

Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Tea Farkaš

Primjena fluorescencijske spektroskopije u klasifikaciji
papira s obzirom na zastupljenost optičkih bjelila

Zagreb, 2022.

Ovaj rad je izrađen na Grafičkom fakultetu na Katedri za temeljna i opća znanja pod vodstvom doc. dr. sc. Katarine Itrić Ivande i predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. HIPOTEZE, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA.....	1
3. PAPIR	2
3.1. Dodaci vlaknima.....	3
3.2. Fizikalna svojstva papira	3
4. OPTIČKA BJELILA	4
4.1. Molekularna struktura.....	5
5. LUMINISCENCIJA	5
6. FLUORESCENCIJA	7
6.1. Papirna industrija	8
7. MATERIJALI I METODE MJERENJA	10
7.1. Karakteristike papira korištenih u istraživanju.....	10
7.2. Testovi ubrzanog starenja.....	11
7.3. Vizualna procjena.....	12
7.4. Fluorescencijska spektroskopija	12
7.5. Analiza glavnih komponenti.....	12
8. REZULTATI I DISKUSIJA	13
8.1. Rezultati vizualne procjene	13
8.2. Rezultati fluorescencijske spektroskopije	14
8.3. Rezultati PC analize.....	20
9. ZAKLJUČAK	24
10. POPIS LITERATURE	25
11. SAŽETAK.....	27
12. SUMMARY	27
13. ŽIVOTOPIS AUTORA	28

1. UVOD

Optička bjelila su široko zastupljena u proizvodnji različitih vrsta papira. Papir je karakteriziran svojim optičkim i mehaničkim svojstvima. Za same proizvođače, kao i za široku javnost bilo bi izrazito interesantno ako bi uz pomoć jedne veličine uspjeli ugrubo okarakterizirati papir. S obzirom da se degradacijom optičkih bjelila narušavaju i optička i mehanička svojstva papira ovisno o njihovoj koncentraciji i aktivnosti sama po sebi se nameće mogućnost određivanja prisutnosti optičkih bjelila kao diskriminatorne za identifikaciju pojedinih vrsta papira.

Rad je imao za cilj ispitati učinak optičkih bjelila u papiru tokom njegovog starenja i utvrditi način kojim će se moći kvalificirati vrsta optičkih bjelila u papiru prema njegovoj vrijednosti fluorescencije. Kako bi se izradio papir neophodno je koristiti vlakna i dodatke. Ovdje će se detaljno obraditi dodatak koji utječe na optička svojstva papira, a to su optička bjelila. Ona su zadužena za apsorpciju UV svjetlosti koje je ljudskom oku nevidljivo i emitiraju ga kao vidljivo svjetlo koje uklanja dojam žute površine papira. Svjetlost koju emitiraju je iz plavog dijela spektra te se tako stvara dojam bjeline papira. Starenjem papira optička bjelila gube svoja svojstva te papir poprima žućkasti ton. Ovisno o količini i vrsti optičkih bjelila to će se dogoditi u različitom vremenskom periodu za različite vrste papira, no jedno je sigurno, a to je da će optička bjelila s vremenom slabjeti.

Billa i suradnici [1] su još 1999. godine primjenom fluorescentne spektroskopije analizirali različite vrste papirne pulpe. Kasnije su Chia i suradnici [2] 2009. mjerenjem krivulja raspada životnog vijeka intrinzične fluorescencije utvrdili da je moguće razlikovati originalne i krivotvorene novčanice američkog dolara. Do sada nisu provedena istraživanja koja primjenjuju fluorescentnu spektroskopiju.

2. HIPOTEZE, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Unatoč činjenici da je fluorescentna spektroskopija nedestruktivna metoda koja daje brze i pouzdane rezultate, ista nije na zadovoljavajući način implementirana kako u papirnoj industriji, tako i u ostalim granama u kojima je bitno znati podrijetlo papira. Cilj ovog rada je klasificirati različite tipove papira s obzirom na koncentraciju optičkih bjelila. Također,

izlaganjem papira UV zračenju simulirati će se njihovo ubrzano starenje kako bi se odredio stupanj degradacije optičkih bjelila s obzirom na trajanje izlaganja. Daljnji korak uključuje PC analizu uzoraka prije i nakon izlaganja UV svjetlosti kako bi se dobila jedna vrijednost koja opisuje pojedinu vrstu papira. Za kraj, testirati će se predloženi model trima papirima istog proizvođača.

S obzirom na opće i specifične ciljeve rada, mogu se postaviti sljedeće hipoteze:

***Hipoteza 1:** Papiri s većim udjelom optičkih bjelila imati će veću razliku u promjeni boje tijekom starenja od papira s manjom količinom optičkih bjelila.*

***Hipoteza 2** Papiri na koje su optička bjelila nanosena u premazu brže gube svoja optička svojstva od papira koji imaju optička bjelila dodana prilikom izrade u papirnu pulpu.*

***Hipoteza 3:** Moguće je klasificirati papire s obzirom na njihov fluorescentni odziv*

3. PAPIR

Za izradu papira potrebna su vlakna i dodaci. Najčešće se koriste vlakna biljnog porijekla, no upotrebljavaju se i ona životinjskog porijekla te sintetska i mineralna. Biljna vlakna dobivaju se iz jednogodišnjih i višegodišnjih biljki, dok su vunena vlakna životinjskog porijekla. Staklena vlakna pripadaju skupini mineralnih vlakana. Sintetska vlakna su nastala od raznih vrsta polimera. Celuloza je najvažniji sastojak biljnog vlakna. Ona je prirodni polimer, polisaharid, a sastoji se od mera $(C_6H_{10}O_5)_n$ povezanih u lance vodikovim vezama [3]. Dužina vlakna može iznositi i nekoliko milimetara, dok je debljina manja od 0,1 milimetar. Lignin se također nalazi u biljnom vlaknu kao amorfna molekula. Utječe na čvrstoću drva, a funkcija mu je da povezuje vlakna međusobno. Nužno ga je prilikom postupka prerade celuloze izdvojiti u što većoj količini. Potrebno ga je izdvojiti zbog njegove lake oksidacije te dovodi do tamnjenja i promjenu tona boje gotovog proizvedenog papira. Nije ga moguće u potpunosti ukloniti stoga svaki papir nakon određenog vremenskog perioda promjeni ton boje.

Za izradu papira najveću zastupljenost imaju sirovine biljnog porijekla, odnosno celuloza, drvenjača, stari papir i polutvorina. Svaka od navedenih sirovina mora se preraditi kako bi bila upotrebljiva za izradu papira. Od sirovine se izrađuje disperzija vlaknaste sirovine i dodataka u vodi u točno definiranom omjeru, što se još naziva i pulpa. Nakon pripreme pulpe može se započeti izrada papira na papir-stroju [4].

3.1. Dodaci vlaknima

Bitan segment sastava papira su dodaci. Neizostavni dodaci u proizvodnji papira su keljiva, punila i bojila. Ovisno o namjeni papira i svojstvima koja se žele postići dodaju se i ostali dodaci u različitim količinama.

Punila su mineralni dodaci, anorganske tvari koje se papiru dodaju tokom proizvodnje u masi ili naknadno kao površinski premaz te se tako dobiva premazani papir. Ako se punila u papir dodaju u toku proizvodnje tada su u obliku bijelih praškastih pigmenata, a najčešće se upotrebljavaju karbonati ili silikati. Nalaze se među vlakancima i tako ispunjavaju praznine koje nastaju u vlaknastoj strukturi. Omogućuju povećanje gramature papira bez povećanja debljine papira, ali i poboljšavaju optička svojstva, odnosno povećavaju svjetlinu i bjelinu papira te opacitet [4]. Vrlo je bitno koliki je udio punila u papiru odnosno on ne smije iznositi više od 30% jer bi se na taj način negativno utjecalo na mehanička svojstva papira, odnosno njegovu čvrstoću. Prevelika koncentracija punila spriječila bi kvalitetno ispreplitanje vlakana te bi smanjila otpornost papira prema cijepanju, kidanju i prskanju te bi uz smanjenu otpornost došlo i do površinskog prašenja papira.

Organski dodaci papiru su keljiva te se mogu dodavati tokom proizvodnje papira u masu ili naknadno kao tanki površinski premaz. Najčešće se koriste biljne smole, škrob i parafin, a njihov udio je svega 3-4 % . Ovaj dodatak homogenizira strukturu papira, smanjuje upojnost te tako poboljšava dimenzionalnu stabilnost papira. Higroskopnost celuloznih vlakana se ne može ukloniti, no može se pomoću keljiva spriječiti kontakt vode i vlakana te spriječiti njihovo bubrenje u listu koje bi dovelo do povećanja dimenzije lista papira.

Bojila su topiva ili pigmentna te se dodaju u masu tokom izrade papira. Glavna zadaća im ovisi o namjeni. Prilikom proizvodnje bijelih papira povećavaju stupanj bjeline, ali se koristi i prilikom izrade obojenih papira kako bi im dali željeni ton boje. U bojila se ubrajaju i optička bjelila. To su dodaci za izradu izrazito bijelih papira. Optička bjelila su pigmenti koji imaju ulogu djelomično apsorbirati ultraljubičasto zračenje te zatim reflektirati zrake plavog vidljivog dijela spektra i tako stvoriti vizualni dojam izrazito bijele površine papira [5].

3.2. Fizikalna svojstva papira

Svjetlosne zrake prilikom dolaska na papir mogu biti apsorbirane, transmitirane ili reflektirane. Svjetlost dolazi na površinu papira te se dio odbija pod istom veličinom kuta kao

što je kut upadne svjetlosti. Dio svjetlosti pristigle na površinu prodire u strukturu papira i tamo se rasprši u raznim smjerovima. U papiru svjetlost dolazi do vlakana i od njih se reflektira, dok dio svjetlosti prodire u njih i ona svjetlost lome ili apsorbiraju [6]. Nakon lomova i refleksija koje su se odvale unutar papira dio svjetlosti vraća se na površinu papira i reflektira se. Za razliku od prethodne refleksije s površine koja je bila zrcalna, ova refleksija je difuzna i zbog nje papir ostavlja dojam bijele mat površine.

Optičke karakteristike papira mogu biti opisane svjetlinom, bjelinom, transparentnošću, opacitetom i sjajem [7]. Spektrofotometar mjeri svjetlinu koja je omjer stupnja refleksije difuznog plavog svjetla čija valna duljina iznosi 457nm s površine neprozirnog uzorka papira naprema stupnju refleksije idealnog reflektirajućeg tijela. Idealna bjelina definirana je magnezijevim oksidom, a bjelina papira označava postotak kojim se taj papir približava idealno bijelom. Ako se želi postići visok stupanj bjeline potrebno je u proizvodnji koristiti optička bjelila, punila s većim stupnjem bjeline i plavila. Najčešće se bjelina papira definira stupnjem difuzne refleksije svjetlosti s površine uzorka kroz cijeli spektar vidljivog dijela svjetlosti. Opacitet označuje nepropusnost papira na svjetlo, dok je transparentnost propusnost papira za upadnu svjetlost. Veličina sjajnosti papira temelji se na uspoređivanju uzorka i sjajnog standarda, a određuje se pomoću udjela zrcalno reflektiranog svjetla s papira. Što je udio tako reflektiranih zraka veći to je i veća sjajnost uzorka [4].

4. OPTIČKA BJELILA

Prilikom upadanja svjetlosnog zračenja na papir, dio zraka svjetlosti se reflektira dok drugi dio prodire u papir te se rasprši u svim smjerovima. Dio svjetlosti koji se prodire u strukturu papira pada na strukturnu mrežu celuloznih vlakana, punila i zraka. Nakon toga svjetlost je prošla kroz ni lomova i refleksija te je dio svjetlosti koja se našla unutar papira stigao ponovno na njegovu površinu i difuzno se reflektirao te stvorio dojam bijele mat površine papira [8]–[10]. Svaki papir ima određene optičke karakteristike, a one se mogu opisati njegovom bjelinom, svjetlinom, transparentnošću, opacitetom i sjajem. Bjelina papira definira se prema postotku kojim se površina papira približava idealnom „bijelom“ za koje se uzima magnezijev oksid [11]. Odnosno to je stupanj difuzne refleksije upadne zrake svjetlosti s površine kroz cijeli vidljivi dio spektra. Opacitet je definiran kao mjera nepropusnosti svjetla, to jest omjer refleksije pojedinačnog lista papira postavljenog na crnu podlogu i stupnja

refleksije toga lista iznad snopa papira iste vrste. Transparentnost se definira kao propusnost materijala za upadno zračenje te se određuje mjerenjem stupnja refleksije iznad bijelog standarda i potom iznad crnog standarda. Sjaj se određuje na temelju uspoređivanja uzorka sa sjajnim standardom. Potrebno je odrediti količinu svjetla reflektiranog pod kutom jednakim upadnom, odnosno udio zrcalno reflektirane svjetlosti te kako raste udio zrcalno reflektirane svjetlosti tako raste i sjaj.

Optička bjelila zadužena su za apsorpciju UV zračenja koje je ljudskom oku nevidljivo, te ga emitiraju kao vidljivo svjetlo koje uklanja dojam žute površine papira. Svjetlo koje emitiraju je iz plavog dijela spektra te se tako stvara dojam bjeline papira [5].

4.1. Molekularna struktura

Kromofori optičkih bjelila su π -elektronski sistemi te prijelazom nastaju $\pi - \pi^*$. Kromofori moraju biti kruti te bi se trebali tek neznatno razlikovati u elektroničkom osnovnom stanju i u prvom pobuđenom stanju. Kromofori bjelila kombinacij su građevnih jedinica, blokova, π brojeva elektrona. Pojedinačne građevne jedinice apsorbiraju prekratke valne duljine u odnosu na optička bjelila. Pri povezivanju građevnih jedinica u sustav konjugiranih dvostrukih veza nastaje kromofor koji apsorbira na dužim valnim duljinama. Građevni blokovi s 2 ili 4 π elektrona apsorbiraju na vrlo kratkim valnim duljinama, ali združeni imaju značajan doprinos pri pomicanju granice apsorpcije na duže valne duljine. Dolaze u kombinaciji s fenilnim i fenilinskim skupinama. Dok ciklički građevni blokovi koji sadrže 6 π elektrona daju vrlo mali pomak granice refleksije. Prilikom kombinacije nekoliko ovih građevnih jedinica moguće je dobiti bjelila velike valne duljine i velike molekularne mase te širokog raspona struktura.

Optička svojstva kromofornih molekula mogu varirati pomoću supstituenata. Elektron donori i elektron akceptori mogu utjecati na povećan efekt fluorescencije ovisno o svome položaju na kromoforu [12].

5. LUMINISCENCIJA

Luminiscencija nastaje kada sustav gubi energiju uz konstantnu emisiju i dovod energije. Postoje razni oblici luminiscencije kao što je radioluminiscencija koja nastaje iz radioaktivnog materijala, zatim elektroluminiscencija dobiva se prolaskom električne struje kroz ionizirani plin, uz njih poznata je kemiluminiscencija i bioluminiscencija te drugi načini nastanka

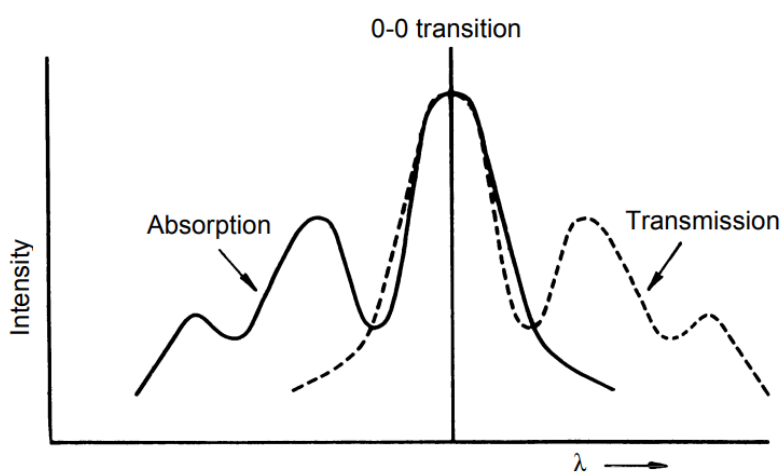
luminiscencije. Za fotoluminiscenciju potrebno je vanjsko napajanje energijom koja se mora apsorbirati. Energija zračenja apsorbira isključivo u kvantima te je proporcionalna frekvenciji titranja što vidimo iz izraza:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Za izražavanje količine apsorbiranih kvantata energije, N kvantata, koristi se mjerna jedinica ajnštajn. Odnosno, apsorpcija 1 ajnštajna dovoljna je za reakciju 1 g.mol⁻¹. Količina energije stoga je proporcionalna frekvenciji zračenja.

Blijedenje boje pri djelovanju UV svjetlosti događa se zbog velike količine energije koja dolazi na površinu nastaje nekoliko scenarija. Dolazi do razgradnje, reakcija ili ponovne emisije, a o tome ovisi kvantna učinkovitost koja se izražava omjerom emitirane i apsorbirane energije:

$$\Phi E = \frac{\text{emitirano}}{\text{apsorbirano}} \quad (2)$$



Slika 1: Idealan apsorpcijski i emisijski spektar [12]

Molekule su u najnižem energetsom stanju pri sobnoj temperaturi i prilikom apsorpcije prelaze u pobuđeno stanje. Većina spojeva ima širok spektar apsorpcija osim ravnih, aromatskih spojeva gdje su rotacijske razine ograničene. Nakon što dođe do sudara molekula se vraća u osnovno stanje odnosno stanje najniže energije i prilikom tog prelaska emitira energiju u obliku fluorescencije. Emisijski spektar preklapa se sa spektrom apsorpcije na valnoj duljini koja odgovara prijelazu 0-0, a ostatak spektra emisije biti će niže energije ili duže valne duljine.

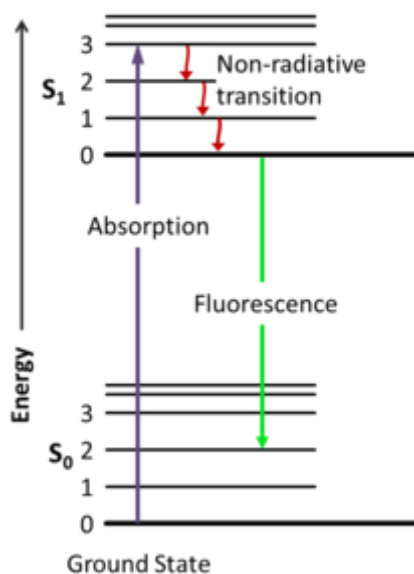
Oblik spektralne emisije ostaje uvijek isti, unatoč promjeni valne duljine. Prelazak elektrona u drugu orbitalu ne remeti položaj spina. Jedino može od sparnog elektrona nastati 2 elektrona sa istim smjerom spina te će se oni tada rasporediti na način da će se jedan elektron pronaći u donjoj razini, dok će se drugi pronaći u pobuđenoj orbitali, uz uvjet da su energije iste u obje energetske razine. Ako se dogodi obratna situacija doći će do fosforescencije, osim toga ona se odvija na dužim valnim duljinama od fluorescencije [12].

6. FLUORESCENCIJA

Fluorescencija označava proces fotoluminiscencije u kojem pobudu atoma ili molekula uzrokuje elektromagnetsko zračenje koji nakon oslobađanja energije u obliku svjetla prelaze u osnovno stanje. Samu pojavu uzrokuje apsorpcija energije i njeno emitiranje u obliku fotona. Prilikom emisije, svjetlost je gotovo uvijek veće valne duljine nego što je to bila valna duljina apsorbirane svjetlosti. Stokesov zakon opisuje ovu pojavu. Prilikom fluorescencije apsorpcija i emisija odvijaju se u kratkom vremenskom periodu koji je definiran između 10^{-12} do 10^{-9} sekundi. Molekula će pokazati fluorescenciju ako može apsorbirati foton ili UV zračenje, no iako molekula apsorbira zračenje nije nužno da će biti sposobna za proces fluorescencije. Hoće li molekula pokazati fluorescenciju govori kvantni prinos. Ta jedinica kvantitativno prikazuje intenzitet fluorescencije neke molekule, a rezultat je omjera emitiranog i apsorbiranog zračenja:

$$\Phi_f = \frac{N(\text{emitiranog zračenja})}{N(\text{apsorbiranog zračenja})} = \frac{\text{količina emitiranog zračenja}}{\text{količina apsorbiranog zračenja}} \quad (3)$$

Kada dođe do apsorpcije kvanta UV-svjetlosti molekula iz osnovnog stanja prelazi u pobuđeno stanje. Prilikom prijelaza dio energije troši na translaciju i rotaciju. Pobuđeni elektroni odgovorni su za veću valnu duljinu emitiranog svjetla te manju energiju u odnosu na upadno svjetlo. Iz čega proizlazi kako do fluorescencije dolazi kada pobuđena molekula prilikom prijelaza u osnovno stanje emitira višak energije u obliku fluorescentne svjetlosti [12].



Slika 2: Apsorpcija kvanta energije (Izvor:

<http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/fluorescence.html>)

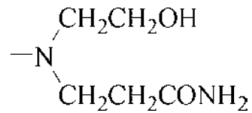
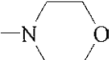
Fluorescencijska spektrometrija određena je na molekularnoj emisijskoj spektroskopiji i pobuđivanju molekula zračenjem. Zračenje molekula apsorbira te ga prilikom emisije otpušta na većoj valnoj duljini te je uz to intenzitet fluorescencije jednak snazi zračenja koje je molekula apsorbirala. Budući da je dio energije utrošen odnosno pretvoren u drugi oblik, emitirana energija niža je i u spektru se očituje kao pomak [12]. Razvojem tehnologije omogućeno je jednostavno i učinkovito mjerenje fluorescencije [13]–[15] primjenom integracijske sfere i monokromatskog izvora svjetlosti.

6.1. Papirna industrija

Bijeli papir mora zadovoljiti visoke standarde bjeline. Kako bi se oni ispunili potreban je visok stupanj izbjeljivanja sirovina i optičko prosvjetljavanje. Bjelila se papiru mogu dodati u 3 faze izrade papira: u pulpu, na površinu papira i tijekom nanosa premaza. Posljednjih godina sve se više upotrebljavaju bjelila koja se papiru dodaju na površinu, a posebice u premazu [16].

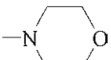
Bjelila u pulpi

Čestice bjelila dodaju se papirnu kašu tijekom njezine pripreme. Koriste se jeftini, visoko topljivi triazini laminotilbeni kao što su:

R	R¹ (pozicija)	R² (pozicija)
$N(CH_2CH_2OH)_2$		
		
$N(CH_2CH_2OH)_2$	SO_3Na (3)	H
$N(CH_2CH_2OH)_2$	SO_3Na (4)	H
	SO_3Na (2)	SO_3Na (5)

Impregnacija papira

Papir je s jednostrano ili obostrano impregniran otopinom optičkih bjelila u kojoj se često nalaze i drugi aditivi. U preši za veličinu, papir se prosvjetljuje samo na površini, te se tako štedi na materijalu za prosvjetljavanje. U ovom slučaju koriste se spojevi:

R	R1 (pozicija)	R2 (pozicija)
$N(CH_2CH_2OH)_2$	SO_3Na (3)	H
$N(CH_2CH_2OH)_2$	SO_3Na (4)	H
$N(C_2H_5)_2$	SO_3Na (2)	SO_3Na (5)
$N(CH_2CH_2OH)_2$	SO_3Na (2)	SO_3Na (5)
	SO_3Na (2)	SO_3Na (5)
$N(CH_2CO_2Na)_2$	SO_3Na (4)	H

Bjelila dodana u premazu

Papir se često oblaže materijalom koji sadrži vezivo i pigment, koji smanjuje bjelinu. Kako bi taj gubitak bjeline bio nadoknađen ili kako bi se osigurala dodatna svjetlina premazu se dodaju optička bjelila kao što su:

R	R1 (pozicija)	R2 (pozicija)
NH-CH ₃		
N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂		
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array} $		
NH-CH ₂ CH ₂ OH	SO ₃ Na (3)	H
N(C ₂ H ₅) ₂	SO ₃ Na (2)	SO ₃ Na (5)
N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	SO ₃ Na (2)	SO ₃ Na (5)

7. MATERIJALI I METODE MJERENJA

7.1. Karakteristike papira korištenih u istraživanju

U radu su korišteni uzorci papira proizvođača Arctic Paper. Prilikom izbora papira vodilo se računa o zastupljenosti. Karakteristike papira s obzirom na njihovu gramaturu, opacitet, debljinu, bjelinu, hrapavost i glatkost dane su u tablici 1.

Papir bijeli se sastoji od 61 % kemijske pulpe, 32% pigmenata i punila, 2% veziva, dok preostali dio od 5% čini vlaga [22]. Papir natural i polarno bijeli papir imaju znatno veću količinu pigmenata i punila, 47%, uz 42% kemijske pulpe u kojima je udio recikliranih vlaknaca 0,1% dok ostatak predstavljaju djevičanska vlakna. Preostali dio čine veziva, 7 % i vlaga s udjelom od 4% [23], [24]. Bitna razlika između te dvije vrste papira je u tome što papir natural u svome sastavu ne sadrži optička bjelila. U sastavu papira glatkog i hrapavog dominiraju djevičanska vlakna s udjelom od 65% dok je količina pigmenata i punila znatno niža u usporedbi s ostalim papirima, 22%. Uz to razlikuju se i u vrsti pulpe od koje su izrađeni. Papir bijeli, polarno bijeli i natural u sastavu imaju kemijsku pulpu dok su papir glatki i hrapavi izrađeni kombinacijom mehaničke i kemijske pulpe. Na veziva otpada 6%, a na vlagu 7% ukupnog udjela [25]. Papiri Polarno bijeli i Bijeli korišteni za ovo istraživanje sadrže optička bjelila nanosena pomoću impregnacije površine [16].

Tablica 1: Karakteristike papira korištenih u istraživanju [17]–[21]

Naziva papira	Oznaka papira	gramatura / $g \cdot m^{-2}$	opacitet/ %	debljina/ μm	bjelina	hrapavost/ $ml \cdot min^{-1}$	glatkost/ μm
Munken Kristall Rough	Papir hrapavi Ph	100	94	140	155	550	
		150	98	210	155	550	
		170	98	238	155	550	
		300	100	420	155	550	
Munken Kristall	Papir glatki Pg	100	94	113	155	150	
		150	98	170	155	150	
		170	98	192	155	150	
		300	100	339	155	150	
Artic volume white	Papir bijeli B	90	91,5	99	120		4,4
		100	93	110	120		4,4
		115	95	126	120		4,4
		150	97	165	120		4,4
		200	99	220	120		4,4
		250	99	275	120		4,4
Artic volume highwhite	Polarno bijeli papir Pb	100	93	110	140		5
		115	94,5	126	140		5
		150	96,5	165	140		5
		200	99	220	140		5
		250	99	275	140		5
Artic volume ivory	Papir natural N	115	94,5	126	92		5
		150	96,5	165	92		5
		200	99	220	92		5

7.2. Testovi ubrzanog starenja

Uzorci papira izloženi su ubrzanom starenju UV zračenjem u uređaju Solarbox 1500e (CO.FO.ME.GRA) [26]. On omogućuje simulaciju uvjeta na otvorenom ili zatvorenom prostoru, pri kontroliranoj temperaturi zračenja primjenom odgovarajućih filtera. Uzorci su

bili izloženi ksenonskom svjetlu u razdoblju od 5h, 10h, 15h i 20h, na temperaturi od 60°C, uz zračenje od 550 W/m² sa vanjskim UV filterom.

7.3. Vizualna procjena

Uzorci su vizualno promatrani pod UV osvjetljenjem u rasvjetnoj kabini X-rite Judge II u svrhu procjene boje ispitivane podloge i prisutnosti optičkih bjelila, kao i njihovog učinka nakon izlaganja UV zračenju. Za snimanje uzoraka korištena je kamera Canon XC10 4K sa sljedećim postavkama 50 mm, 1/30 s pri f5.6, ISO 400.

7.4. Fluorescencijska spektroskopija

Prilikom mjerenja fluorescencije korišten je Ocean Optics USB2000+ spektrometar u kombinaciji sa integracijskom sferom promjera 30 mm s uključenom (8:di) geometrijom mjerenja uz dodatak izvora svjetlosti LSM Series LED na 365 nm [15], [27]. LED izvorom svjetlosti upravlja se putem pametnog kontrolera tijekom mjerenja. Konstantna struja od 0,140 A bila je stabilna kako bi se osigurao stalan izvor svjetlosti s ciljem pobuđivanja optičkih bjelila unutar uzoraka. Intenzitet fluorescencije mjeren je u spektralnom području od 380 nm do 550 nm.

7.5. Analiza glavnih komponenti

Glavne komponente su linearne kombinacije slučajnih ili statističkih varijabli koje imaju posebna svojstva u smislu varijacija. Analiza glavnih komponenti pronalazi glavne varijacije u višedimenzionalnom skupu podataka stvaranjem nove linearne kombinacije originalnih podataka [28].

Model korelira x i y gdje x sadrži spektre fluorescencije, a y označuje aktivnost optičkih bjelila. Model se potvrđuje testnim skupom ili unakrsnom provjerom, ovisno o skupu podataka. Uzorci se dijele u dva seta. Stavljanjem 22 uzorka u ispitnu skupinu, dok ostali uzorci čine kalibracijski skup. Glavne performanse PLS modela ocjenjuju se RMSEP-om (Root Mean Square Error of Prediction) i Pearsonovim koeficijentom korelacije R .

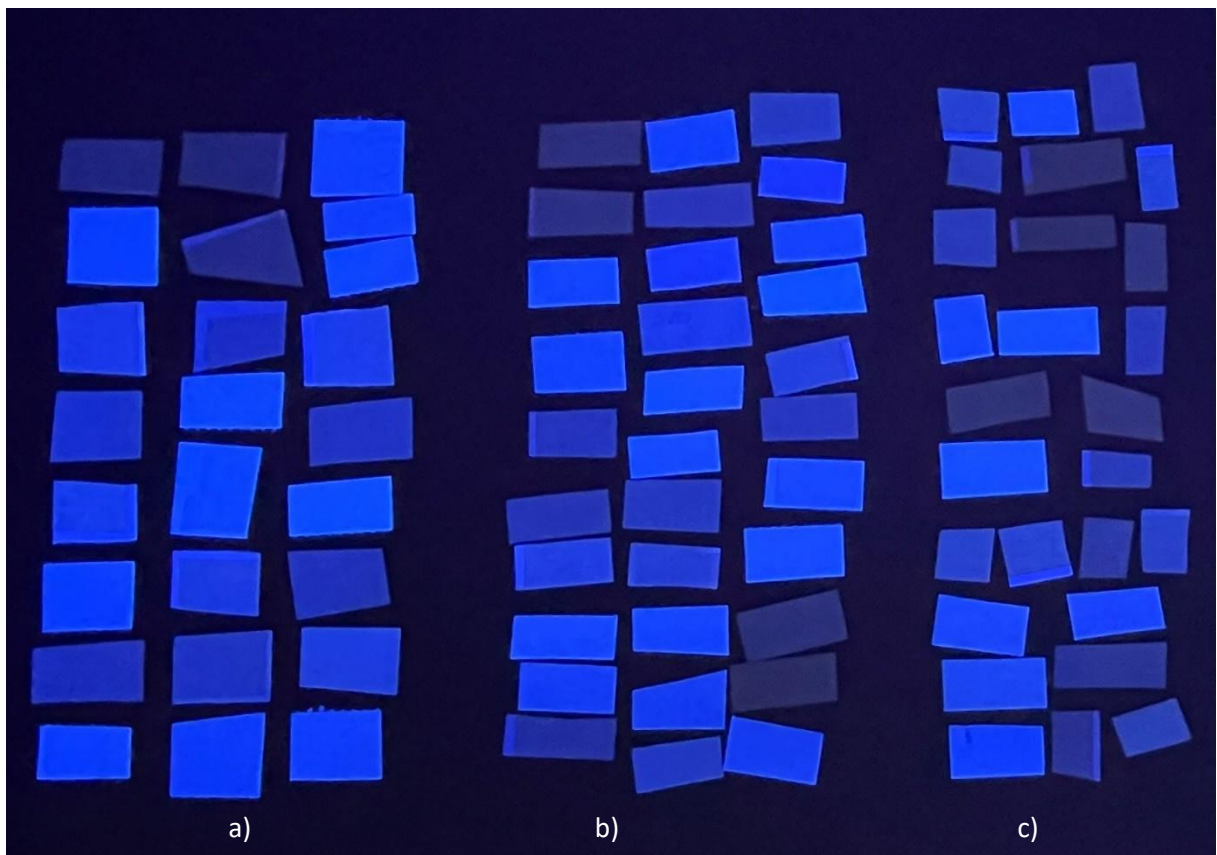
$$RMSEP = \sqrt{\sum_{i=1}^N (Y_i^{\text{predvideno}} - Y_i^{\text{izmjereno}})^2 / N}$$

Kako bi se moglo utvrditi mogu li se uzorci istraživanih papira klasificirati prema njihovoj fluorescenciji, izrađen je PCA model na temelju mjerenja intenziteta fluorescencije od 22 uzorka (matrica X:22 x 619). Za izradu PCA modela korišten je programski paket OriginPro9. Pokretanjem PCA analize dobiju se svojstvene vrijednosti koje definiraju koliko se varijance nalazi u određenome smjeru. Najveća vrijednost vlastitog vektora je indikator za odabir glavne komponente, PC1 koja je ujedno x-os koordinatnog sustava. Druga glavna komponenta, PC2, je okomita na glavnu komponentu, i ima slijedeću po redu najveću vlastitu vrijednost. PC2 je y-os novog koordinatnog sustava.

8. REZULTATI I DISKUSIJA

8.1. Rezultati vizualne procjene

Na slici 3. prikazane su fotografije uzoraka nakon izlaganja UV zračenju od 5 h, 10 h i 15h.



Slika 3. Vizualna procjena uzoraka nakon izlaganja UV zračenju u X-rite Judge II komori nakon a) 5 h b) 10 h c) 15 h izlaganja UV zračenju

Prema rezultatima vizualne procjene vidljivo je da papiri s kraćim vremenom izlaganja UV zračenju jače emitiraju svjetlost od papira koji su bili duže izloženi UV zračenju. Odnosno starenjem se učinak optičkih bjelila smanjuje te su vrijednosti emisije u plavom dijelu spektra znatno manje, a vidljivo je i smanjenje emisije u UV području spektra.

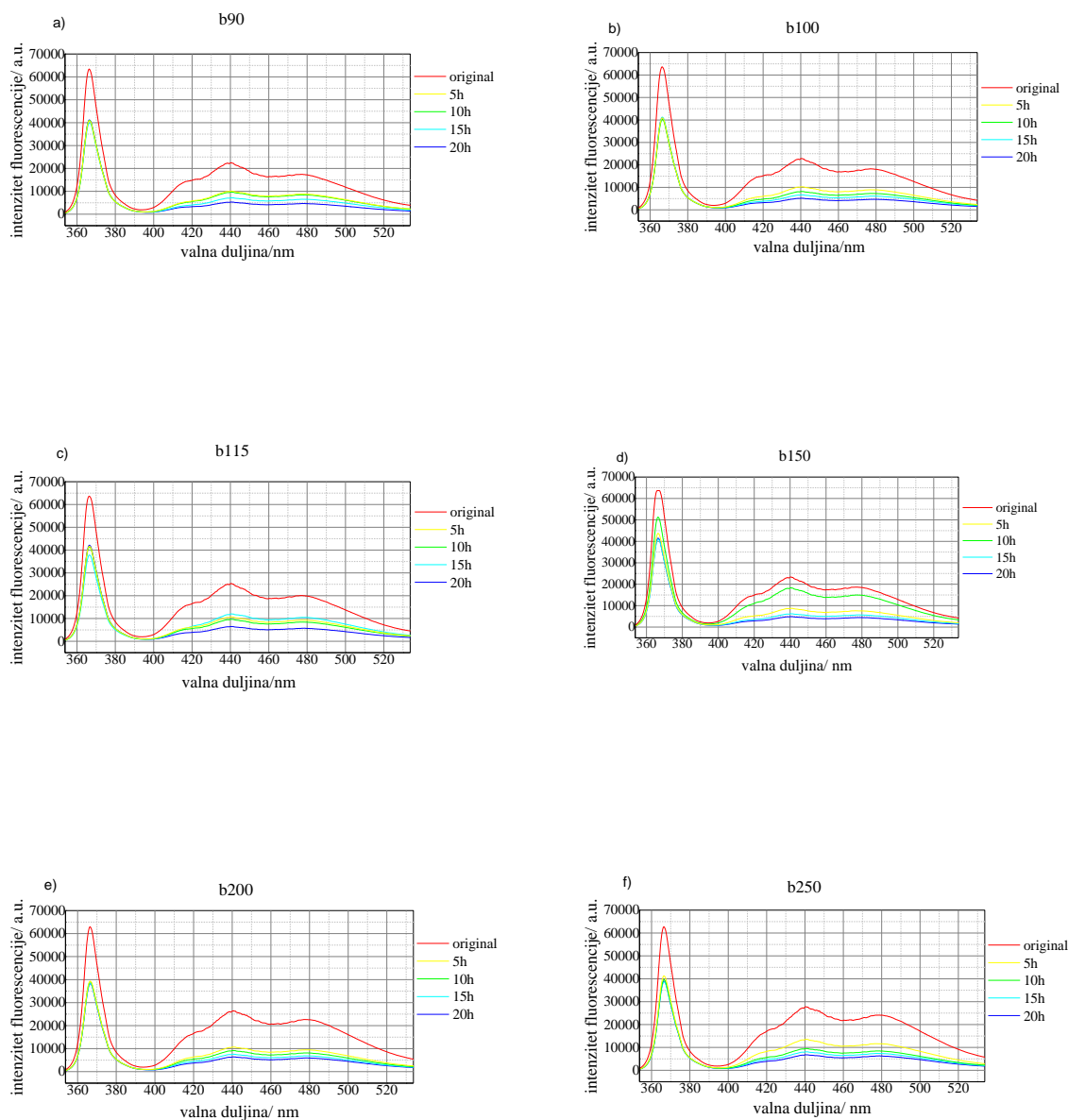
8.2. Rezultati fluorescencijske spektroskopije

Ovisnost intenziteta svjetlosti u valnoj duljini za sve uzorke prije i nakon izlaganja UV zračenju prikazana je na slikama 4-8.

Papir „bijeli“ je bijeli papir vizualno sličan fotokopirnom papiru. Iz slike 4. može se uočiti da da je u papiru prisutna mala količina optičkih bjelila s obzirom da je reflektancija pobude svjetlosti na 365 nm izrazito visoka. Što je veća koncentracija optičkih bjelila, to više upadnog UV zračenja biva apsorbirano. Izlaganjem papira UV svjetlosti dolazi do uništavanja njegovih fizikalnih i kemijskih svojstava. Kao rezultat toga, apsorpcija upadnog zračenje na valnoj duljini od 365 nm je znatno povećana. Svjetlost se, umjesto da se zrcalno i difuzno reflektira na površini, prodire u unutrašnjost papira gdje se nakon mnogobrojnih raspršenja apsorbira.

Prilikom osvjetljavanja papira njegova snaga fluorescencije opada, a već nakon prvog osvjetljavanja koje je trajalo 5h optička bjelila više nemaju toliki učinak i papir je promijenio obojenje te je to vidljivo i pomoću vizualne procjene.

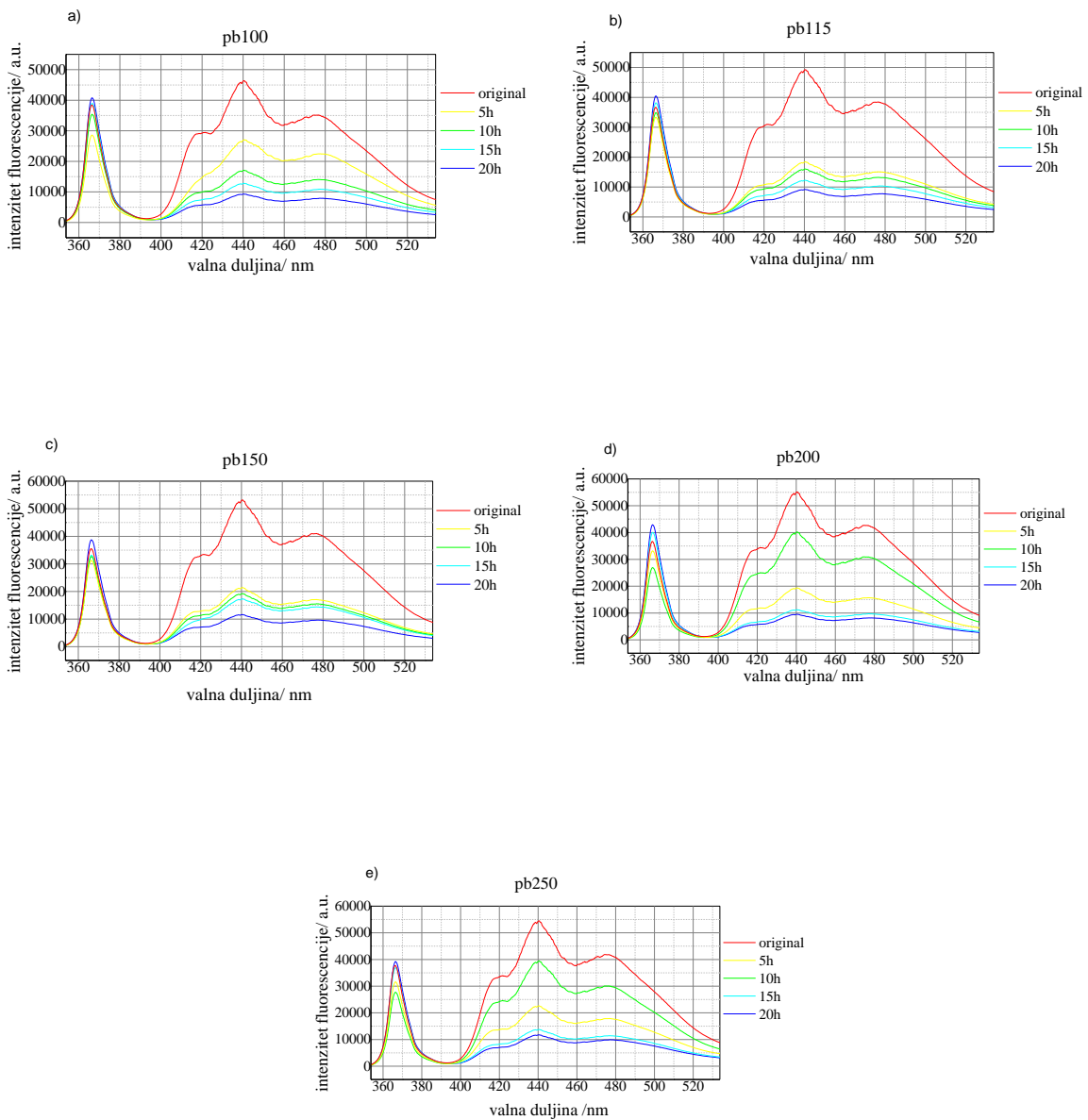
Prilikom osvjetljavanja papira b115 njegov intenzitet fluorescencije slabi, odnosno optička bjelila više ne vrše svoju ulogu te je nakon 20h osvjetljavanja intenzitet fluorescencije skoro tri puta manja na valnoj duljini 440nm. U papiru b150 optička bjelila nakon 5h osvjetljavanja nešto su postojanija od ostalih papir druge gramature ovoga tipa. No i dalje izraženo je opadanje fluorescencije te papir mijenja obojenje. Papir b250 ima najveću gramaturu ovoga tipa papira, fluorescencija opada podjednako, no papir prije osvjetljavanja pokazuje pojačanu emisiju na valnoj duljini od 440 nm, što potencijalno ukazuje na prisutnost veće količine optičkih bjelila u papirima veće gramature.



Slika 4. Intenzitet fluorescencije „bijelog papira“ u ovisnosti o valnoj duljini (prije izlaganja UV zračenju, nakon 5h, 10h, 15h, 20h izlaganja a) b90, b) b100, c) b115, d) b150, e) b200, f) b250

Bijeli papiri b90 pokazuju najjaču fluorescenciju, ali unatoč povećanja gramature fluorescencija je i dalje vrlo velika. Osvjetljavanjem opada te se nakon 20 h smanji skoro u tri puta manja početne vrijednosti pri valnoj duljini 440 nm. Promjenu je moguće uočiti i samom vizualnom procjenom i vrlo je uočljiva kod ove skupine papira.

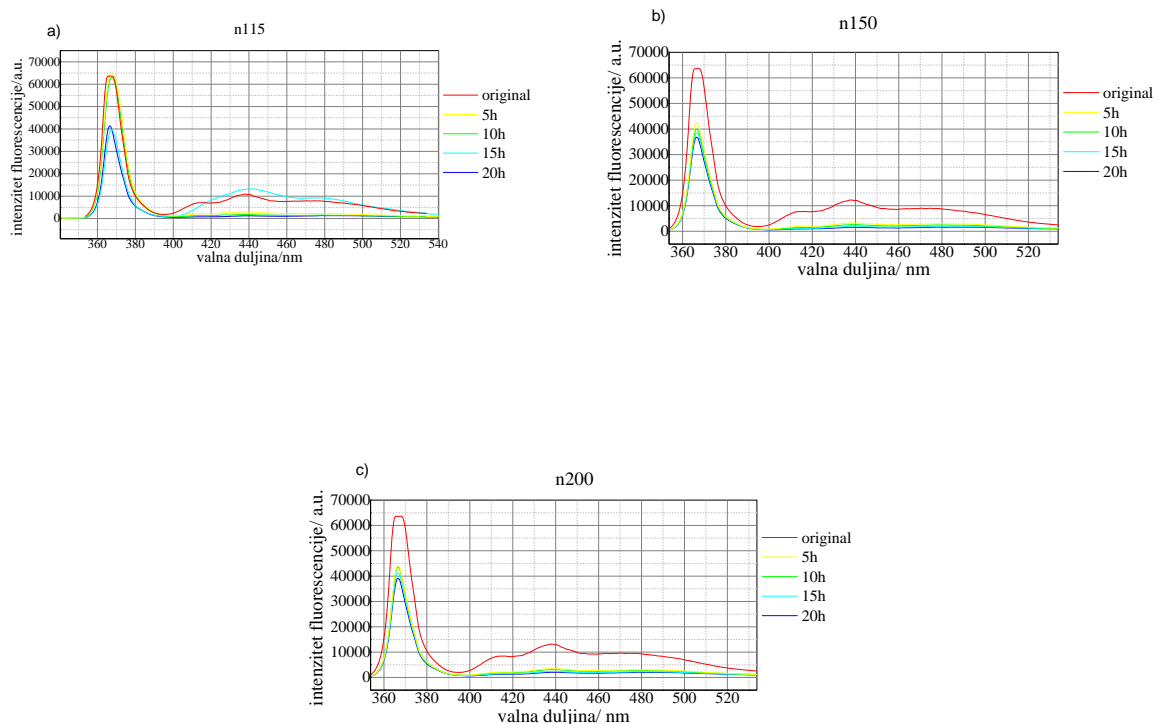
Papir „polarno bijeli“ je izrazito bijeli papir. Ova vrsta papira ima vrlo veliku količinu optičkih bjelila, osim što je to vizualno uočljivo, odnosno papir je izrazito bijel, to pokazuje spektrofotometrijska krivulja. Na valnoj duljini od 440 nm intenzitet fluorescencije je najveći, ujedno je ovdje i maksimum krivulje (Slika 5). S povećanjem gramature papira povećava se intenzitet fluorescencije na dominantnim valnim duljinama (410 nm, 440 nm, 475 nm).



Slika 5. Intenzitet fluorescencije „polarno bijelog papira“ u ovisnosti o valnoj duljini (prije izlaganja UV zračenju, nakon 5h, 10h, 15h, 20h izlaganja) : a) pb100, b) pb115, c)pb150, d) pb200, e)pb250

Već pri prvom osvjetljavanju u trajanju od 5h papir gubi bjelinu, te se do posljednjeg osvjetljavanja vrijednost fluorescencije, to jest učinak optičkih bjelila smanji gotovo 5 puta. U papirima pb200 i pb250 koji su ujedno i najveće gramature papira ovoga tipa, fluorescencija ne opada toliko naglo kao u papirima manje gramature što je posljedica veće početne koncentracije optičkih bjelila. Naime, ako pogledamo reflektanciju svjetlosti na valnoj duljini pobudnog zračenja od 365 nm, vidljivo je da se s povećanjem gramature papira smanjuje reflektancija na valnoj duljini od 365 nm, tj. Veći dio upadnog zračenja je apsorbiran od strane optičkih bjelila. Bjelina papira postepeno se smanjuje te nakon 10h osvjetljavanja počinje naglo padati i nakon 20h osvjetljavanja dolazi na vrijednosti koje imaju i ostale manje gramature ovoga papira. Izlaganjem UV svjetlosti smanjuje se sposobnost papira da apsorbira svjetlost valne duljine 365 nm, što se očituje povećanjem reflektancije na valnoj duljini upadnog zračenja s povećanjem vremena izlaganja ubrzanom starenju.

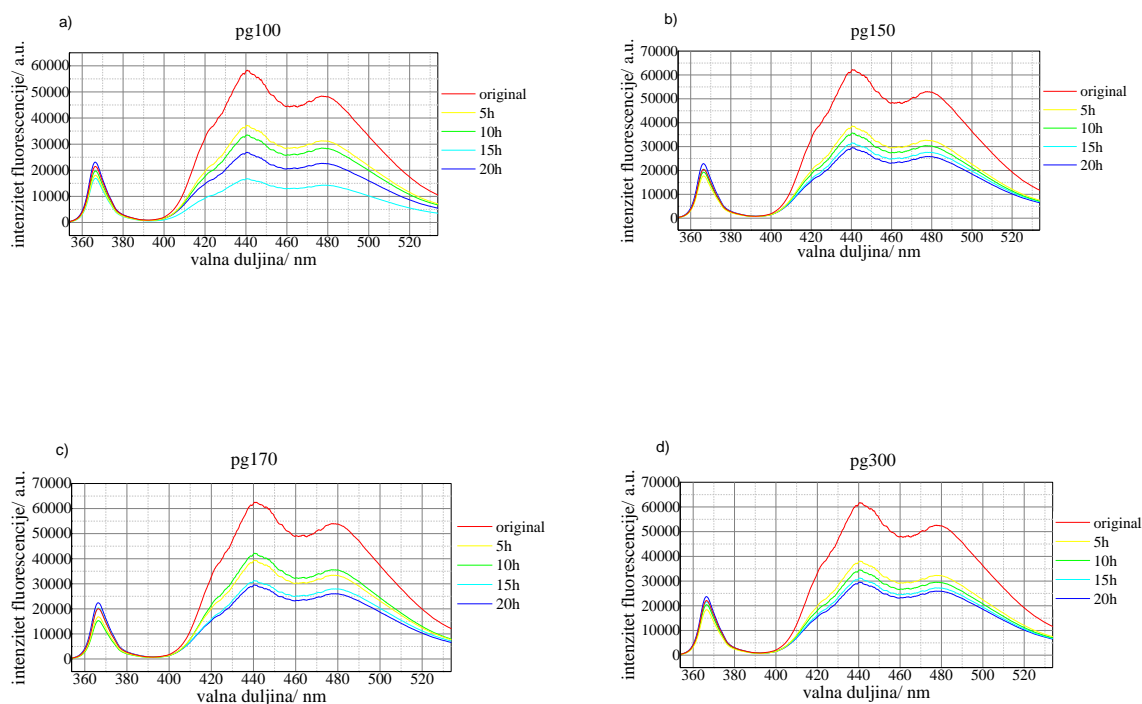
Papir „natural“ je papir sa žučkastim tonom.



Slika 6. Intenzitet fluorescencije „natural papira“ u ovisnosti o valnoj duljini (prije izlaganja UV svjetlu, nakon 5h, 10h, 15h, 20h izlaganja) : a) n115, b) n150, c) n200

S obzirom da ovaj tip papira ne sadrži optička bjelila reflektancija pobudnog zračenja na valnoj duljini od 365 nm je izrazito visoka jer se većina ulaznog zračenja reflektira s površine (zrcalno i difuzno) (Slika 6). Nakon izlaganja uzoraka UV zračenju stupanj reflektancije se smanjuje što se može objasniti degradacijom površine papira. Naime narušavanjem površinske strukture papira upadna svjetlosti prodire unutar papira gdje dio svjetlosti biva apsorbiran nakon višestrukih refleksija. U skladu s tim intenzitet fluorescencije znatno niži za originalne uzorke u usporedbu s ostalim papirima. Također, vrh koji se kod ostalih papira javlja na valnoj duljini od 440 nm, u slučaju ovog tipa papira je pomaknut prema nešto nižoj valnoj duljini. Svi grafovi za ovu vrstu papira svoj maksimum postižu na 365 nm.

„Papir glatki“ je papir s izrazitom glatkoćom i bjelinom.

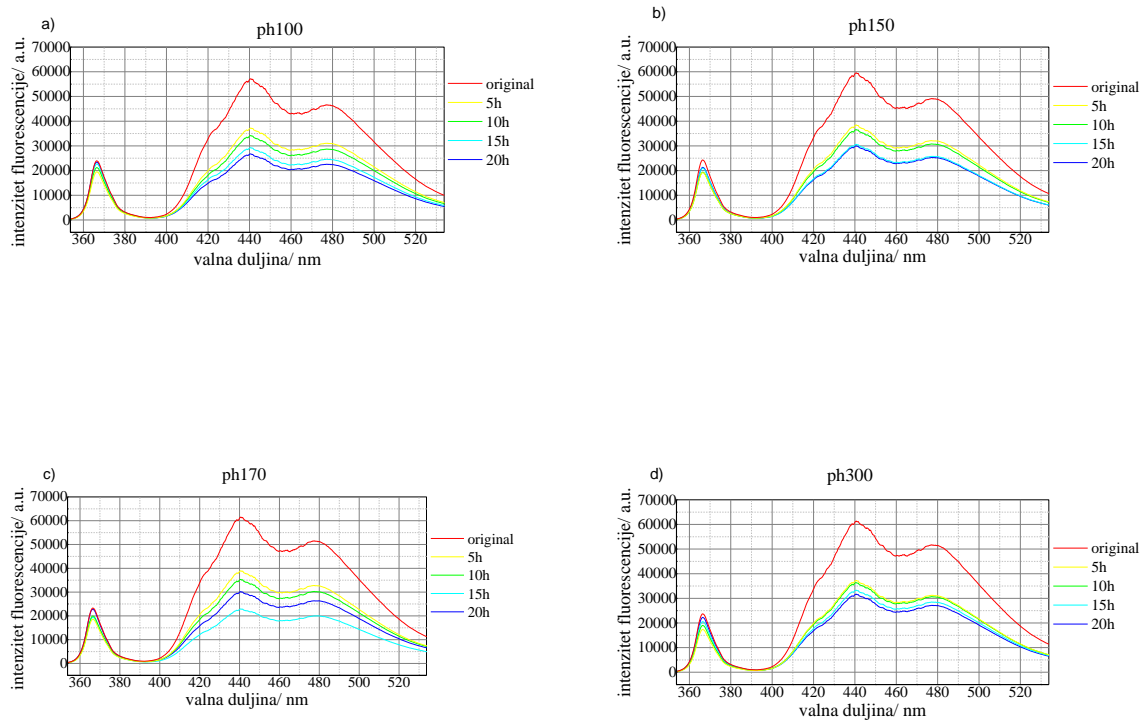


Slika 7. Intenzitet fluorescencije „glatkog papira“ u ovisnosti o valnoj duljini (prije izlaganja UV svjetlu, nakon 5h, 10h, 15h, 20h izlaganja) : a) pg100, b) pg150, c) pg170, d) pg300

Papiri pg tipa izrazito su bijeli papiri te im je maksimum krivulja pri spektrofotometrijskom mjerenju u točki 440 nm, što ukazuje na veliku zastupljenost optičkih bjelila. Drugi, manje izraženi, maksimum se javlja na valnoj duljini od 480 nm (Slika 7). Papiri tokom osvjetljavanja poprimaju žućkasti ton, no za razliku od prethodnih uzoraka ova optička bjelila i nakon 20h sati imaju učinak i papir vizualno izgleda bjelije od papira „natural“ koji prije

osvjetljavanja ima nižu vrijednost fluorescencije od ovoga papira izloženog osvjetljavanju 20h. Iz vrijednosti reflektancije za valnu duljinu pobudne svjetlosti uočava se da stupanj reflektancije na valnoj duljini od 365 nm raste infinitezimalno s povećanjem izlaganja papira UV zračenju što znači da su optička bjelila i dalje aktivna. Papir najniže gramature pg100 ima nešto niže vrijednosti intenziteta fluorescencije od ostalih papira.

„Papir hrapavi“ je papir s hrapavom strukturom i velikom bjelinom.



Slika 8. Intenzitet fluorescencije „hrapavog papira“ u ovisnosti o valnoj duljini (prije izlaganja UV svjetlu, nakon 5h, 10h, 15h, 20h izlaganja) : a) ph100, b) ph150, c) ph170, d) ph300

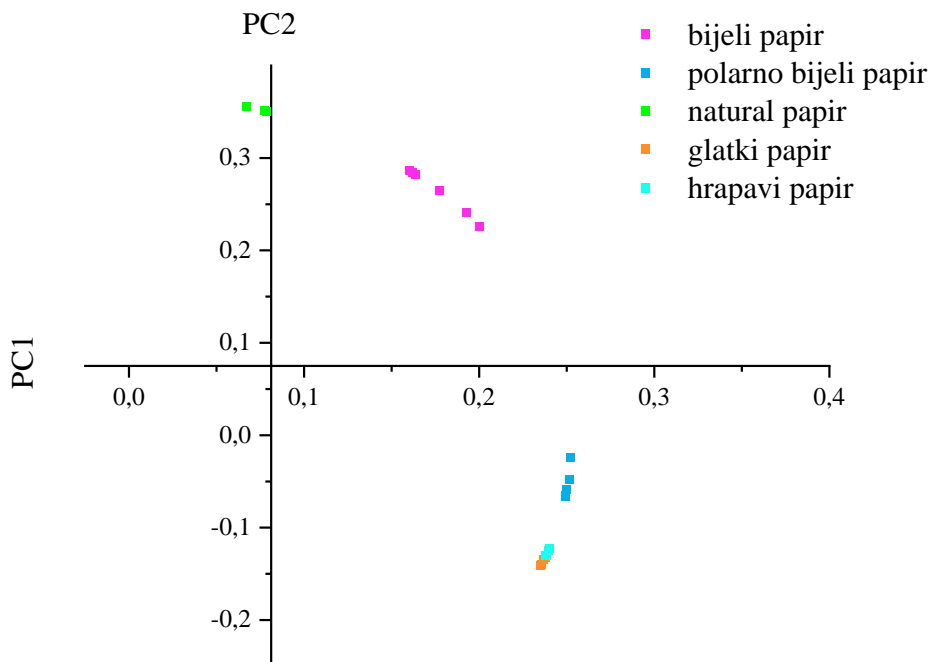
Spektrometrijske krivulje papira ph ukazuju na to da u svim gramaturama ima vrlo dobra optička bjelila koja i nakon 20h ostaju aktivna i papir iako vizualnom usporedbom poprima žućkasti ton i dalje ima zadovoljavajuću bjelinu (Slika 8). Svojim izgledom, spektri intenziteta fluorescencije u ovisnosti o valnoj duljini su sličnih vrijednosti i oblika kao i kod papira pg. Stupanj apsorpcije na valnoj duljini pobudnog zračenja također odgovara onome za papir pg.

Iz ovoga bi se moglo zaključiti kako su papiri pg i ph najotporniji na izlaganje svjetlosti, odnosno optička bjelila u tim papirima i nakon određenog vremena ostaju aktivna i daju dobru

bjelinu ovome papiru. Dok papir n ima vrlo malo optičkih bjelila i vidljiv je njegov žućkasti ton koji prilikom osvjetljavanja sve izraženiji. Papiri pb je izrazito bijeli papir s velikom količinom optičkih bjelila te je razlika nakon osvjetljavanja najizraženija i papir dobiva žućkasti ton jer optička bjelila više nisu aktivna u tolikoj mjeri. Papir b je bijeli papir u kojemu također nakon osvjetljavanja optička bjelila prestaju biti aktivna i papir vizualno poprima žućkasti ton.

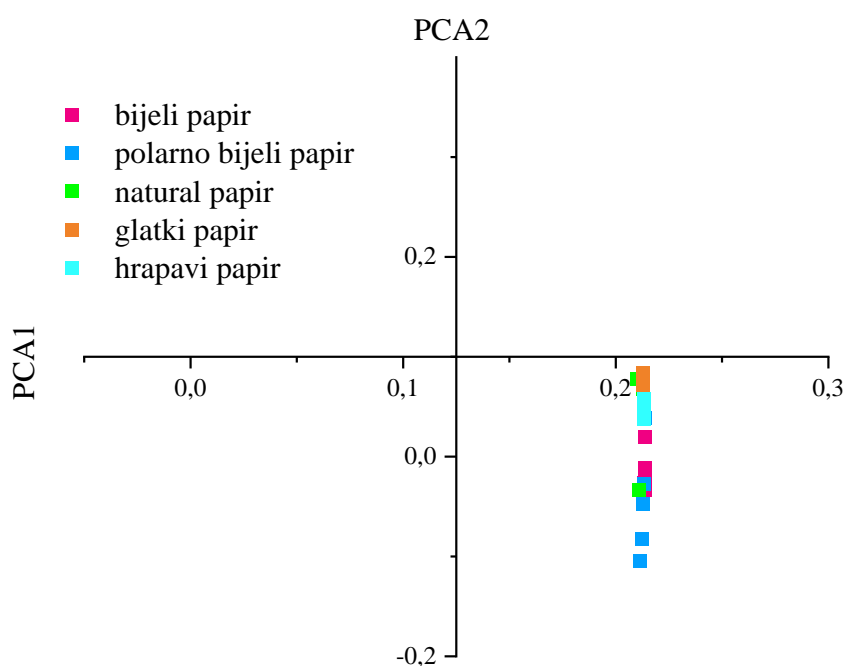
8.3. Rezultati PC analize

Spektralni oblici različitih uzoraka bili su slični s nekim uobičajenim visokim vrhovima koji odgovaraju Rayleighovom raspršenju. Rayleighovo raspršenje, koje daje veliki doprinos spektru emisije na valnoj duljini emisije koja odgovara stvarnoj valnoj duljini pobude, uklonjeno je iz područja spektralne emisije. Iz rezultata mjerenja uočeno je da je intenzitet fluorescencije papira u konstantnom opadanju sukladno s povećanjem izloženosti uzoraka UV zračenju.



Slika 9. PC analiza mjerenja uzoraka prije izlaganja UV zračenju

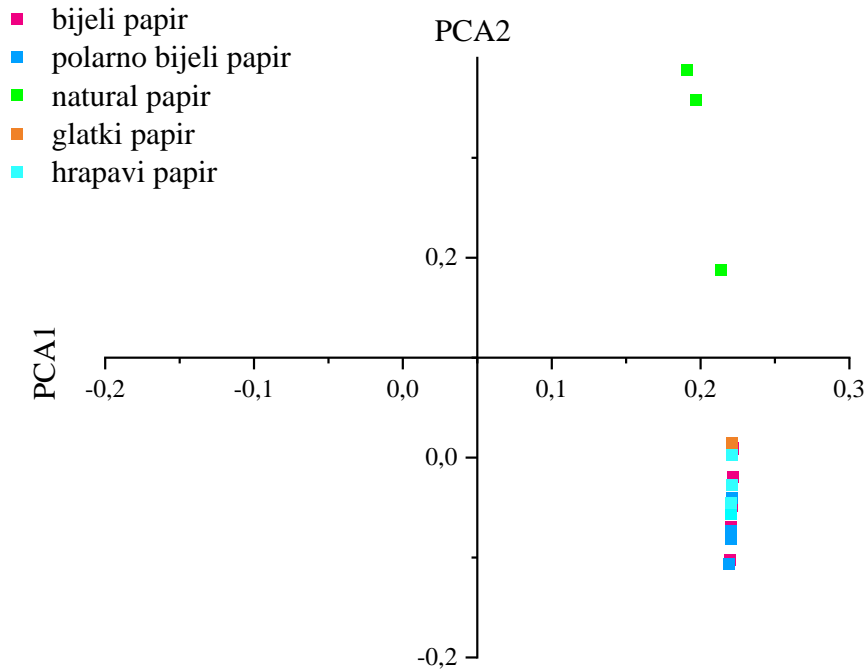
PC analiza originalnih uzoraka (Slika 9) je pokazala da papiri bez optičkih bjelila visoke vrijednosti na y osi i približavaju se nuli na x osi te su označeni zelenom bojom. Papiri s optičkim bjelilima u premazu zauzimaju veće vrijednosti na x osi i manje na y osi, označeni ljubičastom bojom. Dok papiri s najvećim udjelom optičkih bjelila zauzimaju najveće vrijednosti na x osi i niže vrijednosti po y osi te su označeni plavom bojom. Slijede papiri kojima su optička bjelila dodana u papirnu pulpu, takvi papiri zauzimaju najniže vrijednosti po y osi i imaju slične vrijednosti papirima s najvećim udjelom optičkih bjelila u premazu, po x osi te su označeni narančastom i cyan bojom.



Slika 10. PC analiza mjerenja uzoraka nakon izlaganja UV zračenju u trajanju od 5 h

Već nakon 5 h izlaganja papira UV zračenju došlo je do značajnih promjena u boji papira što možemo uočiti PC analizom, odnosno optička bjelila gube svoju funkcionalnost. Stoga su papiri s vrlo malim udjelom optičkih bjelila znatno promijenili svoj položaj na grafu. Zbog manje količine optičkih bjelila papir je brže poprmio žućkasti ton. Dok su papiri s većom

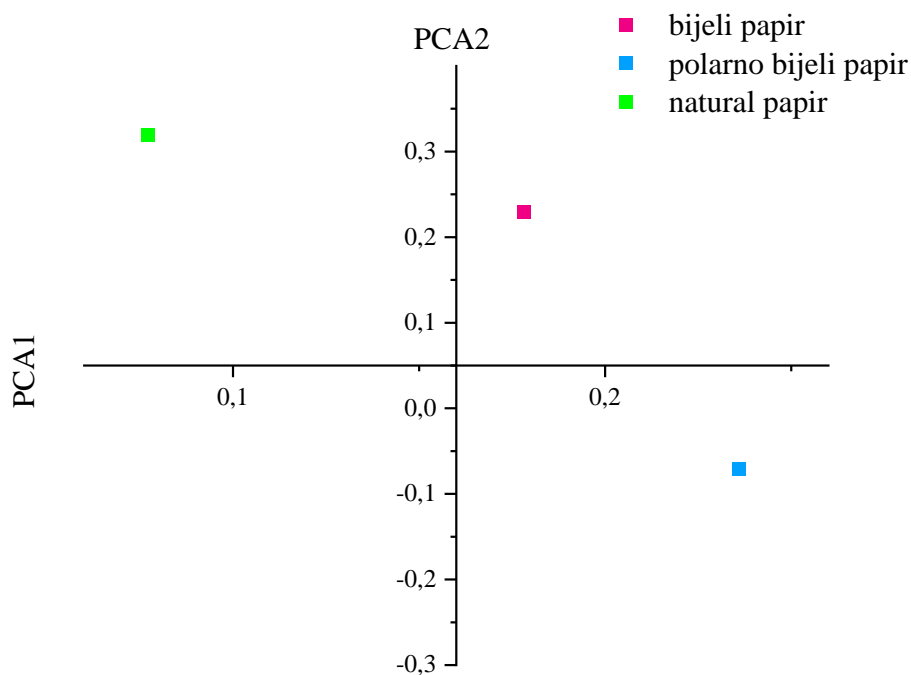
količinom optičkih bjelila pokazali manja odstupanja u boji, odnosno znatno manje su promijenili položaj na grafu u odnosu na graf PC analize prije izlaganja UV zračenju.



Slika 11.: PC analiza mjerenja uzoraka nakon izlaganja UV zračenju u trajanju od 20h

Nakon izlaganja papira 20 h UV zračenju (Slika 11) rezultati nisu znatno drugačiji od PC analize nakon 5h izlaganja UV zračenju. Možemo uočiti jednu bitnu razliku, a to je da papiri bez optičkih bjelila zauzimaju visoke vrijednosti po y osi. Dok su se ostali papiri smjestili na oko nule po y osi te idu prema minusu. Najniže vrijednosti zauzeo je polarno bijeli papir koji u sastavu ima najviše optičkih bjelila zatim slijedi papir s malo manjom količinom optičkih bjelila u svome sastavu te papiri optičkim bjelilima unutar pulpe. Najveće vrijednosti po y osi zauzimaju papiri bez optičkih bjelila i označeni su zelenom bojom.

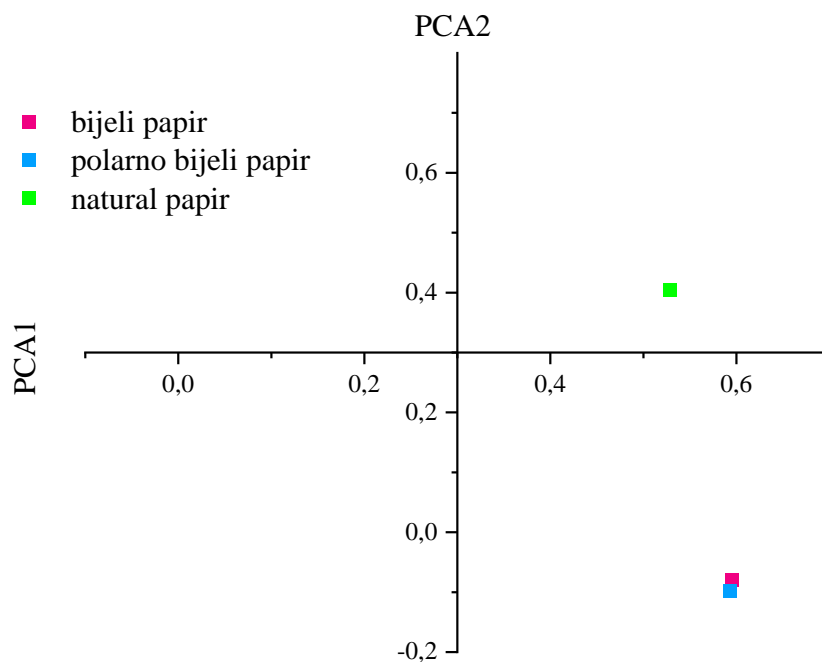
Na temelju PC analize moguće je mjerenjem fluorescencije bilo kojeg papira odrediti kakve su njegove optičke karakteristike i jesu li optička bjelila unutar papira i dalje aktivna, odnosno vrše li apsorpciju UV zračenja i emitiraju li ga kao vidljivo svjetlo koje uklanja dojam žute površine papira.



Slika 12. PC analiza mjerenja uzoraka prije izlaganja UV zračenju

PC analizom bijelog, polarno bijelog i natural papira gramature 130g/m^2 (Slika 12) provjeren je model grupiranja papira prema udjelu optičkih bjelila, te je dokazano kako se mjerenjem fluorescencije papira može odrediti količina optičkih bjelila unutar papira te njihova funkcionalnost. Što pokazuje svoju iznimnu korist i primjenu prilikom tiska na papir kojemu ne znamo sastav. Nakon mjerenja fluorescencije može se utvrditi sastav papira s obzirom na optička bjelila odnosno njihovu količinu koja će kasnije utjecati na boju otiska prilikom starenja papira.

Provjeren je model i nakon 20 h izlaganja papira UV zračenju PC analizom bijelog, polarno bijelog i natural papira gramature 130 g/m^2 (Slika 13), te je dokazano kako se mjerenjem fluorescencije papira tokom njegovog starenja može odrediti količina optičkih bjelila unutar papira te njihova postojanost. Prema tome možemo odrediti kolika je količina optičkih bjelila i nakon starenja papira funkcionalna. Tako je omogućeno određivanje je li papir i dalje pogodan za tisak s obzirom na njegova optička svojstva tokom starenja.



Slika 13. PC analiza mjerenja uzoraka nakon izlaganja UV zračenju (20h)

Ova metoda određivanja vrste papira na temelju mjerenja fluorescencije može se primijeniti na svim papirima nepoznatog sastava ili upitne količine optičkih bjelila koja su iznimno bitna za kvalitetu otiska i nakon starenja papira. Također može se odrediti i funkcionalnost optičkih bjelila tokom starenja te na temelju koliko će biti odstupanje boje papira od početnog tona, odnosno koliko će bijeli papir tokom starenja poprimiti žuti ton.

9. ZAKLJUČAK

Sve postavljene hipoteze prije početka rada uspješno su potvrđene eksperimentom. Papiri s optičkim bjelilima dodanim u pulpu pokazali su najveću otpornost na izlagane UV zračenju, odnosno optička bjelila u tim papirima i nakon određenog vremena ostaju aktivna i daju dobru bjelinu papiru. Dok papiri s vrlo malim udjelom optičkih bjelila tokom starenja nemaju ekstremna odstupanja u boji papira prije i nakon njegovog izlaganja UV zračenju jer je žućkasti ton u papiru konstantno prisutan, na početku u manjoj mjeri te se starenjem njegova izražajnost pojačava. Papiri s velikom količinom optičkih bjelila ima najizraženija odstupanja

u boji te papir dobiva žućkasti ton, optička bjelila više nisu aktivna u tolikoj mjeri. Pomoću PC analize moguće je mjerenjem fluorescencije bilo kojeg papira odrediti kakve su njegove optičke karakteristike i jesu li optička bjelila unutar papira i dalje aktivna, odnosno vrše li apsorpciju UV zračenja i emitiraju li ga kao vidljivu svjetlost koje uklanja dojam žute površine papira. Na ovaj način napravljen je uzorak prema kojemu se nepoznate vrste papira mogu klasificirati prema količini optičkih bjelila i prema njihovoj aktivnosti. Također je moguće odrediti jesu li optička svojstva pojedinog papira pogodna za tisak prema referentnim mjerljivim vrijednostima.

10. POPIS LITERATURE

- [1] E. Billa, E. Koutsoula, and E. G. Koukios, “Fluorescence analysis of paper pulps,” *Bioresour. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 25–33, 1999, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00097-8.
- [2] T. H. Chia and M. J. Levene, “Detection of counterfeit U . S . paper money using intrinsic fluorescence lifetime,” vol. 17, no. 24, pp. 22054–22061, 2009.
- [3] D. Ottenio, J.-Y. Escabasse, and B. Podd, “PACKAGING MATERIALS 6. PAPER AND BOARD FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS Prepared under the responsibility of the ILSI Europe Packaging Material Task Force ILSI Europe Report Series REPORT,” 2004.
- [4] H. Holik, *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper Global Legislation for Food Packaging Materials*. Wiley, 2013.
- [5] N. Pauler, *Paper optics*. AB Lorentzen & Wettre, 2012.
- [6] T. Linder, T. Löfqvist, K. Scattering, and M. Carlo, “Anisotropic light propagation in paper,” vol. 27, no. 2, 2012.
- [7] P. Bajpai, *Optical Properties of Paper*. 2018.
- [8] N. Johansson *et al.*, *Measuring and modelling light scattering in paper*, no. 224. 2015.
- [9] G. Rogers, O. Corblet, T. Fournel, and M. Hebert, “Measurement of the diffusion of light within paper,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 36, no. 4, pp. 636–640, 2019, doi: 10.1364/JOSAA.36.000636.
- [10] D. Modrić, S. Bolanča, and R. Beuc, “Monte Carlo modeling of light scattering in paper,” *J. Imaging Sci. Technol.*, vol. 53, no. 2, p. 20201, 2009.
- [11] L. Gustafsson Coppel *et al.*, *Whiteness and Fluorescence in Layered Paper and Board : Perception and Optical Modelling*. 2012.
- [12] L. Brand and M. L. Johnson, “An Introduction to Fluorescence Spectroscopy,” p. 15, 2011, [Online]. Available: <http://books.google.com/books?id=GgFXweh0hmQC&pgis=1>.

- [13] J. C. Zwinkels, “Errors and accuracies in integrating sphere measurements of diffuse reflectance and transmittance.” 1988.
- [14] J. C. Zwinkels, P. C. DeRose, and J. E. Leland, *Spectral Fluorescence Measurements*, 1st ed., vol. 46. Elsevier Inc., 2014.
- [15] P. S. Shaw and Z. Li, “On the fluorescence from integrating spheres,” *Appl. Opt.*, vol. 47, no. 21, pp. 3962–3967, 2008, doi: 10.1364/AO.47.003962.
- [16] A. E. Siegrist, C. Eckhardt, J. Kaschig, and E. Schmidt, “Optical brighteners.,” vol. 25. Wiley-VH Verlag GmbH & Co., Hoboken, NJ, 2012, doi: DOI: 10.1002/14356007.a18_153.
- [17] A. Paper, “Munken Kristall Munken Kristall,” 2021.
- [18] Arctic Paper, “Munken kristall rough,” 2021.
- [19] A. Paper, “Arctic volume highwhite,” 2022.
- [20] A. Paper, “Arctic volume white,” 2021.
- [21] A. Paper, “Arctic volume ivory,” 2021.
- [22] A. Paper, “ENVIRONMENTAL PRODUCT DECLARATION FOR PAPER Arctic Volume White,” 2021.
- [23] Arctic, “ENVIRONMENTAL PRODUCT DECLARATION FOR PAPER Arctic Volume HighWhite,” 2021.
- [24] A. Paper, “ENVIRONMENTAL PRODUCT DECLARATION FOR PAPER Arctic Volume Ivory,” 2021.
- [25] Arctic Paper, “ENVIRONMENTAL PRODUCT DECLARATION FOR PAPER Munken,” 2021.
- [26] Cofomegra, “Solarbox-Data Sheet,” 2018. [Online]. Available: http://www.n-wissen.com/files/N-Wissen-GmbH-Leaflet_Solar-Box_Xenon-Test-Chamber_w6stg641.pdf.
- [27] M. Vukoje, K. Itrić Ivanda, R. Kulčar, and A. Marošević Dolovski, “Spectroscopic Stability Studies of Pressure Sensitive Labels Facestock Made from Recycled Post-Consumer Waste and,” vol. 12, no. 1703, pp. 1–15, 2021.
- [28] J. Schmee and T. W. Anderson, *An Introduction to Multivariate Statistical Analysis*, vol. 28, no. 2. 1986.

11.SAŽETAK

Primjena fluorescencijske spektroskopije u klasifikaciji papira s obzirom na zastupljenost optičkih bjelila

Tea Farkaš

Cilj ovoga rada bio je ispitati učinak optičkih bjelila u papiru tokom njegovog starenja te utvrditi način kojim će se moći kvalificirati vrsta optičkih bjelila u papiru prema njegovoj fluorescenciji. U tu svrhu analizirani su uzorci različitih vrsta papira s različitim udjelom optičkih bjelila i različitih gramatura. Fluorescencijska spektroskopija je mjerena prije i nakon izlaganja uzoraka UV zračenju u trajanju od 5, 10, 15 i 20 h. Kako papir starenjem mijenja svoje obojenje, odnosno bijeli papiri poprimaju žućkasti ton, tako se i vrijednost fluorescencije koju je moguće izmjeriti sa spektrometrom, mijenja. Kako postoji velik broj vrsta papira tako se i njihova promjena vrijednosti fluorescencije razlikuje ovisno o vrsti. Početne vrijednosti fluorescencije ovise o vrsti optičkih bjelila koje papir sadrži te njihovoj količini u papiru. Upravo ta optička bjelila omogućuju da papir bude bijeli ili da vidno ima žućkasti ton. Prema zaključku izvedenom izrađenim mjerenjima fluorescencije može se primjenom PC analize mjerenja odrediti kojom su od tri moguće metode dodana optička bjelila u papiru.

KLJUČNE RIJEČI: optička bjelila, fluorescencija, papir, spektroskopija, ubrzano starenje

12.SUMMARY

Application of fluorescence spectroscopy in paper classification with regard to the presence of optical brighteners

Tea Farkaš

The aim of this paper was to examine the effect of optical whitening agents in the paper during its ageing process in order to determine the way in which it will be possible to qualify the type of optical brighteners within the paper according to its fluorescence. For this purpose, samples of different types of paper with different ratios of optical brighteners and different grammages were analyzed. Fluorescence spectroscopy was measured before and after exposure of the samples to UV radiation for 5, 10, 15 and 20 h. As paper changes its color

with age, ie white papers take on a yellowish tone, so the value of fluorescence that can be measured with a spectrometer changes. As there are many types of paper, their change in fluorescence values varies depending on the type of optical whitening agents the paper contains and their ratio in the paper. It is these optical whitening agents that allow the paper to be white or to have a visibly yellowish tone. According to the conclusion made by the measured fluorescence measurements, the use of PC analysis of measurements can determine which of the three possible methods added optical brighteners in paper.

KEY WORDS: optical brighteners, fluorescence, paper, spectroscopy, accelerated ageing

13. ŽIVOTOPIS AUTORA

Tea Farkaš rođena je 20.01.2000. u Virovitici. Prirodoslovno- matematičku gimnaziju završila je 2018. godine, zatim je upisala preddiplomski studij Tehničko-tehnološkog smjera na Grafičkom fakultetu. Sada završava 1. godinu diplomskog studija Grafičkog fakulteta, Tehničko-tehnološkog usmjerenja, modul Grafička tehnologija. Sve akademske godine završila je s izvrsnim uspjehom. Po završetku preddiplomskog studija proglašena je dobitnicom Dekanove nagrade za najbolju studenticu cijelog preddiplomskog studija (summa cum laude).

Tijekom studija otkrila je razne grane grafičke struke, no najveću želju za istraživanjem i prikupljanjem znanja u njoj je probudila proizvodnja i tisak ambalaže. Zahvaljujući izvrsnom prenošenju znanja od strane profesora Grafičkog fakulteta, istražila je i stekla široko znanje o tiskarskim tehnikama i materijalima. Bolje razumijevanje izazova s kojima se susreće ova industrija potvrdilo je njezinu odluku o usmjeravanju fokusa i interesa prema tom segmentu. Vrlo je ambiciozna i organizirana osoba koja voli izazove te obožava istraživati inovacije u grafičkom području.