemical properties and application of novel ternary deep eutectic solvents. *Cellulose*, 1-14.
10. Jablonský M, Šima J. (2019) Deep eutectic solvents in biomass valorization. Bratislava: Spectrum STU. 176 p. ISBN 978-80-227-4911-4.
11. Jablonský M, Škulcová A, Malvis A, Šima J (2018) Extraction of value-added compounds from food industry based and agroforest biowastes by deep eutectic solvents. *Journal of biotechnology*, Vol. 28, pp. 46-666.
12. Majová V, Jablonský M, Škulcová A, Ondrigová K (2019) Delignification of pulp with two ternary deep eutectic solvents: Urea-acetamide-glycerol and malic acid-proline-lactic acid. *JHED* 26: 76-80.
13. Škulcová A, Majová V, Dubaj T, Jablonský M (2019) Physical properties and thermal behavior of novel ternary green solvents. *J. Mol. Liq.* 287: 1-5.
14. TAPPI T236 cm-85 (1996) Kappa number of pulp. TAPPI Press, Atlanta, GA.
15. ISO 5351 (2004) Pulp - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution.
16. Rydholm SA (1966) *Pulping Processes*, second ed. Wiley, New York.

Green solvents as tools for extraction and materials chemistry

Michal Jablonský*, Veronika Majová, Aleš Ház

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia, e-mail: michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: *The work deals summarized the results of experimental research and the applications of deep eutectic solvents. The main concern is set on utilizing these solvents as extraction agents in the processes of valorization of biomass, biowaste, and use of solvents for delignification of biomass, and application of these systems in polymer chemistry and for production of nanocellulose or nanofibres.*

Keywords: *Deep eutectic solvents, application, biomass, biowaste, polymers.*

1. Introduction

At the time being politicians, decision-makers, scientific community, and technologists try to exploit all available sources by sustainable, eco-friendly modes [1]. Deep eutectic solvents are mixtures of two or more components - hydrogen bond donor (HBD) and hydrogen bond acceptor (HBA) - which can bond with each other to form a eutectic mixture having a final melting point that is lower than the melting point of the raw materials (HBD) and (HBA) becoming thus liquids at room temperature [2]. When the compounds that constitute the DES are exclusively primary metabolites, namely, amino acids, organic acids, sugars, or choline derivatives, the DESs are called natural deep eutectic solvents (NADESs). The applicability of DESs has been documented by hundreds of original papers, conference reports, reviews and monographs, devoted to certain aspects of DESs utilization. DESs can be applied as electrolytes in electrolytic separation of metals and alloys, in analytical chemistry in samples preparation, separation and detection techniques. DESs play an important role in some biocatalytic processes. Currently, utilization of DESs in synthesis of solar cells is being developed, as well as in production and purification of biodiesel [1, 3].

2. Extraction of added value products from biomass and biowaste

DESs and NADESs have been applied in extraction of value-added components from various natural raw materials (lignocellulosic biomass, bark, wood, algae can serve as examples) and wastes (e.g., those from vegetable oils, dairy and beverage production and consumption) [1, 3]. Sorting the data based on the sources (i.e. plant-based; animal-based; food-based) of value-added compounds is illustrated in Table 1.

Tab. 1: Illustrative list of value-added bioactive compounds extracted by metal-free Type III DESs and sources of the compounds [1, 3, 4].

Plant-based sources	Extracted bioactive compounds
Sophora japonica	flavonoids
Dittany	cartormin
Fennel	carthamin
Marjoram	oleacein
Sage	phenolic acids
Carthamus cinctus	genistin
Salvia miltiorrhiza bunge	proteins
Seaweed	carrageenan
Algae	proteins, lipids, acids
Spruce bark; Equisetum palustre	polyphenols
Animal-based sources	
Cod skin	collagen peptides
Bovine blood	bovine serum albumin, proteins
Bird feathers	keratin
Food residues-based sources	
Olive oil	phenolic compounds
Palm oil	tocols (tocopherols, tocotrienols)
Grape skins and wine lees	flavonoids, anthocyanins

3. Deep eutectic solvents in polymers

In recent years DESs have found their way also in research in polymer industries, particularly in polymerization and synthesis of polymers and various composite types. Possibilities of using these solvents are not yet fully extended, but work is underway to investigate their applications. Through the combination of different types of HBA and HBD we can get DESs with different properties that affect the resulting polymerization process [5]. In systems containing DES, monomer and polymer, their interaction can lead to the following groups of consequences.

1. DES can function just as a solvent not involved directly in the conversion of monomer to polymer occurring in the system, however, influencing the course (e.g. kinetics) of the conversion;
2. One of DES components can itself undergo polymerization;
3. The presence of DES facilitates or causes changes in polymer properties (mainly surface modification of cellulose or nanocellulose, nanofibers) or in the production of nanocellulose (isolation of cellulose nanocrystals and cellulose fibres from lignocellulosic biomass or cellulose fibres) or in the pretreatment of other renewable polymer such as chitin, chitosan, starch [5].

In recently published papers [1, 3, 5-8], the authors summarized the possibilities of using DESs for the pretreatment of cellulose, cellulose modification, creation of nanocellulose fibres, nanocrystals and microcrystalline nanocellulose from the following sources (Table 2): cotton linter pulp [9]; microcrystalline cellulose [10, 11]

(Supeno et al., 2014; Zhang et al., 2012a); hardwood or softwood pulp [12-13, 15]; cellulose methyl carbamate [14]; recycled boxboard, milk containerboard, fluting board [13, 15].

Tab. 2: Dissolution or modification of cellulose by DESs (ChCl –choline chloride).

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/imidazole ChCl/U ChCl/ammonium thiocyanate ChCl/caprolactam ChCl/acetamide	3:7 1:2 1:1 1:1 1:2	Cotton linter pulp	Activated cellulose, DES, 20 to 120 °C	Solubility of cellulose	[9]
ChCl/ZnCl ₂	1:2	Microcrystalline cellulose	0.5 g substrate, 18 ml DES, 2.4 or 4.8 ml 2-bromoisobutyryl, room temperature or 40 °C, 24 hours	Degree of substitution cellulose, from 11 % to 27.5 %.	[10]
ChCl:Urea ChCl/ZnCl ₂	1:2 1:2	Microcrystalline cellulose	Cellulose, 10 g DES, 110 °C, 30 min.	Dissolution and decrystallization of cellulose	[11]
ChCl/U	1:1.75	Recycled boxboard, milk containerboard, fluting board, bleached birch kraft pulp	25 g od pulp, 30 % moisture content, mixed 2 hour with 2843 g DES, washed samples was fibrillated in Masuko supermass colloider grinder	Solid content of the hydrogels were between 1.5 to 2 %.	[13]
ChCl:Urea	1:2	Recycled boxboard, milk containerboard, fluting board, bleached birch kraft pulp	25 g cellulose, 30 % consistency 2 h, 2843 g DES, nanofibrillation by Masuko supermass collider or microfluidizer	Production of cellulose nanofibrils	[15]

4. Pretreatment and fractionation of biomass

Conversion and utilization of lignocellulose biomass have been extensively studied in the past decades. The main target is an effective pretreatment which can be achieved via the cleavage of lignin structure. The pretreatment of feedstocks is important for the effective hydrolysis of reducing sugars to occur before subsequent fermentation into value-added products or for delignification and production of fibers. Separation of individual components is complicated also by their mutual interactions through various lignin-saccharide bonds. Table 2 shows list of conditions of treatment of individual of biomass kinds and their effects. In addition, supplementary data and remarks are given as well in the column Remarks. Individual research teams express the impact of DESs through different quantities. We have unified expression of the impacts through the efficiency of delignification (EfcK) expressed as a decrease in the content of lignin (or Kappa number) on the unit change of the initial content of lignin (or Kappa number). Based on the published results on the efficiency of lignin removal from various kinds of biomass, the most efficient DESs have been selected and included into Table 3. The highest is achieved by the ternary ChCl/Gly/AlCl₃.6H₂O DES; 98.5 % removal efficiency was determined using ChCl/OxA (1 : 1); 98.5 % by ChCl/LacA (1 : 2); 93.1 % by ChCl/LacA (1 : 15); 91.82 % by ChCl/LacA; 90.6 % by ChCl/LacA (1 : 1). Thus, irrespective to the kind of biomass and operation conditions, ChCl/LacA is the most effective in lignin removing.

Tab. 3: Application of DESs for the different type of biomass. The efficiency of delignification expressed as a decrease in the content of lignin (or Kappa number) on the unit change of the initial content of lignin (or Kappa number) (ChCl –choline chloride; Gly –glycerol, OxA –oxalic acid, LacA – lactic acid, EG – ethylene glycol, Bet – betaine).

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/Gly/ AlCl ₃ .6H ₂ O	1:2:(0.1; 0.13; 0.2; 0.28; 0.33)	Poplar wood	Solid to liquid ratio: (S/L) 1:20, 110, 120, 130 °C for 4 h	Efficiency of delignifica- tion 61.29 %; to 105.26 %	[16]
ChCl/OxA	1:1	Corncob	S/L 1:20, mag- netically stirred at 90 °C for 24 h.	98.5 %	[17]

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/LacA	1:2; 1:15	Corncob	S/L 1:20, mag- netically stirred at 70; 80; 90; 100; 110 °C for 24 h	18.1 %; 31.1 %; 42.7 %; 65.8 %; 95.5 %, 93.1 %	[17]
ChCl/LacA	1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 1:12	Salix matsudana cv. Zhuliu (Willow)	S/L 1:30, 90–120 °C, and time 6–42 h	molar ra- tio 1:10 at 120 °C, 12 h, efficiency of delignifica- tion 91.82 %	[18]
ChCl/ OxA·2H ₂ O	1:1	Poplar wood flour	S/L 1:20, heat in oil bath: 80 °C, 110 °C, 9 h	90.6 % for 110 °C	[19]
ChCl/EG	1:2	Corncob	S/L 1:20, mag- netically stirred at 90 °C for 24 h.	87.6 %	[17]
ChCl/LacA	1:10	Corncob	S/L 1:20, mag- netically stirred at 90 °C for 24 h.	86.1 %	[17]
ChCl/ OxA·2H ₂ O	1:1	Poplar wood flour	S/L 1:20, heat in microwave; 800 W, 80 °C, heating-up 2 min., reten- tion time 1,3 and 8 min	81.8 % for 3 min, 78.2 % for 8 min	[19]
ChCl/LacA	1:2	Switchgrass –L, Corn stover –L, Miscanthus-L	S/L 1:10, microwave irradiation 45 s, 800 W	72.23 % 79.60 % 77.47 %	[20]

Solvent	Molar ratio	Sample	Conditions	Effects	Ref.
ChCl/LacA		Poplar wood	S/L 3/50, 90 °C, 6 h; 120 °C, 3 h; 145 °C, 69 h; 180 °C, 0.5 h	90 °C, 25.2 % 120 °C, 72.1 % 145 °C, 78.5 %	[21]
ChCl/LacA	1:5	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	77.9 %	[17]
ChCl/LacA	1:2; 1:5; 1:9	Wheat straw	5S/L 1:20; 60 °C, 12 h, 100 rpm	64 %; 75.6 %; 74.2 %	[22]
ChCl/Gly	1:2	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	71.3 %	[22]
Bet/LacA	1:2; 1:5	Wheat straw	S/L 1:20, 60 °C, 12 h, 100 rpm	65.6 %; 70.4 %	[22]
ChCl/LacA	1:2	Corncob	S/L 1:20, magnetically stirred at 90 °C for 24 h.	64.7 %	[22]
ChCl/LacA	1:1 1:2 1:5 1:9	Rice straw (9 % lignin content)	S/L 1:5, 1atm and 121 °C for 1 h	63 %	[23]

5. Conclusion

The excellent properties of DESs and NADESs, such as sustainability, biodegradability, pharmaceutical acceptable toxicity and high extractability of compounds with diverse polarity, highlight their potential as green solvents. It may be expected

that a major focus of current green technology applications will be put, in the future, on the development of food ingredients and delivery systems for nutrients and supplements. A variety of extraction by DES and NADES can be applied to recover the target compounds and products from different type of biomass, food and agroforest waste. Already at the end of the last century the trend oriented to obtaining phytochemicals from renewable natural sources or waste from their processing has evolved. This trend continues and progresses in scientific area in this century as well.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, and VEGA grants 1/0403/19.

6. References

1. Jablonský, M., Šima, J. 2019. Deep eutectic solvents in biomass valorization. Bratislava: Spectrum STU. 176 p. ISBN 978-80-227-4911-4.
2. de Oliveira Vigier, K., García-Álvarez, J. 2017. Chapter 4 Deep Eutectic and Low-Melting Mixtures in Bio-based solvents, Wiley, ISBN 9781119065395.
3. Jablonský, M., Škulcová, A., Malvis, A., Šima, J. 2018. Extraction of value-added compounds from food industry based and agroforest biowastes by deep eutectic solvents. In *Journal of biotechnology*, Vol. 28, pp. 46–66.
4. Zainal-Abidin, M. H., Hayyan, M., Hayyan, A. and Jayakumar, N. S. 2017. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. In *Analytica chimica acta*, Vol. 979, pp. 1–23.
5. Jablonský, M., Škulcová, A., Šima, J. 2019. Use of Deep Eutectic Solvents in Polymer Chemistry—A Review. In *Molecules* Vol. 24, No. 21, pp. 3978.
6. Chen, Y.-L.; Zhang, X.; You, T.-T.; Xu, F. 2019. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review. In *Cellulose*, Vol. 26, No. 1, pp. 205–213.
7. Loow, Y.-L.; New, E. K.; Yang, G. H.; Ang, L. Y.; Foo, L. Y. W.; Wu, T. Y. 2017. Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion. In *Cellulose* Vol. 24, No. 9, pp. 3591–3618.
8. Zdanowicz, M.; Wilpiszewska, K.; Sychaj, T. 2018. Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. In *Carbohydr. Polym.* Vol. 200, pp. 361–380.
9. Ren, H.; Chen, C.; Guo, S.; Zhao, D.; Wang, Q. 2016. Synthesis of a Novel Allyl-Functionalized Deep Eutectic Solvent to Promote Dissolution of Cellulose. In *BioResources* Vol. 11, No. 4, pp. 8457–8469.
10. Supeno, S.; Daik, R.; El-Sheikh, S. M. 2014. The Synthesis of a Macro-initiator from Cellulose in a Zinc-Based Ionic Liquid. In *BioResources*; Vol 9, No 1, pp. 1267–1275.
11. Zhang, Q.; Benoit, M.; De Oliveira Vigier, K.; Barrault, J.; Jérôme, F., Green and Inexpensive Choline-Derived Solvents for Cellulose Decrystallization. In *Chem. Eur. J.* 2012, 18, No. 4, pp. 1043–1046
12. Laitinen, O.; Ojala, J.; Sirviö, J. A.; Liimatainen, H. 2017. Sustainable stabilization of oil in water emulsions by cellulose nanocrystals synthesized from deep eutectic solvents. In *Cellulose* Vol. 24, No. 4, pp. 1679–1689.

13. Laitinen, O., Suopajarvi, T., Sirvio, J., Liimatainen, H. 2018. Superabsorbent Aerogels from Cellulose Nanofibril Hydrogels. In: M. Mondal (Ed.), *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, Springer Cham, Switzerland.
14. Sirvio, J. A., Heiskanen, J. P. 2017. Synthesis of Alkaline-Soluble Cellulose Methyl Carbamate Using a Reactive Deep Eutectic Solvent. In *ChemSusChem* Vol. 10, No. 2, pp. 455–460.
15. Suopajarvi, T., Sirvio, J. A., Liimatainen, H. 2017. Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps. In *Carbohydr. Polym.* Vol. 169, pp. 167–175.
16. Xia, Q., Liu, Y., Meng, J., Cheng, W., Chen, W., Liu, S., Liu, Y., Li, J. and Yu, H. 2018. Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass. In *Green chemistry* Vol. 20, No. 12, pp. 2711–2721.
17. Zhang, C. W., Xia, S. Q. and Ma, P. S. 2016. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. In *Bioresource technol.* Vol. 219, pp. 1–5.
18. Li, T., Lyu, G., Liu, Y., Lou, R., Lucia, L. A., Yang, G., Chen, J. and Saeed, H. A., 2017. Deep eutectic solvents (DESs) for the isolation of willow lignin (*salix matsudana* cv. zhuliu). In *International journal of molecular sciences* Vol. 18, No. 11, pp. 2266.
19. Liu, Y., Chen, W., Xia, Q., Guo, B., Wang, Q., Liu, S., Liu, Y., Li, J. and Yu, H. 2017. Efficient cleavage of lignin–carbohydrate complexes and ultrafast extraction of lignin oligomers from wood biomass by microwave-assisted treatment with deep eutectic solvent. In *ChemSusChem* Vol. 10, No. 8, pp. 1692–1700.
20. Chen, Z. and Wan, C. 2018. Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment. In *Bioresource technol.* Vol. 250, pp. 532–537.
21. Alvarez-Vasco, C., Ma, R., Quintero, M., Guo, M., Geleynse, S., Ramasamy, K. K., Wolcott, M. and Zhang, X. 2016. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization. In *Green Chemistry* Vol. 18, No. 19, pp. 5133–5141.
22. Kumar, A. K., Parikh, B. S. and Pravakar, M. 2016. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. In *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 23, No. 10, pp. 9265–9275.
23. Kumar, A. K., Shah, E., Patel, A., Sharma, S. and Dixit, G. 2018. Physico-chemical characterization and evaluation of neat and aqueous mixtures of choline chloride+ lactic acid for lignocellulosic biomass fractionation, enzymatic hydrolysis and fermentation. In *Journal of Molecular Liquids* Vol. 271, pp. 540–549.

Změna zaklížení papíru v čase, definované hodnotou Cobb60

Filip Škrobák, Štefan Šutý

Fakulta chemickéj a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského9, 812 37 Bratislava
OP papírna, Delfortgroup; Olšany 18, 78962 Olšany

Abstract: *Sizing of paper is one of the most important parameters for papermakers. It is resistance of paper against water. (1) Liquid which wets surface of paper or penetrates into the paper can be different of composition: Water, printing ink, drink, oils and more. (2) Sizing of paper is important operations for runability or printability of paper through process. In these tests were used thin printing paper grades with different grammages. Target of this trials were define stability of sizing in time and change of cobb60 value in 3 months.*

Keywords: *Cobb60, Thin printing papers*

1. Zaklížení papíru v průmyslu

V papírenském průmyslu je používáno několik druhů chemikálií pro zaklížení papíru. Nejznámější používané chemikálie jsou klíždla založená na AKD/ASA, které se řadí do skupiny reaktivních klíždil. (3) Tyto klíždla reagují s hydroxilovou skupinou celulózy za vzniku β -keto-esteru celulózy. (2) Reakce klíždil probíhá v sušící části papírenského stroje, kdy při vysoké teplotě dojde k aktivaci AKD/ASA a zaklížení papíru. Zaklížení papíru je odolnost vůči kapalinám. (4) V tiskařském průmyslu slouží k tomu, aby nedošlo k rozpíjení tiskařské barvy. Během času dochází ke stárnutí zaklížení papíru a jeho následnému stabilizování. Tento proces je tedy předmětem následujícího článku. (3)

1.1. Metodika vzorkování a uchování vzorků

Vzorkování proběhlo na papírenském stroji, kde byly odebrány vzorky vrstev z tamboru a následně na příčné rezače nařezány na A4 formát v úzké dráze. Všechny vzorky byly odebrány za stabilního provozu, bez přetruhu a bez změny dávkování chemie. Po vzorkování byly všechny vzorky skladovány v klimatizované místnosti za konstantních podmínek 23 °C a 50 % rel. vlhkosti. Pro test byly odebrány 3 vzorky A, B, C – všechny vzorky patří do skupiny tenkých tiskových papírů.

Vzorek A – 45 gms/m² – zaklížený pomocí AKD, s upravenou hladkostí povrchu na kalandru.

Vzorek B – 60 gms/m² – zaklížený pomocí AKD, s upravenou hladkostí povrchu na kalandru.

Vzorek C – 35,5 gms/m² - zaklížený pomocí AKD, bez úpravy povrchu na kalandru.

Všechny vzorky byly změřeny na automatickém analyzátoru pro určení plstěncové a síťové strany. Všechny následující měření byly provedeny na plstěncové straně vzorku.

1.2. Metodika měření Cobb60

Vyříznutý vzorek se nechá vysušit v sušárně po dobu 5 minut při 105 °C. Po uplynutí této doby se vzorek nechá klimatizovat (relativní vlhkost 50 % a teplota 23 °C) po dobu 5 minut. Vysušený a klimatizovaný vzorek se zváží s přesností 0,001 g (A). Do prstence přístroje se nalije 100 ml destilované vody, vzorek se změří standardním postupem Cobb60. Papír se po analýze zváží na 0,001 g. (B) výsledek se poté vypočítá:

$$Cobb60 = (B - A) \times 100 \quad (1)$$

Modifikace metody: jeden vzorek byl měřen se sušárnou a druhý byl měřen bez sušení v sušárně, aby se simulovalo standardní stárnutí papíru. (5)

1.3. Stanovení závislosti Cobb60 hodnoty na délce působení teploty

Pro stanovení závislosti Cobb60 na délce sušení byla sestavena křivka sušení: 5; 10; 15; 20; 25; 30 minut při teplotě 105 °C a následně byl změřen Cobb60 výše uvedeným postupem. Křivka byla stanovena pro vzorek A.

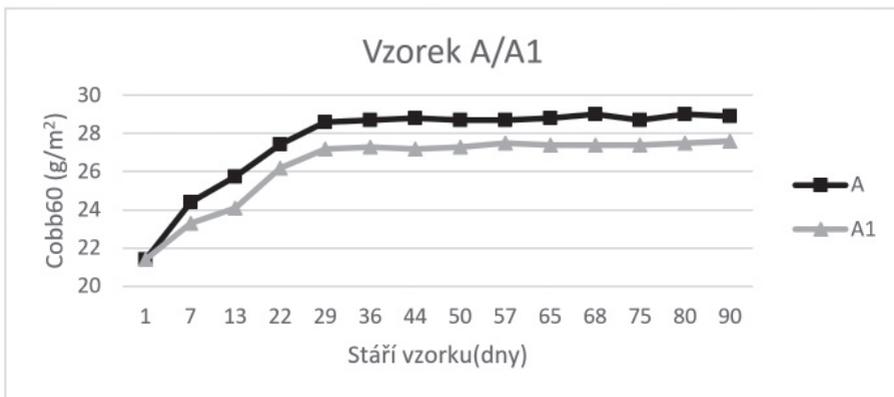
2. Vyhodnocení Vzorků A; B; C

Vzorky jsou vyhodnoceny v Grafech Obr. 1, 2, 3 a 4. Z výsledků vyplývá, že zaklížení papíru zraje v čase. Po 30 dnech nastává ustálení hodnoty zaklížení pro vzorky A a B a již dále se nemění. Pro vzorek C nastává ustálení až po 40 dnech. Jedná se o nehlazený papír a tím pádem je povrch papíru otevřenější a rovnovážný stav nastává později. Hodnota Cobb60 je přímo závislá na délce sušení v sušárně. S delším působením teploty dochází k reaktivaci AKD a doklížení papíru. Při srovnání vzorků A/A1; B/B1; C/C1 je ve výsledku rozdíl cca 5 % mezi hodnotami se sušárnou a bez.

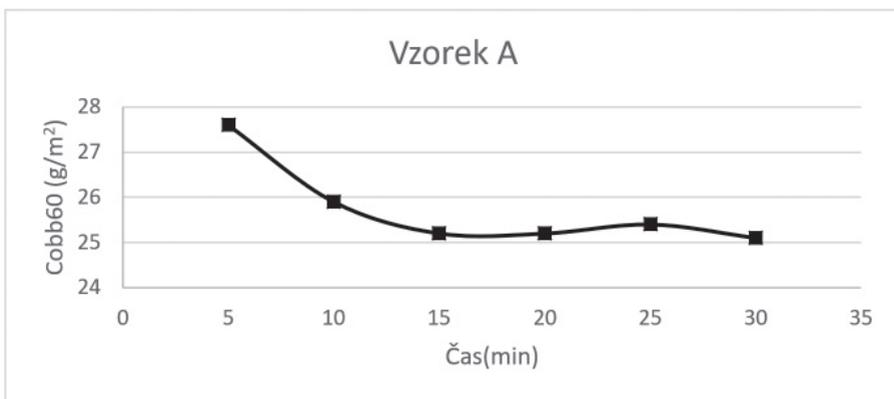
2.1. Vyhodnocení vzorku A 45 gms/m²

Z Obr. 1 je viditelné, že po 30 dnech dochází ke stabilizaci a zafixování hodnoty cobb60. Během 30 dní se zaklížení papíru odbouralo z 21,4 g/m² na 28,9 g/m². Během 30 dní došlo k degradaci zaklížení o 7,5 g/m² (26 %) vody. Následně byla hodnota Cobb60 stabilní a již se dále nezvyšovala. Stanovení závislosti Cobb60 na délce vzorku v sušárně je k dispozici v Obr. 2 – z výsledků je viditelné, že se

AKD reaktivuje, až do působení teploty po dobu 15 minut, následně se již hodnota Cobb60 dále nemění.



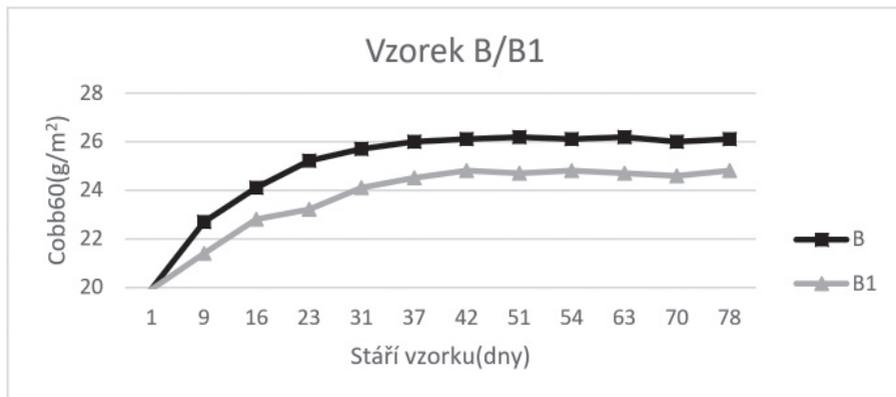
Obr. 1: Vývoj zaklížení papíru pro vzorek A/A1.



Obr. 2: Závislost hodnoty cobb60 na době sušení.

2.2. Vyhodnocení vzorku B 60 gms/m²

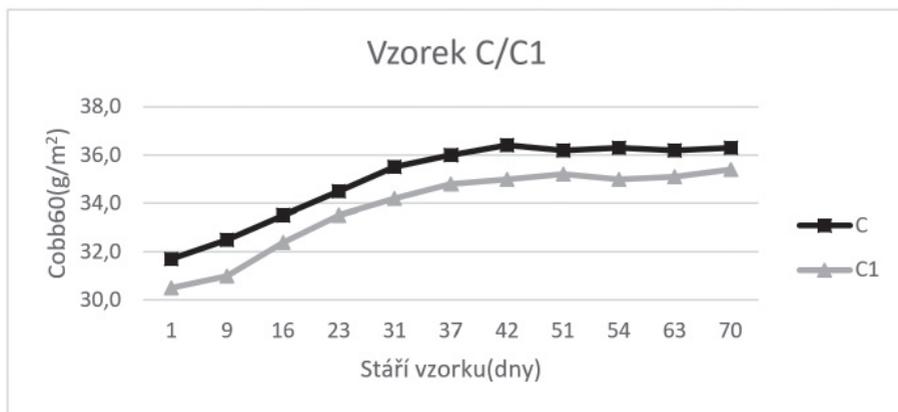
Z Obr. 3 je viditelné, že po 31 dnech dochází ke stabilizaci a zafixování hodnoty Cobb60. Během 31 dní se zaklížení papíru odbouralo z 19,9 g/m² na 26,1 g/m². Během 31 dní došlo k degradaci zaklížení o 6,2 g/m² (24 %) vody. Následně byla hodnota Cobb60 stabilní a již se dále nezvyšovala.



Obr. 3: Vývoj zaklizení papíru pro vzorek B/B1.

2.3. Vyhodnocení vzorku C 35,5 gms/m²

Z Obr. 4 je viditelné, že po 40 dnech dochází ke stabilizaci a zafixování hodnoty cobb60. Během 40 dní se zaklizení papíru odbouralo z 31,7 g/m² na 36,3 g/m². Došlo k degradaci zaklizení o 4,6 g/m² (13 %) vody. Následně byla hodnota Cobb60 stabilní a již se dále nezvyšovala.



Obr. 4: Vývoj zaklizení papíru pro vzorek C/C1.

3. Závěr

Pro Vzorky A, B, C byl stanoven vývoj zaklizení papíru v čase. Vzorky A, B se do stabilního stavu dostávají po 30 dnech. Odolnost vůči vodě se pro dané vzorky

snížila v průměru o 25 %. Důvod tohoto zhoršení může být přítomnost plnidel, které na sebe vážou AKD během reakce v sušící skupině papírenského stroje, za vzniku vápenatých solí. Obsah popela byl pro oba vzorky shodný 16-17 %. V čase dochází k degradaci těchto solí na keton a tedy odbourání zaklížení papíru. Vzorek C se do stabilního stavu dostává po 40 dnech. Hodnota Cobb60 je vyšší, než v případě vzorku A, B – papír je nehlažený na kalandru, má drsnější povrch, který je více otevřený a přístupný penetraci vody do papíru. Odolnost vůči vodě se snížila o 13 %. Obsah plnidel byl nižší 14,5 %. Nižší obsah plnidel může být důvodem nižšího odbourání zaklížení papíru. Stabilizovaný stav nastává při odbourání veškerých vápenatých solí AKD.

Vzorky A1, B1, C1 byly před vlastním stanovením sušeny v sušárně po dobu 5 minut. Hodnota Cobb60, těchto měřených vzorků, byla o 5 % nižší než v případě vzorků A, B, C. Ve vzorku papíru bylo přítomno nevázané AKD, které se při sušení navázalo na celulózu, nebo plnidla a tím pádem doklížilo vzorky.

Na základě získaných hodnot bylo vytypováno období pro následující měření: Vzorky A, B, C budou opět odebrány za stejných podmínek na papírenském stroji a měřeny pomocí FTIR – pro stopování AKD. Dále budou připraveny aršíky papíru v laboratorních podmínkách, zaklíženy pomocí AKD a následně měřeny s různým obsahem plnidel v čase.

4. Literatura

1. Smook, G. A. Handbook for pulp and paper technologists. Vancouver: Angus Wilde Publications, 1992. ISBN 0-9694628-1-6.
2. Ek, Monika, Gellerstedt, Goran a Henriksson, Gunnar. Pulp and Paper Chemistry and Technology. Berlin: Walter de Gruyter GmbH and Co., 2009. ISBN 978-3-11-021343-0.
3. Hagiopol, Cornel a Johnston W., James. Chemistry of Modern Papermaking. místo neznámé: Georgia-Pacific Chemicals LLC, 2012. ISBN 978-1-4398-5644-4.
4. Niskanen, Kaarlo. Paper physics. Helsinki: Paperi ja Puu Oy, 2007. ISBN 978-952-5216-29-5.
5. ISO 535. Paper and board – Determination of water absorptiveness – Cobb method. 2014.

Chemical composition, thermal behavior of selected lignins and their applications

Aleš Ház*, Anton Lisý, Michal Jablonský, Richard Nádanyi, Igor Šurina

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia, e-mail: ales.haz@stuba.sk

Abstract: Lignocellulosic materials (biomass, wood) are mainly formed, in addition to other components, from the two most widely found polymers in the world: cellulose and lignin. The presented paper is devoted to the study of processes of thermal degradation of lignin, to the isolation of their degradation products, and to study the mechanisms of pyrolysis decomposition at selected temperatures. Lignins, whose thermal degradation was studied in this paper, were isolated from black liquor obtained by delignification of annual plants and softwood trees. Isolated lignins were pyrolyzed in range of temperature from 330 to 500 °C using analytical pyrolysis methods (Py-GC/MS). Pyrolysis was carried out without and also in the presence of two metal catalysts (5 % Pd/C and 5 % Ru/C). Non-catalytic Py-GC/MS was used to identify the lignin as reference basis to evaluate the effect of the above-listed catalysts. In this work was also observed catalytic influence of 5 % Pt/C in hydrogen atmosphere and presence of different concentration of oxalic acid has considerable effect on depolymerisation of lignin. Next parameter what was established, was yields of bio-oil with temperature range of 280–310 °C.

Keywords: lignin, catalysis, depolymerisation, application, biomass.

1. Introduction

The term lignin was introduced in 1819 by de Candolle. In general, lignin can be defined as an aromatic biopolymer which is part of the structural components of wood and plants. The percentage of lignin in cells is in the range of 15–40 %. In plants, the content of lignin is less than 15 %, but on the other hand, its share in woods is much higher. In the case of coniferous trees, the range of lignins is from 24 to 33 %, and in broad-leaved trees, it is 19 % to 28 % [1].

With the current emphasis and potential growth of cellulosic ethanol, there should be an abundance of lignin which can be used as source of process heat or converted to renewable fuels via various thermochemical approaches. Because of the aromatic structure of the lignin polymer, there is a potential to produce aromatic hydrocarbons by thermochemical processing, particularly pyrolysis [2,3]. In the case of lignin, this is a complex conversion process, where several reactions occur at the same time. The mechanism of lignin depolymerization is affected by many factors: the type of lignin, the residence time, the reaction temperature, the concentration of the catalyst, or the reaction medium. All of these factors ultimately affect the final

product composition and linkage cleavage mechanism. The formation of chemical compounds in thermal degradation of the lignin is known [4-7].

Oxidative cleavage of C—C and C—O—C bonds in lignin results in the formation of vanillin and various acyclic organic acids, however, the oxidation itself is not attractive due to the formation of free radicals, which subsequently leads to the copolymerization of the compounds and the formation of the carbon residue. On the other hand, the reductive cleavage of these bonds is much more efficient and allows the formation of monomeric compounds (e.g., phenols, benzene, toluene, xylene, etc.). Reduction thermochemical conversions include pyrolysis, catalytic cracking, solvolysis, hydrogenolysis and hydrothermal conversion [8].

2. Materials and methods

The annual plants, hemp and flax, used for obtaining black liquor were kindly supplied by OP Papírna Ltd. (Olšany, Czech Republic). The black liquor obtained had the following characteristics: pH of 12.9 ± 0.3 (determined by a digital Jenway (3510 pH-meter, UK), and density 1.242 g/mL (determined by measuring the mass with the known volume of the black liquor), ash 45.75 ± 0.32 wt %.

Isolation of lignins

In this work the used black liquors were supplied by the paper mills where one of them is focused on annual plants processing, and the second one is focused on hardwood processing. Two different lignin samples were used in this study. Precipitations were made by H_2SO_4 at $90\text{ }^\circ\text{C}$ to $\text{pH} = 4$. Lignins were prepared from the black liquor by precipitation with dilute sulphuric acid (25 % w/w). 100 mL of the black liquor was treated with acid to obtain a final pH value 4 during heating at $90\text{ }^\circ\text{C}$. After complete precipitation of lignins were filtered and twice washed with hot water to remove impurities. The lignins were then dried at $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours, by lyophilisation (LYOVAC TG) up to reaching a constant weight.

2.1. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) of samples was carried out using Mettler Toledo TGA/DSC 1 instruments. The analysis was performed in reduction atmosphere keeping identical temperature regime for all samples. The atmosphere was ensured by nitrogen; flow rate 50 ml/min^{-1} . The measurements were performed in the temperature interval of $30\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ in three segments. At the beginning, the sample was conditioned at $30\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 min. Subsequently, thermodynamic segment occurs increasing the temperature by $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. After reaching $800\text{ }^\circ\text{C}$, the measurement was concluded at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 min.

2.2. Lignin pyrolysis

The Py-GC/MS experiments were conducted using a Pyroprobe 5150 (CDS Analytical) with a direct connection to an Agilent 7890A gas chromatograph (GC) equipped with an Agilent 5975C mass spectrometer detector. Samples were pre-

pared by mixing and introduced into the Pyroprobe in quartz tubes. The Pyroprobe comprised a quartz tube, heated by a platinum filament, 2–3 mm diameter and 1 cm. The average weight charged into the pyrolyzer (Py) was about 1 mg occupying about 1–1.5 mm in height in the quartz tube holder over packed quartz wool. The metal catalysts (Palladium, 5 % on carbon powder; Ruthenium, 5 % on activated carbon powder) were purchased from Alfa Aesar. For experiments including solid catalysts, the 10 % w/w of catalyst was mixed with the sample. The samples were pyrolyzed with the Pyroprobe set at 330/350, 400 and 500 °C and exposed to this temperature for 15 s. The temperatures were selected according to the DTG analysis.

2.3. GC/MS analysis

For GC/MS analysis, a GC 7890A gas chromatograph Agilent Technologies was used. The separation was made on a 30 m × 250 μm × 0.25 μm i.d. fused silica capillary column HP-5MS. The oven temperature was held at 60 °C for 1 min, and then heated by ramp 16 °C/min to 280 °C. The final temperature was kept for 2 min. The injector temperature was 280 °C with split mode. Helium was used as the carrier gas with flow 2 ml/min. The end of the column was introduced into the ion source of the Agilent Technologies model 5975C series mass selective detector (MSD) operated in electron impact ionization mode. The data acquisition system used ChemStation E software and analyzed compounds were identified with NIST and Wiley electronic libraries.

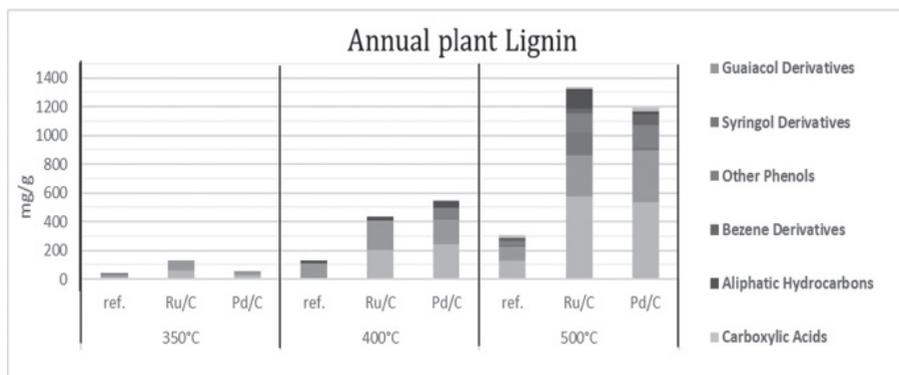


Fig. 1: The composition of compounds from annual plant lignin pyrolysis at different temperatures.

3. Results

One of the goals of the work was to study suitable conditions and to select a catalyst for the conversion of lignin. Perfect catalysts for lignin conversion to produce

aromatic compounds have been found to be metal catalysts on charcoal [9–13], of which 5 % Pd/C and 5 % Ru/C were selected. The final product of biomass or lignin pyrolysis is either liquid or gas, depending on the reaction temperature and time. Under normal circumstances, an increase in pyrolysis parameters causes degradation to simpler components of lower molecular weight [14]. Pyrolysis of lignin is very complex and is influenced by several factors, such as the type of raw material, the rate of heating, the reaction temperature, added additives (catalysts) etc.

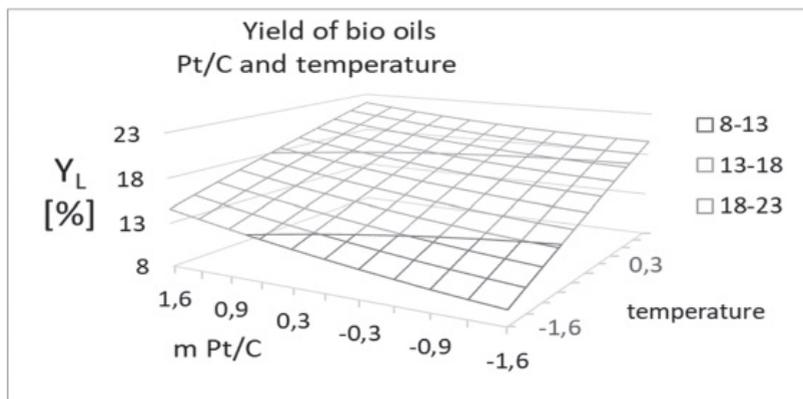


Fig. 2: The yield of bio-oils according to the amount of catalyst and the temperature at the concentration of 1.05 mole of oxalic acid.

The main products of lignin pyrolysis include carbon monoxide gas and carbon dioxide gas, volatile liquids (methanol, acetone and acetaldehyde), monolignols, monophenols (phenol, guaiacol, syringol and catechol) and other polycondensated phenols. The major products obtained by pyrolysis are guaiacol, syringol, creosol, 4-ethyl guajacol, 4-vinyl guaiacol, 4-propylguajacol, phenol etc.

Liquefaction of the lignin was carried out in a pressure reactor (Mini Bench Top Reactor, Parr) which has the following parameters: the maximum operating pressure $P_{max} = 20$ bar, maximum volume $V_{max} 300$ ml Heating Mantles 400 W, the control unit (model 4835) with a PID regulation. Inside the property has a sensor of temperature and pressure, agitator and cooling circuit. After weighing, the lignin solvent, which was either water or oxalic acid, and the catalyst, the reactor is closed and before the initial pressurisation with hydrogen three times and then purged his pressurized to the initial pressure of 15 bar. After preparing the lignin it was required its characterization, which is used for elemental analysis and thermal analysis. From the first derivative thermogravimetric curve (DTG) further determine the temperature pyrolysis products intruding at these temperatures were captured and evaluated by GC/MS. Semi-quantitative analysis most abundant 2-methoxyphenol in the temperature range 110–310 °C. The largest share (60.7 %) was detected at 110 °C. Throughout

the temperature range, the material to be detected 2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguajakol). The largest share of 14.5 % was observed at 700 °C. Creosol in pyrolisates representation was highest in the temperature range 310–350 °C. Another compound with high presence during pyrolysis (almost 16 % at 450 °C) was 2,6-dimethoxy-phenyl (syringol).

4. Conclusion

In the pyrolysis of lignin originating from annual plants, the number of substances increased with increasing temperature. However, in rare cases the stagnation of the monitored substances production of the or their decline was observed. As Fig. 1 shows that the amount of guaiacol derivatives at 400 °C and the use of the palladium catalyst dropped, and the phenol gain increased. This trend was maintained at increasing temperature. In the case of the ruthenium catalyst used, the guaiacyl derivative content increased at 500 °C. In the case of the ruthenium catalyst used, the content of syringol derivatives was increased at 500 °C.

The greatest number of identified substances was: cresol (2-methoxy-4-methylphenol), guaiacol (2-methoxyphenol); 6-methylguaiacol (2-methoxy-6-methylphenol); 4-ethylguaiacol (4-ethyl-2-methoxyphenol); syringol (2,6-dimethoxyphenol); 4-xylolol (2,4-dimethylphenol); 2,3-dimethylphenol; eugenol; isoeugenol (2-methoxy-4-[(E)-prop-1-enyl]phenol); cyclopent-2-en-1-one, 2-Methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol).

Results from hydrogenolysis can be summarized in next points:

- temperature in the studied intervals of 260–310 °C has important influence on the yields of bio-oils,
- using of catalyzer 5 % Pt on C, and of acid oxalic (concentration of 0,1 to 2 mol), has shown in the amounts of 5 % addition on the weight of lignin sample, as an appropriate method for increasing of the bio-oil yields in the process of lignin liquefaction,
- obtained bio-oil was composed mainly by phenolic compounds, which means that after appropriate separation they could be used as a source of chemicals or as a raw matters for organic synthesis.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, VEGA grants 1/0403/19 and STU Grant scheme for the Support of Young Researchers under contract No. 1608 and for Support of excellent Teams of Young Researchers No. 1678.

5. References

1. F. G. CALVO-FLORES., et al. Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications. John Wiley & Sons, 2015.

2. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106, 4044–4098, 2006.
3. J. Evans, T. A. Milne, Molecular characterization of the pyrolysis of biomass, *Energy Fuels* 1 (1987) 123–127.
4. A. Pineda; A. F. Lee. Heterogeneously catalyzed lignin depolymerization. *Appl Petrochem Res.* 6, 2016.
5. Jablonský, M., Kočíš, J., Ház, A., & Šima, J. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. *Cell. Chem. Technol.* 49(3-4), 267–274, 2015.
6. A. Ház, M. Jablonský, A. Orságová, I. Šurina, Characterization of lignins by py-GC/MS. In 4th International Scientific Conference, Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare, Slovakia, pp. 55–59, 2013.
7. A. Ház, M. Jablonský, A. Orságová, I. Šurina, Determination of temperature regions in thermal degradation of lignin. In 4 the International Conference on renewable energy source, High Tatras, Slovak Republic, 2013.
8. B. Joffres et al. Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: A Review. *Oil & Gas Science and Technology.* 2013, *Zv.* 68, 4.
9. I. Surina, M. Jablonsky, A. Haz, A. Sladkova, A. Briskarova, F. Kacik, J. Sima, J., 2015. Characterization of non-wood lignin precipitated with sulphuric acid of various concentrations, *BioResources* vol. 10, pp. 1408–1423, 2015.
10. D. Meier, R. Ante, & O. Faix, Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products. *Bioresource Technology*, 40(2), 171–177, 1992.
11. J. Long, Q. Zhang, T. Wang, X. Zhang, Y. Xu, & L. Ma, An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran. *Bioresource technology*, 154, 10–17, 2014.
12. J.-Y. Kim, J. Park, H. Hwang, J.K. Kim, Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylatedphenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2014.
13. J. Long, Y. Xu, T. Wang, Z. Yuan, R. Shu, Q. Zhang, L. Ma, Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination. *Applied Energy*, 141, 70–79, 2015.
14. D. Ibarra, M. I. Chávez, J. Rencoret, J. C. del Rio, A. Gutiérrez, J. Romero, S. Camarero, M. J. Martinez, J. Jiménez-Barbero, A. T. Martinez, Lignin Modification during Eucalyptus globulus Kraft pulping followed by totally chlorine-free bleaching: A two-dimensional nuclear magnetic resonance, fourier transform infrared, and pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry study. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(9), 3477–3490, 2007.

Chemicko-technologický výzkum v ochraně archivních dokumentů před živelnými pohromami

doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta chemické technologie
Ústav chemické technologie restaurování památek
Technická 5, Praha 6, Česká republika
michal.durovic@vscht.cz

Abstract: *Floods and fires are the greatest danger to memory institutions, such as archives and libraries, in addition also theft. The paper describes the experience of the floods in 2002 that hit the Czech Republic, the technological research that helped address the situation. In the next section, the contribution focuses on the issue of fires in archives, current technologies of stable fire extinguishers and research on flame retardants.*

Klíčová slova: *archivy, archivní dokumenty, povodeň, požár, stabilní hasící zařízení, retardéry hoření*

1. Úvod

Živelní pohromy ať jsou to záplavy a požáry, nebo krádeže a vandalismus představují pro paměťové instituce, jako jsou archivy, knihovny, muzea či galerie obrovské riziko, protože způsobují nenahraditelné ztráty kulturního dědictví. V případě povodní při rychlém zákroku a použití vhodných technologií lze škody významně minimalizovat. Při krádeži je určitá naděje, že dříve či později se dokumenty objeví na nějaké zahraniční aukci. Ale pro požáry platí „co shořelo, je ztraceno na věky“. Jedinou možností, jak chránit archiválie před zničením ohněm je preventivní ochrana, tj. vytvoření takových podmínek uložení, aby požár vůbec nevznikl, a když by vznikl, aby byl uhašen rychle a účinně. V České republice jsou zkušenosti především jak se záplavami (na Moravě v roce 1997 a v Čechách v roce 2002), ale také s krádežemi (především v 90. letech minulého století). Požáry se archivům v české republice zatím vyhýbají, což však nelze říci o některých institucích v zahraničí.

2. Povodně v archivech a knihovnách

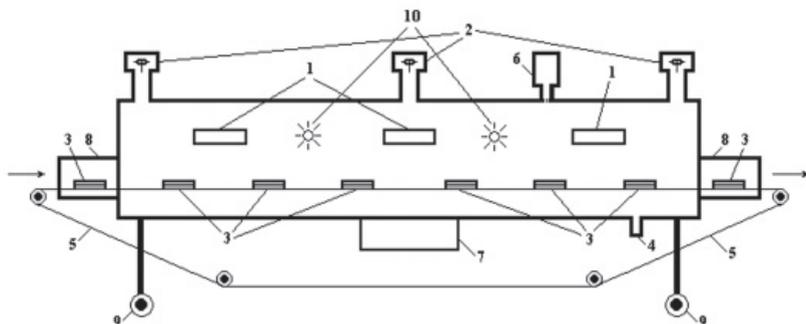
Povodně, které v srpnu 2002 zasáhly velkou část území České republiky, postihy mimo jiné i archivy, knihovny, muzea, galerie a další kulturní a vědecké instituce. V Praze vystoupala voda mnohde až do výše 4 m. Následující příklad snad vystihuje nejlépe situaci: v místech, kde byl umístěn Ústřední vojenský archiv a Archiv architektury a stavitelství Národního technického muzea v Praze byla zaznamenána

nejničivější povodeň v roce 1890. Voda tehdy vystoupala do výše 30 cm, v srpnu 2002 se hladina vody v těchto místech zastavila ve výši 4 m (!). Mezi nejvíce postižené instituce patřil již zmíněný Archiv architektury Národního technického muzea (unikátní plány na pauzovacím papíru a papírové modely), Ústřední vojenský archiv (dokumenty z 2. světové války, spisy vojenských soudů), spisovna Městského soudu v Praze (soudní spisy), spisovna Ministerstva zemědělství, Městská knihovna v Praze (rukopisy a tisky), Archiv Akademie věd ČR (knihovna, diplomy, fotografie), Archeologický ústav Akademie věd ČR (plány, fotografie) a Národní knihovna v Praze (tisky z 19. století). Jednotlivé dokumenty byly po opadnutí vody očištěny od bláta proudem vody. Malá část archiválií, knih a především fotografií a skleněných negativů byla sušena volně na vzduchu. Výhodou tohoto způsobu sušení je šetrnost k sušenému materiálu, nevýhodou je ale pracnost, náročnost na prostor a problémy s růstem plísní. Proto bylo v souladu s mezinárodními doporučeními rozhodnuto, že zbylé materiály po očištění budou zabaleny do polyethylenových sáčků, popsány a rychle zmrazeny na teplotu cca -20 až -25 °C. Tím se stav stabilizoval a vytvořil se prostor pro hledání a organizování optimálního řešení. V současné době je většina materiálů archivní povahy, knih, rukopisů, prvotisků, map a plánů o celkovém objemu přibližně 2000 m³ zmrazena v Mochovských mrazírnách a.s., provozovna Kladno. Bylo nutné zvolit vhodné metody sušení zmražených dokumentů a zkušeností s těmito technologiemi bylo poskrovnu. Proto vznikl výzkumný projekt „Studium vlivu sušících metod na fyzikálně-chemické a mikrobiologické vlastnosti různých druhů papíru“.[1] Ve zmíněné studii bylo testováno horkovzdušné sušení, vakuová sublimace (vacuum freeze-drying), sušení vlhkým teplem, sušení volně na vzduchu, vakuové sušení, vakuové balení (vacuum packing) a sušení mikrovlnami. Ze samotné studie a získaných praktických zkušeností vyplynuly některé důležité závěry, které se následně promítly do návrhu řešení povodňové situace v České republice:

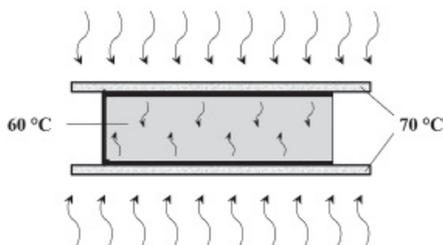
- a) vysušení materiálu jakoukoli metodou vyžadují následnou dezinfekci,
- b) horkovzdušné sušení lze použít pouze pro materiály, u kterých se nepředpokládá jejich dlouhodobé uchování,
- c) metoda vakuové sublimace je vhodná pro testované materiály s výjimkou vysoce nasáklivých papírů,
- d) metoda vakuového balení je vhodná pro všechny typy testovaných materiálů, její nevýhoda je značná pracnost,
- e) vakuové sušení lze všeobecně použít pro všechny typy testovaných materiálů,
- f) sušení vlhkým teplem je vhodné pro hromadné sušení materiálů, u kterých lze tolerovat mírné zhoršení mechanických vlastností a u kterých se nepředpokládá jejich dlouhodobé uchování,
- g) volné sušení na vzduchu je nejšetrnější metoda, její nevýhoda spočívá v náročnosti na pracovní síly a prostor.

I když sušení pomocí mikrovln bylo použito v malém rozsahu již při povodních na Moravě v roce 1997, byl tento způsob sušení podrobně zkoumán Ústavem chemických procesů Akademie věd ČR a vznikla unikátní sušící technologie, která

byla posléze patentována.[2,3] Samotné zařízení (Obr.1) se skládalo ze dvou částí, ve kterých se papírové svazky pohybovaly automaticky po běžících pásech zhotovených z teflonu První část tvoří tunel s magnetrony o celkovém výkonu 8 kW s možností regulace jejich výkonu. Zmrzlé svazky se umístily mezi speciální keramické desky (Obr. 2) a nechaly se procházet otevřeným tunelem s mikrovlnami rychlostí 0,5 m/min. Odvod tepla a par byl zajištěn odtahem. Po vyjmutí svazků z tunelu se odklopily horní keramické desky a knihy byly přemístěny na druhý pás, který procházel chladícím tunelem, aby se zabránilo přehřátí papíru. Před závěrečných cyklem byly vysušené knihy ještě dle potřeby dezinfikovány pomocí UV záření, resp. vzniklým ozonem. Proces byl ukončen po naměření vlhkosti v papíru do 10 % (hm). Vliv této technologie na fyzikálně-chemické vlastnosti papírových vzorků, včetně mikrobiologické účinnosti byl následně podrobně studován.[2] Mikrobiologické zkoušky prokázaly, že účinnost dezinfekce materiálu touto technologií byly téměř stoprocentní. Avšak vzhledem ke snížení některých mechanických a optických vlastností testovaných vzorků byla tato technologií doporučena pouze pro sušení běžných tištěných materiálů.



Obr. 1: Schéma zařízení pro sušení mikrovlnami [2] (1-magnetrony, 2-ventilatory, 3-knihy, 4-výpusť vody, 5-pohyblivý pás, 6-detektor kouře, 7-kontrolní panel, 8-absorpční a reflexní zóna, 9-kolečka, 10-UV lampy).



Obr. 2: Princip sušení mikrovlnami za použití keramických filtrů mikrovlnného záření [2].

Dalším problémem usušených dokumentů po povodních byl nepříjemný zápachem, který znepríjemňoval a mnohdy i znemožňoval jejich další využití (např. soudní spisy). Proto pro odstranění tohoto zápachu byla navržena technologie ozonizace, jejímž principem bylo krátkodobé uložení archiválií do prostředí se zvýšenou koncentrací ozonu. Dokumenty byly umístěny v místnosti, kde byly vystaveny po dobu 60 minut působení ozonu, který byl generován přístrojem Airozon Supercracker (model POCS-500, Trotec, Německo). Koncentrace ozonu dosáhla během 10–15 minut hodnoty 1 144 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a následně klesala. Proces probíhal při teplotě 18 °C a relativní vlhkosti 55 %. Vzhledem k tomu, že ozon je považován za významný vnější degradační činitel poškozující archiválie, byla vypracována studie, jejíž cílem bylo ověření vlivu technologie ozonizace na chemické, optické a mechanické vlastnosti různých druhů papírů a na typické záznamové prostředky. Z této studie vyplynulo, že ozonizace neměla negativní vliv na sledované vlastnosti studovaných lignocelulózových podložek (filtrační papír Whatman 1, papír pro dokumenty dle ČSN ISO 9706, dřevitý papír, bezdřevý psací papír, bělená sulfitová a chemotermomechanická buničina). Obdobně tak nebyla ozonizací ovlivněna stabilita vybraných arylmetanových barviv (Acid Red 87, Acid Green 16, Basic Violet 1, Basic Blue 6, Basic Green 4) a ani reálných archiválií z 19. a 20. století. Ozonizaci však nebylo možné považovat za účinnou dezinfekci dokumentů.[4]

3. Požáry v archivech a knihovnách

Příčinou vzniku požárů v budovách knihoven, archivů, depozitářů muzeí či galerií jsou obvykle technické závady, neopatrnost, nedbalost a v neposlední řadě žhářství, jak je patrné z následujícího přehledu požárem zasažených archivů a knihoven (Tab.1).

Tab. 1: Příklady některých knihoven a archivů zasažených požárem na konci 20. a počátku 21. století [5].

Datum	Instituce	Město	Pravděpodobná příčina požáru
1988	Biblioteka Rossijskoj Akademii nauk Knihovna Ruské akademie věd	Petrohrad (Rusko)	žhářství
1992	Nacionalna i univerzitetska biblioteka Bosne i Hercegovine Národní a univerzitní knihovna Bosny a Hercegoviny	Sarajevo (Bosna a Hercegovina)	výbušnina (vojenský konflikt)
1994	Norwich Central Library Ústřední knihovna v Norwichi	Norwich (UK)	technická závada

Datum	Instituce	Město	Pravděpodobná příčina požáru
1996	Linköpings stadsbibliotek Městská knihovna v Linköpingu	Linköping (Švédsko)	žhářství
2003	Dār al-Kutub wa al-Wathā'iq al-'Irāqiy- yah Irácká národní knihovna a archiv	Bagdád (Irák)	žhářství (patrně politický motiv)
2004	Herzogin Anna Amalia Bibliothek Knihovna vévodkyně Anny Amalie	Výmar (Německo)	elektrické zaří- zení
2014	Státní archiv Bosny a Hercegoviny	Sarajevo (Bosna a Hercegovina)	žhářství (sociální nepo- koje)
2015	Institut naučnoj informacii po obščestvennym naukam Knihovna Ústavu vědeckých informací pro společenskou vědu Ruské akademie věd	Moskva (Rusko)	elektrický zkrat

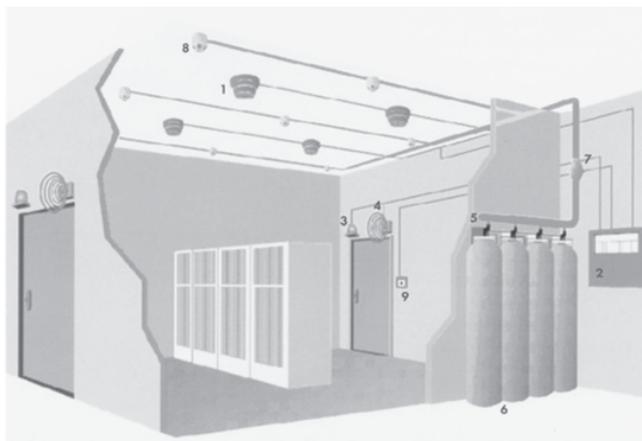
Těsně uspořádané knihy v policích nebo archivní krabice se sice pomalu rozhořívají, zato jejich hašení je obtížnější. Po potlačení ohně hasicím systémem je potřebné zlikvidovat případný doutnavý požár obsahu krabic, neboť jinak může dojít k návratu do fáze plamenného hoření. Při zahřívání celulózy nad 120 °C dochází k pozvolnému rozkladu, za teploty cca 162 °C lze pozorovat žloutnutí a při dosažení teploty 240 °C se z celulózy uvolňují plynné zplodiny a dochází k uhelnatění, pokud proces probíhá za nepřístupu vzduchu, je teplota vyšší (275 °C). Meziproduktem tepelného rozkladu je levoglukosan (anhydrid glukózy), který se považuje za hlavní zdroj dalších hořlavých látek. Vzniká také značné množství kouře se slabě kyselou reakcí, jeho částice jsou menším než 10 µm. Kromě uhlíku obsahuje vzniklý kouř popel se zbytky plniv a klíždidel, kapalné uhlovodíky, vodu a řadu dalších látek. Nejsou-li předměty v širokém okolí opatřeny obaly, částice nedokonale spáleného materiálu se usadí přímo na jejich povrchu.

V současné době se v archivech využívá celá řada automatických stabilních hasicích zařízení (SHZ), kde přednost se dává těm systémům, které jako hasební látku využívají plyny. Důvod je zřejmý, při vzniku požáru a následném hašení je riziko poškození uložených objektů hasební látkou významně menší, než při použití vodních systémů. Mezi nejrozšířenější SHZ využívající inertní plyny patří INERGEN (směs argonu, dusíku a oxidu uhličitého), systém FM-200 využívá halony (1,1,1,2,3,3,3 heptafluorpropan), případně FE-13 (trifluormethanem). Dále pak je využíván také levný dusík, naopak od dříve využívaného oxidu uhličitého se

ustupuje. Systém INERGEN (Obr. 4) byl zvolen jako požární ochrana depozitářů Národního archivu v Praze. V příslušném požárním úseku dojde k ohlášení požáru pomocí čidel EPS. Po určitém časovém zpoždění (desetiny vteřiny), které je nutné k automatickému ověření požárního poplachu, se pomocí systému měření a regulace uzavřou protipožární klapky a vypne vzduchotechnika v celém podlaží. Do příslušných depotních sálů je vháněn hasební plyn, který je složen z 52 % dusíku, 40 % argonu a 8 % oxidu uhličitého. Obsah kyslíku v depotním sále se sníží z 21 % na 12,5 %, zatímco koncentrace oxidu uhličitého vzroste z 1 % na 3 %. Toto snížení obsahu kyslíku stačí k uhašení ohně. Přítomný oxid uhličitý stimuluje rychlost dýchání, zvyšuje účinnost dýchacího systému a tak i šanci na přežití přítomných osob. Zároveň však koncentrace oxidu uhličitého nesmí překročit pro zdraví bezpečnou hranici 5 %. Při zahájení napouštění sálů hasícím médiem dojde k pneumatickému otevření klapky, které jsou umístěny nad vstupem do depotního sálu, a odvedení přebytečného vzduchu na chodbu. Po vyrovnání přetlaku se klapky uzavřou.

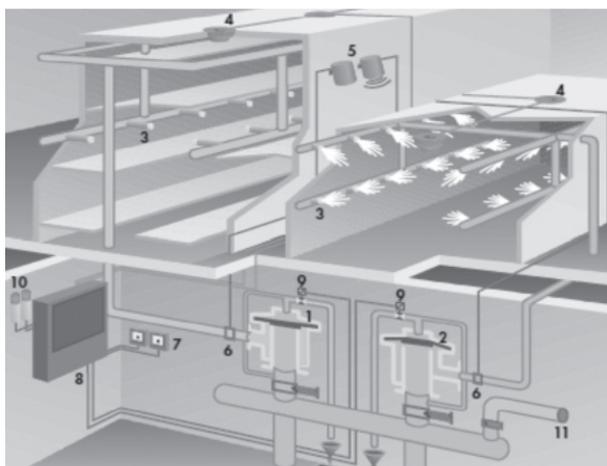


Obr. 3: Ohořelé archivní dokumenty po požáru Státního archivu Bosny a Hercegoviny v roce 2014 (foto autor).



Obr. 4: Požární ochrana prostoru depozitáře INERGENovým SHZ [6].

I když hašení vodou pomocí sprinklerů není v paměťových institucích doporučováno, existuje zajímavá alternativa a tou je hašení vodní mlhou. Mlhové trysky jsou podstatně menší než běžné sprinklerové hlavice. Díky vysoké účinnosti mlhového systému klesá i nadměrné promočení hašených materiálů. Jsou používány dva systémy hašení vodní mlhou. V prvním případě se tlak vody pohybuje v rozmezí 40–200 barů a vytvořené kapičky mají převážně průměr 10–100 μm (ve srovnání s průměry kapek 600–1 000 μm ze sprinklerů), což vede k vysoce účinnému chlazení a zvládnutí požáru při nízké spotřebě vody. V druhém případě systém pracuje s tlakem 4–12,5 barů. V některých případech je voda uváděna do trysky spolu s dusíkem, který působí jako atomizér. Ve většině případů jsou mlhovou technologií uhašeny požáry s přibližně 40 % spotřebou vody ve srovnání s klasickými sprintery.[6] V České republice bylo toto SHZ instalováno ve dvou novostavbách – v Moravském zemském archivu v Brně a Národní technické knihovně v Praze.



Obr. 5: Systém vysokotlaké vodní mlhy (Micro Drop®).

Zajímavým a perspektivním způsobem trvalé protipožární ochrany prostoru depozitářů je inertizace hypoxickým vzduchem (Hypoxy Air Inerting), tj. trvalé snížení koncentrace kyslíku v depozitáři na hodnoty mezi 13–15 % (v této atmosféře nehoří). Nejedná se tedy o systém reaktivní (systém, který reaguje na vznik požáru vypuštěním hasiva), ale o systém aktivní, který permanentním udržováním snížené koncentrace kyslíku v chráněném prostoru přímo zabraňuje samotnému vzniku požáru. Princip tzv. hypoxické ventilace je založen na separaci molekul plynů pomocí membrány z dutých vláken. Složení výsledného hypoxického vzduchu je 10 % kyslíku a 90 % dusíku, který je potrubím vháněn do depozitáře, dokud neklesne koncentrace kyslíku na požadovanou úroveň. Depozitáře nejsou vybaveny klasickými detektory kouře, ale čidly, která sledují koncentraci kyslíku. Když čidla zaznamenají v chráněném prostoru vzestup koncentrace kyslíku nad stanovenou

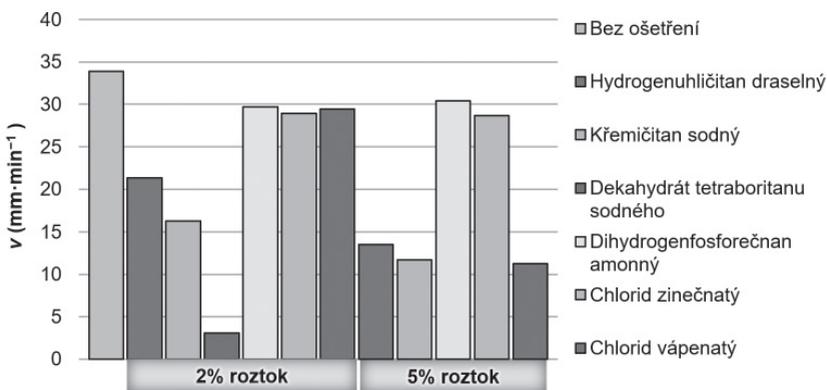
hodnotu, je prostřednictvím řídicí ústředny aktivován dusíkový generátor, který dodá nezbytné množství dusíku.[6,7]

Poslední úrovní ochrany archivních dokumentů před požárem je použití retardérů hoření, které jsou aplikované přímo na archivní obaly, resp. archivní krabice. Retardér hoření účinně zpomaluje šíření ohně, snižuje množství produkovaného kouře a stimuluje tvorbu zuhelnatělého zbytku. Mechanismus účinku retardérů hoření lze dělit na chemický (účinek v plynné/pevné fázi) a fyzikální (absorpce energie, uvolňování nehořlavých plynů a vytváření difúzně rezistentní, radiačně izolační povrchové vrstvy).

Účinek retardérů hoření je popisován pomocí několika teorií:

- teorie ochlazování (během zahřívání ošetřeného předmětu dochází k endotermnímu rozkladu nebo tání retardéru hoření, čímž se zpomaluje dosažení teploty vznícení/vzplanutí),
- teorie bariery (retardér při hoření tvoří na povrchu předmětu bariéru, jež brání v úniku těkavých hořlavých látek, přenosu tepla a přístupu kyslíku),
- teorie podpory tvorby zuhelnatělého zbytku (v důsledku dehydratace celulózy vzniká menší množství těkavých hořlavých látek, což vede k nárůstu zuhelnatělého zbytku bránícího v přenosu hmoty a tepla),
- teorie zředovacího efektu (hoření je zpomaleno v důsledku snížení koncentrace těkavých hořlavých látek a vzdušného kyslíku nad povrchem předmětu ředěním atmosféry nehořlavým plynem vznikajícím rozkladem retardéru hoření,
- teorie reakce v plynné fázi (při užití halogenovaných retardérů hoření, které uvolňují bromovodík nebo chlorovodík, dochází v plynné fázi k deaktivaci volných radikálů v plamenu, čímž je zároveň snížena produkce tepla).[5]

Přirozeně použitý retardér nesmí zhoršovat mechanické vlastnosti obalového materiálu, po dlouhou dobu nesmí ztrácet účinnost, je cenově dostupný a přitom není škodlivý pro lidské zdraví a životní prostředí a ani nezvyšuje toxicitu produktů hoření. V diplomové práci [5] byla studována účinnost vybraných anorganických retardérů hoření po jejich aplikaci na lepenky fy Emba Paseky nad Jizerou a také



Obr. 6: Vliv retardérů hoření na lineární rychlost hoření lepenky Prior [5].

po umělém stárnutí. Pro toto hodnocení byla využita zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné poloze vzorku dle normy ČSN EN 60695-11-10, termo-gravimetrická a diferenční termická analýza. Jako neúčinnější byla vyhodnocena směs $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ s H_3BO_3 , pomocí níž bylo dosaženo při vyšších koncentracích dokonce rychlého samovolného zhasnutí plamene. Dobré retardační účinnosti dosahoval také hydrogenuhličitan draselný, křemičitan sodný a při vyšší koncentraci i chlorid vápenatý. (Obr.6).

4. Závěr

Živelní pohromy mohou zásadním způsobem ohrozit kulturní dědictví státu, národa. Proto každá odpovědná paměťová instituce by se na takové situace měla připravit ať po stránce technické, tak po stránce organizační. Odpovědně posouzená rizika, která reálně instituci hrozí, z toho vycházející krizové plány, podrobně zpracované krizové instrukce a funkční krizový tým, to vše může rozsah případných poškození významně snížit. Významnou roli v těchto procesech má též technologický a konzervátorský výzkum. Problémů k řešení je ještě mnoho.

5. Literatura

1. Studium vlivu sušících metod na fyzikálně-chemické a mikrobiologické vlastnosti různých druhů papíru. 2004. Národní knihovna České republiky, Praha, Státní ústřední archiv v Praze.
2. Hajek, M., Ďurovič, M., Paulusová, H., Weberová, L. 2011. Simultaneous Microwave Drying and Disinfection of Flooded Books. In Restaurator, vol. 32, p 1-21.
3. Hájek, M., Círka, V., Drahoš, J., Ďurovič, M., Paulusová, H., Weberová, L.: Zařízení pro vysoušení knižního a podobného papírového materiálu. (Czech). Pat. No. PUV 2006-18008. Podáno: 06.08.18, Patentován: 06.10.02. [12506].
4. Ďurovič, M., Paulusová, H., Straka, R., Bacílková, B. 2008. Studium vlivu ozonizace na archivní materiály. Národní archiv, Praha.
5. Nováková, M. 2016. Retardéry hoření pro archivní lepenky. Diplomová práce, VŠCHT Praha.
6. Ochrana archivních materiálů před živelnými pohromami v síti archivů České republiky. Závěrečná zpráva z grantového úkolu. 2004. Národní archiv, Praha.
7. Zelinger, J. 2010. Technologie ochrany kulturního dědictví před požáry. Technické muzeum v Brně, Brno.

Deacidification and strengthening of cellulose-based artefacts

Doris Bračič*, Lunjakorn Amornkitbamrung, Silvo Hribernik, Matej Bračič, Tamilselvan Mohan*

Laboratory for characterization and processing of polymers, Faculty of Mechanical Engineering, University of Maribor, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia,
E-mail: *tamilselvan.mohan@um.si

Abstract: Colloidal dispersions of functionalized alkaline nanoparticles ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) were stabilized by hydrophobic cellulose derivative in non-polar hexamethyldisiloxane solvent and employed to treat historical wood pulp paper by a dip coating technique. The pH-test and back titration experiments of coated papers showed a complete acid neutralization ($\text{pH} \sim 7.4$) and introduction of adequate alkaline reserve even after prolonged accelerated aging. Results from Scanning electron microscope, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy measurements confirmed the deposition of a thin and smooth hydrophobic NPs/TMSC coatings on the paper fibers and desilylation of TMSC upon aging. The deacidified papers showed a reduced yellowing and improved mechanical properties as depicted by colorimetric measurements by Universal tensile strength measurements.

Keywords: alkaline nanoparticles, trimethylsilyl cellulose, HDMSO, deacidification and mechanical strength.

1. Introduction

Large amount of written heritage on cellulose-based substrates such as paper, graphical works, manuscripts are deteriorating since 1850ies. Deterioration of paper is mainly caused by acidity created during natural ageing [1,2]. During hydrolysis, the cellulose β -(1-4)-glycosidic bonds are cleaved [2,3] resulting in the irreversible depolymerization of cellulose chains and afterwards into a substantial reduction of mechanical strength [4]. Deacidification processes were developed to neutralize the acids in paper and to provide an alkaline reserve, which will neutralize acid generated in paper later. [2,5]. Compared to other existing deacidification treatments, in this work, we introduced an organic colloidal dispersion consisting of magnesium/calcium hydroxide nanoparticles stabilized by trimethylsilyl cellulose for the simultaneous deacidification and mechanical strengthening of naturally and artificially aged historical wood pulp paper.

2. Methods and results

For deacidification of historical wood pulp (HWP) papers a simple dip coating procedure was used. An in-situ chemical precipitation technique was used to create a multifunctional composite particles of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). An aqueous solution of sodium hydroxide was added slowly to an aqueous solution of

polysaccharide containing a calcium chloride under vigorous stirring at 25 °C. To remove the sodium chloride (NaCl) produced during the reaction, the precipitate was washed with MilliQ-water followed by centrifugation. The purified precipitate was dried in an oven at 60 °C for 12 h. Pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles were prepared in the same way as above without the addition of any polysaccharide. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ composite particles were added TMSC (dissolved in HMDSO). The mixtures were sonicated to obtain a stable colloidal dispersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ composite particles in TMSC solution.

2.1. Stability of nano-dispersion

For creating stable dispersion, polymers as stabilizers are often used. In this work, a renewable biopolymer, cellulose derivatives, as a stabilizer was used, in order to obtain fully compatible composite particles for the conservation of cellulose-based cultural heritage materials (for example, aged papers). The kinetic stability of the nanoparticles in solution was examined by UV-Vis spectroscopy. Fig. 1 shows the UV-Vis absorbance (600 nm) of Both pure and polysaccharide functionalized particles tend to settle down rapidly when dispersed in HMDSO leading to a sharp decrease in absorbance in the first few minutes of the test. In contrast, the particles (pure as well as functionalized ones) dispersed in TMSC solution show an enhanced colloidal stability. In this case, the absorbance is nearly constant (above 90 %) during the whole duration of the test.

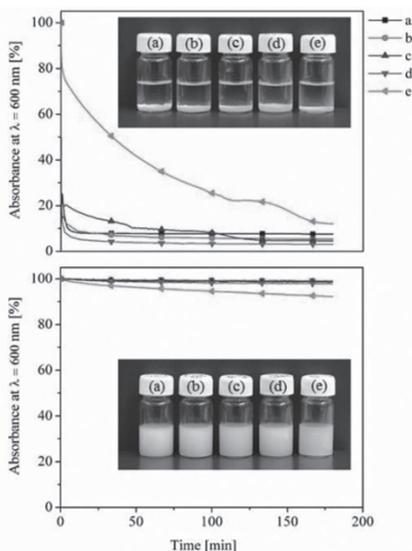


Fig. 1: Kinetic stability of particles dispersed in HMDSO (top) and TMSC (bottom).

(a) pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (b) 0.2 % Type 1 PS- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (c) 2 % Type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
(d) 0.2 % Type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and (e) 2 % Type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2.2. Optical appearance

The macroscopic images of the uncoated and coated historical wood pulp (HWP) papers are shown in Fig. 2. HWP paper with TMSC-pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles, homogeneous particle deposits are immobilized on the fiber surfaces (b). A homogeneous deposition is also observed in papers coated with TMSC-2 % Type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (c). A lesser amount of particles deposition on papers is observed when TMSC 2 % Type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles are employed for coating (d).

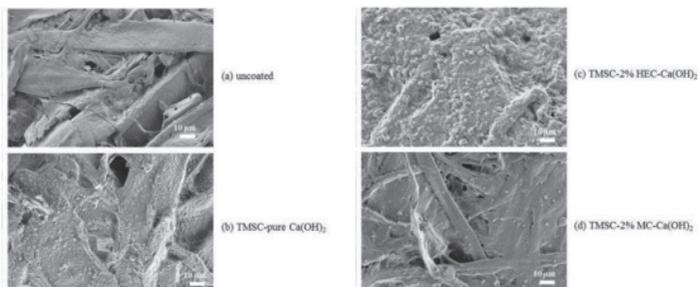


Fig. 2: SEM images of uncoated and coated papers. (a) uncoated, (b) TMSC-pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles coated, (c) TMSC-2 % Type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles coated, and (d) TMSC-2 % Type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles coated.

2.3. Neutralization of paper

The neutralization of acids and the introduction of an alkaline reserve (AR) in paper is highly important in paper conservation to prevent or slow down further hydrolysis. The pH and alkaline reserve of coated and uncoated HWP paper are given in Tab. 1. Uncoated HWP paper is acidic with a pH of 4.6 as determined by pH measurement. Coating with TMSC does not result in any change of AR. By coating HWP paper with TMSC- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pure and composite) particles, pH and AR are increased to 11 and 20 to 40 meq $[\text{OH}^-]/100$ g (corresponding to 0.7-1.6 wt.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$). The results show that composite particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can eliminate the acidity and simultaneously introduce a sustainable alkaline reserve to paper.

Tab. 1: Alkaline reserve (AR in meq $[\text{OH}^-]/100$ g of paper) and pH.

Samples	pH	AR	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (wt. %)
Uncoated	4.6 ±0.1	–	–
HMDSO coated	4.7 ±0.1	–	–
TMSC coated	5.1 ±0.2	–	–
TMSC-pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coated	10.9 ±0.2	43 ±3	1.6
TMSC- type 1 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coated	11.4 ±0.2	33 ±2	1.2
TMSC- type 2 PS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coated	11.4 ±0.0	33 ±2	1.2

2.4. Mechanical properties and degree of polymerization

The improvement of mechanical properties such as tensile strength and tensile strain at break were investigated. The hypothesis would be that TMSC or cellulose formed out of it would result in an increased fiber-fiber bond and therefore higher tensile strengths. The mechanical properties of uncoated and treated HWP paper are shown in Fig3. Significant improvement in tensile strength, elongation at break, and Young's modulus is obvious after coating with TMSC and TMSC-Ca(OH)_2 (pure and composite) particles.

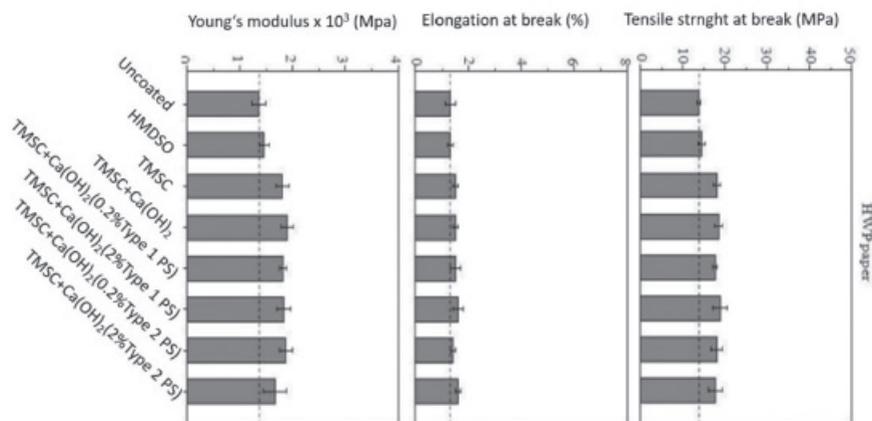


Fig. 3: Tensile strength at maximum and tensile strain at break of coated and uncoated paper before and after aging.

Acknowledgement

The authors are grateful to Slovenian research agency (ARRS) for financing to resume the work that was started at TU Graz.

3. References

1. P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi and G. Poggi, *Langmuir*, 2013, 29, 5110–5122.
2. J. W. Baty, C. L. Maitland, W. Minter, M. A. Hubble and S. K. Jordan-Mowery, *BioResources*, 2010, 5, 1955–2023.
3. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, & Wagenknecht, 1998
4. Babu, O'Connor, & Seeram, 2013; W. Baty et al., 2010; Whitmore Paul & Bogaard, 1994
5. M. A. Hubble, R. D. Smith, Zou X, S. Katuscak, A. Potthast, K. Ahn, *BioResource*, 2017, 12, 4410–77
6. G. Poggi, N. Toccafondi, L. N. Melita, J. C. Knowels, I. Bozec, R. Giorgi, P. Baglioni, *Appl. Phys. A*. 114 (2014) 685–693.

Kyselina polymliečna a jej potenciál pri príprave biodegradovateľných vlákien

Veronika Hrabovská¹, Ondrej Híreš¹, Marcela Hricová²,
Jozef Ryba², Anna Ujhelyiová²

¹Department of Collections Protection, Research and Development,
Slovak National Library, Martin

²Department of Plastics, Rubber and Fibers, Institute of Natural and Synthetic Polymers,
Slovak University of Technology in Bratislava
veronika.hrabovska@snk.sk

Abstract: *From the point of view of the production and accumulation of polymer waste, it is necessary to look for new solutions to replace synthetic polymers. Biodegradable polymers represent a new chapter in the development and have a wide range of applications. The physical and mechanical properties can be improved and influenced by the addition of suitable additives or by forming mixtures with other biodegradable polymers. Biodegradable fibres made of polylactic acid with the addition of various additives as a new material with multifunctional properties can be used.*

Kľúčové slová: *biodegradovateľné vlákna, kyselina polymliečna, aditíva*

1. Úvod

Vysoký hospodársky rast dvadsiateho storočia viedol k trom veľkým problémom, a to k vyčerpávaniu zásob ropy, zvyšovaniu emisií skleníkových plynov a k hromadeniu pevného odpadového materiálu vyrobeného zo syntetických polymérov [1]. Veľkú časť tohto odpadu aj napriek pokrokovým technológiám zatiaľ nedokážeme recyklovať a ani ďalej užitočne spracovávať. Na rozdiel od organických materiálov, odpadu zo syntetických polymérnych materiálov trvá veľmi dlhý čas, pokiaľ sa rozloží na netoxické zložky. Rovnako veľkým problémom sa javí aj neustále vyčerpávanie zásob ropy, ktoré sú neobnoviteľné a z ktorých sa vyrába väčšia časť dnes používaných polymérov [2].

Nové typy polymérnych materiálov, ktoré je možné ekologicky recyklovať, a tým aj znižovať mieru zafaženia životného prostredia a ktorých výroba bude z iných zdrojov ako z ropy, sú potenciálnym riešením týchto problémov. Hovoríme o tzv. ekologicky biodegradovateľných materiáloch a materiáloch z obnoviteľných zdrojov [3].

Biodegradovateľné polyméry sú polyméry, ktoré sa vplyvom pôsobenia mikroorganizmov a ich enzýmov rozkladajú na nízkomolekulové produkty (oxid uhličitý, vodu, biomasu a anorganické zlúčeniny). Môžu pochádzať buď z obnoviteľných zdrojov surovín (najčastejšie rastlinného, ale aj živočíšneho pôvodu) alebo sú vyrobené z fosílnych zdrojov surovín, bežne označované ako syntetické polyméry (polyestery, polyamidestery, polyvinylalkohol, atď). I napriek tomu, že ich výroba vychádza z pet-

rochemických syntéz, sú biologicky úplne rozložiteľné. Polymérne materiály získané z obnoviteľných zdrojov surovín sa označujú ako biopolyméry [4].

Kyselina polymliečna (PLA) patrí do skupiny biopolymérov, pretože je k dispozícii z poľnohospodársky obnoviteľných zdrojov [3]. PLA sa vyrába z kyseliny mliečnej. Monomér – kyselina mliečna môže byť vyrobená fermentáciou alebo chemickou syntézou zo sacharidov. Primárne sa PLA získava fermentáciou sacharidov za pomoci baktérií z poľnohospodárskych plodín, napr. cukrovej trstiny, zemiakov a kukurice. Zdrojom sacharidov je v týchto plodinách škrob [5].

PLA je pevný termoplastický polymér, ktorý môže byť čiastočne kryštalický alebo úplne amorfný. Je to bezfarebný a priehľadný polymér, tvrdý a neohybný. Vyznačuje sa nízkou horľavosťou a vysokou pevnosťou, je farebne stály a odolný voči UV žiareniu. PLA má veľmi dobré biokompatibilné vlastnosti [6]. PLA môže byť zvlákňovaná z taveniny na rôzne typy vlákien vrátane monofilamentov, multifilamentov, netkaných textílií, atď. Vlákna je možné ďalej spracovávať dĺžením, aby sa dosiahli dobré mechanické vlastnosti, vysoká pevnosť, dobrá ťažnosť a dobrá rozmerová stabilita [7].

Vlákna vyrobené z PLA však stále nedosahujú vlastnosti vlákien vyrobených zo syntetických polymérov, a preto je snaha o modifikáciu nielen výrobného procesu, ale aj hmoty polyméru prídavkom aditív ako sú napr. zmäččovadlá, pigmenty, atď. Najperspektívnejším smerom zabezpečovania špeciálnych mono- resp. multifunkčných vlastností vlákien je modifikácia vlákien, resp. povrchov vlákien a textílií nanotechnológiami [2, 8].

Jedným z najpoužívanejších nanoaditív v súčasnosti je vďaka svojej štruktúre a vlastnostiam halloyzit (HNT). Halloyzit je prírodný hydratovaný hlinitokremičitanový íl s dutou valcovitou geometriou. Vďaka tejto štruktúre ho väčšina aplikácií používa ako nosič [9]. Túto vlastnosť sme využili a HNT sme modifikovali fluorescenčným pigmentom (HNTF). Predpokladá sa, že fluorescenčný pigment bude naviazaný nielen na povrchu halloyzitu, ale aj vo vnútri jeho rúrkovitej štruktúry. Takto obsiahnutý pigment v halloyzite by mohol mať väčšiu stabilitu vo vlákne, pokiaľ ide o stabilitu pri termickom spracovaní a koloristických vlastnostiach s iba malou zmenou mechanických vlastností. Použitie samotných fluorescenčných pigmentov a modifikovaného halloyzitu fluorescenčnými pigmentami môže byť veľmi významné z hľadiska vývoja nových funkčných polymérnych nanokompozitných vlákien na báze nielen syntetických, ale aj biodegradovateľných polymérov potenciálne vhodných na prípravu inteligentných vlákien a textílií s požadovanými vlastnosťami [10].

2. Použité materiály a metódy hodnotenia

2.1. Použité materiály

Na prípravu biodegradovateľných vlákien boli použité tieto materiály:

- kyselina polymliečna 6202D PLA (PLA), (Ingeo™ biopolymer), granulát od výrobcu Nature Works LLC,

- fluorescenčný pigment RADGLO® EA-15 (P), prášková forma, Belgicko,
- modifikovaný halloyzit (HNT), modifikácia: 20 % fluorescenčného pigmentu vo vnútri a na povrchu HNT, výrobca: A1SYNTH, s. r. o., Bratislava.

Pred zvlákňovaním bola PLA vo forme granulátu sušená v laboratórnej sušiarňi po dobu 3 hodín pri teplote 80 °C za občasného miešania. Následne sa vysušená PLA mechanicky miešala s príslušným množstvom aditív. Koncentrácia čistého fluorescenčného pigmentu a halloyzitu modifikovaného fluorescenčným pigmentom vo vláknach bola 0,1; 0,3; 0,5 a 0,8 % hm.

Biodegradovateľné vlákna z PLA boli pripravené na pilotnom zvlákňovacom zariadení s konštantným teplotným režimom $T = 190$ °C rovnako pre všetky vzorky. Odťahové rýchlosti boli 150 otáčok.min⁻¹. Vlákna boli následne dĺžené na maximálny dĺžiaci pomer λ_{\max} .

2.2. Metódy hodnotenia

Hodnotenie mechanicko-fyzikálnych vlastností: Na meranie bol použitý prístroj INSTRON 3343. Mechanické vlastnosti pripravených vlákien sa stanovili podľa ISO 2062:1993, a to pevnosť, ťažnosť vlákien pri pretrhnutí a Youngov modul. Každé vlákno sa hodnotilo na základe 10 meraní a upínacia dĺžka vlákien bola 125 mm.

Hodnotenie termo-mechanických vlastností: Meranie sa uskutočnilo na prístroji TMA-50 vyrobenom firmou Shimadzu. Meranie sa robilo v teplotnom rozmedzí 30–100 °C, rýchlosť ohrevu 10 °C/min, dĺžka vlákna 9,8 mm. Termo-mechanické vlastnosti – teplota deformácie a rozmerová stabilita vlákna (relatívne skrátenie resp. predĺženie) boli vyhodnotené zo závislosti deformácie od teploty programom TA60.

3. Výsledky a diskusia

3.1. Mechanicko-fyzikálne vlastnosti PLA vlákien

Práca bola zameraná na prípravu PLA vlákien s akceptovateľnými mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami s obsahom rôznych špeciálnych aditív. Hodnotil sa vplyv zloženia na λ_{\max} a fyzikálno-mechanické vlastnosti vlákien.

Tab. 1: Koncentrácia pigmentu (c_p), teplota dĺženia (T_D), maximálny dĺžiaci pomer (λ_{\max}), pevnosť pri pretrhnutí (σ), ťažnosť pri pretrhnutí (ϵ) a Youngov modul (E) PLA/P vlákien.

PLA	c_p [%]	T_D [°C]	λ_{\max}	σ [cN/tex]	ϵ [%]	E [N/tex]
6202	0	100	4,1	13,3 ±2,3	25,1 ±6,2	4,1 ±0,7
	0,1	100	4,2	10,1 ±3,4	18,0 ±3,8	4,2 ±1,0
	0,3	100	3,9	7,9 ±2,3	22,5 ±8,7	3,5 ±1,6
	0,5	100	4,1	5,4 ±2,1	12,6 ±4,2	2,8 ±0,7
	0,8	90	4,0	7,8 ±1,2	19,3 ±2,6	1,7 ±1,2

Tab. 2: Koncentrácia HNTF (c_{HNTF}), teplota dĺženia (T_D), maximálny dĺžiaci pomer (λ_{max}), pevnosť pri prerhnutí (σ), ťažnosť pri prerhnutí (ϵ) a Youngov modul (E) PLA/HNTF vlákien.

PLA	c_{HNTF} [%]	TD [°C]	λ_{max}	σ [cN/tex]	ϵ [%]	E [N/tex]
6202	0	100	4,1	11,8 ±2,6	20,1 ±2,9	4,0 ±1,0
	0,1	100	4,3	17,5 ±2,6	20,9 ±2,1	4,4 ±0,6
	0,3	100	3,7	12,3 ±1,6	22,9 ±1,8	2,3 ±0,6
	0,5	100	4,1	13,6 ±2,3	24,0 ±4,6	3,9 ±1,0
	0,8	100	4,0	12,1 ±2,1	23,8 ±4,5	3,8 ±0,8

PLA/P vlákna boli dĺžené pri 100 °C rovnako ako vlákno z čistej PLA, okrem PLA vlákna s 0,8 % obsahom pigmentu. Teplota dĺženia všetkých PLA/HNTF vlákien bola 100 °C. Je preto možné konštatovať, že prídavok fluorescenčného pigmentu a hallozitu modifikovaného fluorescenčným pigmentom neovplyvňuje teplotu dĺženia PLA vlákien. Maximálny dĺžiaci pomer všetkých PLA/P ako i PLA/HNTF vlákien sa pohybuje okolo hodnoty 4 bez výraznejšej tendencie v závislosti od zvyšujúceho sa obsahu aditíva. Koncentrácia pridaných aditív nemá teda jednoznačný vplyv na maximálny dĺžiaci pomer λ_{max} PLA vlákien.

Najvyššie pevnosti dosahujú vlákna z čistej PLA a vlákna s nízkym obsahom pridaných aditív (P, HNTF). Nižšie pevnosti PLA vlákien s vyšším obsahom pigmentu môžu byť spôsobené horšou dispergáciou častíc pigmentu v hmote vlákna, čím sa môže znížiť aj orientácia vlákien, prípadne to môže súvisieť s nižšou kryštalinitou PLA (Tab.1).

Vlákna s koncentráciou HNTF 0,3–0,8 % majú pevnosti porovnateľné s čistou PLA (Tab. 2).

Podobné závislosti ako pri pevnosti boli nájdené aj pre Youngove moduly modifikovaných PLA/P vlákien, najvyššie dosahujú vlákna z čistej PLA a vplyvom zvýšenia koncentrácie pigmentu dochádza k poklesu hodnôt Youngových modulov vlákien (Tab.1).

Prídavok HNTF v PLA vláknoch spôsobil pokles Youngovho modulu iba pri koncentráciách 0,3 % hm. Ostatné PLA/HNTF vlákna majú hodnoty Youngovho modulu porovnateľné s hodnotami vlákien z čistej PLA (Tab.2).

Najvyššie ťažnosti majú vlákna z čistej PLA. Prídavok fluorescenčného pigmentu znižuje ťažnosť modifikovaných PLA/P vlákien avšak bez jednoznačného vplyvu zvyšujúcej sa koncentrácie pigmentu (Tab.1).

Ťažnosť PLA/HNTF vlákien rastie so stúpajúcim obsahom HNTF vo vláknoch a pri všetkých koncentráciách HNTF je ťažnosť vyššia ako u čistého PLA vlákna (Tab.2).

3.2. Termo-mechanické vlastnosti PLA vlákien

Pri hodnotení termo-mechanických vlastností PLA/P a PLA/HNTF vlákien je možné konštatovať, že vplyvom zvýšenej teploty dochádza u týchto vlákien k zmrašteniu (Tab.3).

Tab. 3: Deformácia (d) a teplota deformácie (T_{DEF}) PLA/P a PLA/HNTP vlákien.

PLA/P vlákna				PLA/HNTP vlákna			
c_p [%]	λ_{max}	d [%]	T_{DEF} [°C]	c_{HNTP} [%]	λ_{max}	d [%]	T_{DEF} [°C]
0	4,1	-12,7	68,0	0	4,1	-11,1	63,0
0,1	4,2	-11,8	64,0	0,1	4,3	-12,4	60,0
0,3	3,9	-8,6	63,0	0,3	3,7	-8,9	67,0
0,5	4,1	-10,7	64,0	0,5	4,1	-12,3	62,0
0,8	4,0	-9,5	61,0	0,8	4,0	-10,5	63,0

Termo-mechanické vlastnosti všetkých PLA/P a PLA/HNTP vlákien sa prejavili ich zmrštením. Prídavok fluorescenčného pigmentu znižuje zmrštenie vlákien v porovnaní s čistou PLA. Dosiagnuté výsledky poukazujú na plastifikačný účinok použitého fluorescenčného pigmentu na PLA v PLA/P vláknoch, ktorý je možné konštatovať na základe získaných nižších teplôt deformácie PLA/P vlákien v porovnaní s čistou PLA. Vyššie množstvo pigmentu môže ovplyvniť pohyblivosť polymérnych reťazcov, a tým aj zníženie teploty, pri ktorej dochádza k zmršteniu týchto vlákien (Tab.3).

Zvýšenie koncentrácie HNTP nemá jednoznačný vplyv na zmrštenie a teplotu deformácie (Tab.3). Je však možné pozorovať vplyv dĺžiaceho pomeru na tieto vlastnosti. So zvyšovaním dĺžiaceho pomeru sa zvyšuje i stanovené zmrštenie a klesá teplota deformácie. To môže súvisieť s tvorbou rozdielnej štruktúry (najmä jej stability) pri rôznych dĺžiacich pomeroch.

4. Záver

Cieľom tejto práce bolo pripraviť čisté PLA vlákna a modifikované PLA vlákna s obsahom rôznych aditív (P, HNTP) a porovnať mechanicko-fyzikálne a termo-mechanické vlastnosti týchto vlákien. Z nameraných výsledkov môžeme konštatovať, že použitie halloyzitu modifikovaného fluorescenčným pigmentom nám zlepšuje niektoré vlastnosti pripravených PLA vlákien v porovnaní s vláknami obsahujúcimi iba čistý fluorescenčný pigment. Pri príprave oboch typov vlákien nedochádzalo ku komplikáciám, čím sa javí použitie halloyzitu ako veľmi efektívne.

Podakovanie

Táto práca vznikla za podpory Agentúry pre podporu vedy a výskumu, v rámci projektu APVV-17-0078.

5. Literatúra

1. Spierling, S. a i. 2018. Bio-based Plastics – A Building Block for the Circular Economy?. In *Procedis CRIP*, 69, s. 573–578.

2. Auras, R. a i. 2010. Poly (lactic acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. New Jersey, USA: John Wiley&Sons. s. 528, ISBN:9780470293669.
3. Hrabovská V. 2019. Štúdium štruktúry a vlastností vlákien z biodegradovateľných polymérov. Dizertačná práca. Bratislava: Slovenská technická univerzita, s. 14–15.
4. Averous, L., Pollet, E. 2012. Environmental Silicate Nano-Biocomposites. London, UK: Springer-Verlag. ISBN: 9781447141013.
5. Borská, K. a i. 2014. Fotodegradácia a fotochemické sieťovanie polyylaktidu. In Chemické listy, s. 108.
6. Averous, L. 2008. Polylactic acid: Synthesis, Properties and Applications. Chapter 21: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Oxford, UK: Elsevier, s. 433–450, ISBN: 9780080453163.
7. Mochizuki, M. 2009. Synthesis, Properties and Structure of Polylactic Acid Fibres, Handbook of Textile Fibre Structure. Woodhead Publishing, s. 257–275, ISBN: 9781845693800.
8. Sezen, M. 2009. Nanotechnology and Nanotextiles: Technologies, Markers, Economics and Future Trends. In Proceedings of 48th Dornbirn Man-Made Fibers Congress, Austria, s. 66.
9. Henton, D. E. a i. 2005. Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites, Chapter 16: Polylactis Acid Technology. USA: CRC Taylor&Francis Group, s. 527–577, ISBN: 9780849317415.
10. Hrabovská, V. 2018. Properties of Modified PLA fibres. In 18th AUTEX World Textile Conference. Turkey: Istanbul Technical University, s. 989–992.

Utilization of beech and poplar wastes in pretreatment processes for 2G biofuel production controlled by enzymatic hydrolysis

Andrej Pažitný^{1,2,*}, Štefan Boháček¹, Vladimír Ihnát³, Štefan Šutý²

¹Pulp and Paper Research Institute, JSC, Dúbravská cesta 14, 84104 Bratislava 4, Slovak Republic, ²Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ³Slovak Forest Products Research Institute, Dúbravská cesta 14, 84104 Bratislava 4, Slovak Republic, *pazitny@vupc.sk

Abstract: *Green Report published in 2018 (Report on the Forest Sector of the Slovak Republic 2017) states that almost 50 % of the available woody biomass remained unused due to higher production costs when compared to sources on non-forest land and felling residue. The most abundant tree species included beech (33.6 %), spruce (22.7 %), English and sessile oaks (10.5 %) and pine (6.7 %). However, the wastes and unused woody materials are promising alternative to the agricultural residues in 2G biofuel production because of their comparable or slightly higher lignocellulose content. The production of 2G biofuels usually involves mechanical processing of lignocellulosic material, pretreatment, enzymatic hydrolysis which can be combined with fermentation (SSF process type) or where fermentation is a separate process (SHF process type). This work deals with the selected type of pretreatment – steam explosion (STEX) at different temperatures to obtain the enhancement of accessibility of beech and poplar holocellulose. The processes were controlled by specific enzymatic hydrolysis.*

Keywords: *beech, biomass, enzymatic hydrolysis, poplar, pretreatment, steam explosion*

1. Introduction

The steam explosion process was developed by Mason in 1924 and patented in 1926. Explosive disintegration by sudden pressure reduction was realized in the specially designed process and equipment for disintegration of wood [1]. Since then, devices utilizing the process of steam explosion have been evolved and are superior due to current progress in construction materials and chemical engineering processes. Nowadays, it is possible to use the innovative devices for steam explosion of different dendromass species under various reaction conditions – temperature, pressure, particle size and water content. The steam explosion process has been extensively studied to improve enzymatic hydrolysis of different cellulosic pulp types (pine wood, corn stover, poplar wood, wheat bran and wheat straw). However, only cheap dendromass types such as beech and poplar wood waste is suitable for production of the second generation bioethanol. This waste composed of cellulose, hemicelluloses and lignin is readily available in almost the entire world [2].

2. Materials and methods

Beech wood obtained from common beech (*Fagus sylvatica* L.) was recovered as waste from sawing beech wood in Bukóza Píla JSC (Hencovce, SR). The wood waste based on poplar (*Populus alba* L.) was obtained from municipal waste deposited on Fedinova Street (Bratislava, SR). Cellic CTec3 was used as a ready-to-use stabilized enzyme complex supplied by Novozymes A/S (Bagsværd, Denmark) for degradation of lignocellulosic raw material to fermentable monosaccharides. The enzyme activity was measured to be 1.700 BHU (Biomass Hydrolysis Units)/g product in our laboratory. Beech and poplar wastes were milled to 0.7 mm particles. The particles treated to 85 % relative humidity were subjected to steam explosion at temperatures of 180 °C, 200 °C, 220 °C (beech particles) and 205 °C (poplar particles). The retention time of each thermo-hydro-mechanical experiment with beech and poplar samples (steam explosion) was 10 minutes. The holocellulose accessibility of pretreated materials was controlled by enzymatic hydrolysis process which yielded monosaccharides and inhibitors that were determined by HPLC method.

3. Results and discussion

According to the visual control of samples, the beech and poplar wood particles were visually very similar in each step of the process. Fig. 1 illustrates the experimental procedure to obtain the hydrolysates containing monosaccharides and inhibitors. The original tree trunk cutout (Fig. 1, sample A) subjected to mechanical pretreatment and processed to 0.7 mm particles under published conditions [2] were enzymatically hydrolysed (Fig. 1, samples C and D) and centrifuged (Fig. 1, samples E and F). The steam explosion was used to enhance the monosaccharide yields as holocellulose had become more accessible by the thermo-hydro-mechanical process and the hydrolysate where a visibly more loosened structure was obtained (Fig. 1, sample D). The obtained supernatants E and F have a different colour. It is common that hydrolysates are more dark-brown in colour due to higher monosaccharides concentration. The supernatant F is of light-brown colour and this tells about the lower monosaccharides concentration.

However, very accurate information about monosaccharides content in hydrolysates is given by HPLC methods. Fig. 2 and Fig. 3 show that monosaccharides concentration determined by HPLC methods depends on hydrolysis time. The monosaccharides concentration depends also on steam explosion temperature. The qualitative HPLC method revealed the monomers of both cellulose and hemicelluloses. The hydrolysates obtained from beech wood waste particles contained monomers glucose and xylose. However, besides these monomers the hydrolysates obtained from poplar wood waste particles contained also monomer arabinose [3]. Various compositions of hydrolysates and their individual monomers are caused by different representation of natural compounds. The highest total monosaccharides concentration of 90 g.L⁻¹ was obtained by enzymatic hydrolysis of poplar particles pretreated by steam explosion at the temperature of 205 °C (hydrolysis time of 48 hours). Slightly lower concentration of analysed monosaccharides was

found in the hydrolysate of beech particles pretreated by steam explosion at the temperature of 180 °C after enzymatic hydrolysis for 72 hours. The major inhibitor for both hydrolysed types of wood particles was acetic acid which acted as a slight hydrolysis inhibitor [4]. Concentration of acetic acid ranged from 0.9 g.L⁻¹ to 5.6 g.L⁻¹ in the hydrolysates of beech particles and from 0.4 g.L⁻¹ to 5.3 g.L⁻¹ in the hydrolysates of poplar particles. High concentration of acetic acid causes the process inhibition, however, its accurate concentration may be useful in specific pretreatment to coproduce xylooligosaccharides and fermentable sugars [5].

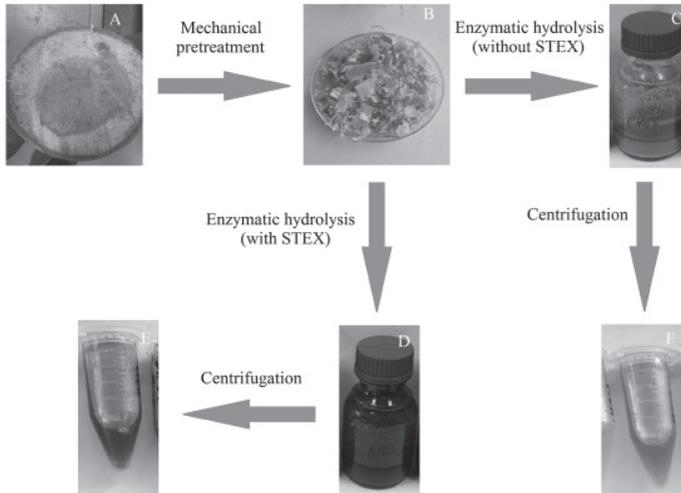


Fig. 1: Process of mechanical treatment and enzymatic hydrolysis of poplar.

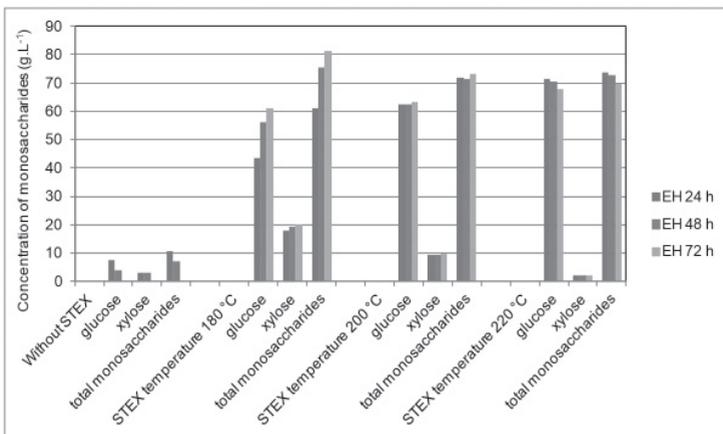


Fig. 2: Effect of steam explosion temperature on monosaccharides (glucose and xylose) concentration in hydrolysates of beech particles.

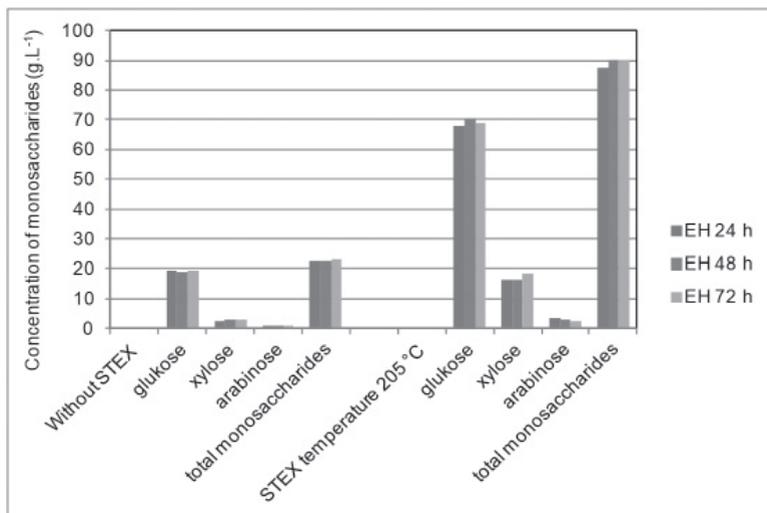


Fig. 3: Effect of steam explosion temperature on monosaccharides (glucose, xylose and arabinose) concentration in hydrolysates of poplar particles.

High concentrations of monosaccharides obtained by enzymatic hydrolysis of both dendromass types predetermines their using for both SSF and SHF processes which are part of the production of 2G biofuels in many pilot plants all over the world.

4. Conclusions

Two selected dendromass types – beech and poplar wood waste with high content of holocellulose and good availability in Slovak Republic provided higher holocellulose accessibility through the steam explosion pretreatment when compared to the original samples. The highest total monosaccharides concentration of 90 g.L⁻¹ was obtained by enzymatic hydrolysis of poplar particles pretreated by steam explosion at temperature of 205 °C (hydrolysis time of 48 hours). Acetic acid as the major inhibitor was released during the pretreatment in relatively low concentration ranging from 0.4 g.L⁻¹ to 5.3 g.L⁻¹. The obtained findings show that the steam explosion process is useful for the production of 2G biofuels. Additionally, formation of acetic acid may be useful in a specific pretreatment to coproduce xylooligosaccharides and fermentable sugars.

Acknowledgements

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the Contract no. APVV-18-0240.

5. References

1. Mason, W.H. 1926. Process and apparatus for disintegration of wood and the like. US Patent 1,578,609.
2. Pažitný, A., Russ, A., Boháček, Š., Stankovská, M., Ihnát, V., Šutý, Š. 2019. Various Lignocellulosic Raw Materials Pretreatment Processes Utilizable for Increasing Holocellulose Accessibility for Hydrolytic Enzymes. Part II. Effect of Steam Explosion Temperature on Beech Enzymatic Hydrolysis. In *Wood Research*. Vol. 64, no. 3, p. 437–448. ISSN 1336-4561.
3. Kačík, F., Ďurkovič, J., Zenková, E. 2015: Horúcovodná predúprava topoľového a agátového dreva pre výrobu bioetanolu. In *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, roč. 57, č. 2, s. 117–124. Dostupné na internete: <https://df.tuzvo.sk/>. ISSN 1336-3824.
4. Yang, B., Dai, Z., Ding, S.Y., Wyman C.E. 2011: Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass. In *Biofuels*. Vol. 2, no. 4, p. 421–450. ISSN 1759-7269.
5. Lai, C., Jia, Y., Wang, J., Wang, R., Zhang, Q., Chen, L., Shi, H., Huang, C., Li, X., Yong, Q. 2019: Co-production of xylooligosaccharides and fermentable sugars from poplar through acetic acid pretreatment followed by poly (ethylene glycol) ether assisted alkali treatment. In *Bioresource Technology*. Vol. 288, no. 121569. ISSN 0960-8524.

Performance screening of extraction of coumarins from plant samples using different extraction methods

Katarína Hroboňová, Michal Jablonský*, Martina Ondáková, Andrea Špačková

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovakia, e-mail: michal.jablonsky@stuba.sk

Abstract: *The possibilities of obtaining phytochemicals from plant materials are currently a much studied. Traditional extraction methods commonly utilized organic solvents which are often toxic, explosive or their biodegradability is low. Innovative methods of extraction utilize alternative solvents, e.g. deep eutectic solvents. Efficient coumarins extraction was achieved using choline chloride/lactic acid (1 : 3) deep eutectic solvent/water (75 : 25), as extraction agents. For isolation, cleaning and preconcentration of target substances from primary fractions, sorbent based on molecularly imprinted polymer was used. The extraction recovery was more than 70 %.*

Keywords: *Liquid extraction, Deep eutectic solvents, Coumarins, Plants.*

1. Introduction

Phytochemicals are a part of a broad and diverse group of chemical compounds, classified according to their chemical structures and functional properties. Polyphenols, terpenes and other substances comprise a huge group. Obtaining of phytochemicals from plant materials, natural renewable resources and processing waste matter is currently a much studied area of research. The goal is to isolate the target substance or substances selectively, and removed or eliminated undesirable substances.

Deep eutectic solvents (DESs) are alternative solvents for extraction techniques, which provide many advantages such as, involatility, low toxicity, miscibility with water, biocompatibility and biodegradability, low price and they are also easily prepared with a broad scale of polarities. DES is a mixture of two or more compounds with the overall melting point lower than that of the individual constituents. DES consists of a quaternary ammonium salt as the hydrogen bond acceptor and the hydrogen bond donor, which bonded together by the hydrogen bonds. There are many combinations of compounds with donor–acceptor properties which may comprise eutectic systems. One component is usually an organic or inorganic compound (salt) and the other is a mono- or di- saccharide alcohol, aminoacid, di- or tri- alkanol or choline derivative. [1, 2]

For isolation, purification and preconcentration of target substances from primary fractions of extracts selective sorbents are used. Sorbents based on molecularly imprinted polymers (MIPs) are synthetic tailor-made materials with a pre-defined

selectivity for a target analyte (template) or closely related compounds for which they were designed. These materials are obtained by polymerising functional and cross-linking monomers around a template molecule, which lead to a highly cross-linked three-dimensional network polymer. [3, 4]

The work is focused on the selection of suitable DES composition for the extraction of coumarins from plant material. Results were compared with MIP based solid phase extraction (MIP-SPE) and extraction with conventional solvents. HPLC-UV method was applied for determination of coumarins.

2. Experimental

Choline chloride / lactic acid DESs (molar ratios 1 : 2 – 1 : 5) were prepared under continuous stirring of mixtures at 60 °C for 30 min. Coumarins were extracted from dried plant samples using heated assisted extraction with DES and their mixtures with water (10–60 % water, v/v). Stirring and ultrasound assisted solid-liquid extraction with solvents as methanol, water, methanol/water were used, for comparison purposes. Solid phase extraction with MIP sorbent was realised according developed procedure. [3]

The qualitative and quantitative analysis of the extracts were performed using a developed and validated HPLC method. For separation of coumarins, C18 type of columns with gradient elution of mobile phase consisting of 1 % acetic acid and methanol were used. The flow rate was 1 ml.min⁻¹. A diode array spectrophotometric detector (scanning of chromatograms at 280 nm) and fluorescence detector (scanning of chromatograms at excitation wavelength 320 nm and emission wavelength 450 nm) were used. [3]

3. Results

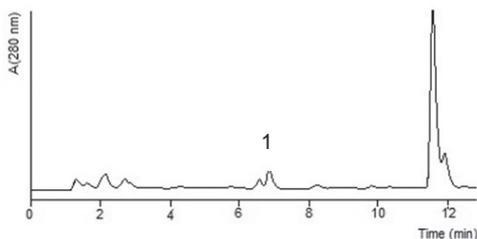
In this work, three methods for extraction and purification of target compounds were tested, i) stirring-assisted and ultrasound-assisted extraction with conventional solvents, ii) heated assisted extraction with DES solvents, iii) solid phase extraction with MIP sorbent. Recoveries of methods were evaluated and compared. The obtained results are as follows:

- i) The results obtained by stirring-assisted extraction with traditional solvents (water, methanol, water/methanol 1/1) were not significantly different from those obtained using ultrasonic extraction.
- ii) DES have been tested as alternative extraction solvent. Effective coumarins extraction (higher than 85 %) was achieved using DES mixtures of choline chloride/lactic acid (1 : 3) mixed with water (75 : 25) as extraction agents. Addition of water to DES solvent caused the change of viscosity and thus influenced mass transfer, processing, handling, etc., during extraction. Higher recoveries of target coumarins were obtained using DES solvents, in comparison with water.
- iii) For preconcentration of coumarins, the extracts were treated by MIP-SPE. The extraction recovery of MIP-SPE was more than 70 % for plant samples. SPE

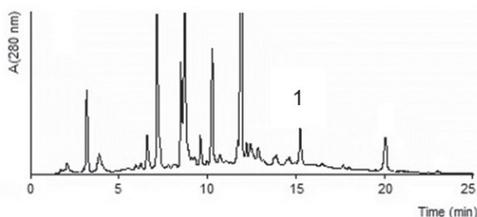
extraction procedure was suitable for isolation and purification of coumarins from the complex matrices.

Figures 1A-C show HPLC chromatograms of lavender extracts obtained by different extraction methods.

A) After DES extraction



B) Without MIP-SPE



C) After MIP-SPE

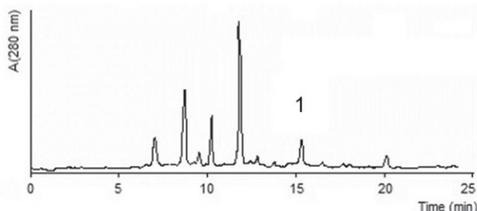


Fig. 1: HPLC chromatograms of lavender extracts. Chromatographic conditions: A) column: Kinetex C18 (100 x 4.6 mm, 5 μ m), mobile phase: 1 % acetic acid / methanol (9 / 1) (A), methanol (B), gradient profile: 0-12 min linear gradient of (B) from 20 to 45 %, 12-12.5 min linear gradient from 45 to 100 % (B), flow rate: 1 ml.min⁻¹, UV detection; B, C) column: LiChrosper 100 (250-4 mm, 5 μ m), mobile phase: 0.3 % acetic acid/methanol (9 / 1) (A), methanol (B), gradient profile: 0-22.5 min linear gradient of (B) from 0 to 36 %, 22.5-24 min linear gradient from 36 to 100 % (B), flow rate: 1 ml.min⁻¹, UV detection; 1) coumarin.

4. Conclusion

In this work, an DESs based extraction method was tested for the extraction of coumarins from plant samples. The use of these more environmentally-friendly extraction mixtures is a convenient alternative to traditional organic solvents. It was found that the composition of the DES and the addition of water to the DES

had the most significant effect on the extraction yield of coumarins. Applicability of the MIP for the selective extraction of coumarins from the macerate of lavender sample shown, that considering on the binding properties, selectivity, kinetics and efficiency of extraction (recovery > 70 %), MIP can be used as sorbent for the extraction of coumarins from plant macerates. The methods can be also used for extraction of coumarins from other types of natural samples.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0174, and VEGA grants 1/0403/19, 1/0412/20.

3. References

1. Jablonský, M., Šima, J. 2019. Deep eutectic solvents in biomass valorization. Bratislava: Spectrum STU. 176 p. ISBN 978-80-227-4911-4.
2. Jablonský, M., Škulcová, A., Malvis, A., Šima, J. 2018. Extraction of value-added compounds from food industry based and agroforest biowastes by deep eutectic solvents. In *Journal of biotechnology*, Vol. 28, pp. 46–66.
3. Machyňáková, A., Hroboňová, K. 2017. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers as sorbents for selective extraction of coumarins. In *Chromatographia*, Vol 80, pp. 1015–1024.
4. Hroboňová, K., Machyňáková, A., Čižmárik, J. 2018. Determination of dicoumarol in *Melilotus officinalis* L. by using molecularly imprinted polymer solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography. In *Journal of chromatography A*, Vol. 1539, pp. 93–102.
5. Machyňáková, A., Hroboňová, K. 2017. Simultaneous determination of coumarin derivatives in natural samples by ultra high performance liquid chromatography. In *Journal of Food and Nutrition Research*, Vol. 56, No. 2, pp. 179–188.

Impact of temperature during precipitation on properties of lignin

Anton Lisý, Aleš Ház, Richard Nadányi, Lukáš Mareček

Faculty of Chemical and Food technology STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
anton.lisy@stuba.sk

Abstract: *Aim of this paper was to perform lignin precipitation with use of dry ice at different temperatures, mostly with aim of conducting precipitation near of below freezing of water. Desired pH was reached by generation of carbon dioxide gas from dry ice and addition of sulphuric acid. Lignin was then neutralized by washing with technical water till neutral pH was reached and dried. Three different kind of precipitation are mentioned in this paper, one near temperature of boiling point of water, other at temperature of freezing point of water and one in between these two. Determination of dry content and ash content was carried by norms. Thermogravimetric analysis was carried out and results compared. There is strong in indication that at extreme temperatures (boiling or freezing of water temperature) some factors are not influencing precipitation significantly, compared to in between these temperatures (laboratory or slightly increased). By conducting additional measurement in future, a scale of precipitation temperatures may be created for specific black liquor. This may help to create a lignin of desired properties in industry.*

Keywords: *Lignin, Temperature, Precipitation, Properties*

1. Introduction

The diminishing supplies of fossil resources are a lasting problem. Energy can be replaced or substitute to certain degree by renewable sources. However, topic of resources used to create chemicals or materials is more complicated and complex. Product manufacturing in same quality and quantity, as those today, from renewable resources is nearly impossible at current stage [1]. That is reason for wide areas of research, trying to find source or mean to produce products, that will be renewable and degradable in such a way, that minimal amount of waste will be produced. Ideal way of creating such industry is complex production of materials, chemicals and energy, where output can be modified to suit current needs. One of resources capable to theoretically provide this solution is lignin [2].

Lignin is abundant natural occurring polymer found in plants and algae. As polymer, it consists of cross-linked phenolic compounds, where composition and actual amount of lignin in plant varies, not only between different plants, but also depending on age and conditions in which that specific plant is growing. Lignin is providing mechanical strength and biological protection, to certain degree, to plants.

However, there are different types of fungi, bacteria and other organism capable of sustaining themselves from lignin. So, we can assume it's both renewable and biodegradable biopolymer, that can provide us materials, chemicals and energy [2;3].

Current situation is however completely different. Lignin is considered a waste or a by- product at best in current industry. It is separated from wood during pulping process in pulp mills. Chemical structure of lignin changes during pulping process, and final structure is highly depending on pulping method and separation process. Lignosulphonates, or lignin created during sulphite pulping, already have wide area of applications. There are several other specific pulping methods, like organosolv, able to produce high quality lignin. They are however expensive in terms of initial cost of technology and maintenance [2]. Most of pulp mills operating today are using soda or kraft pulping method, where lignin is separated in solution of chemicals and dissolved organics, known as black liquor. Lignin, dissolved in black liquor, in these pulp mills is burned in chemicals recovery process, generating excessive amount of heat. If some fraction of lignin was isolated, it could provide source of chemicals and materials [4]. Nonetheless, there are several other problems. Quality of this lignin varies depending on plant used in pulping process, season, pulping chemicals furnish and many other factors and variables [3]. If we have enough data and methodology to this process of lignin precipitation, we can then select optimal method to obtain our desired product.

2. Materials and methods

Black liquor used in this work originated from pulping plant using kraft pulping method on deciduous trees, mainly beech. Properties of this black liquor are displayed in Table 1.

Tab. 1: Properties of used black liquor (at temperature of 20 °C).

Sample	Density (kg.m ⁻³)	Dry content (%)	Ash content (%)
Black liquor	1406,4 ±7,4	53,55 ±0,44	50,41 ±0,82

Dry ice (solid carbon dioxide) was provided by SIAD Slovakia spol. s.r.o. and other chemicals were supplied by Centralchem, Ltd. Technical water was used in all experiments, to simulate conditions in industry.

2.1. Isolation of lignin

Lignin isolation was carried out in several different steps, with aim on standardization of procedure, to ease its repeating.

At first a 100 ml of black liquor was poured into beaker. In next step we created difference between samples, by addition of water with different temperatures. Water of laboratory temperature (sample C), water heated to 50 °C (sample M), or boiling water (sample H) was added, in amount of 100 ml. After this step, 50 grams

of dry ice was added, and mixture was stirred. Generation of gas from dry ice was observed and when it stopped, acidification by sulphuric acid was carried out. Sulphuric acid was diluted (~7,5 % w) and 50 ml of this solution was slowly and continuously added. This new solution was mechanically stirred and then 1–2 ml of 74 % sulphuric acid was added. Solution was then diluted in excessive amount of technical water, filter on Büchner funnel and rinsed by technical water till neutral pH was reached. A filtrate was considered waste product and lignin was separated on Büchner funnel. Lignin was then dried on air and later in freeze dryer. Determination of dry content and ash content was carried out by standard NREL/TP-510-42621 and T221 om-12.

2.2. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (later as TGA) of lignin samples was done on Mettler Toledo TGA/DSC 1 instrument. Analysis was performed in oxidizing atmosphere, secured by flow of air (100 ml/min) and reduction atmosphere, secured by flow of nitrogen (50 ml/min). Argon was used as protective gas for scales of instrument. Measurement was separated into three individual segments. First consist of heating to 30 °C for 5 minutes for stabilization of temperature. In following step, a heating rate of 10 °C per minute was selected, till temperature of 800 °C was reached. Upon reaching this temperature, sample was held isothermally for 3 minutes. Thermogravimetric curves were obtained and evaluated with Mettler STARe evaluation software.

3. Results

Measured properties of black liquor are shown in table 1 at chapter two. Properties of lignin isolated from these black liquors (by methods described in chapter 2.1.) are shown in table 2. Dry contents are not included, as they were changing, depending on storage conditions of lignin. In experiments, water content was always calculated and compensated.

Tab. 2: Yield and ash content of obtained lignin.

Sample	Yield (g)	Ash content (%)
Lignin H	4,694	4,57 ± 0,35
Lignin M	4,956	4,29 ± 0,44
Lignin C	5,120	4,58 ± 0,16

Amount of ash in our obtained samples of lignin is in standard values. There are different methods to lower ash content if needed, however for our experiment it was not necessary.

Results of thermogravimetric analysis are shown in figures 1 and 2, where top part of figure represents TG (thermogravimetric) and bottom part represents DTG

(1st derivation of TG) curves. Samples of H lignin are represented by red dashed line, lignin M is represented by a black continuous line and lignin C by blue dotted line.

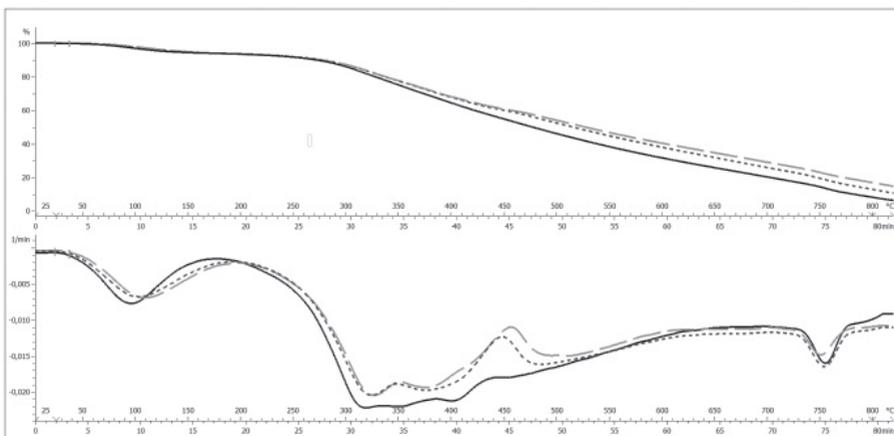


Fig. 1: TG and DTG curves of samples of lignin in oxidizing atmosphere.

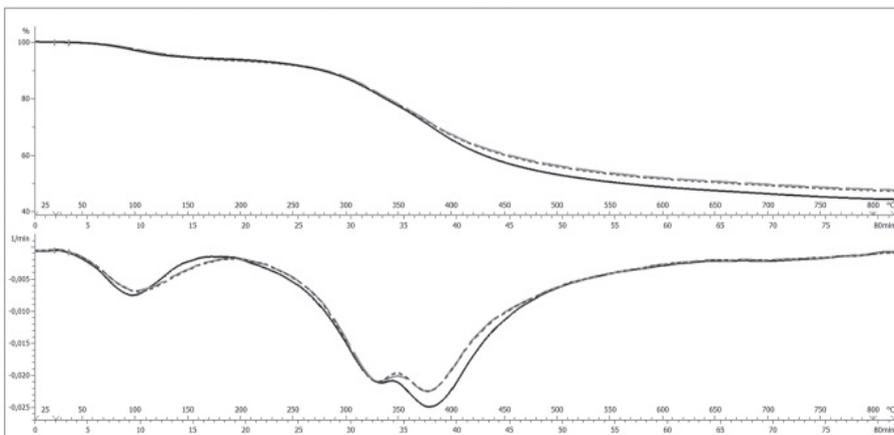


Fig. 2: TG and DTG curves of samples of lignin in reduction atmosphere.

From these graphs we can observe an effect of different temperatures on precipitated lignin. Mostly sample H and C, where there was either higher or lower temperature than normal are showing similar properties in terms of degradation.

Reasoning for this might be also impurities in lignin, however temperature has wide effect on final properties of lignin, during its precipitation. Thus, we can conclude that raising temperature above certain level, or to contrary, below certain

level, can lead to lignin of specific quality. This mostly probably indicates that in middle range of temperatures, there are various effects on structure that leads to different results and properties. Higher temperatures during precipitation leads to high amount of ash content, since lot of organic impurities and low molecular fragments of lignin degrade during this process. In this case, choosing lower temperature, or temperature below zero might be beneficial.

Since the quality of black liquor varies, an extensive number of tests must be done, to confirm or disprove statement above. Also, many other factors are also influencing results, for example concentration of liquor or acid, different kind of liquors and acids, rate of acidification, delays, etc. This experiment was however done with aim of obtaining results for one specific black liquor and in that case, we can consider it successful. Partial results for specific source can help us create TG curves for variety of conditions and factors, that helps us in finding optimal conditions for industrial processes and understanding mechanisms of lignin precipitation.

4. Conclusion

Effect of temperature during precipitation of lignin by acidification of black liquor is significant. There are lot of factors influenced directly or indirectly by temperature change. Experiment was aimed at use of dry ice to lower temperature and use carbon dioxide gas as mean of acidification. Comparable results were observed at extreme values (near temperature of boiling water and below freezing of water). In between a lot of other factors are affecting lignin properties. To create an applicable scale of precipitation properties a many more experiments at different conditions are required.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-15-0052, APVV-19-0185, APVV-19-0174, VEGA grants 1/0403/19 and STU Grant scheme for the Support of Young Researchers under contract No. 1608 and for Support of excellent Teams of Young Researchers No. 1678.

5. References

1. Bendell, J. (2018). [online] Lifeworth.com. Available at: <https://www.lifeworth.com/deep-adaptation.pdf> [Accessed 4 Jan. 2020].
2. Klett, A.S. Purification, Fractionation, and Characterization of Lignin from Kraft Black Liquor for Use as a Renewable Biomaterial. [s.l.]: All Dissertations, 2017.
3. Zhang, Y. et al. Heat Treatment of Industrial Alkaline Lignin and its Potential Application as an Adhesive for Green Wood-Lignin Composites. In ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2017
4. Dobeľ, G., Domburg, G., Rossinskaya, G., Brežny, R., Thermocatalytic transformations of lignin model compounds. *Thermochimica acta*, 93, 413–416, 1985
5. W.Mu, H. Ben, A. Ragauskas, & Y. Deng, Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review. *BioEnergy Research*, 6(4), 1183–1204, 2013.

Výskum a vzdelávanie pre spracovanie, využitie a ochranu obnoviteľných rastlinných zdrojov

Katarína Vizárová, Radko Tiňo, Štefan Šutý, Michal Jablonský,
Igor Šurina, Aleš Ház, Soňa Malečková, Ida Skotnicová

Department of Wood Pulp and Paper, Institute of Natural and Syntetic Polymers,
Faculty of Chemical and Food Technology,
Slovak University of Technology in Bratislava

Abstract: *The unique position of the industry based on the use of cellulosic resources in terms of sustainability is determined by attributes such as renewability and recyclability. To ensure effective use of the potential of (ligno) cellulosic Bioindustries and maintain competitiveness are essential research and innovation, leading to increased technological efficiency in addition to the continuous reduction of the environmental impact. The research and education activities of the department are in line with the challenges and trends defined at European level, reflecting the current challenges stemming mainly from the need to combat climate change and the orientation of society towards intensifying the use of renewable raw materials. It focuses on the complex processing of plant and waste biomass, with a focus on obtaining value-added products; lignin from pulp waste and extractives from the waste bark. Attention is paid to the development of new processes and separation processing of biomass using ionic liquids (DES). The same attention shall be paid to the research and development of technologies for the protection of materials and objects from natural renewable sources. New knowledge and experience is transformed into education, which ensures the quality and competitiveness of graduates in practice.*

1. Úvod

Oblasť hospodárstva, založená na celulóзовých zdrojoch, reprezentuje „tradičný“ priemysel, ktorého základnými črtami sú „obnoviteľnosť“ a „recyklovateľnosť“. Tieto atribúty predurčujú jeho jedinečné postavenie z hľadiska trvalej udržateľnosti súčasnej spoločnosti v celosvetovom meradle a potenciál na vytvorenie nových trvalo udržateľných príležitostí pre európske obehové hospodárstvo. Avšak pre zabezpečenie efektívneho využitia potenciálu (ligno)celulóзовého biopriemyslu a zachovanie konkurencieschopnosti sú nevyhnutné výskum a inovácie, vedúce k zvyšovaniu technologickej účinnosti popri neustálom znižovaní vplyvu na životné prostredie. Európsky drevospracujúci a papierenský priemysel je v prvej línii pri vytváraní nízko-uhlíkovej ekonomiky, v ktorej obnoviteľné surovinové zdroje nahrádzajú fosílné zdroje, zlepšujú životné prostredie ako aj kvalitu každodenného života. (CEPI Sustainable report). [1]

Východisková pozícia pre zameranie výskumu na Oddelení dreva, celulózy a papiera FCHPT STU v poslednom období, ako aj pre formulovanie projektových

zámerov do obdobia ďalšej dekády (2020-2030) vychádza z výsledkov práce a aktivít, ktorým sa oddelenie venovalo v nedávnej minulosti. Výskumné a vzdelávacie aktivity oddelenia sú v súlade s výzvami a trendmi definovanými na celoeurópskej úrovni, reflektujúc súčasné výzvy vyplývajúce hlavne z potreby boja voči klimatickej zmene a orientácie spoločnosti na zintenzívnenie využívania obnoviteľných surovínových zdrojov, hlavne rastlinnej povahy.

2. Výskum

Výskumné aktivity Oddelenia dreva, celulózy a papiera (ODCP) sú orientované na komplexné spracovanie rastlinnej a odpadovej biomasy, so zameraním na získanie produktov s pridanou hodnotou. Výstupy projektu APVV-0850-11 Biomasa – Zdroj chemikálií a biopalív (2011–2014) nasmerovali ďalší výskum v oblasti spracovania biomasy a získavania chemikálií s pridanou hodnotou. Zatiaľ čo v projekte sa riešila izolácia lignínov z odpadových výluhov (sulfátový, nátrovnový) a využitie vedľajších produktov a odpadov potravinárskeho priemyslu, nasledujúci projekt s názvom Komplexné využitie extraktívnych zlúčenín kôry (APVV-14-0393) bol zameraný na využitie potenciálu stromovej kôry z priemyselných odpadov spracovania surovín drevárskeho a papierenského priemyslu. Cieľom projektu bolo využitie extraktívnych zlúčenín a ich zhodnotenie na získavanie cenných zlúčenín s vysokou pridanou hodnotou. Súčasne sa rieši náhrada fosílnych zdrojov obnoviteľnými surovínovými zdrojmi. Výsledky projektu rozšírili vedecké poznatky o spôsoby extrakcie látok s pridanou hodnotou zo suroviny, ktorá sa štandardne, či už na Slovensku alebo v zahraničí, prednostne spaľuje alebo kompostuje. Prínosom sú súhrnné informácie o podmienkach extrakcie týchto látok s využitím polárnych, nepolárnych zlúčenín, s využitím rôznych typov extrakčných techník. Výsledky riešenia projektu je možné priamo aplikovať a využiť v procesoch separácie a následnej purifikácie zmesi s obsahom mastných kyselín a fenolických látok pomocou superkritickej extrakcie s CO₂. Poznatky o mikrobiálnej aktivite jednotlivých zložiek extraktov je možné využiť pri zvyšovaní odolnosti materiálov, ktoré môžu byť vystavené pôsobeniu mikroorganizmov.

Vzhľadom k potrebe zosúladiť požiadavky chemického priemyslu a životného prostredia, dochádza v posledných desaťročiach k rozvoju tzv. „zelenej chémie“. Hlboko eutektické rozpúšťadlá (DESs), patriace do kategórie zelených rozpúšťadiel sa vyznačujú atraktívnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami ako sú nehorľavosť, zanedbateľný tlak pár nad rozpúšťadlom, nízka miera toxicity, biodegradovateľnosť, recyklovateľnosť a sú kvapalné v širokom rozmedzí teplôt. DESs majú veľký potenciál pri spracovaní lignocelulóзовých materiálov, ich rozpúšťaní a frakcionácii. V prebiehajúcim projekte APVV 15-0052 – Frakcionácia lignocelulóзовých surovín s eutektickými rozpúšťadlami (2016–2020), zameranom na spracovanie lignocelulóзовých surovín s použitím hlboko eutektických rozpúšťadiel sa primárne venujeme ich aplikácii pri post-delignifikačných procesoch. Pri delignifikácii nebielenej buničiny prostredníctvom DESs, účinnosť procesu

dosahuje podobnú úroveň ako účinnosť kyslíkovej delignifikácie, pričom sa pracuje pri nízkych teplotách a atmosférickom tlaku. Navrhli a pripravili sme niekoľko nových trojzložkových eutektických rozpúšťadiel a venovali sa analýze ich fyzikálno-chemických vlastností ako sú viskozita, vodivosť, či hustota a taktiež termických vlastností ako je teplota sklovitého prechodu alebo tepelná stabilita DESs. Tieto vlastnosti zohrávajú kľúčovú úlohu pri aplikácii eutektických rozpúšťadiel v rôznych aplikáciách.

V oblasti výroby papiera a spracovania buničninových vlákien na kompozitné účely sa pozornosť venovala primárne využitiu lignocelulóзовých zdrojov surovín, ktoré sú významným zdrojom biodegradovateľných polymérov pre využitie v biokompozitných materiáloch, a to v rôznej forme. Vlákna, mikrovlákna, nanocelulózu, kryštalickú celulózu a iné deriváty môžeme použiť ako plnivá alebo armovacie prvky v plastoch. Bráni tomu však ich nízka kompatibilita s polyolefínmi alebo aj modernými bioplastami. Tak isto ligninová frakcia má perspektívu ako komponent bioplastov alebo kompozitných materiálov. Výskum, na ktorom sa podieľa aj ODCP, je zameraný hlavne na modifikáciu celulóзовých vlákien pre ich lepšiu aplikáciu v biokompozitných materiáloch v rámci projektov APVV Nové environmentálne prijateľné polymérne materiály z obnoviteľných zdrojov surovín (2015–2018), Elastoméne zmesi a kompozitné materiály pre špeciálne aplikácie (2017–2020).

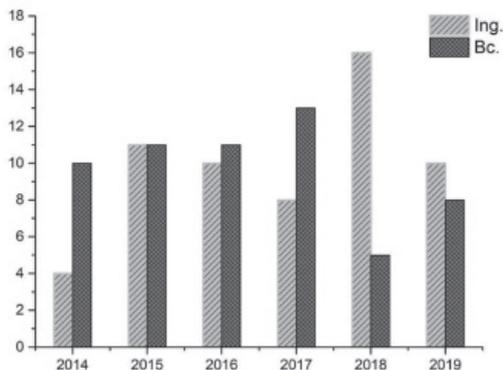
Využitiu nových technológií, s potenciálom fyzikálnochemických modifikácií a povrchových úprav celulóзовých materiálov, pre ochranu prírodného a kultúrneho dedičstva, bol venovaný projekt APVV-15-0460 Konzervovanie a stabilizácia objektov kultúrneho dedičstva z prírodných organických materiálov nízko-plotnou plazmou PLASMAP (2015–2019). V projekte sa preskúmali možnosti využitia nízko-plotnej atmosférickej plazmy ako perspektívnych technológií konzervovania (odstraňovanie mikrobiologických, mechanických a chemických nečistôt) objektov dedičstva predovšetkým z prírodných organických materiálov. Vypracovali sa postupy hodnotenia účinnosti plazmových úprav na viaceré materiály objektov dedičstva (papier, pergamen, farebná vrstva na papieri, tradičné fotografické materiály, drevo, organická vrstva na dreve, textilné materiály, kovové nite, lepidlá). Výsledky ukázali, že pre konkrétne prípady dochádza pri správnom nastavení parametrov (atmosféra plazmového výboja, výkon a čas) k pozitívnemu efektu z hľadiska požadovanej účinnosti konzervačných postupov (devitalizácia mikroflóry, ablácia a aktivácia povrchu), popri zefektívnení procesov (skrátene času opracovania), eliminácii dopadov na životné prostredie a zdravie odborných pracovníkov. Boli navrhnuté a vypracované postupy aplikácie plazmy využiteľné v konzervačnej praxi. Táto problematika, so zameraním na pergamenové materiály bola riešená v rámci bilaterálneho projektu SR-Rumunsko Eureka SusPIArt (2017–2019).

Ďalšie medzinárodné aktivity sa realizujú prostredníctvom Cost akcií, zameraných na rozvoj vedecko výskumnej kooperácie CA17128 LignoCOST – Establishment of a Pan-European Network on the Sustainable Valorisation of Lignin, 2018–2022.

3. Vzdelávanie

Výchovu a vzdelávanie odborníkov pre oblasť spracovania a ochrany rastlinných a ostatných prírodných zdrojov a materiálov zabezpečujú pedagogickí a výskumní pracovníci ODCP vo všetkých stupňoch štúdia na FCHPT STU. V bakalárskom študijnom programe Chémia medicínska chémia a materiály, najmä v rámci predmetu Obnoviteľné zdroje a materiály. Následne v inžinierskom štúdiu, v študijnom programe Prírodné a syntetické polyméry a module Drevo, celulóza, papier, ako aj v študijnom programe Ochrana materiálov a objektov dedičstva. Popri získavaní poznatkov z charakterizácie obnoviteľných zdrojov, chémie základných zložiek a technológií ich spracovania a ochrany, študenti nadobúdajú komunikačné zručnosti a skúsenosti s prácou v tíme, adaptáciou na aktuálne problémy. Vzdelávanie je nastavené v súlade so súčasnými trendami a koncepciami rozvoja oblasti s ohľadom na environmentálne aspekty a požiadavky efektívnosti. To umožňuje intenzívnu výskumnú činnosť v rámci grantových schém a spolupráca s priemyslom.

Absolventi ODCP sú vzdelávaní na základe súčasnej spoločenskej požiadavky tak, aby sa dokázali uplatniť v drevospracujúcom priemysle, hlavne v celulózo-papierenskom priemysle. Obr. 1 ilustruje trendy v počte absolventov za posledných 5 rokov. Aby študenti boli čo najlepšie pripravení, organizujeme pre nich exkurzie do priemyselných podnikov. Ďalšou významnou zložkou výchovy a vzdelania je odborná prax študentov v celulózo-papierenskom priemysle a vo výskumných inštitúciách na Slovensku aj v zahraničí. V posledných rokoch intenzívne spolupracujeme s priemyselnými partnermi, veľmi oceňujeme formuláciu požiadaviek na kvalitu vzdelávania z ich strany. Osvedčila sa spoločná príprava tém záverečných bakalárskych a najmä diplomových prác, s riešením konkrétnych problémov a aktuálnych úloh praxe. Táto kooperácia je veľmi dôležitá pre formovanie absolventov a ich úspešné uplatnenie nielen v priemyselnej praxi. Na základe spoločného projektu s MONDI AG, je pre študentov, ktorí hľadajú uplatnenie v medzinárodnom koncernu k dispozícii riešenie diplomovej práce v spolupráci so zahraničným partnerom.



Obr. 1: Vývoj počtu absolventov prvého (Bc.) a druhého (Ing.) stupňa štúdia v rokoch 2014 – 2019.

Okrem klasického akademického vzdelávania zabezpečujeme podľa požiadaviek praxe aj celoživotné vzdelávanie. ODCP má a ponúka vypracovaný systém vzdelávania operátorov a ďalších pracovníkov v celulózo-papierenskom priemysle. Doteraz absolvovalo takúto formu vzdelávania viac ako 400 zamestnancov z praxe na rôznych pozíciách.

4. Spolupráca s priemyselnými partnermi

Oddelenie dreva, celulózy a papiera je od svojho vzniku inenzívne previazané s priemyslom spracovania dreva a celulózo-papierenským priemyslom. Tieto odvetvia sú podstatnou súčasťou národného hospodárstva stredoeurópskeho regiónu a ich význam kontinuálne narastá. Pevné puto medzi vzdelávacími inštitúciami a priemyselnými partnermi je teda prirodzené a vzájomne potrebné. V ostatnom období sa prehĺbila spolupráca s väčšinou relevantných priemyselných partnerov (Mondi, OP Papírna Olšany, Bukóza, SHP Harmanec, IKEA, Calendula a iné), čo sa prejavuje v spoločnom budovaní koncepcie vzdelávania a výskumu, výskumných a inovačných úlohách, na vypisovaní tém záverečných prác, reflektujúcich aktuálne výzvy a požiadavky priemyslu, ako aj reálnou finančnou a materiálovo-technologickou podporou priemyselných partnerov v oblasti vzdelávania na Oddelení dreva, celulózy a papiera FCHPT STU.

5. Literatúra

1. http://sustainability.cepi.org/wp-content/uploads/2018/10/CEPI_Sustainability_report_full_update.pdf (cit.19.2.2020)

WPP PA

Wood, Pulp and Paper Polygrafia Academica 2020

Prílohy/Appendices

Prehľad polygrafie

Peter Blubla

Zväz polygrafie na Slovensku, Račianska 190, 831 06 Bratislava 3; zpns@stonline.sk

Abstrakt: *Príspevok sa skladá z troch častí:*

1. *Polygrafia v číslach Štatistického úradu SR za roky 2009–2019*
2. *Trendy v polygrafickom priemysle*
3. *Hrozí nám kríza reprodukcie pracovnej sily?*

Prvá časť sa venuje časovým radom vybraných pomerových ukazovateľov spracovaných v metodike Eurostatu za roky 2009–2019 získaných z oficiálnych údajov Štatistického úradu SR.

Druhá časť sa zaoberá všeobecnými tendenciami odvetvia a to:

- *pretrváva tlak na ceny polygrafickej produkcie (znižovanie)*
- *polygrafický trh je závislý od vývozu, slovenský trh je malý*
- *knižná produkcia, aj v zložitých podmienkach, si udržala svoje postavenie na trhu*
- *prišlo k navýšeniu cien papiera, lepenky a energií*
- *pracovná sila je stále drahšia (navyšovanie miezd, min. mzda, poukazy ...)*
- *pretrváva nedostatok kvalifikovanej pracovnej sily*
- *mení sa pohľad na digitálnu tlač, predovšetkým v malých tlačiarňach a stredných tlačiarňach (SME)*
- *vplyv Polygrafia 4.0 je stále citelnejší*
- *legislatívny rámec podnikania je stále komplikovaný*
- *čoraz viac sa prihliada na ekologizáciu polygrafie*

Tretia časť sa venuje reprodukcii pracovnej sily, rizikám a východiskám. Ako pokračovať vo vzdelávaní mladej generácie pre polygrafický priemysel.

Material printing towards to real applications Materiálová tlač smerom k praktickým aplikáciám

Tomas Syrový^{1,2}, Karel Sima³, Silvan Pretl³, Jan Bourek⁴,
Lucie Syrová¹, Luboš Kubáč⁵

¹Department of Graphic Arts and Photophysics,
University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

²Center of Materials and Nanotechnologies, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Cs. Legii square 565, 53002 Pardubice, Czech Republic

³Department of Technologies and Measurement,
University of West Bohemia, Pilsen, Czech Republic

⁴OTK GROUP, a.s., Kolín, Czech Republic

⁵COC s.r.o., Pardubice, Czech Republic

Abstract: *Within the presentation it will be discussed typical research tasks in area of material printing towards to typical real applications. It will be discussed possibilities of printing and coating techniques towards the industrial level of production of functional layers/structures, drawbacks, pitfalls, etc. Within the presentation it will be presented various pilot cases of our industrial research activities. It will be mentioned cases from area of selected hybrid solutions of sensory systems dedicated for wide variety of applications. It will be demonstrated flexible smart labels for monitoring of selected climate parameters within cold chains, logistics, museums, archives or in any other transportation of temperature sensitive goods. There will be discussed some next sensory applications from electrochemistry area, temperature measurements, sensors for medical applications, etc.*

Acknowledgement

The research in given topic is also supported the Technology Agency of the Czech Republic under the FLEXPRIINT, project No. TE01020022, and by the Ministry of Industry and Trade by project FV20548.

Paper and board for Recycling – Research, Consulting and Services – PTS 2020

Dipl.-Ing. Lydia Tempel, Dipl.-Math. Jörg Hempel

Papiertechnische Stiftung, Pirnaer Str. 37, 01809 Heidenau, Germany

Abstract: *The fluctuating quality of paper for recycling is the main disruptive element in the production of recycled fibre pulps for papermaking. The varying composition of papers for recycling results in fluctuating shares of ash and sticky contaminants and inconsistent deinking behavior of graphic papers.*

Varying ash levels have an effect on the strength properties of paper products, and the ratio between newspapers and magazines is a key influence on optical properties like brightness. Single consignments with unwanted components can cause heavy losses in product quality and plant availability. And last but not least will some of the global future trends have an impact on 'paper and board for recycling.

That's why the management of paper for recycling is one of the main researches of the PTS. We want to introduce some of our current research projects and some technical developments of the PTS for quality measurement of paper for recycling to show you the possible benefit for your production. We also want to invite you to take part at our research projects.

Paper machine clothing – energy savings on paper machine in real time

Ladislav Vargic

Voith Group, Group Division Paper ,
Division Fabric & Roll Systems
ladislav.vargic@voith.com

Abstract: Paper machine clothing (PMC) is range of consumable spare parts on paper machines (PMs). There are in basic – forming fabrics, press felts, sleeves, transfer belts, dryer fabrics. PMC particularly on forming , press and dryer part of PMs are responsible for optimal dewatering and transfer of paper web. Together with functional (suction) rolls and press rolls are directly and in real time responsible for paper machine run ability. To produce high quality of paper is main target for paper makers, but it must be in very close relation with optimal, ideally minimal energy consumption. PMC, mainly press felts and sleeves are sensitive for optimal design, related to the conditions on each PM. Our presentation shows that optimal press felts design and optimal design and quality of polyurethane of sleeves can very positively influence dewatering on PM. Final benefit is lower energy (steam) consumption and higher productivity on the PMs.

Recombinant enzymes for lignin treatment and valorization

Martin Rebroš, Kristína Markošová, Vladimír Krasňan, Zuzana Hegyi

Institute of Biotechnology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia,
martin.rebros@stuba.sk

Abstract: *The tools of molecular biology and biocatalysis these days allows to select genes from wilde type microorganisms and clone them to producers with extremely high potential for recombinant enzyme production. There are several enzymes with high ability to attact lignin and/or its monomers.*

Applications of recombinant enzymes and recombinant whole cells have great potential in applied biocatalysis. Compared to natural processes, recombinant ones are usually more effective since higher enzyme yields result in more active biocatalysts.

The recent focus of our team is the development of enzymes which are suitable for lignin decomposition and for lignin monomers modifications.

Keywords: *biocatalysis, recombinant DNA, enzymes, peroxidase*

Acknowledgements

This work was funded by The Slovak Research and Development Agency under contract no. APVV-18-0254.

Technologické zmeny v sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu a ich vplyv na ľudské zdroje v kontexte národného projektu „sektorovo riadenými inováciami s efektívnemu trhu práce v slovenskej republike“

Ing. Zuzana Špacírová, Ing. Michal Hrnčiar

Abstrakt: Predkladaná štúdia analyzuje kľúčové inovačné zmeny v priemyselnom sektore celulózo-papierenskej a polygrafickej výroby, ktoré budú ovplyvňovať sektor v horizonte do roku 2030. Súčasťou analýzy je vplyv inovácií na ľudské zdroje – konkrétne na nižšie kvalifikované pracovné pozície. Hlavným faktorom technologických zmien je robotizácia, automatizácia a digitalizácia priemyslu spojená s nutnou zmenou kvalifikácie pracovníkov a potrebou rozvoja komunikačných, technických a IT zručností.

Kľúčové slová: robotizácia, automatizácia, Industry 4.0, polygrafia; papier

1. ÚVOD

Slovenský celulózo-papierenský priemysel je tradičný priemysel a je založený na obnoviteľnosti a recyklovateľnosti lignocelulóзовých zdrojov. Vďaka tomu má jedinečné miesto a potenciál na vytvorenie nových trvalo udržateľných príležitostí pre európske obehové hospodárstvo.

Papierenský priemysel je v prvej línii pri vytváraní nízko uhlíkovej ekonomiky, v ktorej obnoviteľné surovinné zdroje nahradzujú fosílné zdroje, zlepšujú životné prostredie, ako aj kvalitu každodenného života. Výrobky sa vyrábajú z obnoviteľných a recyklovateľných zdrojov pochádzajúcich z certifikovaných prírodných lesov. Do roku 2050 sa očakáva premena celulózo-papierenského priemyslu na moderné lignocelulóзовé biorafinérie, ktoré budú pracovať pomocou prelomových technológií, budú vytvárať nové produkty s vyššou pridanou hodnotou a nahrádzať obaly biodegradovateľnými obalmi na báze papiera.

Budúcnosť tohto sektora je úzko spojená s ľudskou pracovnou silou, ktorá je bezpochyby hybným faktorom v každom sektore národného hospodárstva. Inovácie a technologické novinky súvisiace s rozvojom sektora, musia ísť ruka v ruku s rozvojom ľudských zdrojov. Práve inovácie a technologické napredovanie podmienia výraznú zmenu aj v predmetnom sektore, či už v oblasti automatizácie procesov, digitalizácie operácií alebo robotizácii výroby. Všetky inovačné procesy budú vyžadovať aj zmenu vedomostí, zručností a kompetencií nielen zamestnancov sektora, ale aj mladej generácie pripravujúcej sa na výkon povolania.

Národný projekt Sektorovo riadenými inováciami k efektívnemu trhu práce v Slovenskej republike, realizovaný pod gesciou Ministerstva práce, sociálnych vecí a rodiny SR, si kladie za cieľ najmä monitorovanie potrieb trhu práce v kontexte inovácií a technologických zmien. Medzi najvýznamnejšie aktivity Národného projektu patrí vypracovanie sektorových stratégií rozvoja ľudských zdrojov do roku 2030, v ktorých budú identifikované zanikajúce a vznikajúce zamestnania, určia sa požiadavky na kľúčové budúce kompetencie a vyhodnotia sa nedostatkové zamestnania. Sektorové stratégie rozvoja ľudských zdrojov spracováva 24 sektorových rád, ktoré koordinujú špičkových expertov na trh práce a systém celoživotného vzdelávania v Slovenskej republike. Samotná tvorba sektorových stratégií vychádza z jednotnej metodiky, súboru postupov a aktivít naprieč všetkými sektorovými radami. Tvorba stratégie pozostáva z piatich cyklov, ktorých vymedzenie je nasledovné:

- Určenie základných premís, ako všeobecnej predstavy o vývojových tendenciách a smerovaní sektora v horizonte do roku 2030, je súčasťou prvého cyklu. V tejto časti sú zástupcami zamestnávateľov identifikované kľúčové inovačné a technologické zmeny, ktoré budú v horizonte najbližších 10 rokov výrazne ovplyvňovať sektor. Neodmysliteľnou súčasťou premís je ich spojenie s dopadom na ľudské zdroje, v rámci ktorého sa v stratégii vyjadruje očakávaný vplyv technologických zmien budúce vedomosti, zručnosti a spôsobilosti pracovnej sily.
- Vypracovanie situačnej analýzy sektora a identifikácia vývojových tendencií je súčasťou druhého cyklu stratégie. Vonkajšou a vnútornou analýzou sektora vrátane zadefinovania sektorovo špecifických ukazovateľov zamestnanosti je možné identifikovať kritické a kľúčové činitele sektora, ktoré sú dôležitým prvkom v predmetnej stratégii.
- Na základe vyššie spomínaných cyklov je možné naformulovať strategický zámer, ktorý opisuje žiadúci stav, dosiahnuteľný v stanovenom horizonte. Stratégia je formulovaná do činností v oblastiach vzdelávania (od predškolského po vysokoškolské, v nadväznosti na ďalšie vzdelávanie, rekvalifikácie a kompetencie pedagogického personálu), ale taktiež aj do činností v oblasti budúcich procesných a systémových zmien. Určenie postupov a akcií na realizáciu zámerov stratégie je súčasťou štvrtého cyklu stratégie. V tejto časti sú popísané spôsoby, ktorými sa zabezpečí realizácia zámerov stratégie a vytvorí sa tzv. akčný plán. Súčasťou akčného plánu je jednoznačné určenie predmetu opatrenia s časovým termínom a priradenou zodpovednosťou na jeho plnenie.
- Proces monitoringu strategických akcií a čiastkových cieľov je súčasťou posledného, piateho cyklu stratégie. V tejto časti sa sleduje úroveň plnenia u príslušných zodpovedných osôb a inštitúcií.

Stratégia rozvoja ľudských zdrojov budú zdrojom námetov a opatrení dôležitých na optimalizáciu systému celoživotného vzdelávania, tak aby bola Slovenská republika konkurencie schopná v rámci pracovného potenciálu v kľúčových sektoroch národného hospodárstva. Jedine kvalifikovaná a odborne pripravená pracovná sila dokáže zvládnuť súčasné aj budúce požiadavky trhu práce.

2. SMEROVANIE SEKTORA

Budúce smerovanie sektora vychádza z premís vývojových tendencií definovaných Sektorovou radou pre celulózo-papierenský a polygrafický priemysel. Premisy sú charakterizované ako všeobecná predstava o tom, kam sektor smeruje a čo chce dosiahnuť v horizonte roku 2030. Všetky premisy vychádzajú z inovačných a technologických zmien a sledujú dôsledky, ktoré sa budú dotýkať a výrazne ovplyvňovať ľudské zdroje v Slovenskej republike. Premisy sú definované spoločne pre obe odvetvia sektora, tak aj pre celulózo-papierenský priemysel aj pre polygrafický priemysel. Nakoľko odvetvia majú svoje osobitosti, ale zároveň je ich výroba úzko spojená je potrebné definovať spoločne na základe prienikov daných odvetví.

Sektorová rada pre celulózo-papierenský a polygrafický priemysel definovala tieto premisy:

1. Digitalizácia výrobných operácií a prepojení prvkov komunikujúcich na spoločnej platforme do Smart Factory,
2. Inovačné technológie pri výrobe biokomponentov používaných ako doplnok súčasných technológií,
3. Ekologizácia vzhľadom na svetové environmentálne výzvy vývojových tendencií, procesov a materiálov v sektore,
4. Automatizácia a robotizácia výrobných procesov a zariadení v sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu.

V súčasnom období priemyselné odvetvia najviac podliehajú vplyvu Industry 4.0, ktorá zlučuje technológie a odstraňuje hranice medzi biologickými, digitálnymi a fyzickými sférami. Zavedením prvkov Industry 4.0 bude umožnená lepšia komunikácia zariadení, strojov, logistických systémov aj spoločností a tiež bude flexibilnejšie reagovať na prichádzajúce zmeny na trhu. Digitalizácia, robotizácia a automatizácia priemyslu by v mala zabezpečiť pridanú hodnotu pre zákazníkov prostredníctvom adresnej logistiky a riešenia individuálnych požiadaviek zákazníka. Taktiež integrácia obchodných partnerov v rámci nákupu surovín môže eliminovať tvorbu skladových zásob, taktiež zabezpečenie výroby a servisu v krátkom čase. Zjednodušenie a zefektívnenie výroby v polygrafickom aj celulózo-papierenskom priemysle robotizáciou je potrebné najmä na začiatku a na konci výrobného procesu pri manipulácií s materiálom, poloproductami a hotovými výrobkami (palezitácia a pod.). Pre túto monotónnu činnosť je ideálne nahradenie nižšie výkonných zamestnancov robotickými zariadeniami, pričom pridaná hodnota zamestnancov po ich preškolení môže byť zužitkovaná pri iných procesoch výroby.

Vzhľadom na zvyšujúci sa environmentálny tlak priemyselná výroba čelí významným pokrokom v oblasti používania inovačných udržateľných technológií a vyvíjanie nových materiálov. Postupnou ekologizáciou procesov podľa cieľov udržateľného rozvoja CEPI, ktorej cieľom je dekarbonizácia 80 % fosílnych zdrojov by sa malo vytvoriť o 50 % viac výrobkov s vyššou pridanou hodnotou. V celulózo-papierenskom priemysle preto možno očakávať inovácie v týchto oblastiach:

- nové technológie výroby buničín s nízkym dopadom na životné prostredie,

- papierenské stroje s produkciou pre obalový priemysel na báze recyklovaných vlákien,
- zvyšovanie efektivity recyklácie papiera, zberových a separačných technológií,
- produkcia plne biodegradovateľných obalov,
- produkty na báze buničínových vlákien a celulózy (prášková a mikrokryštalická celulóza, deriváty celulózy, komponenty biokompozitov, plasty na báze celulózy),
- produkty na báze lignínu ako náhrada fosílnych surovín, biopalivá na báze celulózy,
- znižovanie spotreby energií a vody, neustále znižovanie emisií do ovzdušia.

Pre odvetvia sektora je ekologizácia procesov a inovácie s tým spojené veľkou výzvou, nakoľko už teraz je možné pozorovať pokles výroby tlačových a novinových papierov vzhľadom na rozšírené používanie elektronických médií a táto skutočnosť sa nepriaznivo dotýka polygrafického priemyslu. Naopak, rastie segment hygienických produktov a najväčší potenciál má práve obalový priemysel a trh s kombinovanými biodegradovateľnými obalmi na základe papiera, kartónu a lepenky. Z pohľadu materiálov ide o vývoj degradovateľných obalov so špeciálnymi úpravami za účelom zvýšenia povrchových a mechanických vlastností a zvýšenie recyklovateľnosti vlákien. Procesy vo výrobe budú podliehať optimalizácii aplikáciou umelej inteligencie a Big Data. Dáta získavané ako vstupné a výstupné veličiny a parametre procesov v určitých časových intervaloch budú slúžiť na efektívnu kontrolu a riadenie procesov výrobných technológií. Optimalizácia sa bude prejavovať v minimalizácii výrobných nákladov, spotreby energie a vody, negatívnych dopadov na životné prostredie a maximalizácie kvality produktu. Ďalším významným krokom bude tlač RFID antén na báze hliníka a striebra alebo lignínu do obalových materiálov, čo bude mať za následok výraznú zmenu v logistike, práce s tovarom a komunikácií so zákazníkom.

2.1. Dopad na ľudské zdroje

Uvedené technologické zmeny budú mať v najbližších rokoch významný vplyv na charakter práce, rozsah vedomostí, zručností a kompetencií ľudských zdrojov. Medzi základnými vyžadovanými vlastnosťami bude schopnosť flexibilne reagovať na zmeny, úlohy a kompetencie, tiež nutnosť zlepšenia komunikačných schopností, zvýšená potreba líderských zručností, tímovej spolupráce a analytického myslenia. V neposlednom rade bude vysoký dopyt po technických zručnostiach – práca s umelou inteligenciou, schopnosť kooperovať s robotickými zariadeniami, spracovanie a anýza Big Data a pod. Od zamestnancov sa bude vyžadovať, aby mali k informáciám prístup a vedeli ich spracovať.

Tieto zmeny sa nezaobídu bez zmeny štruktúry vzdelávania na všetkých úrovniach systému celoživotného vzdelávania. Podstatnou súčasťou bude aj veľký dôraz na ďalšie vzdelávanie dospelých zahŕňajúce inovácie v technológiách. Pri pracovných pozíciách, ktorých hlavnou náplňou sú mechanické úkony a je pravdepodobné, že ich práca bude nahradená pracou robotizačných zariadení a bude potrebné zamestnancov rekvalifikovať na iné pracovné pozície.

Vzhľadom na pribúdajúce požiadavky na technické zručnosti zamestnancov a náhradu mechanických činností majú najväčšiu mieru ohrozenia pracovných miest nízkokvalifikované profesie, v ktorých prevláda predvídateľná opakovaná fyzická činnosť. Medzi tieto ohrozené pracovné pozície patria najmä tie, ktoré patria podľa rozdelenia Štatistickej klasifikácie zamestnaní SK ISCO-08 do hlavnej triedy 8 (Operátori a montéri strojov a zariadení) a hlavnej triedy 9 (Pomocní a nekvalifikovaní zamestnanci). V sektore celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu je osem zamestnaní priradených do týchto nízkokvalifikovaných tried, z toho väčšina patrí do celulózo-papierenskej výroby a iba jedno do polygrafického priemyslu.

Na príklade analýzy údajov týchto deviatich národných štandardov zamestnaní sa dá určiť aký vplyv bude mať zavádzanie inováčných technológií do priemyselnej výroby celulózy, papiera a polygrafických produktov. Na demonštráciu trendov sa uvádzajú parametre sledovania:

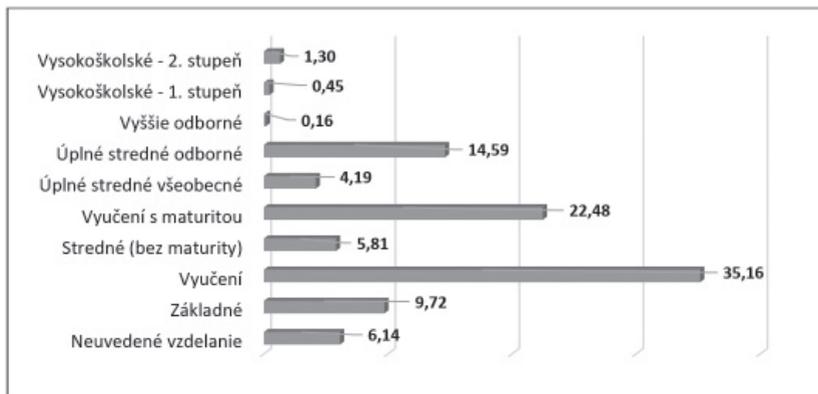
- vzdelanostnej úrovne zamestnancov,
- vekovej štruktúry zamestnancov,
- regionálneho rozloženia miesta výkonu zamestnania.

Tabuľka č.1 uvádza zoznam národných štandardov zamestnaní v hlavnej triede 8 a 9 pre daný sektor národného hospodárstva. Celkovo na týchto nízkokvalifikovaných pozíciách pracuje 2 460 osôb v 77 organizáciách. Graf č. 1 zobrazuje najvyššie dosiahnuté vzdelanie zamestnancov, v ktorom výrazne dominujú vyučení zamestnanci s podielom 35 %. Z pohľadu najohrozenejších skupín vplyvmi Industry 4.0 to budú najmä vyučení zamestnanci s maturitou a zamestnanci s úplným stredným odborným vzdelaním. Tieto tri skupiny tvoria 72 % (približne 1 770 osôb) a v najbližších rokoch budú potrebovať nadobudnúť nové zručnosti pre prácu s robotizačno-manipulačnými zariadeniami prípadne aj úplnú rekvalifikáciu. Najmenej zasiahnutými skupinami budú zamestnanci s vyšším odborným a vysokoškolským vzdelaním.

Tab. č. 1: Zoznam národných štandardov zamestnaní celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu v hlavnej triede 8 a 9 s počtom zamestnancov v Slovenskej republike.

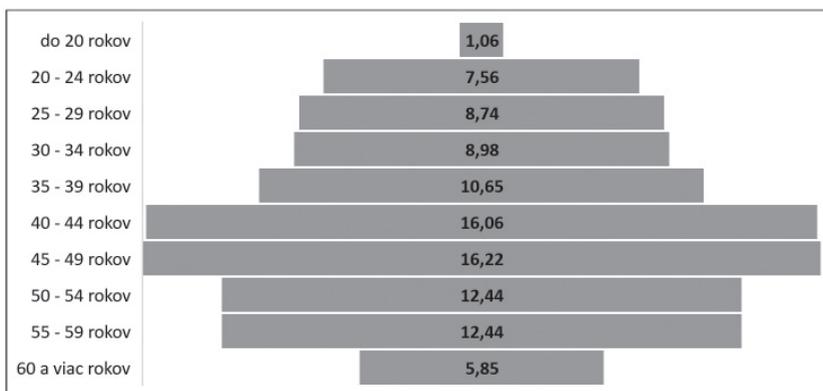
Kód SK ISCO-08	Národný štandard zamestnania	Počet zamestnancov
8143001	Strojník pre výrobu výrobkov z papiera	356
8143002	Operátor linky pre výrobu výrobkov z papiera	745
8171001	Strojník zariadenia na výrobu celulózy	81
8171002	Operátor zariadenia na výrobu celulózy	110
8171003	Strojník zariadenia na výrobu papiera	123
8171004	Operátor zariadenia na výrobu papiera	406
9329006	Pomocný pracovník v celulózo-papierenskej výrobe	178
9329007	Pomocný pracovník v polygrafickej výrobe	461

Zdroj: TREXIMA Bratislava



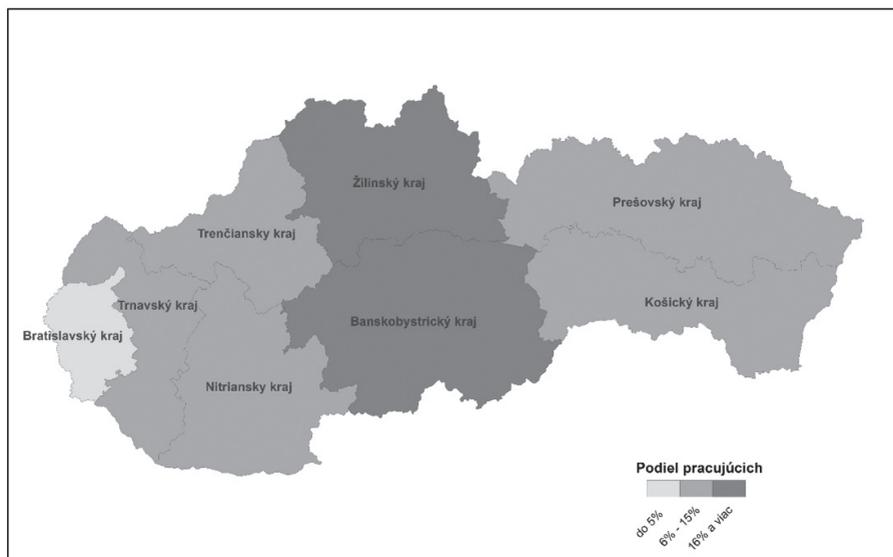
Graf č. 1: Štruktúra vzdelanostnej úrovne zamestnancov celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu v hlavnej triede 8 a 9 SK ISCO-08 v sektore. Zdroj: výpočty TREXIMA Bratislava, ISCP (MPSVR SR) 1-04. Obdobie: rok 2019.

Veková štruktúra zamestnancov je v prípade nutnosti adaptácie sa na prichádzajúce zmeny kľúčovým faktorom. Celulózo-papierenský a polygrafický priemysel je vo všeobecnosti charakterizovaný starnutím zamestnancov. Tento trend sa ukazuje aj pri týchto vybraných pozíciách. Približne 63 % zamestnancov má viac ako 40 rokov, avšak predpokladá sa, že väčšina vo veku 40–49 sa dokáže pomerne dobre prispôsobiť nadchádzajúcim inováciám. Kritickým faktorom sektora môže byť najmä 30 % zamestnancov vo veku nad 50 rokov. V prípade vplyvu automatizácie a robotizácie na znižovanie počtu pracovných miest sú práve títo zamestnanci najviac ohrození. V neposlednom rade je potrebné počítať s približne 6 % zamestnancov, ktorí v najbližších rokoch odídu do starobného dôchodku.



Graf č. 2: Veková štruktúra zamestnancov celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu v hlavnej triede 8 a 9 SK ISCO-08. Zdroj: výpočty TREXIMA Bratislava, ISCP (MPSVR SR) 1-04. Obdobie: rok 2019.

Regionálne rozloženie zamestnancov je zobrazené na mape SR, rozdelené podľa podielu pracujúcich v danom kraji. Najviac zamestnancov pracuje v Žilinskom a Banskobystrickom kraji a tvoria spolu takmer 50 %. Naopak, najnižší počet osôb zamestnaných na týchto vybraných pozíciách je v Bratislavskom kraji s podielom iba 1,38 %.



Obr. č. 1: Rozloženie zamestnanosti v celulózo-papierenskom a polygrafickom priemysle v hlavnej triede 8 a 9 SK ISCO-08 podľa samosprávnych krajov SR. Zdroj: výpočty TREXIMA Bratislava, ISCP (MPSVR SR) 1-04. Obdobie: rok 2019.

3. ZÁVER

Zavádzaním nových a rozvojom už existujúcich technológií dochádza k viacerým štruktúrnym zmenám, medzi ktoré patrí aj významná zmena charakteru a obsahu práce. Jedným z hlavných pilierov úspešného zvládnutia inovovaných pracovných podmienok bude nutnosť vyššej flexibility (zamestnancov aj celých odvetví) a otvorenosti všetkých občanov voči celoživotnému vzdelávaniu. Z predchádzajúceho obdobia sú zamestnanci zvyknutí na rozvíjanie úzko špecializovaných zručností uplatniteľných v jednom sektore, ale s prichádzajúcimi zmenami na trhu práce sa mení aj potreba získavania a zvyšovania interdisciplinárnych kompetencií, ktoré napomôžu efektívnejšej spolupráci jednotlivých sektorov, zvládaniu medzisektorových prienikov a zvyšovaniu uplatniteľnosti jedincov v národnom, ako aj medzinárodnom kontexte.

4. LITERATÚRA

1. CEPI. 2016. Future skills for paper industry. [online]. K dispozícii na: <http://www.cepi.org/publication/future-skills-paper-industry>
2. SOLAVOVÁ, M., BLUBLA, P., ŠUTÝ, Š., BOHÁČEK, Š. 2019. Určenie základných premís sektora celulózo-papierenského a polygrafického priemyslu. [e-mail autorovi]. 20.10.2019
3. Magvaši, P. 2019. Stratégia sektorových pracovných povolání na trhu práce. [Rukopis]. 2019.
4. Realizačný tím SRI. 2019. Metodický manuál na vypracovanie sektorových stratégií rozvoja ľudských zdrojov.
5. TREXIMA Bratislava. (2019a). Informačný systém o cene práce, <https://www.trexima.sk/pre-respondentov/metodicke-pokyny/>.
6. Rievajová, E., Hrnčiar, M. 2019. Vplyv Industry 4.0 na sektor dopravy a súvisiacich služieb v kontexte rozvoja ľudských zdrojov v podmienkach Slovenskej republiky. In Vplyv Industry 4.0 na tvorbu pracovných miest 2019. Trenčín: FSEV TnUAD,2020, ISBN 978-80-8075-903-2,464 s. (s. 134–142)
7. Úrad podpredsedu vlády SR pre investície a informatizáciu. (2017). Národný investičný plán Slovenskej republiky na roky 2018–2030 [online]. [cit.2020-01-13]. K dispozícii na: <https://www.vicepremier.gov.sk/sekcie/investicie/narodny-investicny-plan/index.html>

ANDRITZ screen dilution upgrade – how to reduce fiber losses and extend screen maintenance intervals

Mark Leonhardt

ANDRITZ Pulp & Paper

THE ANDRITZ GROUP



ANDRITZ is a globally leading supplier of plants, equipment, systems and services for hydropower stations, the pulp and paper industry, the metalworking and steel industries, and solid/liquid separation in the municipal and industrial sectors as well as for animal feed and biomass pelleting

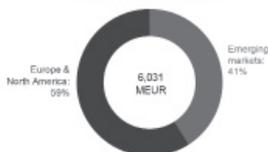
Global presence

Headquarters in Graz, Austria; over 280 production sites and service/sales companies worldwide

KEY FINANCIAL FIGURES (AS OF NOVEMBER 2019):

	UNIT	Q1-Q3 2019	2018
Order intake	MEUR	5,799.1	6,648.2
Order backlog (as of end of period)	MEUR	8,120.7	7,084.3
Sales	MEUR	4,752.6	6,031.5
Net income (including non-controlling interests)	MEUR	40.7	219.7
Employees (as of end of period; without apprentices)	-	29,690	29,096

SALES BY REGION 2018 (%)



3 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L

ANDRITZ - A WORLD MARKET LEADER WITH FOUR BUSINESS AREAS



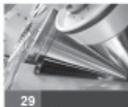
PULP & PAPER



PRODUCT OFFERING
Equipment for production of all types of pulp, paper, tissue, and board; energy boilers

* Share of total Group order intake 2018

METALS



PRODUCT OFFERING
Presses/press lines for metal forming (Schuler); systems for production of stainless steel, carbon steel, and non-ferrous metal strip; industrial furnace plants

HYDRO



PRODUCT OFFERING
Electromechanical equipment for hydropower plants (turbines, generators), pumps, turbo generators

SEPARATION



PRODUCT OFFERING
Equipment for solid/liquid separation for municipalities and various industries; equipment for production of animal feed and biomass pellets

4 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L

ANDRITZ FIEDLER, REGENSBURG



About us



ANDRITZ Fiedler, established in 1889, is a global supplier of products and services for the pulp and paper industry, for food processing and a wide range of further industries. Within the ANDRITZ Group ANDRITZ Fiedler is a competence center for both development of innovative solutions and manufacturing of custom-fit spare and wear parts „made in Germany“.

KEY FINANCIAL FIGURES:

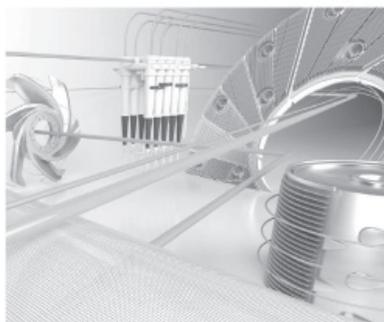
	UNIT*	Q1-Q3 2019	2018	2019
Order intake	MEUR	82.3	78.3	29.3
Sales	MEUR	63.1	73.5	28.8
Employees (as of end of period; without apprentices)	-	307	320	292

5 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DELUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

ANDRITZ FIEDLER ENGINEERED WEAR PRODUCTS



For the pulp & paper industry + a wide range of other industrial and architectural applications:



6 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DELUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - CONFIDENTIAL

- Screening** – Screen baskets and rotors
- Cleaning** – Wear parts and upgrades
- Refining** – Plates for LC, HC and MDF Refining
- Pulping** – Pulper plates
- Dewatering** – Screw press baskets
- PerTec** – Wear parts for a range of industries
- Wedge wire** – Filter candles and false bottoms



T / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L



SCREEN DILUTION UPGRADE

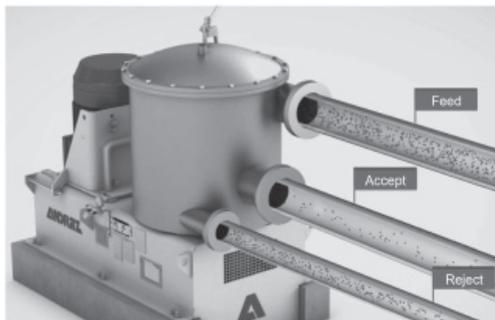
Effective dilution to reduce fiber losses

SCREEN DILUTION UPGRADE



The screening process

- Stock tends to thicken from feed to the reject end
- Vortex inside the screen drags material in the center of the rotor



© / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L



AMORITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA / MARCH 2020 / AMORITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT AMORITZ - CONFIDENTIAL

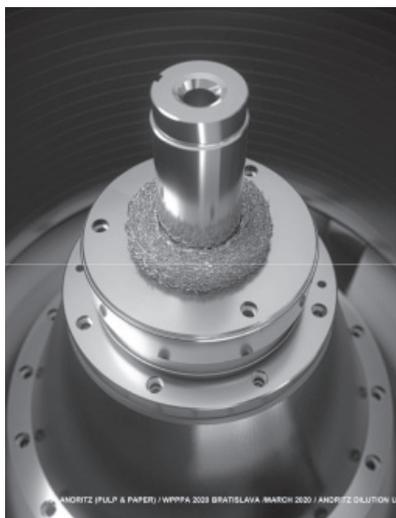


SCREEN DILUTION UPGRADE

Reducing fiber losses

The challenge

- Thickening leads to
 - ▶ high fiber losses
 - ▶ low yield
 - ▶ plugging risk



AMORITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA / MARCH 2020 / AMORITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT AMORITZ - CONFIDENTIAL

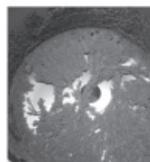


SCREEN DILUTION UPGRADE

Eliminating "bird-nests"

The challenge

- Vortex inside the screen tends to drag plastics and other contaminants into the center of the rotor
- Contaminants can accumulate under the rotor or get wrapped around the shaft
 - ▶ Possible damages of the mechanical seal or even complete bearing unit
 - ▶ Frequent maintenance intervals





SCREEN DILUTION UPGRADE

Reducing fiber losses

The solution

- Dilution water is fed into the lower part of the rotor
- Sealing ring keeps the overpressure for controlled water flow
- ANDRITZ rotor with specific dilution openings feeds water to the screen room

- ▶ Effective dilution already in the screening zone to avoid thickening and reduce fiber losses



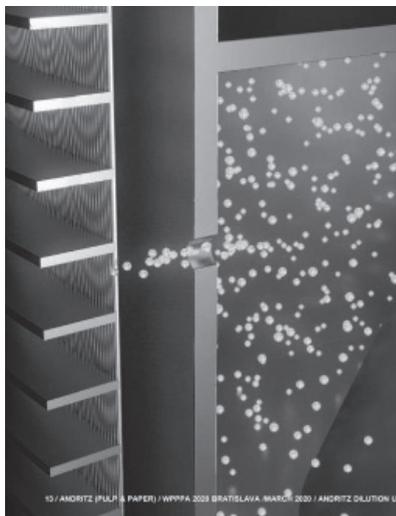
SCREEN DILUTION UPGRADE

Eliminating "bird-nests"

The solution

- The overpressure, created by the dilution upgrade, prevents contaminants entering and accumulating inside the rotor

- ▶ Clean rotor interior
- ▶ Extended shut-down and cleaning intervals
- ▶ Reduced maintenance costs



SCREEN DILUTION UPGRADE

Smart solution optimize your profits

Benefits

- Reduced fiber losses
- Increased yield
- Minimized plugging risk
- No accumulation of contaminants
- Extended maintenance intervals
- Reduced maintenance costs

Each dilution upgrade is optimized individually depending on the application, on the particular screen, and on the process set-up. Dilution concept can be implemented on a completely new bearing unit, or as an upgrade on an existing bearing unit.

REFERENCE LIST



COUNTRY	SCREEN OEM	MODEL	YEAR	APPLICATION	
KO	Voith	OS2	2020	RCF brown	Coarse screening
DE	ANDRITZ	F2	2020	Board	Approach flow
DE	Voith	MST08/05	2019	RCF white	Coarse screening
DE	Voith	MST08/05	2019	RCF white	Fine screening
FR	Black Clawson (KAD)	BC24	2019	RCF brown	Coarse screening
FR	Black Clawson (KAD)	BC12	2019	RCF brown	Coarse screening
IT	ANDRITZ	F2	2019	RCF brown	Fine screening
GB	Metso	MS90	2018	Board	Approach flow
GB	Voith	MSM12/10	2018	RCF brown	Coarse screening
DE	SEW (Voith)	OS2	2017	RCF white	Coarse screening
DE	Voith	MST08/05	2018	RCF brown	Fine screening
US	ANDRITZ	A12	2015	RCF white	Coarse screening
US	Bird (Voith)	M400	2015	RCF white	Fine screening
US	Voith	MST05/05	2015	RCF white	Fine screening
GB	Voith	MST08/05	2015	RCF white	Fine screening
GB	Voith	MST05/05	2013	RCF white	Fine screening

15 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L



16 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION U



SCREEN DILUTION UPGRADE

Case Study

Mill data	
Mill location	Germany
End product	Magazine paper (LWC, SC)
Mill area / furnish	RCF White / DIP
Main process	Fine screening
Screen position	4 th stage
Screen type	Voith MST08/05
Scope of supply	<ul style="list-style-type: none"> • Dilution water pipe • Sealing ring • Dilution rotor

SCREEN DILUTION UPGRADE



Case Study

MST08/05 screen	Before upgrade	After upgrade
Rotor type	OEM	ANDRITZ DRUM 451w
Feed consistency, %	0,92	0,86
Accept consistency, %	0,51	0,61
Reject consistency, %	1,39	0,88
Thickening factor	1,51	1,02
Feed long fiber content, %	48,7	45,7
Reject long fiber content, %	45,6	39,3
Reject flow, l/min	500	500
Reject amount, t/a	3503	2218
Reject reduction, t/a		1285



Costs of 170 EUR/t (market driven average in Central-Europe) cover fiber savings plus reject disposal

17 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L

YOUR CONTACTS IN GERMANY, CZECH REPUBLIC AND SLOVAKIA



Mark Leonhardt
Product management



Uwe Wolf
Product management



Pavel Krizek
Sales



19 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ SOLUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L

GET IN TOUCH

FEEDBACK
screening-service@andritz.com

19 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2023 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ SOLUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L

LEGAL DISCLAIMER



This presentation contains valuable, proprietary property belonging to ANDRITZ AG or its affiliates ("the ANDRITZ GROUP"), and no licenses or other intellectual property rights are granted herein, nor shall the contents of this presentation form part of any sales contracts which may be concluded between the ANDRITZ GROUP companies and purchasers of any equipment and/or systems referenced herein. Please be aware that the ANDRITZ GROUP actively and aggressively enforces its intellectual property rights to the fullest extent of applicable law. Any information contained herein (other than publically available information) shall not be disclosed or reproduced, in whole or in part, electronically or in hard copy, to third parties. No information contained herein shall be used in any way either commercially or for any purpose other than internal viewing, reading, or evaluation of its contents by recipient and the ANDRITZ GROUP disclaims all liability arising from recipient's use or reliance upon such information. Title in and to all intellectual property rights embodied in this presentation, and all information contained therein, is and shall remain with the ANDRITZ GROUP. None of the information contained herein shall be construed as legal, tax, or investment advice, and private counsel, accountants, or other professional advisers should be consulted and relied upon for any such advice.

All copyrightable text and graphics, the selection, arrangement, and presentation of all materials, and the overall design of this presentation are © ANDRITZ GROUP 2019. All rights reserved. No part of this information or materials may be reproduced, retransmitted, displayed, distributed, or modified without the prior written approval of Owner. All trademarks and other names, logos, and icons identifying Owner's goods and services are proprietary marks belonging to the ANDRITZ GROUP. If recipient is in doubt whether permission is needed for any type of use of the contents of this presentation, please contact the ANDRITZ GROUP at welcome@andritz.com.

20 / ANDRITZ (PULP & PAPER) / WPPFA 2020 BRATISLAVA, MARCH 2020 / ANDRITZ DILUTION UPGRADE / © COPYRIGHT ANDRITZ - C O N F I D E N T I A L

Effective and efficient FF development by using Micro-CT and Virtual Weave Generator

Jan Gallik

R&D Forming Fabrics Frankenmarkt, Voithstraße 1, 4890 Frankenmarkt, Austria
Jan.Gallik@voith.com

Abstract: *In the 21st century, the industry is challenged by all kinds of savings: energy, time, cost. There are many tools provided by the digital revolution, some have already proved their efficiency. This presentation shows effective and efficient processes used in the development of Forming Fabrics for the paper industry. Voith has actively used 3D modeling tools, such as simulation programs and microCT measurement in recent years and practically digitized Forming Fabric development.*

After setting the properties of a desired product, these digital tools predict the impact that virtual woven structures have on the virtual papermaking process. The best virtual structures can be selected for real life development. Small fabric samples are then produced measured by MicroCT and the data is used to confirm virtual structure. This then offers all kinds of further simulation opportunities, for example, flow simulation, contact area development, marking potential etc. to really drill down into the performance of the forming fabric on the paper machine

Platinoví sponzori:
Slovenská Grafia, a. s.
Mondi SCP, a. s.
K.T., spol. s r. o.



Zlatí sponzori:
Aluprint, s. r. o.
Fujifilm Europe GMBH



Strieborní sponzori:
Bukóza holding, a. s.
Europapier Slovensko, s. r. o.
Grafobal, a. s.
TBB, a. s.
Typoset, s. r. o.
Neografia, a. s.
Chemosvit fólie, s. r. o.
TREXIMA Bratislava, spol. s r. o.
SRI, MPSVR SR
Delfort
XEROX LIMITED, o. z.



SKUPINA SPOLOČNOSTÍ
BUKÓZA HOLDING



TREXIMA



Bronzoví sponzori:
Hermes LabSystems, s. r. o.
Printflow, s. r. o.
AP Service, s. r. o.
Danes Picta
CBS, spol. s r. o.
VKÚ, a. s.
CEIBA



delfort



CREATIVE
BUSINESS STUDIO



TASOWHEEL



KOMÁRŇANSKÉ TLAČIARNE

Mediálni sponzori:
PrintProgress
Svět tisku, Papír a celulóza
Polygrafia a Fotografia
Digital Visions, s. r. o.
ISMC Slovakia, s. r. o.



papír a celulóza



polygrafia
fotografia.sk

Časopis pre polygrafiu a súvisiace odvetvia



ISBN 978-80-8208-036-3 (tlačený zborník/printed proceedings)
ISBN 978-80-8208-037-0 (PDF zborník/proceedings — wppa.educell.sk)