



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
ГРАФИЧКО ИНЖЕЊЕРСТВО И
ДИЗАЈН



М.С. Ивана Орос

ИНДИКАТОРИ СТАРЕЊА СРЕДСТВА ЗА ВЛАЖЕЊЕ У ОФСЕТ ШТАМПИ

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Нови Сад, 2015.



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска публикација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	М.С. Ивана Орос
Ментор, МН:	Проф. др Јелена Киурски
Наслов рада, НР:	Индикатори старења средства за влажење у офсет штампи
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски
Земља публиковања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	АП Војводина
Година, ГО:	2015.
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Факултет техничких наука, Трг Доситеја Обрадовића 6, Нови Сад
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	6/137/117/23/86
Научна област, НО:	Графичко инжењерство и дизајн
Научна дисциплина, НД:	Графичко инжењерство и дизајн
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Средство за влажење, старење, физичко-хемијски индикатори, мултиваријантна анализа, офсет штампа
УДК	
Чува се, ЧУ:	У библиотеци Факултета техничких наука у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	Истраживање старења средства за влажење у реалним условима током 8-часовног радног времена у процесу офсет штампе је омогућило сагледавање критичних фактора деактивације средства за влажење и представља основ за праћење кинетике структурних и физичко-хемијских промена активних компоненти средства за влажење. Такође, истраживање обезбеђује и дефинисање могућих механизма хемијских процеса који условљавају пад активности присутних компоненти средства за влажење током процеса старења.
Датум прихватања теме, ДП:	
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: др Мирјана Војиновић Милорадов, проф. емеритус
	Члан: др Мирослав Гојо, ред. проф.
	Члан: др Миљана Прица, доцент
	Члан: др Петар Ускоковић, ред. проф.
	Члан: др Небојша Ралевић, ред. проф.
	Члан, ментор: др Јелена Киурски, ред. проф.
	Потпис ментора



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monographic publication
Type of record, TR :	Textual material, printed
Contents code, CC :	PhD Thesis
Author, AU :	M.S. Ivana Oros
Mentor, MN :	Professor Jelena Kiurski, Ph.D.
Title, TI :	The indicator of fountain solution aging in offset printing
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Vojvodina
Publication year, PY :	2015.
Publisher, PB :	Author's reprint
Publication place, PP :	Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovica 6, Novi Sad
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	6/137/117/23/86
Scientific field, SF :	Graphic Engineering and Design
Scientific discipline, SD :	Graphic Engineering and Design
Subject/Key words, S/KW :	Fountain solution, aging, physico-chemical indicators, multivariate analysis, offset printing
UC	
Holding data, HD :	The Library of Faculty of Technical Sciences, Novi Sad
Note, N :	
Abstract, AB :	The investigation of fountain solution aging in real condition during 8-hr working shift of offset printing process allows an overview of the critical factors of fountain solution deactivation and represents the basis for monitoring the structural and physico-chemical changes of active components of fountain solution. Also, the investigation defines the possible mechanism of chemical processes which cause the decreasing of activity of present components in fountain solution during aging process.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	
President:	Mirjana Vojinović Miloradov, Ph.D., Professor Emeritus
Member:	Miroslav Gojo, Ph.D., Professor
Member:	Miljana Prica, Ph.D., Assistant Professor
Member:	Petar Uskoković, Ph.D., Professor
Member:	Nebojša Ralević, Ph.D., Professor
Member, Mentor:	Jelena Kiurski, Ph.D., Professor

Mentor's sign

Посебну захвалност дугујем ментору др Јелени Киурски, редовном професору Факултета техничких наука у Новом Саду на огромној подршци, помоћи и корисним саветима које ми је пружала током израде дисертације.

Захваљујем се др Небојши Ралевићу, редовном професору Факултета техничких наука у Новом Саду на помоћи у реализацији статистичке обраде података у оквиру дисертације.

Неизмерну захвалност дугујем свом супругу Владимиру, родитељима Браниславу и Јулки, као и брату Игору, који су ми поред ослонца у животу били и извор снаге да истрајем и дођем до циља.

Истраживања реализована у оквиру докторске дисертације су потпомогнута средствима Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије у оквиру Пројекта ТР 34014: „Карактеризација кинетике и утицаја високо хазардних (emerging) полутаната отпадних токова графичке индустрије“.

САДРЖАЈ

1. Увод	1
1.1 Циљ рада и хипотеза истраживања.....	1
1.2 Начин решавања проблема.....	2
2. Истраживање теоријских прилаза у решавању проблема	4
2.1 Трендови развоја и актуелна истраживања о средству за влажење.....	4
2.1.1 Хемијски састав средства за влажење.....	7
2.1.2 Карактеристике средства за влажење.....	17
2.2 Механизам старења материјала.....	30
2.2.1 Појам и процеси деактивације средства за влажење.....	30
2.2.1.1 Тровање средства за влажење.....	31
2.2.1.2 Старење средства за влажење.....	33
2.2.2 Значај проучавања процеса старења.....	33
2.2.3 Деактивација и регенерација средства за влажење.....	35
3. Експериментални део	40
3.1 Узорци средства за влажење.....	40
3.2 Мониторинг квалитета средства за влажење током процеса старења.....	41
3.2.1 Методолошки приступ испитивању старења средства за влажење.....	41
3.3 Физичко-хемијске методе испитивања старења средства за влажење.....	42
3.3.1 Квалитативна анализа основних компоненти средства за влажење.....	48
3.3.2 Квантитативна анализа свежег и коришћеног средства за влажење.....	48
3.4 Мултиваријантна статистичка анализа података.....	49
4. Резултати и дискусија	52
4.1 Анализа квалитета средства за влажење.....	52
4.1.1 Резултати УВ/ВИС спектроскопске методе.....	53
4.1.2 Резултати ИР спектроскопске методе.....	64
4.1.3 Резултати испитивања физичко-хемијских параметара.....	69
4.1.3.1 рН вредност.....	70
4.1.3.2 Електрична проводљивост.....	71
4.1.3.3 Биолошка потрошња кисеоника.....	72
4.1.3.4 Хемијска потрошња кисеоника.....	73
4.1.3.5 Растворени кисеоник.....	75
4.1.3.6 Укупне суспендоване материје.....	76
4.1.3.7 Нитрати.....	77

4.1.3.8 Нитрити	78
4.1.3.9 Сулфати	79
4.1.3.10 Хлориди	80
4.1.3.11 Укупни азот	81
4.1.3.12 Укупни сумпор	83
4.1.3.13 Укупни фосфор	85
4.1.3.14 Укупни хром	86
4.1.3.15 Бакар	87
4.1.3.16 Укупно гвожђе	88
4.1.3.17 Никал	89
4.1.3.18 Олово	89
4.1.3.19 Цинк	91
4.1.3.20 Жива	92
4.1.3.21 Кадмијум	92
4.1.3.22 Алуминијум	93
4.1.3.23 Сребро	94
4.1.4 Статистичка анализа резултата	94
4.1.4.1 Кластер анализа	101
4.1.4.2 Анализа главне компоненте	103
4.2 Сумарни дискусионни приказ	113
5. Закључци	119
6. Литература	123
Листа скраћеница	130
Кратка биографија	131
Списак научних радова	132

1. УВОД

1.1 Циљ рада и хипотеза истраживања

Графичка индустрија је једна од највећих прерађивачких индустрија у којој се по обиму примене издваја офсет техника штампе са учешћем од 85% укупне графичке производње. Примена офсет штампе захтева познавање физичко-хемијских карактеристика коришћених материјала, материјалних биланса, као и природе физичко-хемијских појава на којима се офсет процес темељи.

Унапређење процеса офсет штампе и добијање квалитетних графичких производа подразумева побољшање активности и успостављање стабилности средства за влажење чије се карактеристике током процеса штампе неће битно мењати. Стога, трајност средства за влажење, управо одређена стабилном активношћу у процесним условима током дужег временског периода, представља једну од најважнијих особина која значајно утиче на економичност примене.

Средство за влажење представља један од незаобилазних основних материјала процеса офсет штампе без којег производња графичких производа не би била могућа. У састав средства за влажење улазе вода (чесменска или дејонизована), алкохол, пуфер, гумиарабика, корозиони инхибитори, биоциди и адитиви. Доследно и правилно мешање свих основних састојака средства за влажење утиче на физичко-хемијске карактеристике током процеса штампе. Свака промена квалитета средства за влажење током штампе зависи и од квалитета осталих улазних материјала (штампарска боја, материјал за штампу, средство за чишћење и друго), тиража и брзине штампе. Током процеса штампе се остаци штампарске боје, папирне прашине, спреј прахови, средства за чишћење, копирних слојева и друге материје, обично депонују на цилиндру носиоцу гуменог омотача а посредством ваљака за влажење преносе са штампарске форме у систем за влажење и уређај за кондиционирање. На тај начин се средству за влажење мењају карактеристике, односно повећава рН вредност, електрична проводљивост, садржај укупних суспендованих материја, као и концентрација тешких метала. Поред тога, наведени параметри утичу у великој мери на век трајања средства за влажење, односно, варијацију квалитета и процес старења чинећи средство за влажење неупотребљивим. Правовременим и континуираним мониторингом квалитета и процене животног века средства за влажење је могуће избећи промене карактеристика средства за влажење током процеса штампе и истовремено спречити деактивацију и „тровање“, односно старење.

Старење средства за влажење је последица хемијских и физичких процеса који се одигравају различитим брзинама током интеракције средства за влажење са штампарском формом/бојом/подлогом, изазивајући промене полазне структуре активних компонената које доводе до трајне деактивације средства за влажење и смањења његове ефикасности. Разноврсност ових процеса (тровање у присуству нечистоћа, реакције у течној фази и губитак активне компоненте), као и честа међусобна повезаност, чини ову област истраживања веома сложеном и изазовном. Испитивање феномена деактивације средства за влажење, односно процеса који утичу на постепено смањење активности током примене је веома значајно за офсет штампу.

Тумачење феномена старења средства за влажење је могуће употпунити и кроз примену мултиваријантних статистичких метода, кластер анализе и анализе главне компоненте. Смањујући скуп оригиналних података, кластер анализа и анализа главне компоненте помажу праћење варијација физичко-хемијских параметара, као и идентификацију главних индикатора одговорних за старење средства за влажење у току производног процеса. Стога је основни циљ докторске дисертације да се праћењем динамике промена физичко-хемијских параметара уз примену мултиваријантних статистичких метода, кластер анализе и анализе главне компоненте, идентификују главни извори/фактори тровања, односно деактивације, средства за влажење који ће послужити за успешну процену старења средства за влажење током процеса офсет штампе.

Да би се дефинисани циљ докторске дисертације испитао поставља се следећа хипотеза истраживања: *Могуће је извршити процену старења средства за влажење у току 8 сати по сату производње у 8 одабраних штампарија уз праћење промене физичко-хемијских параметара и примену мултиваријантних статистичких метода.*

Разјашњавањем механизма деактивације средства за влажење уз идентификацију главних индикатора старења би се свакако у великој мери допринело унапређењу графичке производње уз значајне финансијске уштеде и усклађивање графичке индустрије са основним принципима заштите и унапређења животне средине и одрживог развоја. Обезбедила би се и полазна основа за унапређење постојећих активних компоненти средства за влажење или развијање нових компоненти побољшаних карактеристика, као и унапређење постојећих система за регенерацију у смислу побољшане ефикасности рада.

1.2 Начин решавања проблема

Приступ карактеризацији физичко-хемијских параметара одговорних за промену у квалитету средства за влажење спроведен је на основу фундаменталних теоријских сазнања о основним активним компонентама средства за влажење и променама њихових карактеристика услед интеракције са штампарском формом/бојом/подлогом. Значајан допринос карактеризацији физичко-хемијских параметара средства за влажење даје и приказ претходно спроведених истраживања у овој области.

Опис механизма старења средства за влажење представља оригиналну и вредну теоријску подлогу за боље разумевање тока деактивације активних компоненти средства за влажење током процеса офсет штампе, али ће истовремено олакшати дефинисање и тумачење варијација квалитета средства за влажење, као и критичних параметара одговорних за старење током процеса штампе.

Испитивање структуре и „затрованости“ средства за влажење органским и неорганским материјама током процеса офсет штампе биће омогућено коришћењем релевантних инструменталних и аналитичких метода. Након утврђивања вредности испитиваних физичко-хемијских параметара оригинални скуп добијених података биће подвргнут мултиваријантној статистичкој обради кроз примену кластер анализе

и анализе главне компоненте са циљем утврђивања главних индикатора старења средства за влажење.

Резултати испитивања ће указати на главне изворе варијације квалитета средства за влажење и нивое доминантности испитиваних параметара и дати значајна сазнања у погледу активности и стабилности коришћених активних компоненти средства за влажење током процеса офсет штампе. На тај начин би резултати испитивања послужили развоју новог и стабилнијег средства за влажење којим би се истовремено и значајно унапредио процес офсет штампе.

2. ИСТРАЖИВАЊЕ ТЕОРИЈСКИХ ПРИЛАЗА У РЕШАВАЊУ ПРОБЛЕМА

2.1 Трендови развоја и актуелна истраживања о средству за влажење

У конвенционалној офсет штампи је неопходно обезбедити да нештампајуће површине на штампарској форми прихватају средство за влажење а одбијају штампарску боју. То се остварује током израде штампарске форме на начин што се будуће нештампајуће површине најчешће десензибилишу танким слојем гумиарабике (PNEAC, 1995; The European Commission, 2003; Sappi, 2004b; INTERGRAF, 2010; Deshpande, 2011; Vroegop & Hesteren, 2012).

Средство за влажење има неколико функција, али се пре свега захтева да одржи хидрофилни карактер нештампајућих површина, односно да десензибилизује нештампајуће површине како не би прихватиле штампарску боју током процеса штампе. Поред тога средство за влажење треба да обезбеди:

- влажење нештампајућих површина на штампарској форми,
- брзо ширење по нештампајућим површинама и при већим брзинама штампе,
- одржавање правилног емулговања са штампарском бојом,
- одговарајући вискозитет боје како би био што бољи пренос боје на цилиндар носилац гуменог омотача,
- чишћење штампарске форме од присутних нечистоћа,
- хлађење штампарске форме током процеса штампе (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Deshpande, 2011; Vroegop & Hesteren, 2012).

Средство за влажење се наноси на штампарску форму непосредно пре наношења штампарске боје и има афинитет ка нештампајућим, хидрофилним, површинама које тренутно кваси. Да би се одржале хидрофилне карактеристике нештампајућих површина, а самим тим и њихова неосетљивост на штампарску боју, потребно је током процеса штампе континуирано наносити униформан слој средства за влажење на штампарску форму. Наведени слој средства за влажење спречава накнадно прихватање штампарске боје на нештампајуће површине (Deshpande, 2011; Vroegop & Hesteren, 2012).

Нештампајуће површине на штампарској форми могу да се квасе коришћењем киселог, неутралног и базног средстава за влажење. Иако постоји тренд ка употреби неутралног средства за влажење, кисела средства за влажење су и даље у широј употреби због ефикасности гумиарабике, која се најбоље раствара и најефикаснија је у киселим срединама (Vroegop & Hesteren, 2012).

Кисело средство за влажење (рН вредност 4,8 - 5,3) је најраспрострањеније у комерцијалној офсет штампи, јер даје најбоље резултате у погледу побољшане заштите штампарске форме и продужетка животног века, као и смањеног утицаја на квалитет одштампаних отисака (растер тонска вредност, квалитет линије и текста, оштрина и друго) (Eldred, 2001; Radencic & Bohan, 2007; Novaković et al., 2009;

Kiurski & Oros, 2012; Mahadik & Jadhav, 2012; Oros, 2012; Vroegop & Hesteren, 2012). Истовремено кисела средства за влажење су компатибилна са свим врстама офсет штампарских боја. Међутим, како кисела средства за влажење захтевају присуство много више активних супстанци за ефикасно функционисање него неутрална и алкална, најскупља су за производњу. Раније су кисела средства за влажење била припремана мешањем гумиарабике, хромата или фосфата, алкохола и магнезијум нитрата са водом (Glatfelter, 2005; Deshpande, 2011; Mahadik & Jadhav, 2012; Vroegop & Hesteren, 2012). Последњих година се за припрему киселог средства за влажење користи чесменска вода, пропан-2ол (изопропил алкохол - IPA) и „концентрат“ у чији састав улазе: соли за хидрофилизацију, пуфери, површински активне материје, средства за повећање вискозитета, гумиарабика, растварачи, додаци за подмазивање, агенси за контролу емулговања, инхибитори корозије, биоциди и антипенушавци (Eldred, 2001; Glatfelter, 2005; Mahadik & Jadhav, 2012; Vroegop & Hesteren, 2012). Са коришћењем киселог средства за влажење су истовремено развијена и неутрална и алкална средства за влажење.

Неутрална и алкална средства за влажење се састоје од површински активних материја/емулгатора и фосфата/силиката, да би обезбедила одговарајуће чишћење и десензибилизацију штампарске форме. Првенствено су развијена неутрална и алкална средства за влажење да би се смањили трошкови производње киселог средства за влажење. Нашла су посебну примену код новинске штампе, из разлога што новински папир није високог квалитета, а и не захтева се трајност одштампаних производа (Eldred, 2001; Mahadik & Jadhav, 2012; Vroegop & Hesteren, 2012). Међутим, наведена средства за влажење не могу да обезбеде захтеване карактеристике најновијих штампарских машина које имају побољшане перформансе у погледу чишћења и наношења средства за влажење. Неутрална и алкална средства за влажење не чисте довољно ефикасно и брзо штампарску форму при већим брзинама штампе и не могу да се користе са новијом генерацијом боја на бази биљних уља. Резултат мешања боје на бази биљног уља и алкалног средства за влажење су сапуни растворљиви у води, који негативно утичу на перформансе штампарске машине и квалитет одштампаних производа. Чињеница да новије штампарске машине не функционишу правилно при рН вредностима већим од 4 је потиснула алкално и неутрално средство за влажење из употребе. Од 2000. године алкална и неутрална средства за влажење су све мање у употреби у новинској штампи због алкалности (опсег рН вредности од 7 до 11) и непријатног мириса који шире услед интензивног развоја микроорганизама (Deshpande, 2011; Mahadik & Jadhav, 2012)

Опсежне студије спроведене претходних година су најчешће испитивале кисела средства за влажење, промену њихових физичко-хемијских карактеристика током процеса штампе, као и њихов утицај на квалитет одштампаних табака. Испитиван је утицај физичко-хемијских параметара средства за влажење на квалитет одштампаних отисака (Kiurski & Oros, 2012); утицај рН вредности и проводљивости на округлост растерске тачке и крзавост линије и текста (Oros, 2012); утицај различитих средстава за влажење на различите папире за штампање (Sappi, 2004a); утицај средства за влажење на корозију делова штампарске машине током процеса штампе (Dragčević & Lovreček, 2012); ефекат корозивне отпорности средства за влажење на квалитет штампе и дуготрајност отисака (Radencić & Bohan, 2007); дифузију средства за влажење у премазе папира са каолином и калцијум карбонатом (Preston et al., 2008); површинску структуру емулзије боја/средство за влажење на моделованим материјалима за штампу (Hohne et al., 2008); модел квашења средства

за влажење и њихов утицај на топохемијске и физичке особине офсет папира (Tag et al., 2009); утицај папира на промену физичко-хемијских карактеристика средства за влажење (Gojo et al., 2004b); ефекат баланса штампарска боја/средство за влажење на вискозитет боје (Froberg et al., 2000); утицај алкохолне и безалкохолне офсет штампе на пораст тонске вредности и репродукцију тачке коришћењем неадсорбујућих материјала за штампу (Novaković et al., 2009); утицај тврдоће чесменске воде у средству за влажење на квалитет новинске штампе и корозију (Fuchs et al., 1996) и друго.

Прегледом актуелних истраживања о средству за влажење у процесу офсет штампе се дошло и до сазнања да је једна група аутора спроводила квалитативну и квантитативну анализу средства за влажење применом релевантних инструменталних метода. У раду аутора Kiurski et al. (2010a) је спроведена квалитативна анализа основних састојака (чесменска вода, пропан-2ол и концентрат) и средства за влажење из процеса табачне офсет штампе применом релевантних спектроскопских метода. Анализом ултраљубичастих и видљивих (UV/VIS) спектра утврђено је смањење апсорпционих максимума 2-бутоксietанола настало услед деградације концентрата, који у раствору реагује са хидроксилним радикалима, -OH^\bullet , генеришући интермедијарно побуђено стање $^*\text{OH}^\bullet$. У инфрацрвеној (IR) области уочено је присуство интензивних трака на $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ и између 1360 и 1000 cm^{-1} , које одговарају присуству нечистоћа насталих у процесу штампе у реакцијама са другим материјалима, и последица су деградације органске материје у средству за влажење услед формирања хидроксилних група. Анализом спектралних података указано је на старење средства за влажење што за последицу има губитак способности квашења. Bewsher et al. (2001) су извршили квантитативну анализу анијонских компонената (алкилбензенсулфоната, карбоксилата и полифосфата) средства за влажење. За анализу су коришћене комбиноване методе, јоно-измењивачка и хроматографија на молекулским ситима и индуковано куплована плазма са атомском емисионом спектрометријом (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy - ICP-AES). Будући да су наведене анијонске компоненте присутне у пуферу и агенсима за контролу површинског напона, спроведена истраживања су се показала веома корисним и важним показатељима контроле квалитета средства за влажење у процесу штампе.

У значајном броју спроведених истраживања од стране аутора Votsa et al., 2001; Mihailov et al., 2002; Liu et al., 2003; Simeonov et al., 2003; Barraud et al., 2005; Mihailov et al., 2005; Praus, 2005; Papaioannou et al., 2007; Shrestha & Kazama, 2007; Abbas et al., 2008; Iscen et al., 2008; Jerić et al., 2009; Krishna et al., 2009; Ouali et al., 2009; Zhang et al. 2009; Shihab et al., 2010; Perišić et al., 2012, примењиване су мултиваријантне статистичке методе, кластер анализа и анализа главне компоненте, у процени квалитета индустријских отпадних вода (текстилна индустрија и друго), површинских и подземних вода, река и језера, али не и отпадних токова графичке индустрије.

Поред тога што је преглед литературних навода указао на неопходност познавања састава и промена физичко-хемијских карактеристика киселог средства за влажење током процеса офсет штампе истовремено је и послужио као подстицај за могућу процену квалитета средства за влажење и идентификацију главних индикатора тровања кроз примену мултиваријантних статистичких метода у циљу што боље индикације старења, односно деактивације средства за влажење током процеса офсет штампе.

2.1.1 Хемијски састав средства за влажење

Да би средство за влажење могло да испуни све захтеве процеса офсет штампе, осим основног састојка (воде) додаје се и низ адитива за подешавање и одржавање одговарајућих карактеристика. Избор адекватних адитива је најбитнији из разлога што квалитет воде стално варира. Као адитиви се најчешће користе: соли за хидрофилизацију, пуфери, површински активне материје (ПАМ), средства за повећање вискозитета, гумиарабика, растварачи, додаци за подмазивање, агенси за контролу емулговања, инхибитори корозије, биоциди и антипенушавци (Eldred, 2001; Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Gojo, 2004a; Sappi, 2004a; Glatfelter, 2005; Cigula et al., 2007; Rizzo, 2008; Deshpande, 2011; Mahadik & Jadhav, 2012; Vroegop & Hesteren, 2012).

Сви наведени адитиви средства за влажење, осим пропан-2ола као површински активне материје, су на тржишту доступни као једна комплексна смеша органских материја, тзв. концентрат. Током припреме средства за влажење је веома важан редослед додавања основних састојака. Најпре се води додаје пропан-2ол, па тек онда концентрат како не би дошло до коагулације.

Вода (чесменска или дејонизована), пропан-2ол и концентрат заједно регулишу и одржавају релативну стабилност физичко-хемијских карактеристика средства за влажење, обезбеђују приближно једнаке услове током процеса офсет штампе, имају задатак да смање површински напон и повећају вискозност, а веома су важни и за постизање и стабилизацију одговарајуће рН вредности, за антикорозивну заштиту, ефекат хлађења, спречавање стварања пене и развоја алги, бактерија и микроорганизама.

Вода. Вода чини 82 до 88% средства за влажење, а како није доступна чиста, јер садржи велике количине гасова и минерала, веома је важно да ли се током припреме средства за влажење користи чесменска, дејонизована или деминерализована вода.

У чесменској води су најчешће присутне соли калцијума и магнезијума (карбонати, бикарбонати, хлориди, сулфати и нитрати) због којих је вода тврда. Соли магнезијума углавном не стварају проблеме, док соли калцијума у интеракцији са премазима из папира и пигментима из штампарских боја могу значајно да поремете процес офсет штампе (Sappi, 2004a; Hartmann, 2011; Kiurski, 2011a). За разлику од чесменске воде, дејонизована вода и вода третирана реверзном осмозом су веома чисте и не садрже јоне калцијума и магнезијума. Разлог томе је све већа употреба ефикасних јоноизмењивача и полупропустљивих мембрана у процесу уклањања минералних састојака (Sappi, 2004a; Hartmann, 2011).

Sappi (2004a) је упоредном анализом вредности рН, електричне проводљивости, укупне тврдоће, количине калцијума и магнезијума у чесменској, дејонизованој и деминерализованој води указано на квалитет нетретираних и третираних вода. Резултати су показали да се дејонизацијом и реверзном осмозом уклањају јони калцијума и магнезијума и елиминише укупна тврдоћа воде, табела 1. Ипак квалитет тако добијене воде није задовољавајућ за процес офсет штампе, јер садржај минерала у води позитивно утиче на баланс између штампарске боје и

средства за влажење. Стога је неопходно омекшаној или третираној води додати специјалан адитив за повећање тврдоће воде, тзв. „очвршчивач“ воде (Hartmann, 2011).

Табела 1. Квалитет чесменске и третиране воде за припрему средства за влажење (Sappi, 2004a)

Вода	рН вредност	Електрична проводљивост ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Укупна тврдоћа ($^{\circ}\text{dH}$)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)
Чесменска	7,65	430	11	50	10
Дејонизована	7,45	40	0	0	0
Деминерализована	6,50	30	0	0	0

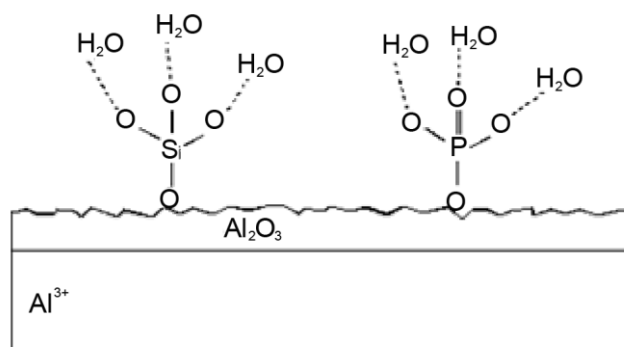
У случају да се штампари одлуче за коришћење чесменске воде у процесу припреме средства за влажење неопходно је да се одреде и одржавају у препорученим границама следећи физичко-хемијски параметри: укупна и карбонатна тврдоћа, рН вредност, електрична проводљивост, бикарбонати, хлориди, нитрати и сулфати, табела 2. Присуство хлорида и нитрата у чесменској води значајно утиче на корозију алуминијумске подлоге штампарске форме, штампарских цилиндара и делова штампарске машине. Бикарбонати директно утичу на рН вредност чесменске воде, а самим тим и средства за влажење (Bernd Schwegmann, 2006). Fuchs (1996) је испитивајући утицај тврдоће чесменске воде на квалитет новинске штампе и корозију металних делова штампарске машине дошао до закључка о неопходности одржавања тврдоће воде у опсегу од 8 - 14 $^{\circ}\text{dH}$ и одсуству хлоридних јона како би се задовољио квалитет штампе и спречила корозија металних делова у штампарској машини.

Табела 2. Квалитет чесменске воде за припрему средства за влажење (Sappi, 2004a)

Параметар	Вредност
Укупна тврдоћа	8 – 10 $^{\circ}\text{dH}$
Карбонатна тврдоћа	3 - 4 $^{\circ}\text{dH}$
рН вредност	7,2 \pm 0,4
Електрична проводљивост	320 \pm 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$
HCO_3^-	100 - 200 mg/l
Cl^-	25 mg/l
NO_2^-	20 mg/l
SO_4^{2-}	50 mg/l

Соли за хидрофилизацију. Влажењем штампарске форме се обнавља слој молекула који повећава способност везивања молекула воде солима за хидрофилизацију, које се налазе у средству за влажење. Неке неорганске соли, као на пример силикати (SiO_4^{4-}) или фосфати (PO_4^{3-}), које се адсорпцијом вежу на

нештампајуће површине штампарске форме, са алуминијумом Al^{3+} стварају хидрофилна једињења, слика 1. Грађа наведених соли, је да у својој структури имају високо поларне групе, слободне електронске парове, преко којих се „вежу“ молекули воде. На тај начин се додатно повећава хидрофилност нештампајућих површина на штампарској форми (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011).



Слика 1. Адсорпција силиката и фосфата на нештампајућим површинама штампарске форме (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Cigula et al., 2007)

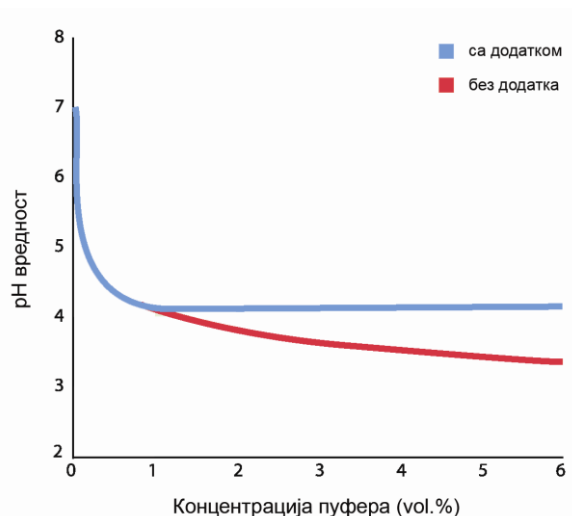
Фосфорна киселина, H_3PO_4 , или њена кисела со мононатијум фосфат, NaH_2PO_4 , су типичне компоненте средства за хидрофилизацију. Хидрофилизацијом штампарске форме се ствара нови хидрофилни слој којим се обезбеђује већа експлоатација и дуже коришћење штампарске форме током офсет штампе. Ипак хидрофилизацију није погодно вршити често јер средство за хидрофилизацију делује као депресант на штампајуће површине, па се може десити да у условима селективног квашења штампајуће површине престану да примају штампарску боју. Самим тим у мањој или већој мери опада и хидрофобност штампајућих површина (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Kiurski, 2011a).

Пуфери. У слабо киселим или слабо базним растворима електролита се промене рН вредности могу спречити додатком пуфера који својом дисоцијацијом могу да надокнаде утрошене водоничне јоне, или неутралишу настале водоничне јоне (Sappi, 2004a; Cigula et al., 2007; Vroegop & Hesteren, 2012; Kiurski, 2013a).

Додатак пуфера помаже одржавању киселости и успостављању константне рН вредности средства за влажење (приказано плавом линијом, слика 2), док одсуство пуфера доводи до опадања рН вредности средства за влажење (приказано црвеном линијом, слика 2). На слици 2 се уочава да се при концентрацији пуфера од 1 vol.% успоставља константна рН вредност средства за влажење од 4,1. Свако даље повећање концентрације пуфера након успостављања равнотеже рН вредност нема утицаја на промену у средству за влажење.

Оптимална рН вредност средства за влажење за одржавање максималне хидрофилности нештампајућих површина је између 4,8 и 5,3. Наведено уско подручје је веома повољно за одржавање стабилности превлаке Al_2O_3 и за контакт са штампарском бојом, јер омогућава довољно брзо сушење боје и спречава хемијске

промене на нештампајућим површинама штампарске форме за офсет штампу (Pourbaix, 1974; Hartmann, 2011).



Слика 2. рН вредност средства за влажење са и без додатка пуфера (Glatfelter, 2005)

У табели 3 су приказани различити системи пуфера који одржавају рН вредност у захтеваном подручју. Тартаратни (со винске киселине) и фосфатни (со фосфорне киселине) пуфери су нашли најзначајнију примену за регулацију рН вредности средства за влажење (Kumar, 1978; Kiurski 2013a).

Табела 3. Системи пуфера за одржавање рН вредности (Kiurski, 2013a)

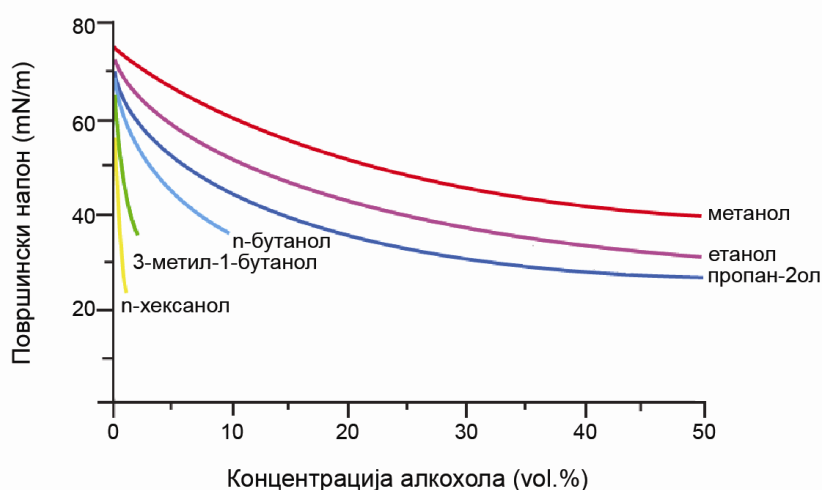
Пуфер	Оптимална рН вредност
Оксалатни	1,7
Тартаратни	3,6
Бифталатни	4,0
Фосфатни	6,8
Боратни	9,0
Карбонатни	10,0
Калцијум хидроксид	12,0

Површински активне материје. Вода без додатака површински активних материја има врло велики површински напон, па стога и слабије кваси нештампајуће површине на штампарској форми. Површински активне материје су грађене од великих молекула који имају поларни (функционална група -ОН, -NH₂, -COOH, -SO₃) и неполарни (угљоводонични радикал) део. Када се молекули површински активних материја додају води због свог неполарног дела мигрирају на водену површину. Како неполарне материје имају мању слободну површинску енергију, а тиме и мањи површински напон од поларних, смањују слободну површинску енергију и површински напон воде. Стога се површински активне материје додају

средству за влажење да смање слободну површинску енергију, површински напон, а на тај начин и контактни угао као меру квашења (Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011). У условима селективног квашења површински активне материје имају тенденцију да се концентришу на међуфазним површинама средство за влажење - ваздух - штампарска боја због присуства поларних група. При великим брзинама штампања, долази до брже измене међуфазних површина, па на тај начин површински активне материје морају брзо да дифундују да би прекрили нову граничну површину. Веома је важно током процеса штампе одржавати оптималне количине површински активних материја у средству за влажење, јер превише површински активних материја може да допринесе емулговању штампарске боје (Sappi, 2004a; Deshpande, 2011; Kiurski 2011).

Додатком површински активних материја средству за влажење се занемарљиво повећава рН вредност и занемарљиво смањује електрична проводљивост, али се знатно смањује површински напон и контактни угао (угао квашења) (повећањем концентрације површински активних материја) с тим да смањење зависи од врсте коришћених површински активних материја. Алкохоли се најчешће употребљавају за смањење површинског напона средства за влажење јер не утичу на постојећа физичко-хемијска својства нештампајућих и штампачућих површина (Kumar, 1978; Eldred, 2001; Hartmann, 2005; Kiurski, 2013a).

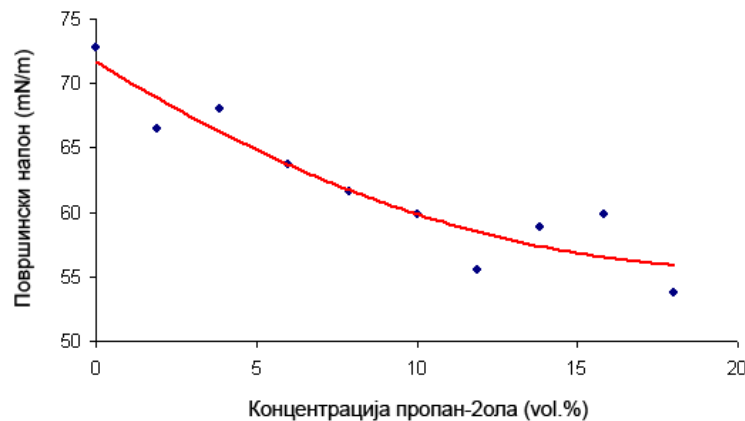
На слици 3 је приказан утицај врсте и концентрације алкохола на вредност површинског напона средства за влажење при температури од 20 °С. Алкохоли са дужим угљоводоничним ланцем (n-бутанол, 3-метил-1-бутанол и n-хексанол) при мањим концентрацијама значајно смањују површински напон средства за влажење за разлику од алкохола са краћим ланцем. n-хексанол при концентрацији од 2 vol.% смањује површински напон са 60 на 24 mN/m. Постепено смањење вредности површинског напона са повећањем концентрације се уочава код метанола, етанола и пропан-2ола (приказано црвеном, љубичастом и плавом линијом, слика 3).



Слика 3. Утицај различитих алкохола на вредност површинског напона средства за влажење (Kumar, 1978)

Пропан-2ол се показао као најефикаснија површински активна материја, јер смањује површински напон воде током припреме средства за влажење за 40 mN/m, слика 3. На слици 4 је приказана зависност површинског напона средства за влажење

од концентрације пропан-2ола. Са повећањем концентрације пропан-2ола се смањује вредност површинског напона средства за влажење. Иако је додаток пропан-2ола препуштен слободној процени штампара, оптимална вредност површинског напона средства за влажење од 45 mN/m се остварује додатком 10 - 15 vol.% пропан-2ола (Cigula et al., 2007), слика 4.



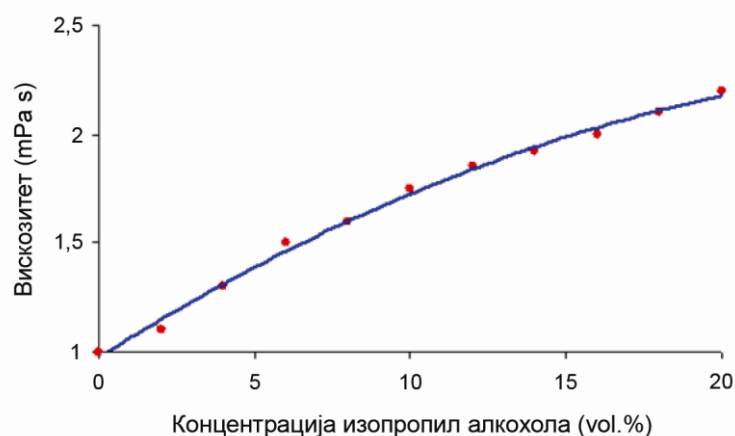
Слика 4. Зависност површинског напона средства за влажење од концентрације пропан-2ола (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Cigula et al., 2007)

Употреба пропан-2ола има још низ предности као што су: боље хлађење штампарске форме, повећање вискозности у циљу постизања униформног преноса средства за влажење, побољшано емулговање средства за влажење и штампарске боје, антибактеријски ефекат и редукција стварања пене (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Huber group, 2003; Sappi, 2004a; Hartmann, 2005; Deshpande, 2011). Ипак, цена пропан-2ола и његов утицај на загађење радне и животне средине довеле су до напора да се његова потрошња значајно смањи, или изврши потпуна замена са другим површински активним материјама, као што су: карбоксиметил целулоза, гликол, етан-1,2-диол, пропан-1,2-диол, пропан-1,2,3-триол и други. Предности наведених супституената укључују: ниску испарљивост која елиминише штетну емисију у радно окружење, већу ефикасност при мањим концентрацијама него што је случај са пропан-2олом (5 vol.% или мање), одсуство непријатних мириса, као и бољи квалитет штампе кроз смањено повећање растер тонске вредности и оштрије растерске тачке (DeJidas, 1999; Huber group, 2003; Deshpande, 2011). У раду аутора Novaković et al. (2009) је упоредном анализом утицаја алкохолног и безалкохолног средства за влажење на пораст тонске вредности и репродукцију тачке потврђено да безалкохолно средство за влажење доводи до мањег пораста растер тонских вредности. Механички пораст растер тонских вредности са безалкохолним средством за влажење је био безначајан за црну, магента и цијан, док је жута боја показала нешто веће вредности. Оптички пораст растер тонских вредности са безалкохолним средством за влажење је био већи у средњим тоновима него што је то био случај са алкохолним средством за влажење.

Средства за повећање вискозности. Иако се са повећањем вискозности средства за влажење смањује моћ квашења а самим тим и ефикасност средства за влажење, премала вредност вискозности имала би за последицу отежан пренос средства за влажење до површине штампарске форме. Стога је врло битно имати

дефинисану вредност вискозности да би се осигурала довољна количина средства за влажење на штампарској форми, а и одабрати најпогоднији алкохол за обезбеђивање захтеване вредности вискозности. Пропан-2ол се користи и као средство за повећавање вискозности средства за влажење и његов утицај на вискозност је приказан на слици 5 (Cigula et al., 2007).

Повећањем концентрације пропан-2ола вискозност средства за влажење расте (слика 5), тако да није препоручљива ни превелика ни премала концентрација пропан-2ола у средству за влажење. Оптимална вискозност се остварује при концентрацији пропан-2ола од 10 - 15 vol.%.



Слика 5. Утицај концентрације пропан-2ола на вискозност средства за влажење (Fuji Hunt Photographic Chemicals, 2003; Cigula et al., 2007)

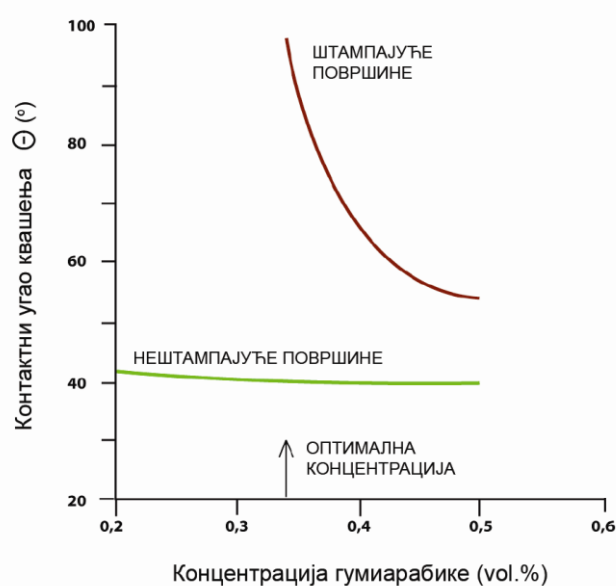
Многе замене за пропан-2ол скоро да немају утицај на вискозност средства за влажење, па стога такво средство за влажење има знатно мању вискозност од средства за влажење са пропан-2олом. Али један од начина да се повећа вискозност средства за влажење са супституентом је расхлађивање и одржавање средства за влажење у оптималним температурним условима (Sappi, 2004a; Deshpande, 2011).

Гумиарабика. Гумиарабика је сушена смола природног биљног порекла. Углавном се добија из дрвета багрема и растворљива је у води. По хемијском саставу гумиарабика је полисахарид и у својој структури има неколико поларних хидроксилних група (ОН), које омогућавају њену добру адсорпцију на површини штампарске форме. Диспергована у води гумиарабика има способност „упијања“ воде услед чега долази до појаве бубрења. Уједно гумиарабика је и хидрофилни колоид, јер штити штампарску форму од хемијских и механичких оштећења током руковања и након заустављања штампарске машине. Слој гумиарабике као хидрофилни колоид задржава соли за хидрофилизацију у стању гела (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Kiurski, 2011a; Gojo, & Mahović Poljaček, 2013).

Гумиарабика се наноси на штампарску форму пре процеса штампе. Процес адсорпције гумиарабике на површини алуминијумске штампарске форме је најбољи ако је рН вредност средства за влажење приближно 4. При нижим рН вредностима се гумиарабика лакше адсорбује на нештампајуће површине, из разлога што се у присуству фосфата оксидна превлака непрестано обнавља и што при нижим рН

вредностима средства за влажење долази до делимичне коагулације гумиарабике. Улога гумиарабике у офсет штампи је значајна, а примарни задатак је да адсорбује са нештампајућих површина већу количину воде и на тај начин спречи прихватање штампарске боје на нештампајуће површине. Гумиарабика приликом растварања у води треба да остави микроскопски пријемчиве слојеве за воду на штампајућим површинама. Ако је додатак гумиарабике у средству за влажење правилан, контактни угао на нештампајућим површинама је мали, а на штампајућим велики (Kumar, 1978; Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011; Kiurski, 2011a; Mahadik & Jadhav, 2012).

Утицај концентрације гумиарабике у средству за влажење на физичко-хемијску стабилност нештампајућих и штампајућих површина и њихово квашење је приказано на слици 6.



Слика 6. Утицај гумиарабике у средству за влажење на нештампајуће и штампајуће површине (Kumar, 1978)

Са слике 6 се уочава да оптимална концентрација гумиарабике од 0,33 vol.% у средству за влажење обезбеђује добро квашење нештампајућих површина ($\theta < 40^\circ$), док је контактни угао θ на штампајућим површинама већи од 90° . Уколико се дода прекомерно гумиарабике у средство за влажење контактни угао на нештампајућим површинама скоро да се не мења, док се контактни угао средства за влажење на штампајућим површинама нагло смањује. Тиме се смањује и физичко-хемијска стабилност штампајућих површина које постају мање хидрофобне.

Растварачи. Растварачи у процесу штампе имају секундарну улогу, јер служе за уклањање нечистоћа (масне и папирне наслага) са нештампајућих површина штампарске форме и цилиндра носиоца гуменог омотача. Таложене масних наслага на нештампајућим површинама би допринело привлачењу штампарске боје и као последица би се јавило тонирање на отиску. Из тог разлога је неопходно изабрати најпогоднији растварач чија ће употреба у великој мери умањити настајање масних и

папирних наслага током процеса штампе (Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003; Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011).

Пропан-2ол је нашао највећу примену као растварач средства за влажење, јер смањује растворљивост калцијумових соли због употребе чесменске воде, која је веома тврда и везује премазе из папира који могу да се таложе на цилиндру носиоцу гуменог омотача. Супституенти пропан-2ола (деривати гликола, гликол естри и други) нису погодни као растварачи јер доприносе повећаном таложењу папирних наслага на гуменој навлаци (Deshpande, 2011).

Додаци за подмазивање. Додаци за подмазивање имају задатак да обезбеде добро подмазивање између штампарске форме и ваљака наносача система за влажење како не би дошло до повећаног трења, а самим тим и до убрзаног трошења штампарске форме. У супротном би се на цилиндру носиоцу гуменог омотача стварале насlage штампарске боје и папирних влакана, које би проузроковале чешће прекиде процеса штампе због неопходног прања гумене навлаке.

Да би се побољшало подмазивање и спречила акумулација нечистоћа у средство за влажење се додају полимери (поли(оксиетилен)), гликоли или супститутенти алкохола. Пропан-2ол се показао као погодан додаток средству за влажење јер побољшава подмазивање штампарске форме и делује превентивно на гумену навлаку спречавајући таложење нечистоћа (Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011).

Агенси за контролу емулговања. Стварање стабилне емулзије средства за влажење и штампарске боје (до 25% средства за влажење у штампарској боји и обрнуто) током процеса штампе не може бити постигнуто без додатка агенса за контролу емулговања. Агенси за контролу емулговања су веома значајни за одржавање контролисаног тока процеса штампе како би се спречило емулговање штампарске боје у средство за влажење и прихватање штампарске боје на нештампајуће површине, што би за последицу имало тонирање (Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011; Vroegop & Hesteren, 2012).

Додатком агенса за контролу емулговања се средству за влажење смањује међуфазни напон на граници фаза средство за влажење/штампарска боја и обезбеђује уједначен пренос оба флуида на цилиндар носилац гуменог омотача, а потом и на материјал за штампање. У супротном би дошло до стварања нестабилне емулзије која би резултовала контаминацијом средства за влажење и штампарске боје и захтевала прекид процеса штампе уз неопходно прање штампарске машине и уређаја за кондиционирање.

Најчешће се као агенси за контролу емулговања средства за влажење користе етоксилати (етилен-оксид са 2-етил-1,3-хександиолом, 2-(хидроксиметил)-2-етилпропан-1,3-диолом и 1,2-диаминоетаном) (Bassemir et al., 1989).

Инхибитори корозије. Улога инхибитора корозије је да штити штампарске цилиндрице (цилиндар носилац гуменог омотача и притисни цилиндар) и штампарску машину од корозије. Додатак инхибитора у средству за влажење је неопходан, јер се спречава оксидација, као и друге могуће хемијске реакције на штампарским цилиндрицама и металним деловима штампарске машине због присуства соли за хидрофилизацију у средству за влажење. Молекули инхибитора се адсорбују на металну површину хемисорпцијом формирајући танак заштитни слој инхибитора (Sappi, 2004a; Glatfelter, 2005; Cigula et al., 2007; Deshpande, 2011).

Инхибитори корозије су у основи неорганске или органске супстанце које додате у минималним количинама у средство за влажење, као корозивни медијум, смањују брзину корозије до технолошки прихватљивих износа или је потпуно анулирају (Cigula et al., 2007). Најчешће коришћени неоргански инхибитори су нитрити, нитрати, молибдати, фосфати и силикати натријума, калијума и магнезијума. Погодни органски инхибитори корозије су бензотриазоли, толилтриазоли и њихови деривати (Vroegor & Hesteren, 2012). Од свих наведених инхибитора магнезијум нитрат је нашао највећу примену код средства за влажење (Eldred, 2001).

Биоциди. Средство за влажење представља погодан медијум за развој алги и микроорганизама због присуства гумиарабике и органских материја из штампарске боје и материјала за штампу. Микроорганизми оксидирају растворне и суспендоване органске материје у угљендиоксид и воду у присуству кисеоника. Део органских материја се синтетиче у нове хелије или се користи за раст постојећих хелија.

Развој микроорганизама у уређају за кондиционирање може да изазове значајне промене физичко-хемијских параметара средства за влажење (раст електричне проводљивости и рН вредности), чинећи средство за влажење мање ефикасним за даљи процес штампе. Микроорганизми могу да онемогуће равномеран доток средства за влажење у систем за влажење и самим тим отежају наносење на штампарску форму. Да би се спречио развој микроорганизама средству за влажење се додају одговарајући биоциди (Hartmann, 2005; Cigula et al., 2007; Vroegor & Hesteren, 2012).

Биоциди су активне супстанце или препарати који садрже више активних супстанци, који имају за циљ да униште, онемогућавају и превентивно делују на развој микроорганизама, преко хемијских или биолошких процеса. Разни биоциди, као што су 2-фенилфенол (феноли), хлор-метил-4-изотиазолин-3-он (изотиазолини), диметилдиметил-хидантоин („донори“ формалдехида), пентан-1,5-диол, 2-бром-2-нитропропан-1,3-диол (алдехиди) и 3-јодо-2-пропинил бутилкарбамат (халогениди), су се показали као ефикасни биоциди који се додају у средство за влажење (Vroegor & Hesteren, 2012).

Иако средство за влажење може да садржи истовремено неколико специфичних биоцида за контролу развоја микроорганизама, њихова количина од 0,01 vol.% није довољна за потпуну елиминацију микроорганизама. Поред тога, константна изложеност штампара биоцидима током контроле квалитета средства за влажење или руковања штампарском машином може изазвати осетљивост на активне токсичне компоненте биоцида (Vroegor & Hesteren, 2012).

Антипенушавци. Током процеса штампе се у уређају за кондиционирање ствара пена услед акумулације емулговане боје, средства за чишћење, папирне прашине и других материја у средство за влажење, увођења ваздуха механичком агитацијом из циркулационе пумпе и брже циркулације средства за влажење током процеса штампе.

Образовање пене у средству за влажење представља веома озбиљан проблем који омета правилну дистрибуцију и равномерно наношење средства за влажење на штампарску форму преко ваљака за влажење. Спречавање стварања пене и мехурића у средству за влажење се постиже додатком антипенушавца (Smith, 2003; Glatfelter, 2005; Cigula et al., 2007).

Од антипенушаваца се захтева:

- нерастворљивост у води;
- мали површински напон;
- брзо дисперговање у средство за влажење;
- хемијска инертност и нетоксичност (Smith, 2003).

Широк спектар антипенушаваца, који задовољавају наведене услове, је доступан на тржишту, али искуство је показало да и међу њима ипак постоји разлика. Најчешће коришћени антипенушавци су површински активне материје на бази силикона или нејонске површински активне материје (поли-диметилсилоксан, полиалкилен гликол и други) са HLB (H - хидрофилно, L - липофилни, B - баланс) бројем ≤ 5 (Matsumoto & Harada, 2000).

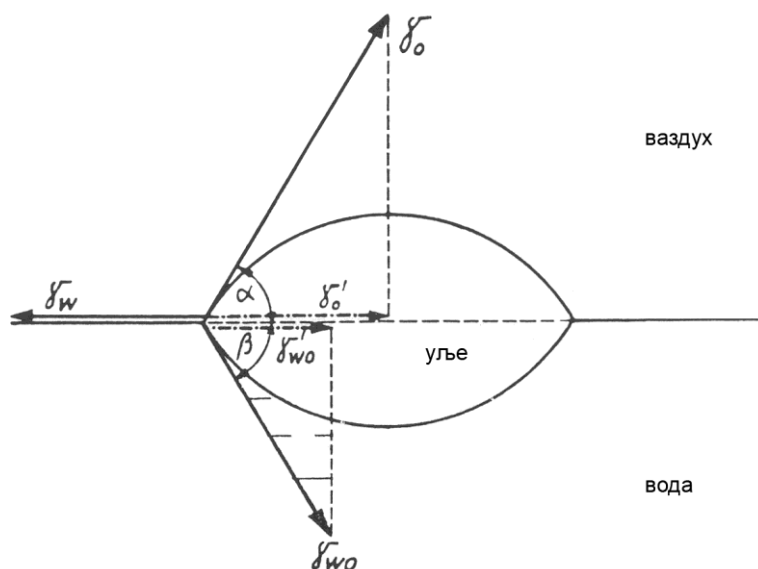
Додатак антипенушавца средству за влажење треба да буде одређене концентрације да обезбеди равномерно наношење средства за влажење на штампарску форму и адекватно квашење нештампајућих површина. Како су антипенушавци присутни и у штампарској боји и долазе у додир и са штампајућим површинама, њихов обострани задатак је да спрече преношење мехурића ваздуха на цилиндар носилац гуменог омотача, а потом и на подлогу за штампање (Smith, 2003).

2.1.2 Карактеристике средства за влажење

Да би средство за влажење током процеса штампе одржало захтеване карактеристике неопходно је приликом одабира основних састојака и процеса мешања пратити препоруке произвођача. Најпре се утврђује тврдоћа воде, па се додају остали неопходни састојци у воду и мешају до уједначеног састава. У циљу постизања веће ефикасности потребно је пратити одређене физичко-хемијске параметре средства за влажење. Без обзира на то што рН вредност и електрична проводљивост највише говоре о ефикасности средства за влажење, током процеса офсет штампе неопходно је пратити и вредности температуре и површинског напона средства за влажење. Разлог томе је стална интеракција средства за влажење са штампарском формом, бојом и подлогом током процеса штампе.

Током штампе у контакту ваљака за наношење штампарске боје и слободних површина на који је претходно нането средство за влажење долази у већој или мањој мери до емулговања средства за влажење у боју или боје у средство за влажење.

Емулговањем средства за влажење у штампарску боју ствара се V/U емулзија (емулзија вода у уљу), док у супротном долази до стварања U/V емулзије (емулзија уље у води). При емулговању средство за влажење може брже прелазити у боју и обрнуто, али веома је важно да емулговање иде до одређене границе како се не би јавило тонирање. Емулговање је последица промене површинског напона средства за влажење и штампарске боје, као и међуфазног напона на граници две течне фазе. Могућност емулговања у одређеном смеру расте са променом међуфазног површинског напона (слика 7) (Kumar, 1978).



Слика 7. Дејство сила површинског напона на кап уља која се налази на површини воде (Kumar, 1978)

Да би се успоставила равнотежа површински напон воде мора имати своју максималну вредност и тада важи да је:

$$\vec{\gamma}_w - \vec{\gamma}_o + \vec{\gamma}_{wo} = 0$$

Површински напон воде: $\gamma_w = \gamma_o' + \gamma_{wo}'$

$$\gamma_w = \gamma_o \cos \alpha + \gamma_{wo} \cos \beta$$

Међуфазни напон уља: $\gamma_o' = \gamma_o \cos \alpha$

Међуфазни напон вода/уље: $\gamma_{wo}' = \gamma_{wo} \cos \beta$ (1)

$$\gamma_w \max = \gamma_o + \gamma_{wo} \quad (2)$$

Једначина (2) се користи за израчунавање емулговања преко површинског напона и међуфазног напона. Ова једначина не представља равнотежу ако је површински напон воде γ_w већи од површинског напона уља γ_o и међуфазног напона γ_{wo} . У том случају се кап уља разлива по површини воде:

$$\gamma_w > \gamma_o + \gamma_{wo} \quad (3)$$

У случају да је збир површинског напона уља γ_o и међуфазног напона γ_{wo} већи од површинског напона воде γ_w , уље остаје у виду капи на површини воде (Kumar, 1978):

$$\gamma_w < \gamma_o + \gamma_{wo} \quad (4)$$

Разливање штампарске боје по површини средства за влажење у виду мономолекулског слоја, описано једначином 3, је праћено притиском разливања који зависи од површинског напона средства за влажење и врсте коришћене штампарске боје. Притисак разливања опада са смањењем вредности површинског напона средства за влажење и тада молекули боје који се налазе на површини дифундују у унутрашњост средства за влажење формирајући емулзију уље/вода. „Права“ емулзија уље/вода, која је узрок тонирања штампарске боје, је врло нестабилна, јер се молекули воде вежу за функционалне групе масних киселина и потискују их према површини. Стабилност „праве“ емулзије се знатно побољшава ако се у средству за влажење налази стабилизатор, најчешће база (на пример натријум хидроксид), који потиче из папира или растворених материја из чесменске воде (Kumar, 1978). Натријум хидроксид реагује са одређеним бројем масних киселина из штампарске боје тако што се стварају сапуни који својим молекулима обавијају радикале преосталих молекула масних киселина. Присутни поларни делови молекула масних киселина из штампарске боје на површини средства за влажење формирају мономолекулски слој. Помоћу сапуна мономолекулски слој масних киселина прелази са површине у унутрашњост средства за влажење и услед „обавијености“ сапуном се ствара права емулзија. „Обавијени“ молекули масних киселина потом формирају веће агломерате, а сапуни доводе до смањења површинског напона средства за влажење на начин да већи агломерати молекула масних киселина лако продиру према нештампајућим површинама. Како се у том тренутку капи штампарске боје налазе унутар средства за влажење, најпре долази до тонирања штампарске боје па потом и до тонирања штампарске форме. Наведена тонирања се спречавају присутношћу хидронијум јона, који онемогућавају настанак металних хидроксида, а тиме и сапуна. Када се у води појави хидроксилни јон, он се одмах веже са једним од слободних хидронијум јона у молекулу чисте воде. Међутим, неконтролисано додавање киселих једињења у средство за влажење неће решити проблем (Kumar, 1978). Такође, до тонирања штампарске форме може доћи услед интензивнијег испаравања компонената средства за влажење и губитка средства за влажење са нештампајућих површина престанком рада машине. На тај начин се мономолекулски слој масних киселина присутан на површини средства за влажење адсорбују на нештампајућим површинама. Стога се овај облик тонирања може спречити гумирањем штампарске форме након престанка рада штампарске машине (Kumar, 1978; Fuji Hunt Photographic Chemicals Inc., 2003).

Формирање емулзије уље/вода услед интеракције средства за влажење са штампарском бојом може довести до тровања средства за влажење органским и неорганским материјама из везива, пунила, сушила, растварача, пигмената и друго (Oros, 2012). Из тог разлога је неопходно пратити присуство „отровних“ материја у средству за влажење мерењем електричне проводљивости и укупних растворених материја.

У случају када је испуњен услов из једначине 4, молекули средства за влажење би се разлили по површини штампарске боје и уградили у структуру боје. На тај начин се средство за влажење емулгује у штампарску боју, тј. формира емулзију вода/уље. Штампарска боја за офсет штампу може да садржи до 30% емулгованог средства за влажење како не би дошло до промене њених реолошких својстава (Kumar, 1978).

Средство за влажење је током процеса офсет штампе и у интеракцији са папиром. Мерењима је утврђено да се са штампарске форме на папир преноси од 5 до 20% средства за влажење (Kumar, 1978). Како је средство за влажење у сталном контакту са површином папира може доћи до тровања средства за влажење материјама из папира. Истовремено може доћи и до таложења отрова на нештампајућим и штампајућим површинама који у извесној мери могу да промене и реолошка својства штампарске боје. Стога, интеракција између папира и средства за влажење може утицати на баланс између штампарске боје и средства за влажење током процеса офсет штампе (Kumar, 1978).

Зависно од својстава папира и начина производње (кисели или алкални) се мењају и својства средства за влажење током штампе (Gojo et al., 2004b). Површински напон, рН вредност и порозност премаза офсет премазних папира утичу на квашење површине папира средством за влажење и дифузију средства за влажење у структуру папира. Ако је велики површински напон премаза папира, а рН вредност ниска, капљице средства за влажење се дуже задржавају на површини папира због хидрофобности премаза и превелике количине везива у основи папира. Тада постоји могућност да дође до растварања компонената премаза папира, као и пунила, везива и друго, и њиховог таложења на цилиндру носиоцу гуменог омотача, што би проузроковало и физичко оштећење штампарске форме. Будући да су поменуте супстанце на површини папира или уз површину папира растворљиве у води, може доћи до промене рН вредности средства за влажење (посебно ако средство за влажење не садржи пуфер). Због промене рН вредности средства за влажење повећава се могућност настајања емулзије уље/вода. Поред тога, све растворене супстанце које пређу из папира у средство за влажење могу да се адсорбују на слободним површинама и узрокују тонирање штампарске боје (Kumar, 1978; Sappi, 2004a; Jovanović et al., 2008).

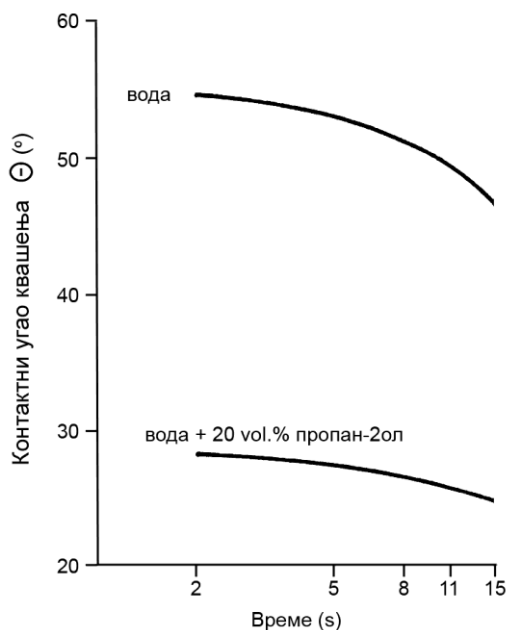
Gojo et al. (2004b) су пратили промене физичко-хемијских карактеристика средства за влажење у контакту са офсет премазним папиром мерењем рН вредности, електричне проводљивости, површинског напона и контактног угла квашења. Резултати су показали да што је дуже време контакта расте рН вредност (до 6,5), површински напон и електрична проводљивост средства за влажење. Присутне растворене материје из папира, које су условиле пораст електричне проводљивости и довеле до пораста површинског напона и контактног угла квашења, резултовале су слабијим квашењем нештампајућих површина на штампарској форми. Добијене високе рН вредности средства за влажење могу изазвати трајно оштећење структуре Al_2O_3 превлаке и довести до промене структуре и хидрофилности нештампајућих површина.

Премази папира у контакту са средством за влажење ослобађају јоне натријума (Na^+) који са средством за влажење стварају натријум хидроксид, који је познат као стабилизатор емулзије уље/вода. Из тог разлога је потребно припремити киселије средство за влажење (рН између 4,5 и 5,0). Међутим, с обзиром на то да

непремазни папири ослобађају хидронијум јоне (H_3O^+) потребно је припремити алкалније средство за влажење (pH између 5,0 и 5,5) (Kumar, 1978).

Папири садрже и површински активне материје, депресанте и друге супстанце које могу реаговати са површином штампарске форме и оштетити оксидни слој или чак растворити метал уколико није заштићен (у случају полиметалних штампарских форми). Папири који се највише користе у процесу офсет штампе имају pH вредност између 4 и 9. Ови папири углавном не утичу значајно на промену pH вредности средства за влажење и у присуству чисте воде ослобађају површински активне материје, које не узрокују знатне промене у квашењу нештампајућих површина штампарске форме (Kumar, 1978).

Истиче се да је веома важно да средство за влажење што брже продире у папир и да се не задржава на његовој површини. Брзину упијања је могуће повећати смањењем површинског напона средства за влажење (Kumar, 1978). На слици 8 је приказан интензитет квашења, односно упијања средства за влажење (вода + 20 vol.% пропан-2ол) и чисте воде у папир. Уочава се да се временом боље квашење остварује коришћењем средства за влажење, а не са водом.

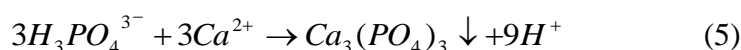


Слика 8. Упијање воде (а) и средства за влажење (б) у папир (Kumar, 1978)

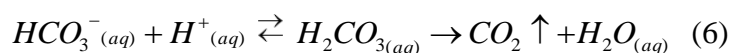
Интеракција између средства за влажење и штампарске форме/боје/подлоге се током процеса офсет штампе мења и као резултат тих промена може да се јави повећање контактнoг угла средства за влажење на нештампајућим површинама, које ће довести до тонирања штампарске форме и боје, док у супротном долази до престанка прихватања боје на штампајућим површинама. Узроци ових промена могу бити остаци штампарске боје, папирне прашине, средства за чишћење и разне друге нечистоће који се инкорпорирају у средство за влажење током процеса штампе (Kumar, 1978). Одговарајућом припремом средства за влажење и познавањем хемијског састава коришћених материјала је могуће обезбедити задовољавајуће карактеристике средства за влажење током процеса офсет штампе.

Тврдоћа воде. Хемијски необрађена чесменска вода у свом саставу има растворене соли метала које јој мењају својства и веома често су узрочник нежељених ефеката у процесу офсет штампе. Зависно од количине растворених соли постоје тврде и меке воде. У Новом Саду чесменска вода је изразито тврда, јер садржи велике количине различитих растворених неорганских соли које у води дисоцију на јоне (на пример, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , Cl^-).

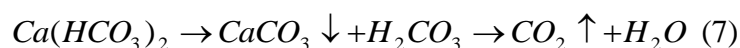
Тврдоћа воде је један од важних параметара квалитета воде и зависи од количине присутних јона калцијума (Ca^{2+}) и магнезијума (Mg^{2+}) у води, који у реакцији са фосфатима граде нерастворна једињења и утичу на повећање киселости услед реакције (5):



Бикарбонати из воде могу да реагују са присутним водоничним јонима дајући слабо дисоцирану угљену киселину, која се распада према реакцији (6):



При загревању воде тврдоћа се смањује услед термичког разлагања бикарбоната калцијума и делимично бикарбоната магнезијума по реакцији (7) (Kiurski, 2013a):



Уколико је концентрација јона калцијума и карбоната у средству за влажење висока долази до таложења калцијум карбоната (CaCO_3) на површини штампарске форме и цилиндру носиоцу гуменог омотача и смањеног преноса средства за влажење током процеса штампе. Таложењем калцијум карбоната на површини штампарске форме и у порама Al_2O_3 смањује се активна површина, а тиме и слободна површинска енергија која негативно утиче на моћ адсорпције средства за влажење. Истовремено висока концентрација јона калцијума и карбоната доводи до пораста рН вредности средства за влажење, а утиче и на електричну проводљивост. Хлориди и нитрати у средству за влажење могу изазвати корозију на алуминијумској подлози штампарске форме. Стога је важно код припреме средства за влажење обратити пажњу на тврдоћу воде и одредити је пре додатка пропан-2ола и концентрата у средство за влажење (Fuchs, 1996; Hundal, 2012; Kiurski, 2013a).

Тврдоћа воде се изражава у $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ или степенима тврдоће (немачки, $^\circ\text{dH} \equiv \text{N}$: $0,056 \text{ CaCO}_3/\text{dm}^3$, француски, $^\circ\text{F}$: $0,1 \text{ CaCO}_3/\text{dm}^3$ и енглески, $^\circ\text{E}$: $0,07 \text{ CaCO}_3/\text{dm}^3$) и класификује према табели 4.

Тврдоћа коришћене воде за припрему средства за влажење треба да буде у опсегу од 8 до 12 $^\circ\text{dH}$. Уколико је тврдоћа воде већа од захтеване потребно је спровести деминерализацију или омекшавање (Sappi, 2004a; Hartmann, 2005).

Табела 4. Класификација воде према тврдоћи (Kiurski, 2013a)

Тврдоћа воде °N ≡ [°dH]	Квалитет воде
0 – 4	врло мека
4 – 8	мека
8 – 12	осредње тврда
12 – 18	прилично тврда
18 – 30	тврда
> 30	врло тврда

pH вредност. Чиста вода је веома слаб електролит који у незнатној мери проводи електричну струју, што значи да садржи веома малу количину јона који настају самојонизацијом молекула воде:



У чистој води на температури од 25 °C концентрације хидронијум и хидроксилних јона су исте и износе 10^{-7} mol/dm^3 . Стога се може рећи да је вода неутрална супстанца.

Концентрација водоничних јона у растворима се изражава преко водоничног експонента. pH се дефинише као негативни декадни логаритам концентрације водоникових јона у раствору и приказује се изразом:

$$pH = -\log[H^+] \quad (9)$$

Мерењем pH вредности се може утврдити киселост или базност раствора, а самим тим и средства за влажење (Kiurski, 2013a).

Cigula et al. (2010) су испитујући утицај различитих концентрата средства за влажење на процес влажења штампарске форме дошли до закључака да је праћење pH вредности средства за влажење веома важно и да pH вредност мора бити одржана у строго дефинисаном опсегу како би превлака Al_2O_3 остала стабилна. Стога, познавање pH вредности средства за влажење и одржавање у оптималном опсегу од 4,8 до 5,3 има велики значај за процес офсет штампе (Cigula et al., 2010a; Kiurski, 2013a).

pH вредности средства за влажење испод 4,8 доводи до слабе адсорпције средства за влажење на нештампајућим површинама, растварања хидрофилног слоја на нештампајућим површинама и повећања осетљивости штампарске боје чиме је успорено сушење боје, слика 9. Са слике 9 се уочава да се даљим падом pH вредности повећава и ризик од корозије штампарске форме. Поред тога, свако снижавање pH вредности средства за влажење утиче и на промене у квалитету одштампаних производа.



Слика 9. Утицај pH вредности средства за влажење на штампарску форму и квалитет штампе (Hartmann, 2005)

Повећавање pH вредност средства за влажење преко 5,3 доводи до убрзаног сушења штампарске боје, док је нагризање и корозија штампарске форме слабије, слика 9. У сваком случају, неодговарајућа pH вредност средства за влажење може довести до оштећења штампарске форме, разарања штампарске боје, тонирања, повећања растерке тачке, линије и текста на отиску и других проблема (DeJidas, 1999; Sappi, 2004a; Hartmann, 2005; Rizzo, 2008; Kiurski & Oros, 2012; Kiurski, 2013a).

Промена pH вредности средства за влажење током штампе може указати и на могућу деактивацију присутних активних компоненти. Ако свеже припремљено средство за влажење има $pH = 3,8$ и током штампе pH вредност порасте на 5,0, то значи да је ослабио капацитет коришћеног пуфера услед присуства органских и неорганских отрова у средству за влажење. Како се тровање средства за влажење не може одредити мерењем pH вредности, потребно је приступити мерењу електричне проводљивости (Kiurski & Oros, 2012; Kiurski, 2013a).

Електрична проводљивост. Електрична проводљивост је способност раствора да проводи електрицитет и представља меру концентрације растворених јона у раствору. Вода и водени раствори могу да воде струју у зависности од концентрације присутних јона (DeJidas, 1999; Sappi, 2004a; Hartmann, 2005; Kiurski, 2013a).

И раствори као и метални проводници подлежу Омовом закону:

$$I = \frac{U}{R} \quad (10)$$

где је I јачина струје (A), U напон на крајевима проводника (V) и R електрична отпорност (Ω). Електрична отпорност неког проводника се директно мења са дужином (l), а обрнуто са површином (A) и приказује се изразом:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A} \quad (11)$$

где је ρ константа, l је дужина проводника (m), A је попречни пресек проводника (m^2) и κ је електрична проводљивост (S/m).

Заменом вредности R из једначине (11) у једначину (10) и решавањем по вредности електричне проводљивости се добија следећи израз:

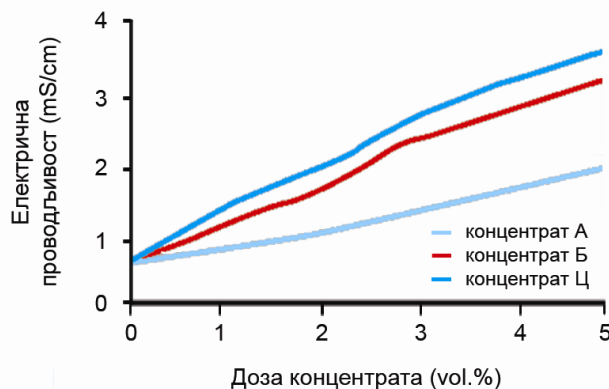
$$\kappa = \frac{I \cdot l}{A \cdot U} = \frac{j}{E} \quad (12)$$

где је j густина струје (A/m^2) и E јачина електричног поља (V/m). Иако је јединица за електричну проводљивост S/m , она се чешће изражава у $\mu S/cm$.

Поред концентрације јона присутних у раствору, на електричну проводљивост утиче и концентрација електролита, покретљивост и наелектрисање јона, као и температура на којој се електрична проводљивост одређује (Kiurski, 2013a).

Повећаним дозирањем чесменске воде, као растварача, у уређај за кондиционирање, средству за влажење се смањује електрична проводљивост али се и негативно утиче на његове карактеристике. Истовремено додаток чесменске воде у средству за влажење смањује количину соли за десензибилизацију и гумиарабике и слаби капацитет пуфера, који су важни за одржавање рН вредности (ACTEGA Kelstar, 2013).

Вредност електричне проводљивости се значајно мења додатком три различита концентрата А, Б и Ц у количинама од 0 - 5 vol.%, слика 10, што указује на присуство веће количине растворених материја у средству за влажење. Са слике 10 се уочава да се оптималније вредности електричне проводљивости постижу додатком концентрата А средству за влажење у количини од 3 vol.%. Већа доза истог концентрата би довела до значајног пораста електричне проводљивости што би се директно одразило на квалитет штампе.

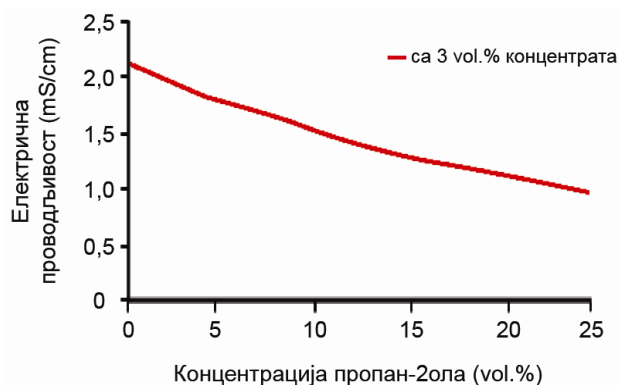


Слика 10. Зависност електричне проводљивости од дозе-количине концентрата (Sappi, 2004a)

Пропан-2ол се убраја у површински активне органске супстанце са ниском константом дисоцијације, па се његовим додавањем редукује покретљивост јона у средству за влажење, а самим тим и електрична проводљивост (Cigula et al., 2010a). Cigula et al. (2010) су добијене разлике електричне проводљивости средства за влажење довеле у везу са ниском константом дисоцијације пуфера и мањом количином соли за повећавање хидрофилних својстава нештампајућих површина на штампарској форми. Резултати истраживања аутора Gojo (1999) су указали да повећавањем концентрације пропан-2ол за неке узорке средства за влажење расте

електрична проводљивост, док за неке показује најпре повећање а затим и смањење уз изразити максимум. На основу добијених резултата је установљено да оптимална концентрација пропан-2ол у средству за влажење не треба да прелази 15 vol.%. Sappi (2004a) је известио да се додатком пропан-2ола у износу 10 - 15 vol.% постижу оптималне вредности електричне проводљивости од 800 до 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, слика 11.

Додавање пропан-2ола у превеликим концентрацијама средству за влажење би довело до значајног повећања вискозности средства за влажење, а самим тим и веће интеракције са штампарском бојом која би резултовала прекомерним емулговањем боје и средства за влажење (ACTEGA Kelstar, 2013).



Слика 11. Утицај концентрације пропан-2ола на промену електричне проводљивости (Sappi, 2004a)

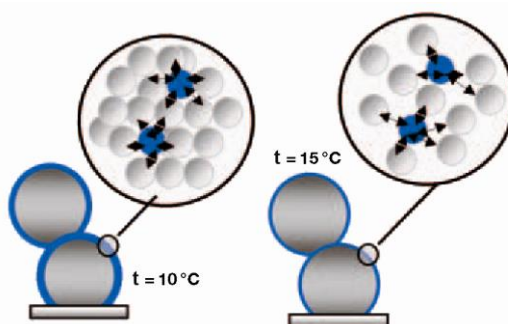
Свака неспецифична промена електричне проводљивости средства за влажење током процеса офсет штампе потиче од састава и квалитета коришћених улазних материјала (штампарска боја, папир и друго), присуства нечистоћа, као и вредности електричне проводљивости чесменске воде и додатка концентрата током припреме средства за влажење (Sappi, 2004a; Oros, 2012; Kiurski, 2013a). Стога би електрична проводљивост могла да послужи као индикатор степена затрованости средства за влажење током процеса штампе, јер папирна прашина, штампарска боја, средство за чишћење, анти-офсет прах и друге материје контаминирају средство за влажење. Из тог разлога је важно спроводити сталан мониторинг електричне проводљивости у циљу праћења квалитета средства за влажење и благовремене регенерације или замене свежим средством за влажење.

Температура. Температура течности, а и средства за влажење, представља меру кретања хемијских врста (јони, атоми и молекули) унутар течности. Температура директно утиче на вискозност течности, која се мења у зависности и од природе супстанце (облик и величина молекула, јачина међумолекуларних сила и наелектрисање) (Sappi, 2004a).

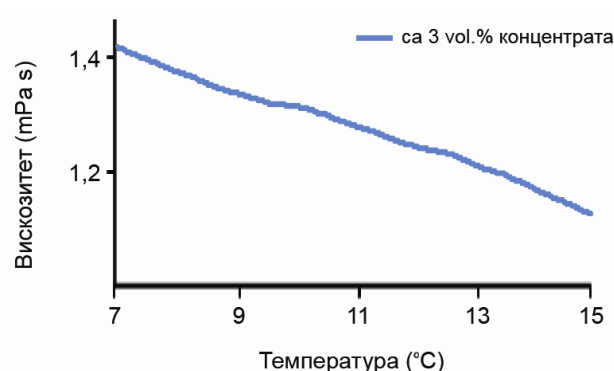
Виша температура течности, као резултат интензивнијег кретања јона и повећавања међумолекуларног простора унутар течности, доводи до смањеног привлачења јона, а тиме и смањења вискозности (слике 12 и 13). При повишеној температури долази до смањења количине адсорбованог средства за влажење на површини штампарске форме и до дехидратације јона која условљава смањење хидратисаног пречника јона, повећање кинетичке енергије и бржег кретања (DeJidas,

1999; Sappi, 2004a; Gojo & Mahović Poljaček, 2013). Већа вискозност средства за влажење при нижим температурама продукује дебљи филм течности на ваљцима у систему за влажење, чиме је омогућен бољи пренос средства за влажење и при већим брзинама штампе, слике 12 и 13. Поред вискозности и температуре на количину преноса средства за влажење знатно утиче и дозирање пропан-2ола (DeJidas, 1999; Sappi, 2004a).

Оптимална вредност вискозности средства за влажење (1 - 2 mPa s) се постиже при додатку 10 - 15 vol.% пропан-2ола и око 3 vol.% концентрата.



Слика 12. Утицај температуре на вискозитет и пренос средства за влажење (Sappi, 2004a)



Слика 13. Промена вискозитета средства за влажење са температуром (Sappi, 2004a)

Свака промена температуре средства за влажење значајно утиче на промене њених карактеристика током процеса офсет штампе. Пораст температуре средства за влажење доводи до пораста електричне проводљивости услед повећане покретљивости присутних јона и веће кинетичке енергије. Пораст температуре условљава и убрзан развој алги, бактерија и микроорганизама у средству за влажење. Да би се све наведено избегло веома је важно да се у уређају за кондиционирање средство за влажење одржава на температури од 10 до 15 °C (Rizzo, 2008).

Површински напон. Површински напон је појава да се површина течности понаша као „затегнута“ мембрана, и тежи да заузме облик сфере и тиме смањи површину на најмању меру. Јавља се као последица постојања унутрашњег (кохезионог) притиска, односно силе која привлачи молекуле ка унутрашњости течности и делује у правцу нормалном на површину течности. Захваљујући томе

течност тежи да смањи површину на минимум при датим условима (Georgia Institute of Technology, 2005; Kiurski, 2013a).

Површински напон и слободна површинска енергија имају исте јединице N/m или J/m² и бројно су једнаке. Површински напон може да се дефинише као количина енергије потребна да се површина течности повећа за јединицу површине. Површински напон је величина једнака сили по јединици дужине линије нормалне на правац дејства силе и представља се једначином (Kiurski, 2013a) (13):

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (13)$$

Површински напон материје зависи од својстава, али и од својстава материја са којима је у додиру и сила међусобног дејства. Што су слабије силе међусобног дејства честица двеју фаза, остаје више некомпензоване енергије и површински напон је већи. Чврста тела са високом тачком топљења (силицијум и већина метала) имају велику слободну површинску енергију, приближно 1000 mN/m, па их зато већина течности кваси, за разлику од чврстих тела са ниском тачком топљења (полимери и воскови) (Kiurski, 2011a, Kiurski, 2013a).

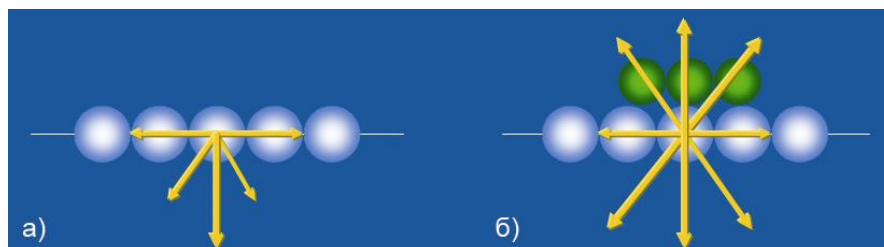
Површински напон може варирати и у зависности од природе супстанци. Од течности највећу површинску енергију, односно највећи површински напон има чесменска вода ($\gamma = 72 \text{ mN/m}$), јер је најполарнија. Молекул воде најслабије реагује са молекулима гасова из ваздуха због разлике у поларности, па је зато површински напон воде највећи (Kiurski, 2011a). Најмањи површински напон имају неполарни молекули, односно молекули који имају симетричну расподелу наелектрисања, као што су течни угљоводоници, на пример n-хексан, $\gamma = 18,4 \text{ mN/m}$ (табела 5).

Табела 5. Површински напони течности (Dean, 1999; Lower, 2011)

Течност	Површински напон (mN/m)
Чесменска вода	72
Бензен	29
Етанол	22
Етанол (11,1 vol.%) + вода	46
Пропан-1,2,3-триол	63
n-хексан	18,4
Сапуница	25
Хлороводонична киселина (17,7 M)	65,95
Пропан-2ол	21,7
Жива	465

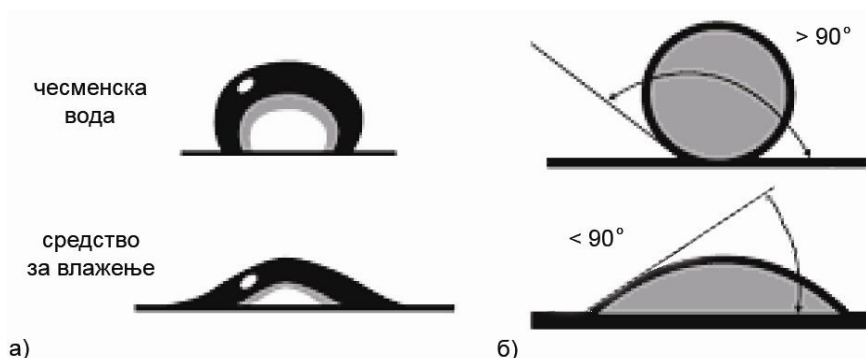
Веза између површинског напона средства за влажење и квашења штампарске форме се може објаснити присуством површински активних материја у средству за влажење. Ако молекули додатих површински активних материја имају слабије привлачне силе од оних које постоје у води, тада се површински активне материје

„сакупљају“ на граници фаза (течност - гас), компензују слободну површинску енергију и површински напон средства за влажење се смањује (слика 14 а). Док јаче привлачне силе међу молекулима додатих површински активних материја доводе до „сакупљања“ у унутрашњости воде, тако да је површински слој богатији молекулима површински активних материја него маса воде. На површини воде су тада присутне површински активне материје које мало повећавају површински напон средства за влажење (слика 14 б) (Gojo & Mahović Poljaček, 2013).



Слика 14. Међумолекулска привлачења на граници фаза течно - гас; смањење (а) и повећање (б) површинског напона средства за влажење (Gojo & Mahović Poljaček, 2013)

Смањење површинског напона средства за влажење има позитиван ефекат на процес квашења, које се дефинише преко величине капи средства за влажење у контакту са површином штампарске форме. Ако је површински напон средства за влажење мањи, контакт са површином штампарске форме је већи и већа површина штампарске форме може бити покривена истом количином средства за влажење. Чесменска вода има велики површински напон (72 mN/m), и зато је контакт са штампачућим површинама штампарске форме мали, угао квашења већи од 90° и квашење је слабо (слика 15 а). Површински напон чесменске воде се може смањити током припреме средства за влажење на опсег од 35 до 45 mN/m додатком пропан-2ола и концентрата. Постизањем наведених вредности површинског напона се омогућава брзо ширење средства за влажење по површини штампарске форме у танком слоју, а присутне површински активне материје поред тога што смањују површински напон, подстичу добро квашење и са веома малом количином средства за влажење (слика 15 б). Поред тога што побољшавају квашење, адитиви додати чесменској води побољшавају хидрофилне особине нештампачућих зона, смањују тонирање и друго.



Слика 15. Величина капи чесменске воде и средства за влажење у контакту са површином штампарске форме (а) и угао квашења (б)

Површински напон зависи и од температуре. Повишењем температуре расте кинетичка енергија честица, слабе кохезионе силе, честице се брже крећу и

међусобно се удаљавају, а површински напон се смањује (Kiurski, 2011a). У табели 6 је приказана наведена промена вредности површинског напона воде са променом температуре. Уочава се да се површински напон воде смањио за 17 mN/m при промени температуре за 100 °C.

Табела 6. Утицај температуре на површински напон воде (Kiurski, 2011a; Lower, 2011)

Вода/ t(°C)	Површински напон (mN/m)
0	75,64
25	71,97
100	58,85

2.2 Механизам старења материјала

Старење материјала је последица реакције хемијске разградње и физичких процеса који се одвијају у материјалу или у интеракцији материјала, микроклиматских услова и неких специфичних услова за сваки материјал понаособ, која најчешће узрокује деградацију низа релевантних својстава важних за примену датог материјала. Смањењем релевантних својстава испод дозвољене границе, материјал постаје неупотребљив. Осим тога, код неких материјала процеси хемијске разградње могу попримити аутокаталитички карактер, док код других материјала, процеси старења могу довести до промена које могу имати фаталне последице по људске животе.

Идентификацијом реакција и процеса који узрокују старење материјала, одређивањем утицаја низа фактора на брзину промене релевантних својстава се омогућује квантификација процеса старења и процена животног века материјала. Старење материјала може бити праћено применом приступа:

- температурног, временског или неке другог утицаја на брзину старења;
- хемијске кинетике (Sućeska, 2013).

2.2.1 Појам и процеси деактивације средства за влажење

Вода, било чесменска, деминерализована или дејонизована, не би могла да обавља основне функције средства за влажење без додатка активних компоненти (концентрат и пропан-2ол) по препорученој рецептури произвођача. Стога је одговарајућа и стабилна структура активне компоненте истовремено и примарна и секундарна хемијска карактеристика средства за влажење током процеса штампе. Поред тога, веома је важно да буде задовољена и физичка карактеристика која подразумева потпуну дисперзност активних компоненти у реакционој смеси.

Појам деактивација је уопштен и укључује промене својстава активних компоненти средства за влажење под дејством различитих појава као што су

„тровање“, сегрегација фаза, деструкција и друге. Деактивацији су подложне све активне компоненте средства за влажење, јер је узрок управо процес штампе.

Деактивација средства за влажење је последица различитих хемијских и физичких процеса, који се одигравају у средству за влажење током његовог животног века. Ови процеси нису само последица примарне реакције, већ представљају и нежељене секундарне реакције и трансформације. У зависности од састава и температуре реакционе смеше, физичко-хемијских карактеристика активних компоненти, као и отпорности активних компоненти према хемијским утицајима осталих улазних материјала (штампарска боја, папир и друго) наведени процеси се одигравају различитим брзинама, условљавајући деградацију почетних карактеристика средства за влажење и промену стабилности и активности. Деактивација средства за влажење може бити постепена или нагла, повратна или неповратна, у зависности од природе процеса који је условљавају. Појаве деактивације средства за влажење се могу по природи процеса који их узрокују поделити у две основне групе: тровање и старење (Kiurski et al., 2010a; Oros, 2012).

2.2.1.1 Тровање средства за влажење

Појам отров се првенствено односи на страну супстанцу, најчешће примесу других улазних материјала (штампарска боја, папир, средство за чишћење) процеса офсет штампе, који се у раствору или нераствореном облику могу наћи у средству за влажење и тиме допринети тровању органским и неорганским материјама.

Тровањем средства за влажење су обухваћене све појаве деактивације које су последица хемијских процеса у средству за влажење током процеса штампе. Тровање је најчешће последица адсорпције нечистоћа у реакционој смеси настале услед интеракције средства за влажење са штампарском формом/бојом/папиром, које су праћене мање или више значајним смањењем активности средства за влажење. Поред тога, адсорпција нечистоћа, односно отрова, у средству за влажење омета активне компоненте да обављају основне функције током процеса штампе (Kiurski et al., 2010a; Oros, 2012).

У табели 7 су приказани најчешћи „отрови“ присутни у штампарским бојама, средствима за чишћење и папиру који потенцијално могу да деактивирају активне компоненте у средству за влажење. Као што се може приметити у питању су чак и веома токсичне и опасне органске и неорганске материје које у великој мери могу да угрозе радно и животно окружење.

Да би се удаљили отрови и тиме спречило веће тровање средства за влажење користе се системи за регенерацију који комбинују методе филтрације и механичке сепарације без употребе хемикалија (Kiurski et al., 2010b).

Табела 7. Компоненте улазних материјала за офсет штампу (Pferdehirt, 1993; IFC, 2007a; Jovanović et al., 2008)

Супстанца
Штампарске боје на бази растварача
Пигменти
Неоргански - соли, оксиди или хидроксиди баријума, кадмијума, хрома, бакра, олова, магнезијума, цинка, алуминијума, титанијума, кобалта и других метала Органски - азо (моноазо, диазо, нафтол и други) и полициклични (фталоцијанин, перилен, пироли, перинон, антрахинон, диоксазин и други)
Растварачи за боје
n-хексан, бутан-2он, метанол, епоксипропан, диметилбензен, 4-метил-пентан-2он, пропан-2ол, етил ацетат, етан-1он, пропил ацетат, n-бутанол, 2-бутоксietанол, пропанон
Везива
Колофонијум, глицерин естар, фенол-формалдехидна смола, алкидна смола, епокси смола
Сикативи (сушила) за боје
Соли кобалта, мангана, олова, цинка, калцијума, баријума, магнезијума
Пластификатори у бојама
Дибутил фталат
Средства за чишћење гумене навлаке/ваљака
1-метилетил бензен, етилбензен, нафтаген, метанол, 1,1,1-трихлоретан, дихлорометан, метилбензен, диметилбензен
Папир
Алуминијум силикат, магнезијум силикат, калцијум карбонат, титанијум диоксид, колофонијум, алуминијум калијум сулфат

2.2.1.2 Старење средства за влажење

Старење средства за влажење обухвата хемијске промене полазне структуре услед тровања средства за влажење органским и неорганском материјама током процеса штампе. Поред тога, хемијске промене полазне структуре средства за влажење су праћене и сегрегацијом фаза и губитком активне компоненте током његовог животног века. Сегрегацијом фаза у средству за влажење долази до промена хемијског састава, што се на различите начине може одразити на стабилност и активност средства за влажење на тровање. Емулговање боје, таложење папирне прашине, растварање анти-офсет праха и средства за чишћење у средство за влажење током процеса штампе мења хемијску стабилност средства за влажење и утиче на старење.

Губитак активне компоненте из средства за влажење је један од узрока старења. Активна компонента (пропан-2ол, гликоли и друге органске материје) се најчешће губи испаравањем. Испарљиви облици настају као резултат промене температуре у уређају за кондиционирање током процеса штампе, те је од изузетне важности пратити динамику промене температуре средства за влажење током штампе. Испаравање активне компоненте може настати и прекидом рада штампарске машине. Губитак активне компоненте се често може компензовати додатком нових количина недостајуће активне компоненте у уређај за кондиционирање средства за влажење. Али, овакав вид поновне активације активне компоненте представља само тренутно решење проблема са којим се не уклањају узроци старења средства за влажење. Старење средства за влажење може наступити и дејством околне атмосфере (кисеоник) и веће осветљености у близини уређаја за кондиционирање (Kiurski et al., 2010b).

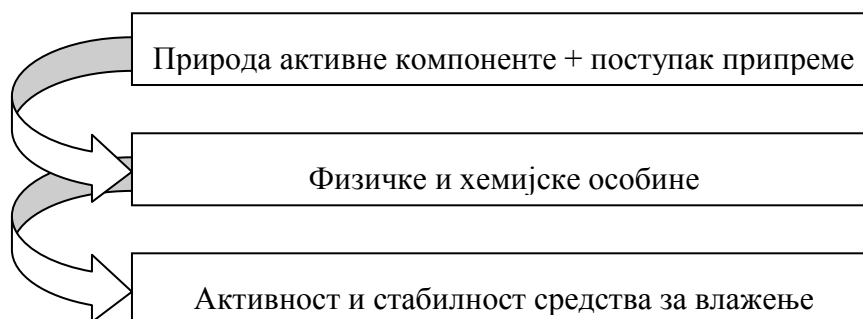
2.2.2 Значај проучавања процеса старења

Трајност неког средства за влажење, одређена стабилном активношћу у процесним условима, једна је од најважнијих особина која значајно утиче на економичност његове индустријске примене. Испитивање феномена старења средства за влажење и његових узрока и механизма, због тога заузима једно од кључних места у графичкој индустрији. Поред тога, проучавање процеса старења средства за влажење има и друге аспекте. Познавање механизма старења је неопходна основа развоја: (1) нових и стабилнијих активних компоненти средства за влажење, односно пројектовање стабилног средства за влажење, као и (2) побољшаних технологија и конструкција опреме за регенерацију средства за влажење током процеса штампе.

Усклађивање свих захтева у циљу добијања оптималног средства за влажење је веома сложено и у великој мери зависи и од емпиријских сазнања и искустава истраживача. Данас се ипак на основу научних сазнања могу добити корисне смернице на основу којих се може извршити прелиминарна селекција и значајно скратити време пројектовања новог средства за влажење.

Смисао развоја и увођења нових активних компоненти средства за влажење није толико у повећању активности, већ у повећању стабилности током процеса штампе. Постојање оптимално одређене структуре активне компоненте (компоненте

чија се структура што мање мења током процеса штампе) и потпуна дисперзност активне компоненте у реакционој смеси су неопходни у циљу развоја средства за влажење жељених карактеристика. Хемијска природа активних компоненти је важна са становишта обезбеђивања свих неопходних карактеристика које средство за влажење у целини треба да задовољи и дефинисања једињења која могу бити корисна у процесу пројектовања новог средства за влажење. Овај избор није лак с обзиром на то да на располагању може бити велик број различитих супстанци које могу бити од користи. При избору супстанци могу бити од помоћи систематизовани подаци о њиховим физичко-хемијским особинама, док су приступачност сировина и њихова цена одлучујући у фази припреме средства за влажење. Током припреме је веома важно дефинисати оптимални запремински удео одабраних супстанци како би се задовољиле захтеване карактеристике средства за влажење током процеса штампе (активност и стабилност). Међусобне зависности и условљености хемијске и физичке природе активних компоненти, поступка припреме средства за влажење и захтеваних карактеристика се могу приказати шематски, слика 16.



Слика 16. Утицај хемијске и физичке природе активне компоненте и поступка припреме средства за влажење на карактеристике средства за влажење

Неопходно је тачно дефинисати сваки битан параметар и најмањи детаљ припреме средства за влажење, укључујући сировине, редослед појединих фаза у свим етапама припреме. То је могуће уколико су добро познате основне карактеристике, предности и недостаци сировина, начина припреме, као и могућности варирања појединих особина током припреме средства за влажење.

Веома често средство за влажење у поступку пројектовања не може да задовољи све карактеристике, па се од свих наведених особина највише инсистира на високој стабилности. Стабилност је посебно важна у случају када средство за влажење функционише у изузетно екстремним условима (висока температура, присуство отрова и друго) (Kiurski et al., 2010a).

У сврху решавања деактивације средства за влажење развијени су специјални системи за регенерацију који имају задатак да пречишћавају коришћено средство за влажење током процеса штампе и уклањају штетне материје. Регенерација средства за влажење би требало да се примењује пре потпуне замене свежим средством за влажење у производном процесу. Кључни фактор за правилно одређење, да ли извршити регенерацију средства за влажење или његову потпуну замену, је познавање узрока старења средства за влажење. Процес регенерације је битан не само у практичном погледу обнављања потребног нивоа активности и стабилности средства за влажење, већ и прецизнијег дефинисања основних узрока старења (Kiurski et al., 2010b).

Испитивање процеса старења доприноси и фундаменталном упознавању феномена кроз примену мултиваријантних статистичких метода - кластер анализе и анализа главне компоненте. Мултиваријантне статистичке методе олакшавају идентификацију главних извора деактивације одговорних за просторне и временске варијације квалитета средства за влажење, односно старење средства за влажење током производног процеса.

Проучавање старења средства за влажење повезано је са бројним потешкоћама:

- процеси тровања и деструкције средства за влажење се одвијају истовремено, што може да компликује интерпретацију резултата истраживања;
- старење доводи до промене састава средства за влажење током производног процеса, што захтева употребу система за регенерацију;
- старење доводи до промене стабилности активних компоненти, што може да компликује развој модела за прогнозу промена својстава и квалитета средства за влажење током његовог животног века.

2.2.3 Деактивација и регенерација средства за влажење

Током процеса штампе средство за влажење циркулише од јединице за кондиционирање до агрегата штампарске машине и система за влажење. Том приликом се активне компоненте штампарских боја, папира, средства за чишћење и анти-офсет прахова адсорбују у средство за влажење и преносе у јединицу за кондиционирање. Брзина и тип деактивације средства за влажење зависи од састава и структурних карактеристика основних активних компоненти, процесних услова рада и друго. Активне компоненте, присутне у средству за влажење, утичу на капацитет адсорпције, физичко-хемијске карактеристике (рН вредност, електрична проводљивост, површински напон, вискозитет) и прихватање боје на нештампајуће површине штампарске форме. Процесни услови јединице за кондиционирање утичу значајно на деактивацију средства за влажење. Конвенционалне јединице за кондиционирање се састоје од резервоара капацитета 25 до 300 литара, пумпе, пловка за контролу нивоа средства за влажење у резервоару, јединице за циркулацију средства за влажење, јединице за хлађење средства за влажење, јединице за дозирање пропан-2ола, термостата и филтарског медијума.

У радним условима се губитак активности средства за влажење делимично може компензовати додатком воде, пропан-2ола или концентрата у уређај за кондиционирање, до поновног постизања оптималних вредности физичко-хемијских параметара (рН вредност 4,8 - 5,3 и електропроводљивост 800 - 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Овакав вид активације новим додатком воде, пропан-2ола и концентрата обезбеђује делимичну регенерацију и саморегенерацију, при којој нове количине активних компоненти реагују са прекурсорима деактивације у јединици за кондиционирање. Саморегенерација се одвија истовремено са деактивацијом и спречава пад активности средства за влажење током процеса штампе. Поред тога, деактивација коришћеног средства за влажење се може спречити и коришћењем филтерских медијума, као што су полиестарски филтар високе густине, најлон филтар врећа, композитна филтар врећа, филтарско јастуче и други, у уређају за кондиционирање.

Филтерски медијуми имају задатак да уклањају органске и неорганске полутанте из коришћеног средства за влажење и тиме продуже животни век преосталог средства за влажење у уређају за кондиционирање. Мрежаста структура филтера обезбеђује добар проток средства за влажење, а у случају када је филтер потпуно засићен адсорбованим нечистоћама проток је смањен. Бела боја адсорбујућег филтра омогућава лакшу контролу засићености, а стога и правовремену замену новим медијумом. Међутим, у ситуацији када се достигну критичне вредности параметара средства за влажење, процес штампе се прекида, а уређај за кондиционирање пере и припрема свеже средство за влажење. Да би се продужио радни век коришћеног средства за влажење и избегли трошкови енергије, активних компоненти, као и прекид рада штампарске машине користе се системи за регенерацију (Kiurski et al., 2010b).

Системи за регенерацију се прикључују на јединицу за кондиционирање и обезбеђују континуалан кружни ток средства за влажење, као битан предуслов за правилно одвијање процеса регенерације (FloClear L.C.C., 2009a; Prisco, 2009). Искоришћено средство за влажење се након процеса штампе рециркулише од штампарских агрегата преко уређаја за кондиционирање до система за регенерацију, слика 17.

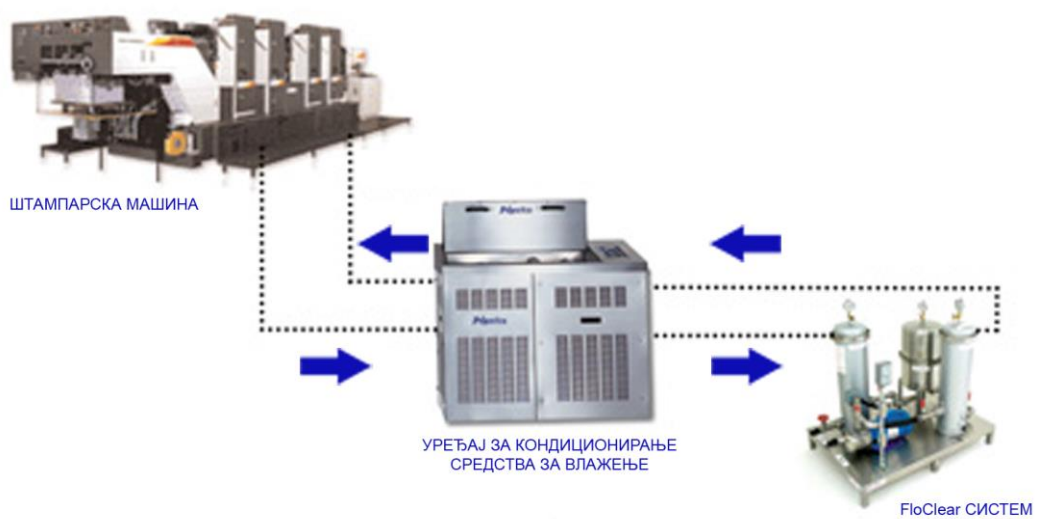
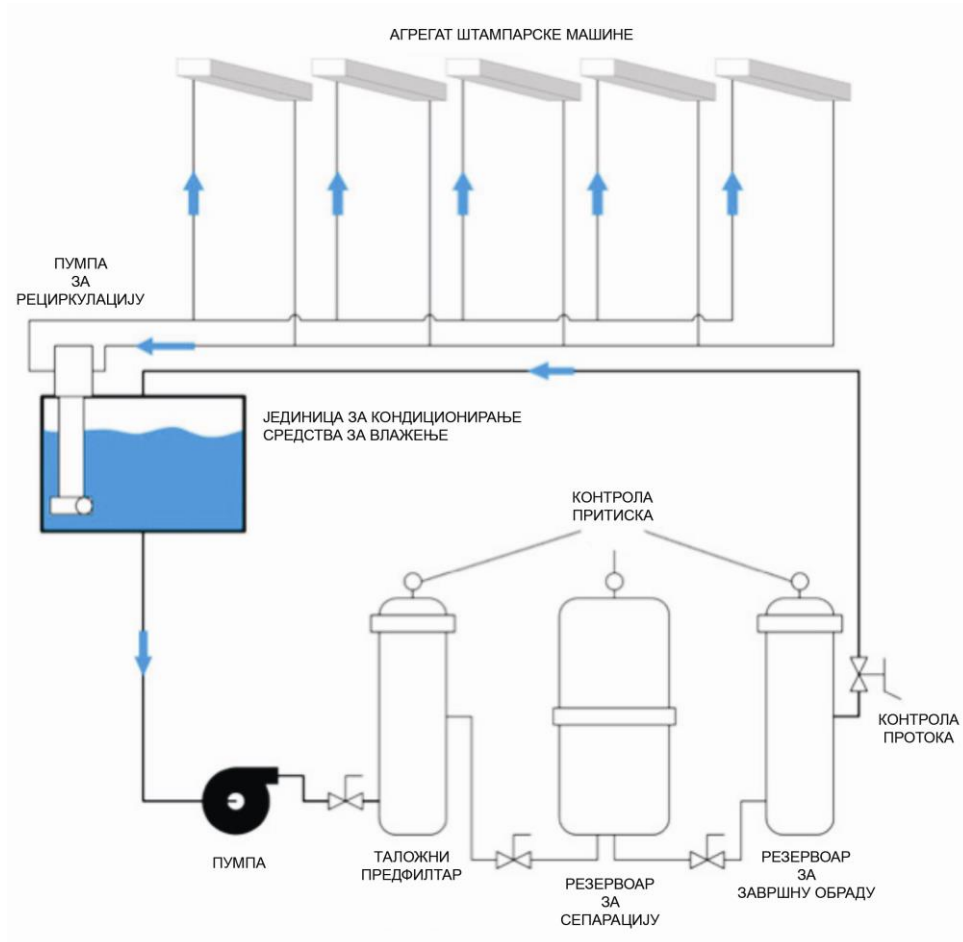
Системи за регенерацију су континуирани и прилагођени за све уређаје за кондиционирање, чак и за мање штампарске машине или појединачне штампарске агрегате. Рециркулишу средство за влажење свака 2-4 минута током одређених фаза филтрације, зависно од циркулационе пумпе (FloClear L.C.C., 2009a).

Предности примене система за регенерацију средства за влажење су:

- смањена укупна потребна количина средства за влажење у процесу штампе за 80%;
- смањена потреба за поновним подешавањима штампарске машине између штампарских процеса;
- продужен век трајања и перформансе штампарских цилиндара;
- повећана продуктивност 1-2 сата/недељно уз елиминацију одржавања система за влажење;
- елиминисано гашење штампарске машине;
- побољшана конзистенција боје;
- побољшана продуктивност штампарске машине;
- уштеда енергије, сировина и трошкова одлагања;
- обезбеђена боља контрола и квалитет штампе (Kiurski et al., 2010b).

Системи за регенерацију комбинују методе филтрације и механичке сепарације без коришћења хемикалија и имају задатак да одвајају нагомилане нечистоће (честице прашине, папирна влакна, емулгирана штампарска боја и други) из искоришћеног средства за влажење током процеса штампе, задржавајући основне активне састојке у средству за влажење. Састоје се од функционалних делова за рециркулацију и делова за двостепену (слика 18) или тростепену филтрацију (слике 19 а), док системи нове генерације укључују и логички програмски контролер

(Programmable Logic Controller - PLC), слика 19 б. PLC контролер управља радом система, обезбеђује висок притисак пумпе, штити пумпу од исушивања и кратких циклуса, омогућава праћење радног циклуса и контролу опције раздвајања (Prisco, 2009; Kiurski et al., 2010b).

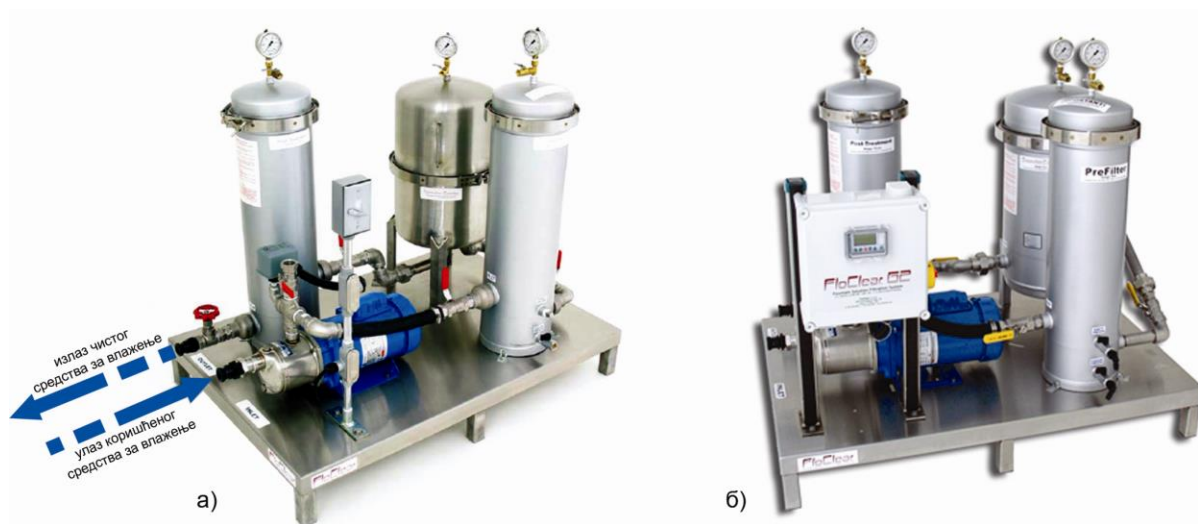


Слика 17. Ток регенерације средства за влажење у систему за регенерацију (FloClear L.C.S., 2009a; Prisco, 2009)



Слика 18. Систем за регенерацију са двостепеном филтрацијом (Prisco, 2009; Kiurski et al., 2010b)

Уређај за регенерацију са двостепеном филтрацијом, слика 18, је структуриран са упојним предфилтром (уклања велике честице и привлачи боју) и електропозитивним филтером који као механизам пречишћавања користи адсорпцију (електро-адхезија) (GWJ Company, 2009; Kiurski et al., 2010b). У уређају за регенерацију, слика 19 а и б, тростепена филтрација обухвата: таложни предфилтар за отклањање релативно крупних честица, резервоар за сепарацију честица реда величине микрона и резервоар за завршну обраду (FloClear L.C.C., 2009b; Prisco, 2009; Kiurski et al., 2010b).



Слика 19. Систем за регенерацију са тростепеном филтрацијом без (а) и са PLC контролера (б) (Kiurski et al., 2010b)

Регенерацијом се обезбеђује већа искоришћеност и вишеструка употреба средства за влажење у процесу офсет штампе. Применом система за регенерацију је могуће лако и поуздано смањити трошкове производње, побољшати продуктивност, продужити век употребе средства за влажење до шест месеци и самим тим минимизирати количину течног отпада из процеса офсет штампе. Имплементацијом система за регенерацију средства за влажење се постиже значајна еколошка

оправданост, јер употреба средства за влажење доприноси повећању биолошке и хемијске потрошње кисеоника и укупних суспендованих материја које утичу на деактивацију активних компоненти, што доводи до старења средства за влажење. Системима за регенерацију се у великој мери смањује производња хемијског отпада, јер се спречава да бакар, цинк, боја, гликоли, фосфати и суспендоване чврсте честице доспеју у одводни систем и наруше еколошку равнотежу. Поред тога, системи за регенерацију имају и економску оправданост. Годишње се у продуктивнијим штампаријама са инсталираним системима за регенерацију уштеди до 8000 литара средства за влажење, а осим уштеде у материјалу значајна је уштеда енергије и мањи су трошкови одлагања велике количине искоришћеног средства за влажење (Kiurski et al., 2010b).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Узорци средства за влажење

У циљу што боље процене квалитета средства за влажење и индикације карактеристичних физичко-хемијских параметара одговорних за старење средства за влажење током процеса офсет штампе одабрано је:

- средство за влажење за табачну офсет штампу,
- средство за влажење за ротациону офсет штампу.

Прикупљање узорака је спроведено у 8 одабраних офсет штампарија на територији Новог Сада, од којих се 5 бави табачном офсет штампом (означене са Š 1-5) а 3 ротационом офсет штампом (означене са Š 6-8). Одабране штампарије су спроводиле четворобојну СМУК штампу.

Средство за влажење за табачну и ротациону офсет штампу је припремано по сличним рецептурама, мешањем чесменске воде (82 - 88 vol.%), пропан-2ол (8 - 12 vol.%) и концентрата (2 - 6 vol.%). У табелама 8 и 9 су приказане коришћене рецептуре за припрему средства за влажење у табачним (Š 1-5) и ротационим офсет штампаријама (Š 6-8).

Табела 8. Рецептурса за припрему свежег средства за влажење у табачним офсет штампаријама

Штампарија	Компонента	vol.%
Š 1	Чесменска вода	85
	Пропан-2ол BF, Brenntag, Беч	11
	Концентрат Acedin DH 2010, DS Fujifilm, Белгија	4
Š 2	Чесменска вода	87
	Пропан-2ол DS Fujifilm, Белгија	10
	Концентрат Acedin DH 2010, DS Fujifilm, Белгија	3
Š 3	Чесменска вода	84,5
	Пропан-2ол DS Fujifilm, Белгија	11
	Концентрат Acedin DH 2010, DS Fujifilm, Белгија	4,5
Š 4	Чесменска вода	83,5
	Пропан-2ол P43 ISO, Cinkarna Celje, Словенија	11
	Концентрат P56 Alko pufer, Cinkarna Celje, Словенија	5,5
Š 5	Чесменска вода	88
	Пропан-2ол P43 ISO, Cinkarna Celje, Словенија	10
	Концентрат P56 Alko pufer, Cinkarna Celje, Словенија	2

Табела 9. Рецептурса за припрему свежег средства за влажење у ротационим офсет штампаријама

Штампарија	Компонента	vol. %
Š 6	Чесменска вода	82
	Пропан-2ол P43 ISO, Cinkarna Celje, Словенија	12
	Концентрат P-41 Super pufer, Cinkarna Celje, Словенија	6
Š 7	Чесменска вода	85
	Пропан-2ол P43 ISO, Cinkarna Celje, Словенија	10
	Концентрат P-41 Super pufer, Cinkarna Celje, Словенија	5
Š 8	Чесменска вода	87
	Пропан-2ол RG 02, Radin-Grafika doo, Загреб	8
	Концентрат Rollosil CT 60, DS Fujifilm, Белгија	5

3.2 Мониторинг квалитета средства за влажење током процеса старења

Старење средства за влажење као последица промене полазне структуре активних компоненти изазване интеракцијом средства за влажење са штампарском формом/бојом/подлогом током процеса штампе, захтева спровођење мониторинга и процене квалитета средства за влажење на различитим локалитетима (одабране штампарије) током дужег временског периода. Процена квалитета средства за влажење подразумева:

- праћење промене активности присутних активних компоненти и разјашњавање механизма старења средства за влажење применом спектроскопских метода;
- испитивање степена затрованости средства за влажење органским и неорганским полутантима применом релевантних инструменталних и аналитичких метода, као и
- утврђивање нивоа доминантности испитиваних физичко-хемијских параметара средства за влажење и идентификација главних индикатора деактивације и тровања средства за влажење током процеса штампе применом мултиваријантних статистичких метода.

3.2.1 Методолошки приступ испитивању старења средства за влажење

Испитивање старења средства за влажење је спроведено у реалним условима рада штампарија током 8-часовног радног времена без потребе за убрзаном деактивацијом. Како се стабилност и активност средства за влажење мења са временом, локалитетом узорковања – штампарија, обимом производње и коришћеним улазним материјалима (штампарска боја, папир и друго) прикупљано је и анализирано 64 узорка коришћеног средства за влажење, по један узорак на сат током 8-часовног радног времена из сваке штампарије. Узорци коришћеног средства за влажење су коришћени за испитивање временских и просторних варијација квалитета средства за влажење, односно промена квалитета током 8 сати рада сваки

сат и у свакој од 8 штампарија. Истовремено је прикупљено и анализирано и 8 узорак свежег средства за влажење, по један узорак из сваке штампарије. Узорци свежег средства за влажење су коришћени као референтни (слепа проба).

У циљу праћења промена полазне структуре реакционе смеше, активности присутних компоненти средства за влажење, као и разјашњавања механизма старења средства за влажење снимани су UV/VIS и IR апсорпциони спектри свежег и коришћеног средства за влажење (након 8-часовног радног времена), чесменске воде, пропан-2ола и концентрата.

Испитивање деактивације и тровања средства за влажење током процеса штампе је обухватило и анализу 23 физичко-хемијска параметра свих узорака свежег и коришћеног средства за влажење. Испитивани су следећи физичко-хемијски параметри: рН вредност, електрична проводљивост (κ), биолошка потрошња кисеоника (BPK_5), хемијска потрошња кисеоника (HPK), растворени кисеоник ($O_{\text{раст}}$), укупне суспендоване материје (USM), нитрати (NO_3^-), нитрити (NO_2^-), сулфати (SO_4^{2-}), хлориди (Cl^-), укупан азот ($N_{\text{ук}}$), укупан сумпор ($S_{\text{ук}}$), укупан фосфор ($P_{\text{ук}}$), као и јони метала, укупан хром (Cr укупан), бакар (Cu), укупно гвожђе (Fe укупно), никал (Ni), олово (Pb), цинк (Zn), жива (Hg), кадмијум (Cd), алуминијум (Al) и сребро (Ag). Вредности испитиваних физичко-хемијских параметара су одређене применом релевантних инструменталних и аналитичких метода.

3.3 Физичко-хемијске методе испитивања старења средства за влажење

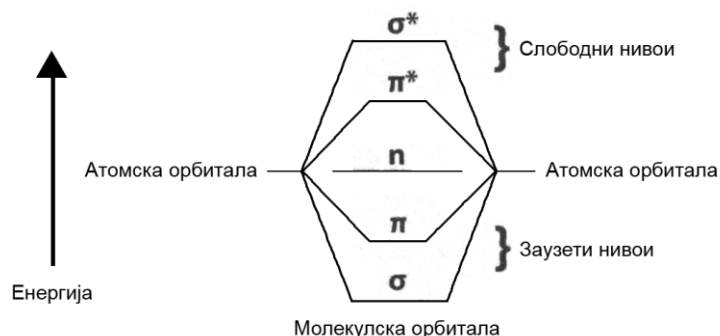
Физичко-хемијска испитивања средства за влажење имају велики значај у контроли и праћењу квалитета средства за влажење, као и у испитивању механизма и узрока његове деактивације током процеса офсет штампе.

Многобројне карактеристике, као што су једноставност испитивања, мала количина узорка за анализу и селективност, су учиниле да UV/VIS и IR спектроскопија буду најчешће коришћене методе за структурну анализу органских супстанци.

Наведене спектроскопске методе заснивају се на међудејству електромагнетног зрачења и супстанце. При озрачивању супстанце полихроматским зрацима из UV/VIS и IR области долази до квантиране селективне апсорпције у зависности од енергетских нивоа молекула, који директно зависе од његове геометрије и структуре (Putanov, 1989; Kiš, 1998). Добијени електронски и вибрациони спектри представљају индивидуалну карактеристику молекула и основ су за даљу квалитативну хемијску анализу.

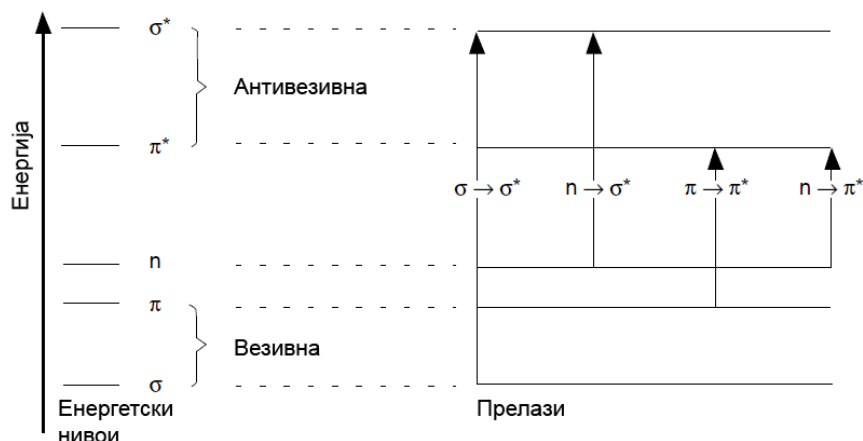
Електронски спектри настају као последица прелаза молекула из основног електронског стања у побуђено стање веће енергије услед апсорпције зрачења у видљивој или UV области. Валентни електрони у молекулу везани су за атомска језгра још јаче него у слободним атомима, јер је енергија молекулских орбитала нижа од енергије атомских орбитала. Наиме, за сваку везу (електронски пар) у молекулу, молекулске орбитале су група од две припадајуће атомске орбитале. Свака везивна орбитала (σ , π) креирана у овој групи има одговарајућу антивезивну симетричну орбиталу веће енергије (σ^* , π^*) (Faust, 1997; Volland, 1999; Antić

Jovanović, 2006; Atkins & Paula, 2006; Field et al., 2008; ThermoSpectronic, 2013), слика 20.



Слика 20. Структура молекулске орбитале (Volland, 1999)

σ и π орбитале су везивне и доприносе стабилности молекула, док антивезивне σ^* и π^* орбитале дестабилизују молекул, слика 20. Орбитале које не утичу на стабилност молекула и не учествују у вези или су подједнако везивне и антивезивне су n -орбитале. n -орбитале се налазе у самој унутрашњости атомске орбитале и имају већу енергију од σ и π орбитале. Најнижу енергију имају везивне σ орбитале, затим следе π , n , π^* и σ^* , чији је релативни распоред приказан на слици 21.

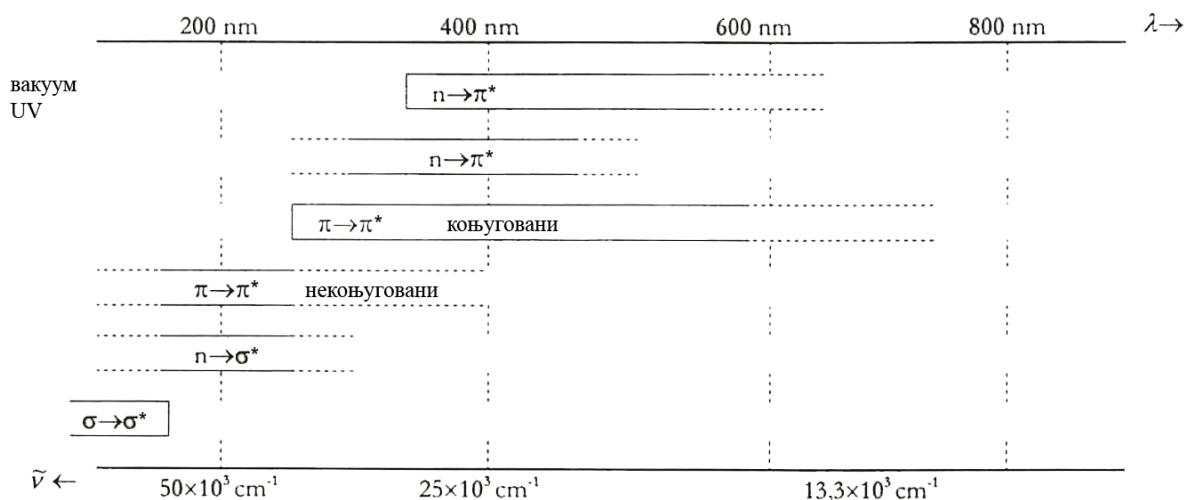


Слика 21. Релативан распоред орбитала по енергији и типови електронских прелаза међу орбиталама (Volland, 1999)

Прелазом електрона из везивних σ и π или n -орбитала у антивезивне σ^* и π^* орбитале настају побуђена електронска стања. На слици 21 су приказани типови карактеристичних електронских прелаза међу орбиталама, $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Сваком прелазу одговара једна апсорпциона трака са карактеристичним максимумом чији положај за дату врсту једињења зависи од природе атома који формирају везу, а незнатно од остатка молекула (Antić Jovanović, 2006; Atkins & Paula, 2006; Field et al., 2008; ThermoSpectronic, 2013).

У спектру молекула за који постоје више могућих прелаза (што зависи од састава молекула), јавља се више од једне апсорпционе траке. Пошто су σ електрони најјаче везани, за њихов прелаз је потребно да молекул апсорбује фотоне веће

енергије него за прелазе π електрона, а за прелаз n електрона су обично, мада не увек, потребни фотони мање енергије него за прелазак π електрона. Због тога се наведени прелазни запажају у различитим подручјима UV и видљиве области спектра, као што је приказано на слици 22.



Слика 22. Области UV/VIS спектра у којима се јављају различити типови електронских прелазних (Antić Jovanović, 2006; Atkins & Paula, 2006)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ прелаз се јавља код засићених угљоводоника (алкани) у којима сви електрони учествују у формирању једноструких σ - веза. Енергија ових прелазних је релативно висока, тако да се траке јављају у вакуумској UV области између 100 и 200 nm.


$n \rightarrow \sigma^*$ прелаз се јавља код засићених једињења, која садрже атоме са слободним електронским паром (N, O, S, Cl), као што су амини, етри, алкохоли, органска сумпорна једињења. Енергија $n \rightarrow \sigma^*$ прелазних је мања од енергије $\sigma \rightarrow \sigma^*$ прелазних, али је још увек велика да би се могла запазити у блиској UV области. Апсорпционо подручје за $n \rightarrow \sigma^*$ прелаз се налази на приближно 200 nm.

$\pi \rightarrow \pi^*$ прелаз настаје превођењем електрона из највише везивне π орбитале у најнижу антивезивну π^* орбиталу незасићених угљоводоника (алкени, алкини и други молекули који садрже π електронски систем). $\pi \rightarrow \pi^*$ прелаз захтева мање енергије него $\sigma \rightarrow \sigma^*$ прелаз. Подручје апсорпционе траке $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазних се налази у UV/VIS области (200 до 700 nm).

$n \rightarrow \pi^*$ прелаз се јавља код незасићених једињења која садрже и атоме са слободним електронским паром (N, O, S, Cl). Типична једињења код којих се јављају ови прелазни су карбонилна једињења, као што су алдехиди и кетони. Код наведених једињења се јављају и траке $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазних у односу на које су знатно слабијег интензитета и померене су ка већим таласним дужинама. Апсорпционо подручје за $n \rightarrow \pi^*$ прелаз се налази у UV/VIS области (200 до 700 nm) (Antić Jovanović, 2006; Atkins & Paula, 2006; Field et al., 2008; ThermoSpectronic, 2013).

Код велике већине молекула електронски прелази су локализовани на одређену групу атома у молекулу, тзв. хромофоре. Концепција хромофора је аналогна функционалним групама одговорним за појаву карактеристичних или групних фреквенција у вибрационим спектрима. Хромофорне групе су одговорне за појаву апсорпције не само у видљивој, већ и ултраљубичастој области спектра (Antić Jovanović, 2006; Atkins & Paula, 2006). У табели 10 су наведене значајније хромофоре са примерима и положајима максимума апсорпције.

Табела 10. Значајне хромофоре (Antić Jovanović, 2006)

Хромофора	Пример	Оптимална таласна дужина (nm)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{H}$	CH_4	~ 135
$\text{C} = \text{C}$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	~ 174
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \end{array}$	$\text{H}_2\text{C} = \text{O}$	~ 190 ~ 300
$-\text{C} \equiv \text{C}-$	$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	~ 170
	C_6H_6	~ 180 ~ 200 ~ 260
$-\text{N} = \text{N}-$	$\text{H}_3\text{C}-\text{N} = \text{N}-\text{CH}_3$	~ 350

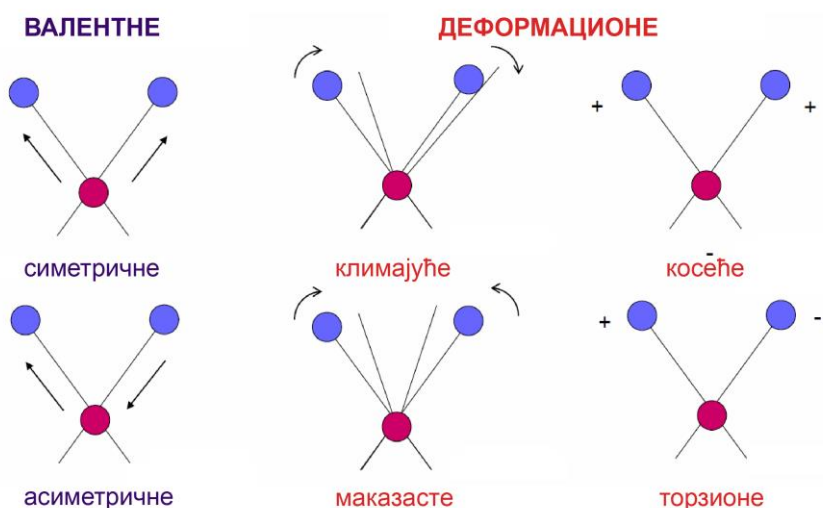
Хромофорне групе обично садрже двоструку или троструку везу. Молекули који садрже више различитих хромофора имају више апсорпционих трака, а молекули који имају више истих простих хромофора које апсорбују зрачење исте таласне дужине имају једну апсорпциону траку са моларном апсорптивношћу, која је једнака збиру апсорптивности индивидуалних хромофора.

За разлику од електронских, вибрациони спектри настају као резултат прелаза између вибрационих нивоа основног електронског стања молекула. Молекул, уколико није изложен дејству неке спољашње енергије, се налази у строго квантираном, основном, стању најниже енергије. Међутим, чак и у овом стању, атоме и молекуле карактерише вибрационо кретање, које се назива природном или нормалном вибрациојом. Када се супстанца изложи дејству електромагнетног зрачења из инфрацрвеног дела спектра, молекул може да апсорбује оне таласне дужине чије енергије одговарају разлици вибрационих енергетских нивоа. Тада се молекул побуђује и прелази из основног вибрационог енергетског стања, $\nu_0 = 0$, у више вибрационо стање $\nu_1 = 1$ (Putanov, 1989; Kiš et al., 1998; Coates, 2000; Stuart, 2004).

У вишеатомском молекулу, зависно од сложености, постоји већи број вибрационих енергетских нивоа, унутар којих су нижи ротациони нивои. Када се апсорбује енергија потребна за побуђивање вибрационих нивоа, побуђују се и ротациони нивои, те долази до апсорпције већег броја блиских електромагнетних зрака из упадног IR зрачења. Зато се у IR апсорпционим спектру не јављају појединачне дискретне линије него апсорпционе траке.

IR зрачење у области од $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ одговара валентним и деформационим вибрацијама у молекулима. Валентне вибрације представљају осцилације атома дуж хемијске везе око равнотежног растојања, при чему се не мења угао између веза. Валентне вибрације могу бити симетричне и асиметричне, зависно од тога да ли се крећу у истим или у различитим правцима, слика 23. Док деформационе вибрације настају уз промену угла између веза и деле се на (Kiš et al., 1998; Stuart, 2004):

- маказасте, које настају приближавањем или удаљавањем атома у равни симетрије,
- косеће, када се оба атома заједнички померају у равни,
- климајуће, које представљају померање оба атома напред или назад у односу на равну симетрије атома,
- торзионе, које означавају кретање једног атома напред а другог натраг у односу на равну симетрије атома, слика 23.



Слика 23. Типови молекулских вибрација (Kiš et al., 1998; Stuart, 2004)

Свака валентна или деформациона вибрација у молекулу се догађа при одређеној карактеристичној фреквенцији. Када се молекул подвргне зрачењу фреквенције која тачно одговара фреквенцији једне од поменутих вибрација, долази до апсорпције енергије и везе јаче вибрирају. Апсорбована енергија повећава амплитуду вибрације (фреквенција се не мења), па се одређивањем таласног броја апсорбоване енергије може установити коју врсту везе молекул садржи. Да би се добила трака која одговара датој вибрацији, молекул мора имати одређени диполни момент. Интензитет траке зависи од величине промене диполног момента и што је промена диполног момента већа, интензитет апсорпције је већи (Kiš et al., 1998; Coates, 2000; Stuart, 2004).

Свака функционална група, независно од остатка молекула за који је везана, даје траку у одређеној области IR спектра која је поред интензитета одређена и ширином 2γ . Остатак молекула утиче на положај максимума траке ν_{max} у IR области. У табели 11 су дате области таласних бројева апсорпционих трака које одговарају вибрацијама карактеристичних функционалних група.

Табела 11. Област карактеристичних функционалних група у IR спектру (Kiš et al., 1998; Coates, 2000; Field et al., 2008)

Таласни број (cm ⁻¹)	Веза	Врста једињења
3640-3610 (s, sh)	валентна О-Н, слободна хидроксилна група	Алкохоли, феноли
3500-3200 (s, b)	валентна О-Н, Н-везана	Алкохоли, феноли
3400-3250 (m)	валентна N-H	Примарни и секундарни амини, амиди
3650-2500 (m)	валентна О-Н	Карбоксилне киселине
3330-3270 (n, s)	валентна -C≡C- Н; C-H	Алкени
3150-3000 (m)	валентна -C=C- Н	Алкени
3100-3000 (s)	валентна C-H	Ароматична једињења
3000-2850 (m)	валентна C-H	Алкани
2830-2695 (m)	валентна Н-C=O; C-H	Алдехиди
2260-2210 (v)	валентна C≡N	Нитрили
2260-2210 (w)	валентна -C≡C-	Алкени
1760-1665 (s)	валентна C=O	Карбонилна једињења
1760-1690 (s)	валентна C=O	Карбоксилна киселина
1750-1735 (s)	валентна C=O	Естри, засићена алифатична једињења
1740-1720 (s)	валентна C=O	Алдехиди, засићена алифатична једињења
1715 (s)	валентна C=O	Кетони, засићена алифатична једињења
1680-1640 (m)	валентна -C=C-	Алкени
1650-1580 (m)	деформациона N=H	Примарни амини
1600-1585 (m)	валентна C-C (у прстену)	Ароматична једињења
1550-1475 (s)	валентна N-O	Нитро једињења
1500-1400 (m)	валентна C-C (у прстену)	Ароматична једињења
1500-1400 (m)	деформациона (-CH ₂)	Алкохоли
1470-1450 (m)	деформациона C-H	Алкани
1470-1370 (m)	деформациона (-CH ₃)	Алкохоли
1410-1260 (m)	деформациона О-Н	Алкохоли, феноли
1370-1350 (m)	деформациона C-H	Алкани
1335-1250 (s)	валентна C-N	Ароматични амини
1320-1000 (s)	валентна C-O	Алкохоли, карбоксилне киселине, естри, етри
1300-1150 (m)	деформациона C-H (-CH ₂ X)	Алkil халогениди
1250-1020 (m)	валентна C-N	Алифатични амини
1000-650 (s)	деформациона =C-H	Алкени
950-910 (m)	деформациона О-Н	Карбоксилне киселине
910-665 (s, b)	деформациона N-H	Примарни и секундарни амини

b-широка; m-средња; n-уска; s-јака; sh-оштра; w-слаба

3.3.1 Квалитативна анализа основних компоненти средства за влажење

Квалитативна анализа свежег и коришћеног средства за влажење применом UV/VIS и IR спектроскопије је спроведена у циљу идентификације присуства основних активних компоненти средства за влажења (чесменска вода, пропан-2ол и концентрат), праћења промене њихове активности током процеса штампе, као и разјашњавање механизма старења средства за влажење. Снимани су UV/VIS и IR апсорпциони спектри:

- основних компоненти средства за влажење,
- свежег средства за влажење припремљеног по рецептурама одабраних штампарија, табеле 8 и 9,
- коришћеног средства за влажење након 8-часовног процеса штампе из одабраних штампарија, Š 1-8, као најбољег показатеља деактивације и старења средства за влажење током процеса штампе.

UV/VIS спектри, у опсегу таласних дужина од 190 до 780 nm са кораком од 1 nm, снимани су коришћењем спектрофотометра UV-VIS SPECORD 205, Analytik, Jena. Као слепа проба је коришћена дестилована вода.

IR спектри су снимљени коришћењем FTIR Thermo-Nicollet Nexus 670 спектрометра у опсегу таласних бројева од 600 до 4000 cm^{-1} са кораком 1 cm^{-1} . Кап узорка је постављена као танак филм између две плочице од калијум бромида.

3.3.2 Квантитативна анализа свежег и коришћеног средства за влажење

Квантитативна анализа свежег и коришћеног средства за влажење је спроведена у циљу одређивања вредности физичко-хемијских параметара и концентрационих нивоа микроелемената. У ту сврху су коришћене следеће аналитичке и инструменталне методе и уређаји:

- потенциометријско одређивање рН вредности применом мултифункционалног уређаја Multi pH/Cond/Temp 340i;
- кондуктометријско одређивање електричне проводљивости применом мултифункционалног уређаја Multi pH/Cond/Temp 340i;
- одређивање биолошке потрошње кисеоника методом разблажења по стандарду SRPS ISO 5815:1994;
- волуметријско одређивање хемијске потрошње кисеоника по стандарду SRPS ISO 6060:1994;
- јодометријско одређивање раствореног кисеоника по стандарду SRPS ISO 5813:1994;
- гравиметријско одређивање укупних суспендованих материја по стандарду Ш/22 из Службеног гласника СФРЈ бр. 42/66;
- спектрофотометријско одређивање нитрата по стандарду SZZZ:1990 коришћењем спектрофотометра PerkinElmer EZ 301;

- спектрофотометријско одређивање нитрита по стандарду SRPS EN 26777:2009(E) коришћењем спектрофотометра PerkinElmer EZ 301;
- турбидиметријско одређивање сулфата по стандарду EPA 375.4:1978 коришћењем турбидиметра 2100N IS HACH;
- волуметријско одређивање хлорида по стандарду SRPS ISO 9297:1997;
- одређивање укупног азота (Total Kjeldahl) по стандарду EPA 351.3;
- одређивање укупног сумпора, укупног фосфора, укупног хрома, бакра, укупног гвожђа, никла, олова, цинка, живе, кадмијума, алуминијума и сребра индуковано куплованом плазмом са оптичком емисионом спектрометријом по стандарду US EPA 200.7 применом спектрометра Thermo iCAP 6500 Duo ICP.

3.4 Мултиваријантна статистичка анализа података

Анализом добијених вредности физичко-хемијских параметара кроз примену мултиваријантних статистичких метода, кластер анализе и анализе главне компоненте, је праћена динамика промена карактеристичних параметара, варијације квалитета средства за влажење, и извршена идентификација главних индикатора одговорних за деактивацију и тровање средства за влажење током процеса офсет штампе.

Познато је да су различити приступи анализе података из животне и радне средине доступни и у анализи квалитета индустријских отпадних токова. Мултиваријантне статистичке методе, међу којима су посебно истакнуте кластер анализа и анализа главне компоненте, се примењују у циљу класификације, моделовања и интерпретације већег скупа оригиналних података и доводе до смањења њихове димензионалности уз издвајање значајних и корисних информација за процену квалитета индустријских отпадних токова. Из тог разлога је добијен скуп физичко-хемијских параметара средства за влажење подвргнут мултиваријантној анализи кроз примену кластер анализе и анализе главне компоненте.

Кластер анализа и анализа главне компоненте су примењене над скупом стандардизованих података уз коришћење z-трансформације у циљу избегавања погрешне класификације података због разлике у њиховим димензијама.

Све математичке и статистичке калкулације су спроведене коришћењем софтвера Mathematica 4.2, Microsoft Office Excel 2003 и XLSTAT (верзија 2011.4.04) за Windows.

Кластер анализа. Кластер анализа је мултиваријантна статистичка метода чији је основни задатак да групише објекте на основу карактеристика које они поседују. Кластер анализа класификује објекте тако да је сваки објекат сличан другим објектима у кластеру (групи) уз поштовање претходно дефинисаних критеријума селекције. Кластероване објекта треба да допринесе великој

унутрашњој хомогености у кластеру и великој спољашњој хетерогености између кластера.

Хијерархијско агломеративно кластерованье, као најчешће коришћен приступ, обезбеђује непосредну везу сличности између било ког узорка и целокупог скупа података. Резултати хијерархијског кластерованья се обично представљају преко дендрограма, који пружају визуелни приказ груписања, уз значајно смањење димензионалности оригиналних података (McGarral, 2000; McKenna, 2003; Romesburg, 2004; Mihailov et al., 2005; Shrestha & Kazama, 2007; Iscen et al., 2008).

Примена кластер анализе захтева дефинисање мере сличности/различитости међу објектима. Сличности чине групу правила која служе као критеријум за груписање или раздвајање објеката. Растојања или сличности могу бити базирана на једној или више димензија, где свака димензија представља правило или услов за груписање објеката. Најједноставнији и најчешће коришћен начин за израчунавање растојања између објеката у мултидимензионалном простору је коришћење Еуклидског растојања. Еуклидско растојање представља актуелно геометријско растојање између објеката у простору и приказује се једначином (14):

$$d_{k,l} = \sqrt{\sum_{j=1}^J (x_{kj} - x_{lj})^2} \quad (14)$$

где су x_{k1}, \dots, x_{kj} и x_{l1}, \dots, x_{lj} тачке мултидимензионалног простора. У конкретном случају j је број мерења, x_{kj} је j -то мерење узорка k , x_{lj} је j -то мерење узорка l . Што је Еуклидско растојање веће то је мања сличност између објеката и обрнуто (Romesburg, 2004).

Још један од предуслова за примену кластер анализе подразумева дефинисање методе повезивања објеката у кластере. У ту сврху се најчешће користи Ward метод, јер минимизира збир квадрата растојања између два кластера (Massart, 1983; Romesburg, 2004; Shrestha & Kazama, 2007; Iscen et al., 2008). Ward метод формира мале кластере и производи најизразитије групе у којој је сваки члан у групи више сличан својим суседним члановима него било ком другом члану изван групе.

Ward метод повезивања се назива још и метод минимума варијансе и састоји се у следећем: Ако се систем од N елемената повезује у кластере почиње се са N кластера од којих сваки садржи по један објекат. Одреди се матрица Еуклидског растојања, тј. сличности и број кластера се смањује за један повезивањем два најсличнија кластера. Овај поступак се понавља све док се сви објекти не повежу у кластере. Услов да би се два објекта повезала у кластер је да њихово повезивање узрокује минимално повећање варијансе новог кластера. Укупна варијанса на нивоу са K група, J променљивих и N објеката изражава се једначином (15):

$$Vt(K) = \sum_{k=1}^K \left(\sum_{j=1}^J \left(\sum_{i=1}^N \left(x_{ijk} - \bar{x}_{jk}(i) \right)^2 \right) \right) \quad (15)$$

где прва сума представља варијансу унутар групе за дату променљиву, друга сумира све променљиве, а трећа даје тотални варијабилитет. x_{ijk} представља вредност j -те

променљиве i -тог мерења, а $\bar{x}_{jk}(i)$ представља средњу вредност унутар групе (Hervada-Sala & Jarauta-Bragulat, 2004).

Анализа главне компоненте. Анализа главне компоненте као моћан алат за препознавање образаца објашњава варијансу међусобно корелисаних променљивих, трансформишући их у мањи скуп независних (некорелисаних) променљивих тзв. главних компоненти (Principal Components - PCs). Анализом главне компоненте се из коваријансне матрице оригиналних променљивих издвајају својствене вредности и својствени вектори. Главне компоненте су некорелисане (ортогоналне) променљиве добијене множењем оригиналних корелисаних променљивих са својственим вектором, и приказују се преко коефицијената оптерећења (Jolliffe, 2002; Simeonov et al., 2003; Mihailov et al., 2005; Shrestha & Kazama, 2007; Iscen et al., 2008). Да би се смањио број променљивих и олакшала интерпретација резултата потребно је најпре пронаћи критеријум за одбацивање мање значајнијих главних компоненти. Неки од критеријума подразумевају:

- Критеријум својствене вредности - задржавају се само главне компоненте чија је својствена вредност већа од 1 (Kaiser-ов критеријум и дијаграм осипања);
- Критеријум процентуалног учешћа варијабилитета - кумулативно процентуално учешће варијабилитета које главне компоненте објашњавају треба да достигне одговарајући ниво (неретко се узима учешће варијабилитета преко 70%);
- Искуствено правило - све укључене главне компоненте морају да објасне бар толико варијабилитета колико објашњава једна променљива (Kaiser, 1960; Kovačić, 1994).

Одабиром неког од наведених критеријума се може десити да главне компоненте нису потпуно дефинисане и да се једна променљива јавља само код једне главне компоненте. Да би се то избегло потребно је да се добијене главне компоненте трансформишу, односно ротирају (ортогонална - Varimax и коса ротација - Promax) под одређеним условима. Најједноставнији случај ротације је ортогонална ротација, у којој се осе одржавају на 90 степени. Могуће је ротирати осе, а не задржати угао од 90 степени између референтних оса и то је тзв. коса ротација.

Избор ортогоналне или косе ротације треба извршити на основу конкретних потреба датог проблема истраживања. У сваком случају, ротацијом главних компоненти се добијају једноставне структуре у којима су главне компоненте што независније, задржава се кумулативни проценат варијације за изабране главне компоненте, а варијабилитет се распоређује. Приликом ротације се мењају и оптерећења за посматране променљиве и обезбеђује њихова боља и јаснија интерпретација (Kovačić, 1994).

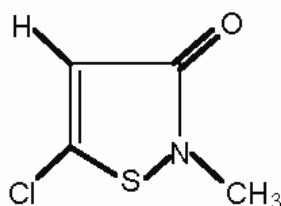
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

С обзиром на то да старење средства за влажење за последицу има промену полазне структуре активних компоненти изазване интеракцијом средства за влажење са штампарском формом/бојом/подлогом, спровођењем мониторинга квалитета средства за влажење је извршено:

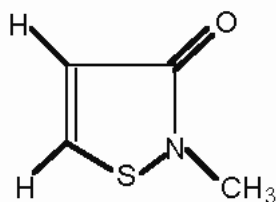
- идентификовање активних састојака концентрата коришћених током припреме свежег средства за влажење;
- праћење промене активности свих присутних активних компоненти и разјашњавање механизма старења средства за влажење уз помоћ снимљених UV/VIS и IR апсорпционих спектра;
- испитивање просторно/временских варијација анализираних физичко-хемијских параметара у средству за влажење и упоређивање добијених вредности са максимално дозвољеним вредностима прописаних Уредбама Републике Србије; као и
- утврђивање нивоа доминантности испитиваних физичко-хемијских параметара средства за влажење и идентификација главних извора/фактора деактивације и тровања средства за влажење током процеса офсет штампе применом кластер анализе и анализе главне компоненте.

4.1 Анализа квалитета средства за влажење

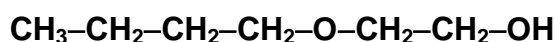
Анализа састава коришћених концентрата (Acedin DH 2010, P56 Alko pufer, P-41 Super pufer и Rollosil CT 60) у штампаријама Š 1-8 применом листа безбедности материјала (Material Safety Data Sheet - MSDS) је претходила испитивању старења средства за влажење. На основу информација из MSDS листи је установљено да су изотиазолинони, 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-он (Methylchloroisothiazolinone - СМТ, C_4H_4ClNOS) и 2-метил-4-изотиазолин-3-он (Methylisothiazolinone - МИТ, C_4H_5NOS), као и 2-бутоксietанол ($C_6H_{14}O_2$) активне компоненте свих коришћених концентрата у штампаријама, Š 1-8. Структурне формуле наведених органских супстанци су приказане на сликама 24 - 26.



Слика 24. Хемијска структура 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-она (Kandavelu et al., 2004)



Слика 25. Хемијска структура 2-метил-4-изотиазолин-3-он (Kandavelu et al., 2004)



Слика 26. Хемијска структура 2-бутоксietанола (Australian Government Publishing Service, 1996)

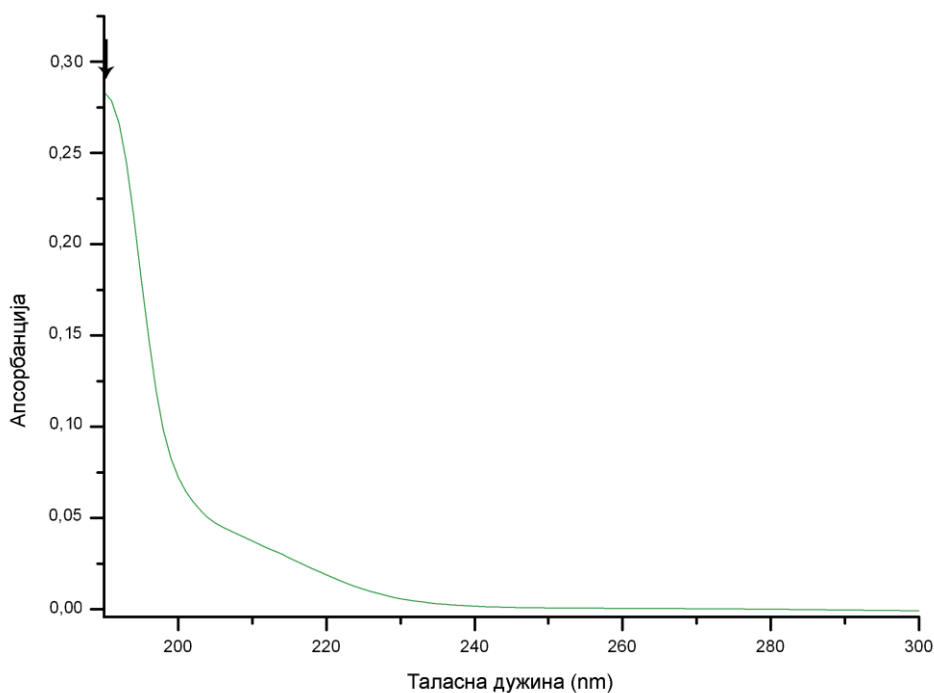
Анализа наведених MSDS листи је била неопходна да би се олакшало тумачење снимљених UV/VIS и IR спектра свежег и коришћеног средства за влажење у испитиваним штампаријама (Š 1-8) и испитали узроци и механизми деактивације активних компоненти, односно старење средства за влажење током процеса офсет штампе.

4.1.1 Резултати UV/VIS спектроскопске методе

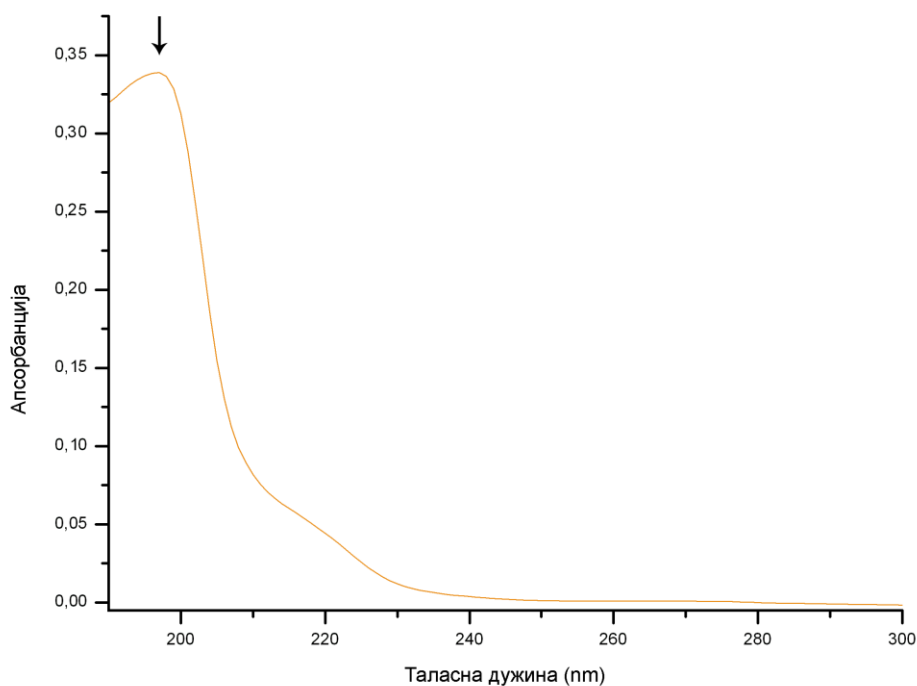
UV/VIS анализа основних састојака средства за влажење као и свежег и коришћеног средства за влажење из штампарија Š 1-8 је спроведена у циљу праћења промена положаја и интензитета апсорпционих максимума као могућих индикатора деактивације и тровања средства за влажење током процеса офсет штампе. На сликама 27 - 32 су приказани апсорпциони UV/VIS спектри чесменске воде, пропан-2ола и концентрата Acedin DH 2010, P56 Alko pufer, P-41 Super pufer и Rollosil CT 60.

Чесменска вода и пропан-2ол. UV/VIS спектри, слике 27 и 28, су показали да чесменска вода и пропан-2ол имају по један апсорпциони максимум на 190 и 197 nm, респективно. Регистровани апсорпциони максимума на 190 и 197 nm се приписују $n \rightarrow \sigma^*$ прелазу хидроксилне функционалне групе у структури чесменске воде и пропан-2ола и у складу су са литературним вредностима максимума апсорпције (λ_{max}) за чесменску воду и пропан-2ол, табела 12.

Концентрат Acedin DH 2010. Концентрат Acedin DH 2010, коришћен у штампаријама 1-3, је показао пет апсорпционих максимума на 200, 275, 410, 570 и 634 nm, слика 29. Регистровани апсорпциони максимума одговарају пропан-2олу, изотиазолинонима (5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-он и 2-метил-4-изотиазолин-3-он), 2-бутоксietанолу, етилендиаминотетрасирћетној киселини (EDTA) и киселој боји (brilliant blue FCF, CI Acid blue 9), табела 12. Апсорпциони максимума се приписују $n \rightarrow \sigma^*$ прелазу засићеног једињења са -OH и етра на 200 и 410 nm, као и $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазима, карактеристичним за незасићена једињења са хетероатомима, карбонилном и хидроксилном функционалном групом и ароматична једињења са π системом и хетероатомима у структури концентрата Acedin DH 2010, на 275, 570 и 634 nm.



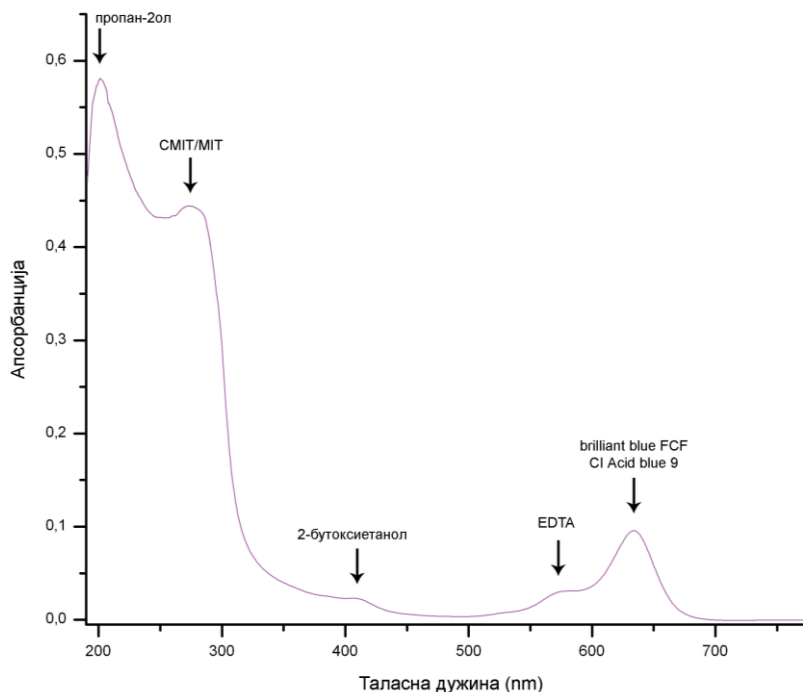
Слика 27. UV/VIS апсорпциони спектар чесменске воде



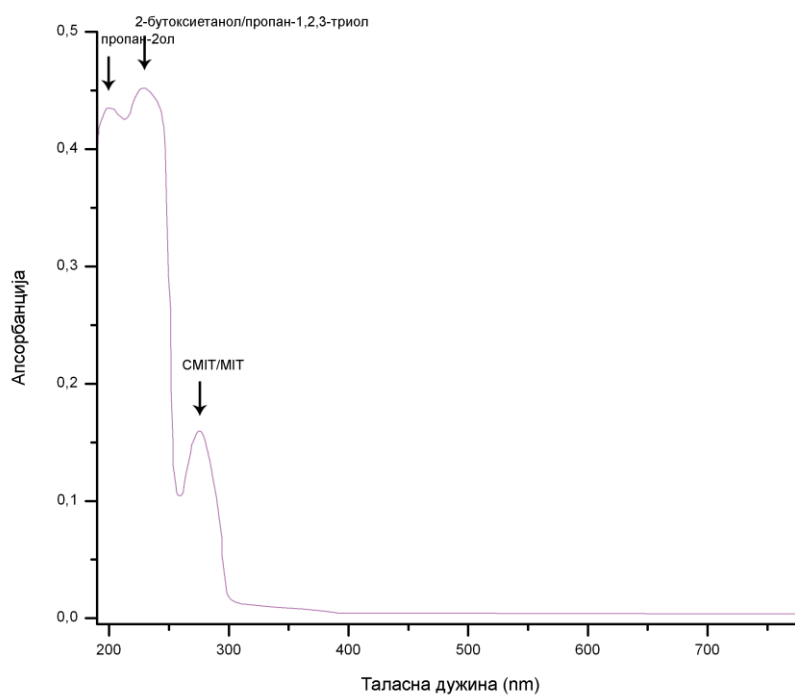
Слика 28. UV/VIS апсорпциони спектар пропан-2ола

Концентрати P56 Alko puffer и P-41 Super puffer. Концентрати P56 Alko puffer (штампарија 4 и 5) и P-41 Super puffer (штампарија 6 и 7) су показали три апсорпциона максимума у UV/VIS области од 190 до 780 nm, слике 30 и 31. Максимуми апсорпције концентрата P56 Alko puffer и P-41 Super puffer су били на приближно истим таласним дужинама: 200, 230 и 275 nm, односно 208, 238 и 283 nm, слике 30 и 31. Наведени апсорпциони максимуми се приписују прелазима $n \rightarrow \sigma^*$ на 200, 208, 230 и 238 nm и $n \rightarrow \pi^*$ на 275 и 283 nm карактеристичним за алкохоле, етре

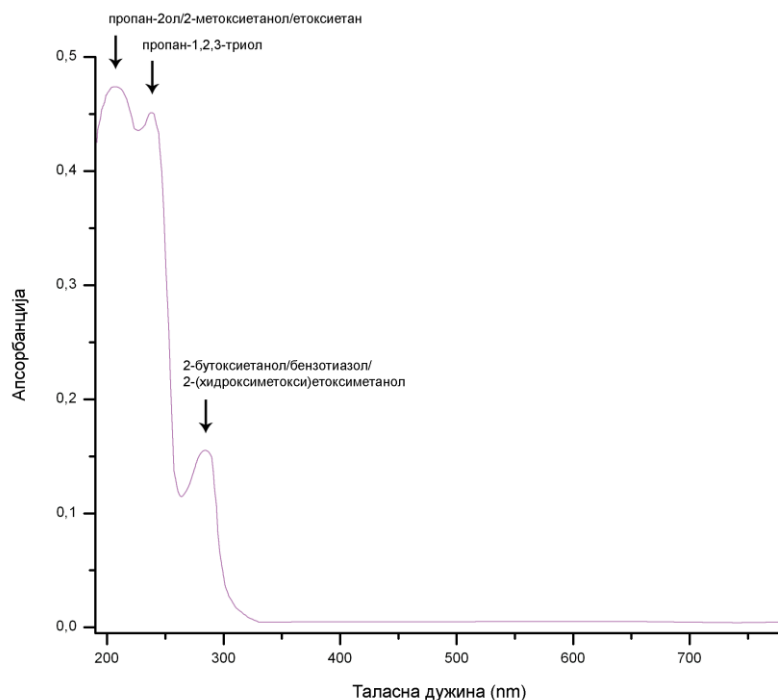
и незасићена једињења са карбонилном функционалном групом и хетероатомима у структури концентрата P56 Alko rufер и P-41 Super rufер. Регистровани апсорпциони спектри су указали на одсуство апсорпционих максимума у видљивој области на 410, 570 и 634 nm, који су регистровани на UV/VIS спектру концентрата Acedin DH 2010 (слика 29) карактеристичним за прелазе $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$.



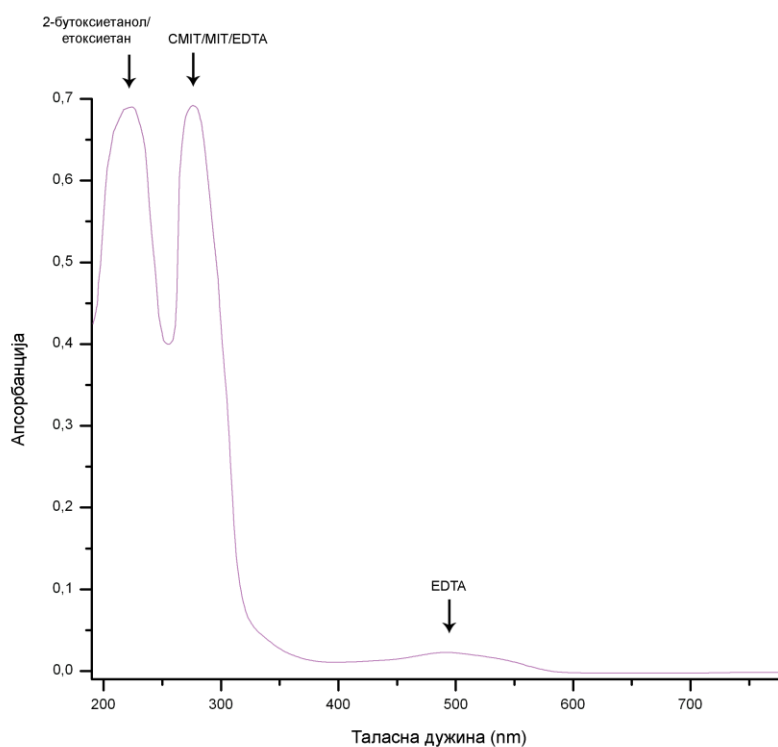
Слика 29. UV/VIS апсорпциони спектар концентрата Acedin DH 2010



Слика 30. UV/VIS апсорпциони спектар концентрата P56 Alko rufер



Слика 31. UV/VIS апсорпциони спектар концентрата P-41 Super puffer



Слика 32. UV/VIS апсорпциони спектар концентрата Rollosil CT 60

Концентрат Rollosil CT 60. Концентрат Rollosil CT 60, коришћен у штампарији 8, је показао нешто другачији облик апсорпционог спектра у односу на претходне концентрате. За појаву три апсорпциона максимума на 220, 275 и 494 nm, слика 32, су одговорни 2-бутоксиетанол/етоксиетан, 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-он/2-метил-4-изотиазолин-3-он и етилендиаминотетрасирћетна киселина, табела 12. Апсорпциони максимуми у блиској UV области су интензивнији и одговарају

$n \rightarrow \sigma^*$ прелазу етра на 220 nm; а апсорпциони максимуми на 275 и 494 nm се приписују $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазима незасићених једињења са карбонилном и хидроксилном функционалном групом и хетероатомима у структури концентрата Rollosil CT 60.

С обзиром на то да је присуство хромофорних група ($C=C$, $C=O$, $C=N$, ароматични прстен), потпомогнуто ауксохромним групама ($-OH$, $-CH_3$, $-Cl$), у испитиваним концентратима довело до хипсохромног и батохромног померања карактеристичних апсорпционих максимума, упоредном анализом снимљених UV/VIS спектра основних састојака (слике 27 - 32) са литературним подацима, табела 12, је установљено релативно међусобно поклапање вредности апсорпционих максимума за пропан-2ол на 197, 200 и 208 nm, изотиазолинон на 275 nm и 2-бутоксиетанол на 220, 230, 283 и 410 nm. Прегледом је установљено да регистровани апсорпциони максимум на 208 nm одговара 2-метоксиетанолу, на 238 nm пропан-1,2,3-триолу, на 283 nm етоксметану, бензотиазолу и 2-(хидроксиметокси)-етоксиметанолу, на 275, 494 и 570 nm етилендиаминотетрасирћетној киселини и на 634 nm киселој боји (brilliant blue FCF, CI Acid blue 9), табела 12. Наведена органска једињења нису била доступна приликом прегледа листе безбедности испитиваних концентрата, али исто тако чине основне састојке концентрата за припрему средства за влажење.

Табела 12. Литературне вредности апсорпционих максимума (λ_{max}) за идентификоване супстанце у средству за влажење (DMS, 1966; Hirayama, 1967; Flury & Fluhler, 1994; Australian Government Publishing Service, 1996; Kandavelu et al., 2004)

Супстанца	λ_{max} (nm)
Чесменска вода	190
Пропан-2ол	196, 200, 202, 205
5-хлоро-2-метил-4-изотиазолинон	272, 274
2-метил-4-изотиазолинон	274, 275
2-бутоксиетанол	220, 290, 400
2-метоксиетанол	210
Етоксметан	205, 220, 285
Пропан-1,2,3-триол	230
Бензотиазол	283
2-(хидроксиметокси)етоксиметанол	290
Етилендиаминотетрасирћетна киселина	546 или 275 и 480
Кисела боја brilliant blue FCF	630

У табели 13 су приказани карактеристични електронски прелазни и вредности таласних дужина испитиваних основних састојака (чесменска вода, пропан-2ол и концентрати Acedin DH 2010, P56 Alko pufer, P-41 Super pufer и Rollosil CT 60) средства за влажење.

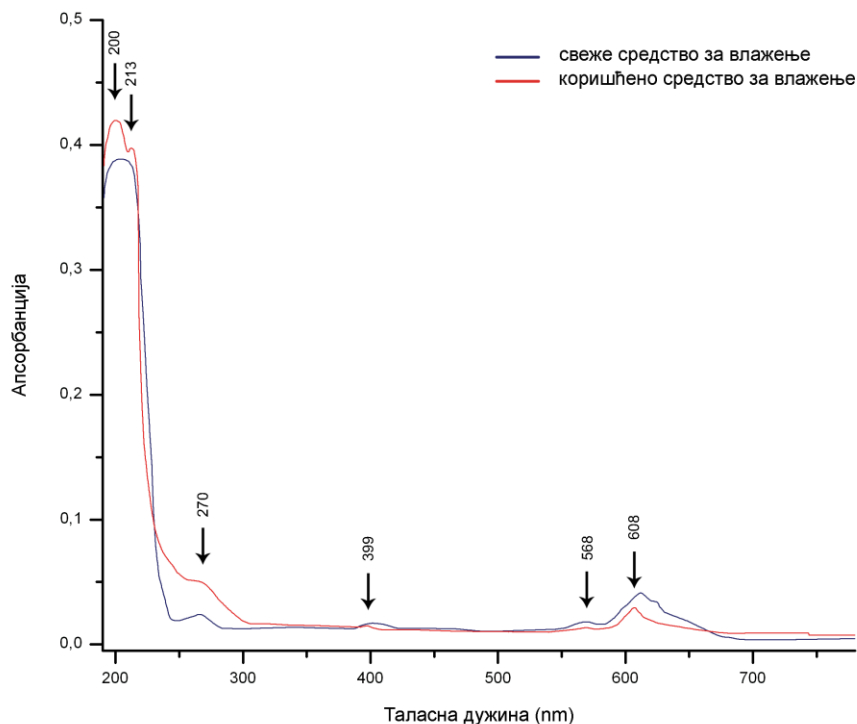
Табела 13. Карактеристике регистрованих UV/VIS спектра основних састојака средства за влажење

Супстанца	Прелаз	λ_{\max} (nm)
Чесменска вода	$n \rightarrow \sigma^*$	190
Пропан-2ол	$n \rightarrow \sigma^*$	197
Acedin DH 2010	$n \rightarrow \sigma^*$	200
		410
	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275
		570 634
P56 Alko pufer	$n \rightarrow \sigma^*$	200
		230
	$n \rightarrow \pi^*$	275
P-41 Super pufer	$n \rightarrow \sigma^*$	208
		238
	$n \rightarrow \pi^*$	283
Rollosil CT 60	$n \rightarrow \sigma^*$	220
	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275
		494

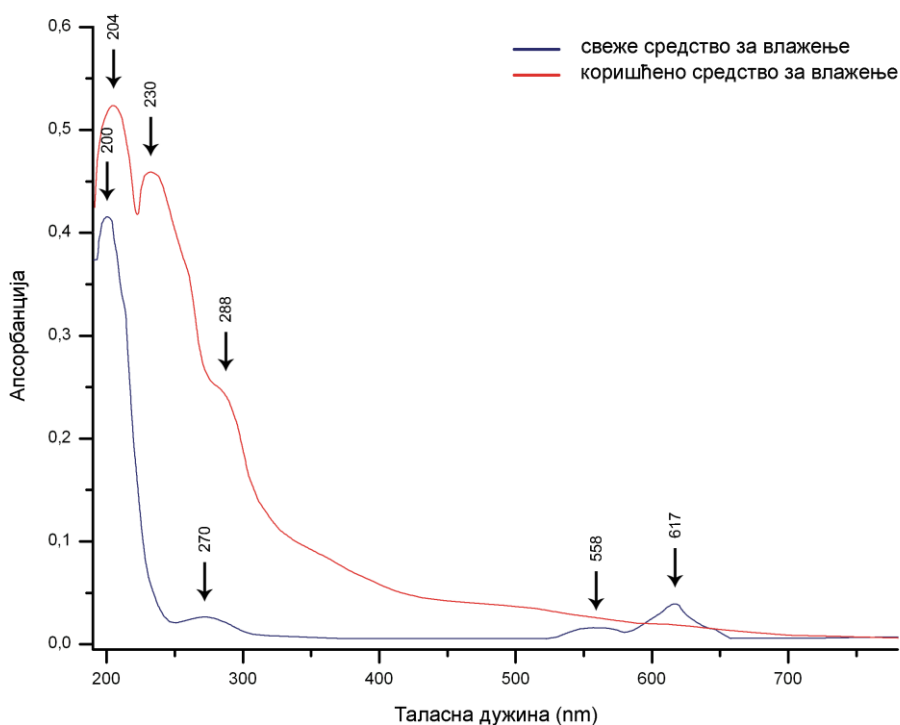
Анализом UV/VIS спектра коришћених концентрата је утврђена разлика међу добијеним апсорпционим спектрима. Разлог томе су разлике у избору основних активних компоненти, као и њиховим запреминским уделима које одређују произвођачи концентрата.

Након анализе UV/VIS спектра основних састојака средства за влажење спроведена је и анализа свежег и коришћеног средства за влажење из штампарија Š 1-8. На сликама 33 - 40 су приказани UV/VIS апсорпциони спектри свежег и коришћеног средства за влажење након 8-часовног процеса штампе из штампарија 1-8.

UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарија 1-3, слике 33 - 35, су указали да је током 8-часовног процеса штампе дошло до промене полазне структуре активних компоненти у коришћеном средству за влажење. Уочено је повећање и смањење интензитета апсорпционих максимума, као и хипсохромно и батохромно померање карактеристичних максимума на 200, 275, 410, 570 и 634 nm (прелазни $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$) чистог концентрата Acedin DH 2010 (слика 29) у коришћеном средству за влажење (крива означена црвено, слике 33 - 35) из штампарија 1-3. Смањење интензитета регистрованих апсорпционих максимума је очекивано с обзиром на то да је природа процеса штампе таква да инкорпорирање активних компоненти других улазних материјала умањује капацитет активних компоненти концентрата средства за влажење услед присуства нечистоћа (Kiurski et al., 2010a).



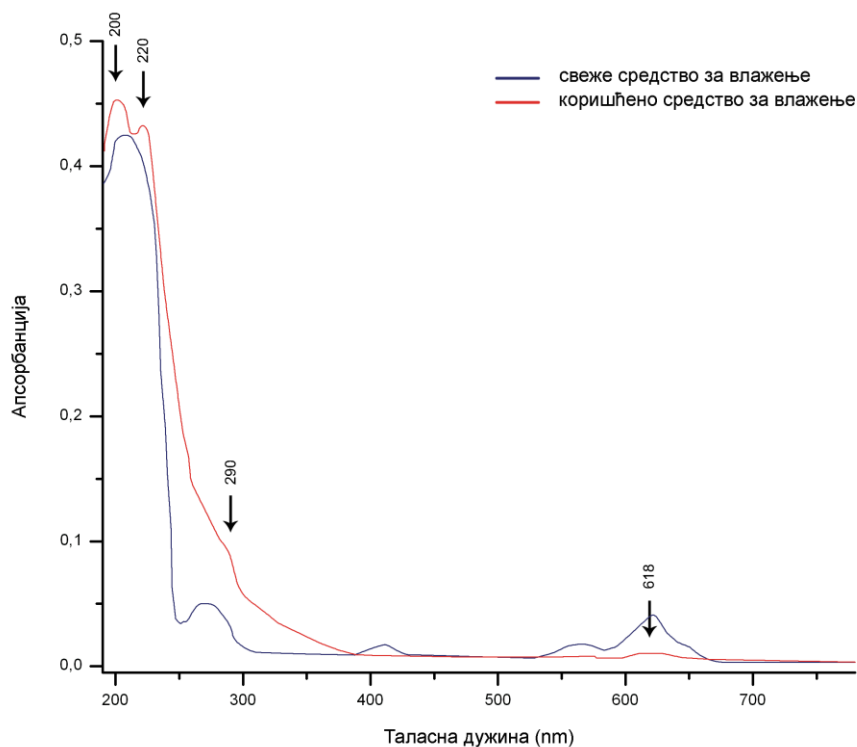
Слика 33. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 1



Слика 34. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 2

UV/VIS спектри коришћеног средства за влажење (крива означена црвено, слике 33 - 35) су показали цепање карактеристичног максимума на 200 nm на два: на 200 и 213 nm, 204 и 230 nm, и 200 и 220 nm у штампаријама Š 1, 2 и 3, респективно, изазвано реакцијом прелазних дипола суседних хромофора и слободних хидроксилиних радикала у структури средства за влажење. Разлог томе је дозирање

нових количина пропан-2ола у средство за влажење током процеса штампе. Регистровани максимуми се разликују по интензитету и најинтензивнији су у коришћеном средству за влажење из штампарије 2, док су у коришћеном средству за влажење из штампарија 1 и 3 максимуми имали скоро исте вредности апсорбанције. Иако су UV/VIS спектри коришћеног средства за влажење, слике 33 - 35, показали повећан интензитет апсорпционих максимума у UV области, губитак карактеристичних максимума у видљивој области на 410, 570 и 634 nm (крива означена црвено, слика 34) је указао да је концентрат Acedin DH 2010 нестало.

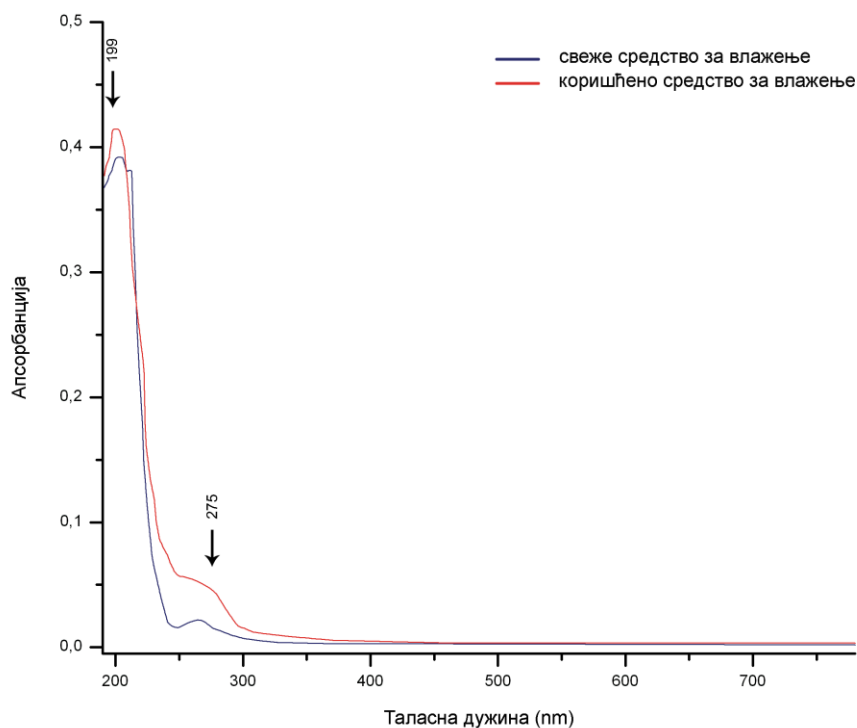


Слика 35. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 3

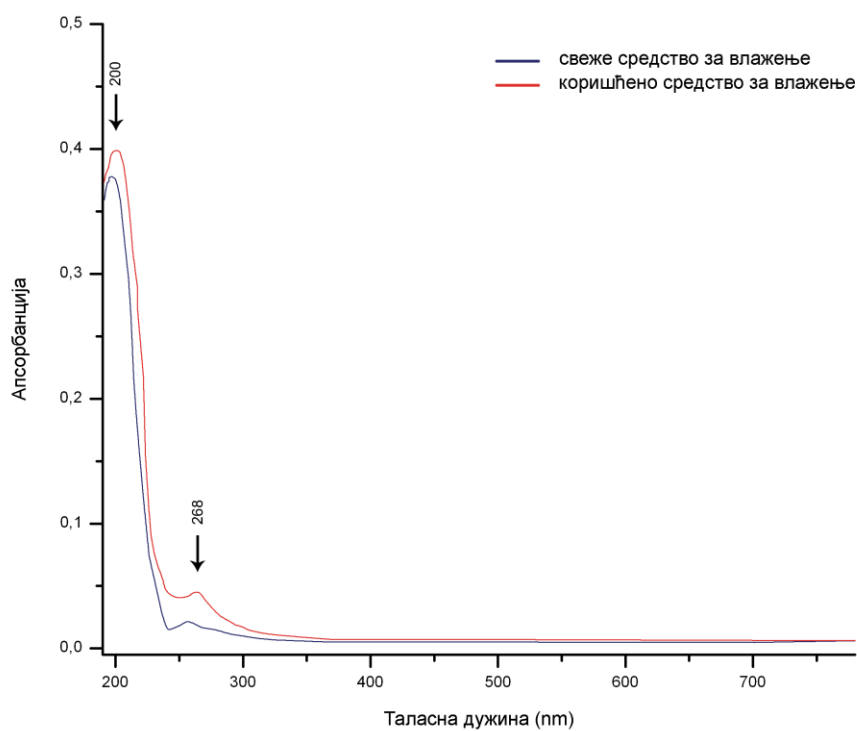
UV/VIS спектри средства за влажење из штампарија 4 и 5, слике 36 и 37, се разликују од претходно описаних UV/VIS спектра из штампарија 1-3 због састава коришћеног концентрата P56 Alko rufer. Упоредјујући UV/VIS спектре свежег и коришћеног средства за влажење (слике 36 и 37) из штампарија 4 и 5 са спектрима чистих активних компоненти (слике 28 и 30) уочава се присуство карактеристичних апсорпционих максимума за пропан-2ол и изотиазолинон (5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-он и 2-метил-4-изотиазолин-3-он) на 200 и 275 nm уз промену интензитета и слабог хипсохромног и батохромног померања. Веома слабо присуство 2-бутоксietанола је регистровано једино у свежем средству за влажење из штампарије 4 (крива означена плаво, слика 36).

UV/VIS спектри средства за влажење из штампарија 6 и 7, слике 38 и 39, су веома слични добијеним UV/VIS спектрима из штампарија 4 и 5. Разлог томе је исти састав концентрата P56 Alko rufer и P41 Super rufer. Присуство карактеристичних апсорпционих максимума за пропан-2ол/2-метоксietанол/етоксietан на 208 nm и 2-бутоксietанол/бензотизол/2-(хидроксиетокси)етоксиетанол на 283 nm уз промену интензитета, као и хипсохромно померање је забележено поређењем UV/VIS спектра свежег и коришћеног средства за влажење (слике 38 и 39) са спектрима чистог пропан-2ола и концентрата P41 Super rufer (слике 28 и 31). Веома слабо

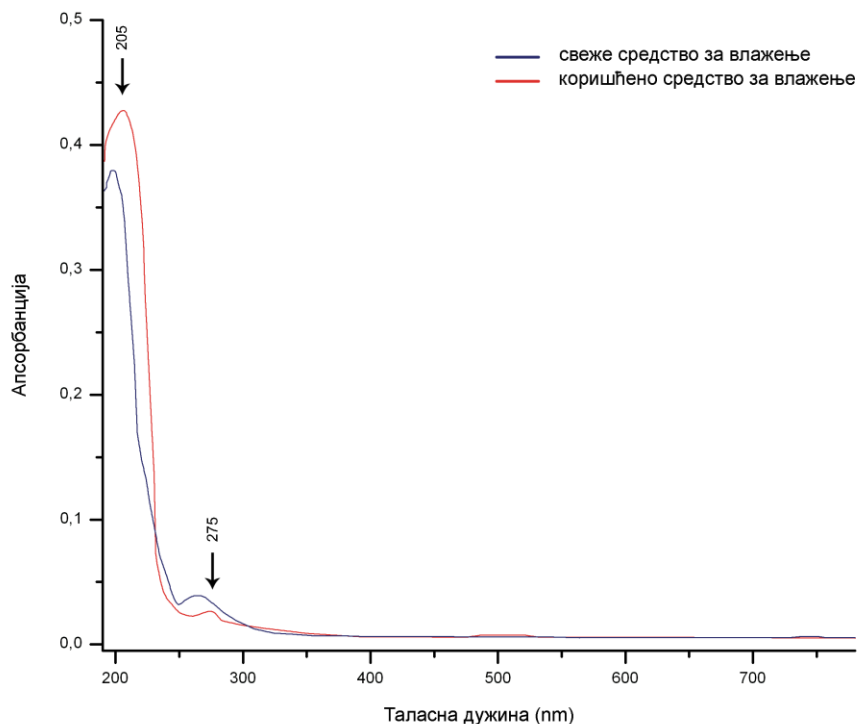
присуство пропан-1,2,3-триола је регистровано једино у свежем средству за влажење из штампарије 7 (крива означена плаво, слика 39).



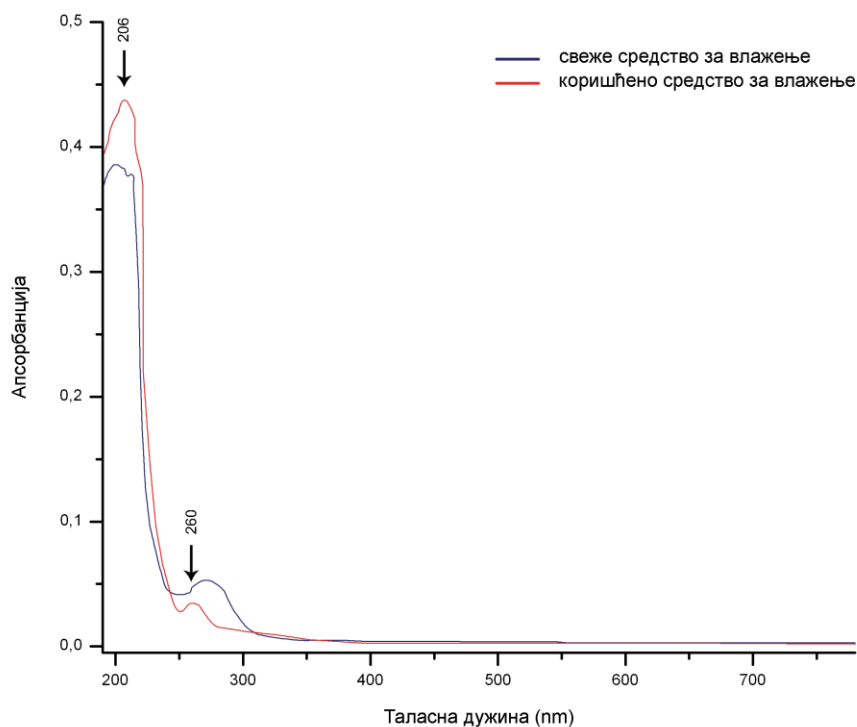
Слика 36. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 4



Слика 37. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 5



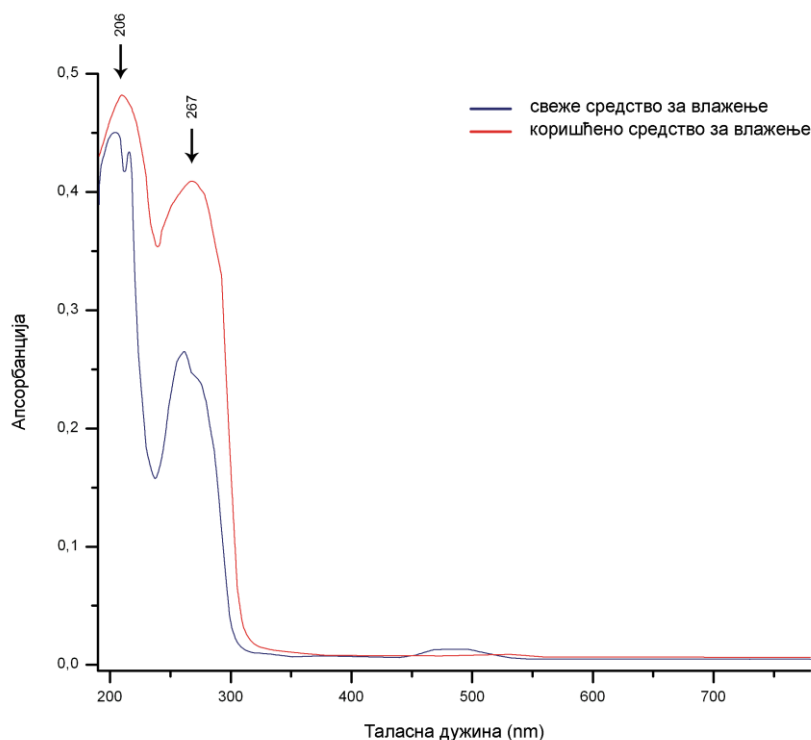
Слика 38. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 6



Слика 39. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 7

UV/VIS спектар свежег средства за влажење (криве означене плаво, слика 40) из штампарије 8 је потврдио присуство карактеристичних UV/VIS апсорпционих максимума за 2-бутоксиетанол/детоксиетан на 220 nm, изотиазолинон и етилендиаминотетрасирћетну киселину на 275 и 494 nm концентрата Rollosil CT 60 (слика 32). Поред присуства карактеристичних апсорпционих максимума у UV

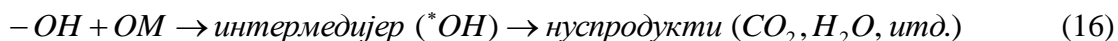
области коришћеног средства за влажење (криве означене црвено, слика 40) уочава се и одсуство карактеристичног максимума у видљивој области на 494 nm који одговара етилендиаминотетрасирћетној киселини.



Слика 40. UV/VIS апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 8

Анализом регистрованих UV/VIS апсорпционих спектра средства за влажење, слике 33 - 40, је потврђено да током 8-часовног процеса штампе долази до значајне промене полазне структуре активних компоненти (карактеристично за штампарије 2 и 8). До промена долази услед слабљења капацитета пуфера у концентратима (Acedin DH 2010 и Rollosil CT 60) и губитка органске компоненте (етилендиаминотетрасирћетна киселина) која реагује са хидроксилним радикалима 2-бутоксиетанола и пропан-2ола, што је посебно окарактерисано нестанком апсорпционих максимума у видљивој области на 570 nm за штампарију 2, односно на 494 nm за штампарију 8. Губитак органске компоненте у средству за влажење је условљен интеракцијом присутних активних компоненти са активним компонентама штампарских боја које се лако инкорпорирају у средство за влажење и нарушавају њену полазну структуру. Промену полазне структуре свежег средства за влажење је изазвало и дозирање нових количина пропан-2ола у коришћено средство за влажење (штампарије 1-3), које је услед веће интеракције слободних хидроксилних радикала са активним органским компонентама у средству за влажење довело до цепања карактеристичног максимума пропан-2ола у UV области (~ 200 nm) на два: 200 и 213 nm (штампарија 1), 204 и 230 nm (штампарија 2), и 200 и 220 nm (штампарија 3), а који одговарају $n \rightarrow \sigma^*$ прелазу.

Резултати анализе потврђују да се механизам деактивације активних компоненти, а самим тим и старења средства за влажење током процеса штампе, одвија преко хемијске реакције хидроксилних радикала и органских материја (ОМ) из концентрата генеришући интермедијарно побуђено стање *OH , као што је приказано једначином (16) (Kiurski et al., 2010a):

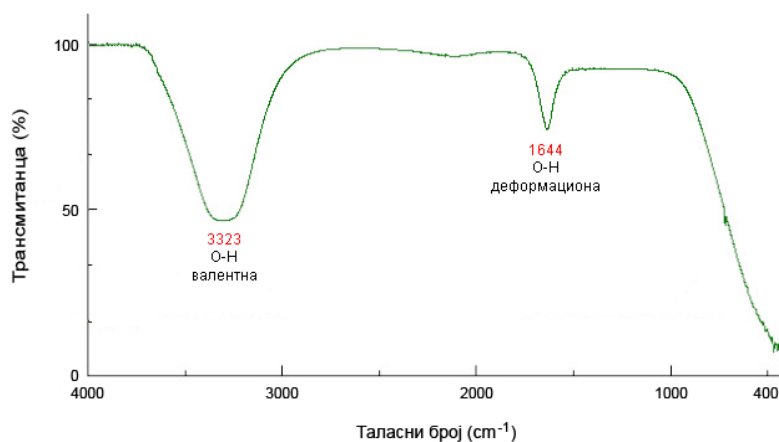


4.1.2 Резултати IR спектроскопске методе

Снимање IR спектра основних активних компоненти као и свежег и коришћеног средства за влажење је спроведено у циљу потврде спектралних података добијених применом UV/VIS спектрометрије. За потврду резултата није било неопходно спроводити детаљну анализу свих узорак средства за влажење с обзиром на то да је једино у штампаријама 2 и 8 UV/VIS спектроскопијом уочен губитак активне компоненте средства за влажење током 8-часовне штампе. Стога су анализирани свеже и коришћено средство за влажење из штампарија 2 и 8, као и коришћени концентрати Acedin DH 2010 и Rollosil CT 60. IR спектри чесменске воде и пропан-2ола су преузети из литературног извора (Anderson, 2013) и базе постојећих стандарних IR спектра Националног института за стандарде и технологију (National Institute of Standards and Technology - NIST) (NIST Chemistry WebBook, 2013).

Најпре је извршена анализа IR спектра чесменске воде, пропан-2ола, концентрата Acedin DH 2010 и Rollosil CT 60 коришћених за припрему свежег средства за влажење у штампаријама 2 и 8. Идентификација функционалних група у испитиваним активним компонентама је вршена на основу вредности таласних бројева (табела 11) карактеристичних за дату супстанцу. Анализом су истовремено обухваћене и интензивније и слабије траке у регистрованим IR спектрима.

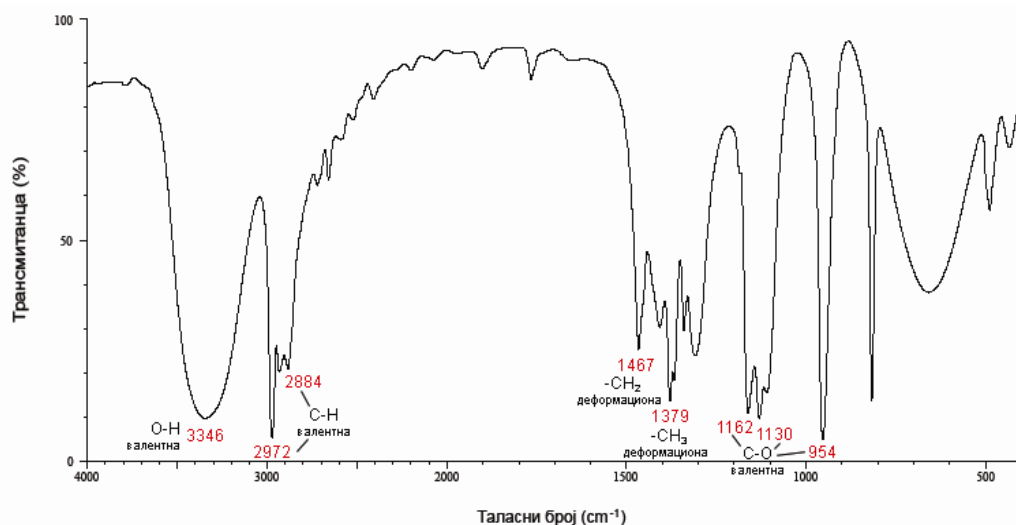
Чесменска вода. Молекул воде као нелинеарни молекул са 3 атома има 3 основне вибрације, две валентне ν (симетричну и асиметричну) и једну деформациону вибрацију δ (савијајућа маказа). Промена симетрије валентне вибрације у молекулу воде утиче на промену вредности таласног броја. Јачина водоничне везе помера валентну вибрацију ка нижим вредностима таласних бројева са значајним повећањем интензитета у IR области због повећаног дипола (Antić Jovanović, 2006; Anderson, 2013). Чесменску воду карактеришу широка интензивна трака ν (O-H) на 3323 cm^{-1} и средње интензивна трака δ (O-H) на 1644 cm^{-1} , слика 41.



Слика 41. IR спектар чесменске воде (Anderson, 2013)

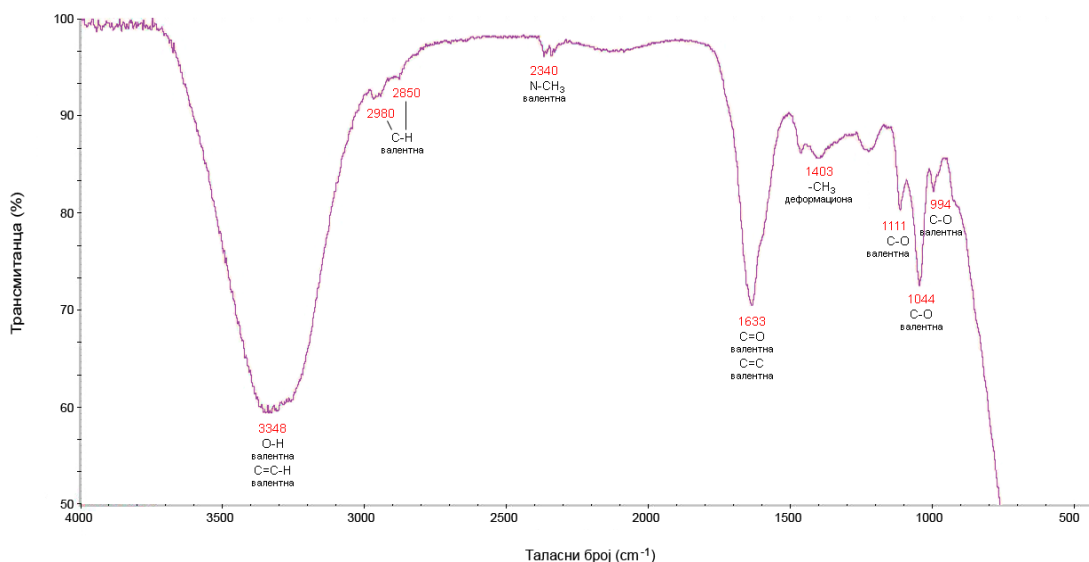
Пропан-2ол. Структуру пропан-2ола чине две метил и једна хидроксилна група које ротирају око простих C-C и C-O веза (Adilov et al., 2008). IR спектар

пропан-2ола, слика 42, карактеришу широка интензивна трака ν (O-H) на 3346 cm^{-1} , уска интензивна и слаба трака ν (C-H) на 2972 и 2884 cm^{-1} , средње интензивне траке δ (-CH₂) на 1467 cm^{-1} , δ (-CH₃) на 1379 cm^{-1} , као и интензивне траке ν (C-O) на 1162 , 1130 и 954 cm^{-1} .



Слика 42. IR спектар пропан-2ола (NIST Chemistry WebBook, 2013)

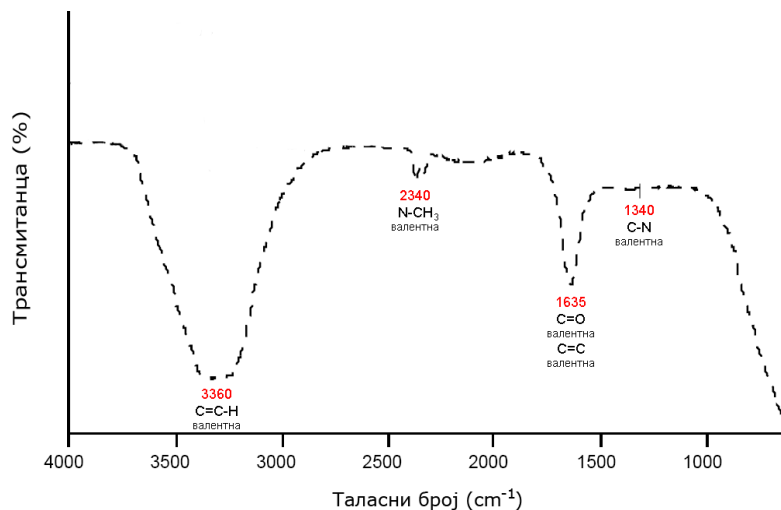
Концентрат Acedin DH 2010. IR спектар концентрата Acedin DH 2010, слика 43, карактеришу широка интензивна трака ν (O-H, C=C-H) на 3348 cm^{-1} , веома слабе траке ν (C-H) на 2980 и 2850 cm^{-1} , слаба трака ν (N-CH₃) на 2340 cm^{-1} , интензивна трака ν (C=O, C=C) на 1633 cm^{-1} , слаба трака δ (-CH₃) на 1403 cm^{-1} , као и слабе траке ν (C-O) на 1111 , 1044 и 994 cm^{-1} .



Слика 43. IR спектар концентрата Acedin DH 2010

За идентификацију регистрованих трака у IR спектру концентрата Acedin DH 2010 коришћени су постојећи IR спектари изотиазолинона и 2-бутоксietанола из литературних извора (Kandavelu et al., 2004; ChemicalBook, 2008), слике 44 и 45, пошто је прегледом MSDS листи указано управо да су ове органске супстанце саставне компоненте свих коришћених концентрата у одабраним штампаријама.

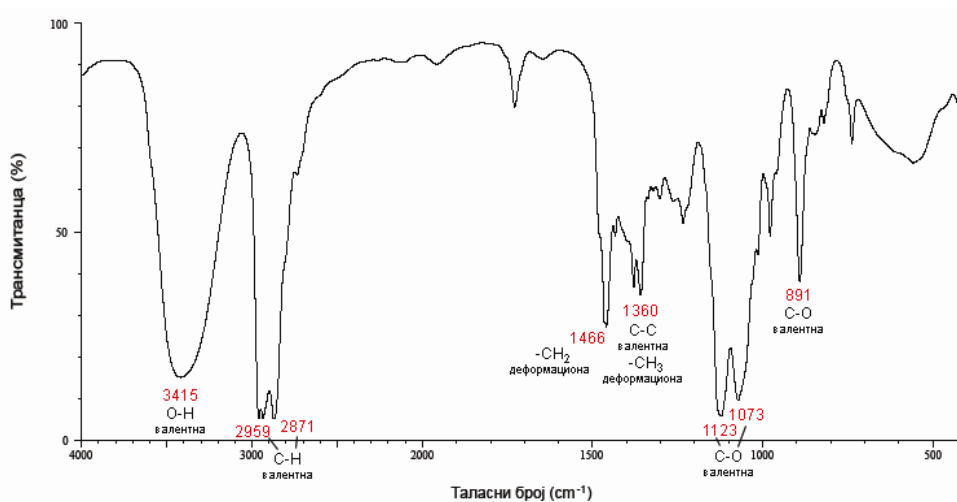
Претходна спектроскопска анализа концентрата Acedin DH 2010 указала је и на присуство етилендиаминотетрасирћетне киселине, те су литературне вредности карактеристичних трака за етилендиаминотетрасирћетну киселину (Manimekalai & Ramachandra Raja, 2013) коришћене за идентификацију регистрованих трака у IR спектру концентрата.



Слика 44. IR спектар изотиазолинона (Kandavelu et al., 2004)

IR спектар изотиазолинона, слика 44, карактеришу широка интензивна трака ν (C=C-H) на 3360 cm^{-1} , слаба трака ν (N-CH₃) на 2340 cm^{-1} , средње интензивна трака ν (C=O, C=C) на 1635 cm^{-1} , као и веома слаба трака ν (C-N) на 1340 cm^{-1} .

IR спектар 2-бутоксietанола, слика 45, карактеришу интензивне траке ν (O-H) на 3415 cm^{-1} , ν (C-H) на 2959 и 2871 cm^{-1} , средње интензивне траке δ (-CH₂) на 1466 cm^{-1} , ν (C-C) и δ (-CH₃) на 1360 cm^{-1} , као и интензивне траке ν (C-O) на 1123 , 1073 и 891 cm^{-1} .

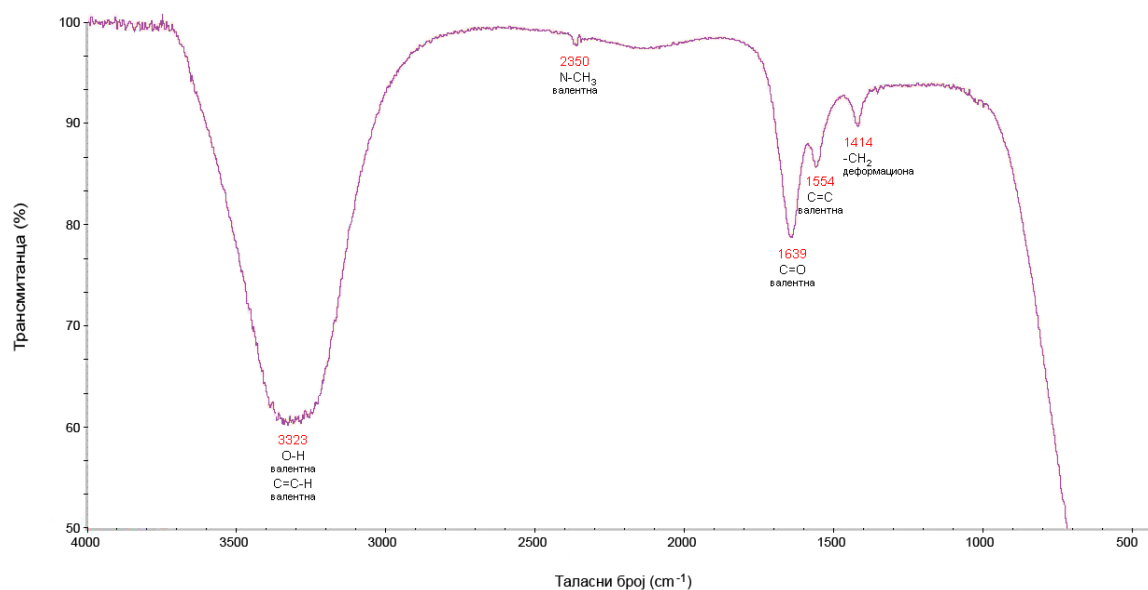


Слика 45. IR спектар 2-бутоксietанола (ChemicalBook, 2008)

IR спектар етилендиаминотетрасирћетне киселине (Manimekalai & Ramachandra Raja, 2013) карактеришу интензивне траке ν (N-H) на 3516 cm^{-1} , ν (C=O) на 1624 cm^{-1} и ν (C-N) на 1319 cm^{-1} , као и слаба трака ν (C-H) на 1120 cm^{-1} .

Траке на 3348 , 2340 и 1633 cm^{-1} у IR спектру концентрата Acedin DH 2010 (слика 43) потврђују присуство изотиазолинона, слика 44 (Kandavelu et al., 2004). Иако преостале траке у IR спектру концентрата Acedin DH 2010 указују на присуство 2-бутоксиетанола (слика 45, ChemicalBook, 2008), одсуство неких његових карактеристичних трака и слаб интензитет присутних трака потврђују да је 2-бутоксиетанол садржан у концентрату у мањем масеном уделу него изотиазолинони. Интензивна трака на 1633 cm^{-1} , као и слаба трака на 1111 cm^{-1} у IR спектру концентрата Acedin DH 2010 указују и на присуство етилендиаминотетрасирћетне киселине.

Концентрат Rollosil CT 60. IR спектар концентрата Rollosil CT 60, слика 46, карактеришу широка интензивна трака ν (O-H, C=C-H) на 3323 cm^{-1} , веома слаба трака ν (N-CH₃) на 2350 cm^{-1} , интензивна трака ν (C=O) на 1639 cm^{-1} , као и слабе траке ν (C=C) на 1554 cm^{-1} и δ (-CH₂) на 1414 cm^{-1} .



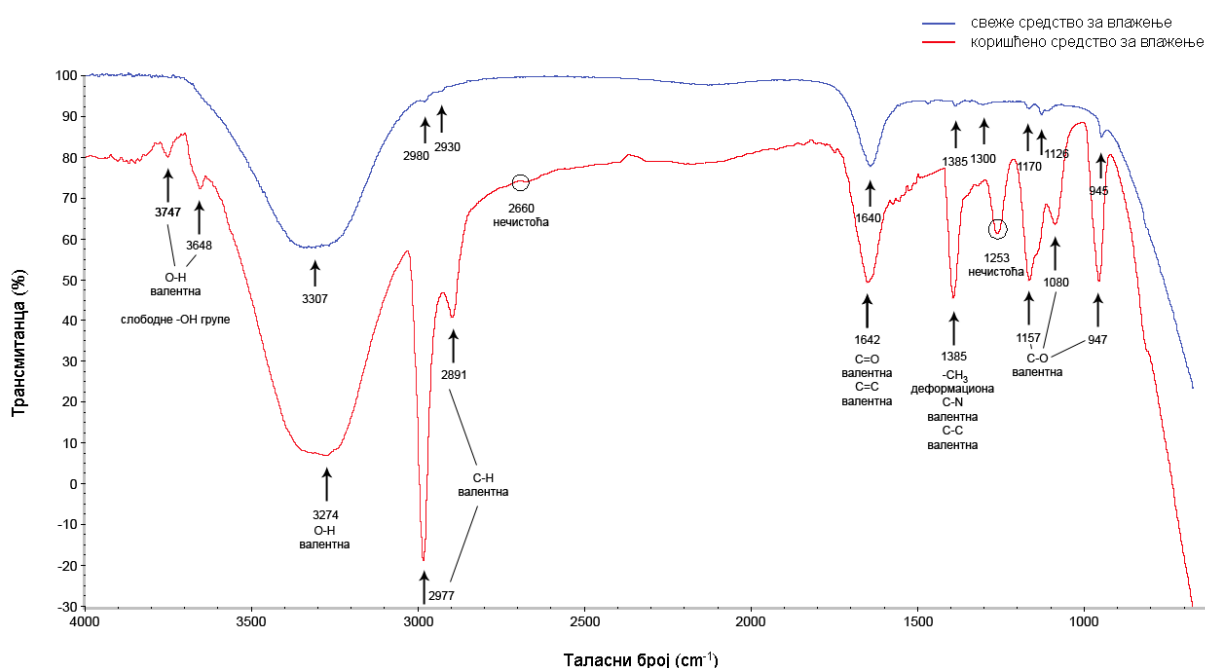
Слика 46. IR спектар концентрата Rollosil CT 60

За идентификацију регистрованих трака у IR спектру концентрата Rollosil CT 60 коришћени су постојећи IR спектри изотиазолинона и 2-бутоксиетанола из литературних извора (Kandavelu et al., 2004; ChemicalBook, 2008), слике 44 и 45, као и литературне вредности карактеристичних трака за етилендиаминотетрасирћетну киселину (Manimekalai & Ramachandra Raja, 2013). Траке на 3323 , 2350 и 1639 cm^{-1} у IR спектру концентрата Rollosil CT 60 (слика 46) потврђују присуство изотиазолинона, док слаба трака δ (-CH₂) на 1414 cm^{-1} једина потврђује присуство 2-бутоксиетанола у концентрату Rollosil CT 60. Уочено одсуство већине карактеристичних трака за 2-бутоксиетанол указује на чињеницу да је масени удео 2-бутоксиетанола још мање у концентрату Rollosil CT него у концентрату Acedin DH 2010. Интензивна трака на 1639 cm^{-1} у IR спектру концентрата Rollosil CT 60 указују на присуство етилендиаминотетрасирћетне киселине.

На основу снимљених IR спектра концентрата Acedin DH 2010 и Rollosil CT 60 (слике 43 и 46), као и постојећих стандарних IR спектра чесменске воде, пропан-2ола, изотиазолинона, 2-бутоксиетанола (слике 41, 42, 44 и 45) и литературних вредности таласних бројева за етилендиаминотетрасирћетну киселину, извршена је

анализа IR спектра свежег и коришћеног средства за влажење из штампарије 2 и 8 (слике 47 и 48). Квалитативна анализа IR спектра свежег и коришћеног средства за влажење из штампарија 2 и 8, слике 47 и 48, указује на карактеристичне основне компоненте средства за влажење (чесменска вода, пропан-2ол, изотиазолинон, 2-бутоксietанол и етилендиаминотетрасирћетна киселина).

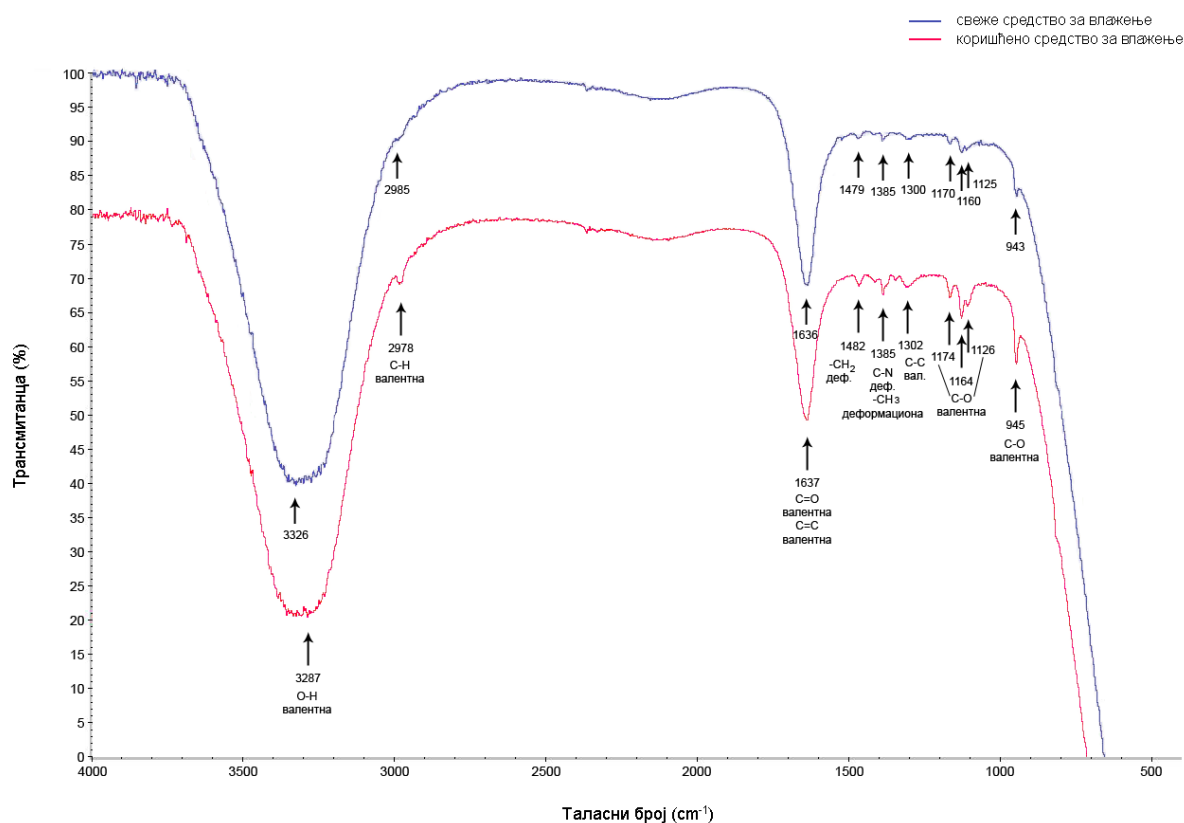
IR спектар свежег средства за влажење из штампарије 2 (крива означено плаво, слика 47) карактеришу широка интензивна трака ν (O-H) на 3307 cm^{-1} , веома слабе траке ν (C-H) на 2980 и 2930 cm^{-1} , средње интензивна трака ν (C=O, C=C) на 1640 cm^{-1} , као и веома слабе траке δ (-CH₃, C-N) на 1385 cm^{-1} , ν (C-C) на 1300 cm^{-1} , ν (C-O) на 1170 , 1126 и 945 cm^{-1} . IR спектар коришћеног средства за влажење из штампарије 2 (крива означено црвено, слика 47) карактеришу слабе траке ν (O-H) на 3747 и 3648 cm^{-1} , широка интензивна трака ν (O-H) на 3274 cm^{-1} , веома интензивна и слаба трака ν (C-H) на 2977 и 2891 cm^{-1} , као и средње интензивне траке ν (C=O, C=C) на 1642 cm^{-1} , δ (-CH₃, C-N, C-C) на 1385 cm^{-1} , ν (C-O) на 1157 , 1080 и 947 cm^{-1} .



Слика 47. IR апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 2

У IR спектру коришћеног средства за влажење уочено је присуство неких некарактеристичних трака на 2660 и 1253 cm^{-1} , које би могле да укажу на присуство нечистоћа, слика 47.

IR спектар свежег средства за влажење из штампарије 8 (крива означено плаво, слика 48) карактеришу широка интензивна трака ν (O-H) на 3326 cm^{-1} , веома слаба трака ν (C-H) на 2985 cm^{-1} , интензивна трака ν (C=O, C=C) на 1636 cm^{-1} , као и веома слабе траке δ (-CH₂) на 1479 cm^{-1} , δ (C-N, -CH₃) на 1385 cm^{-1} , ν (C-C) на 1300 cm^{-1} , ν (C-O) на 1170 , 1160 , 1125 и 943 cm^{-1} . IR спектар коришћеног средства за влажење из штампарије 8 (крива означено црвено, слика 48) карактеришу широка интензивна трака ν (O-H) на 3287 cm^{-1} , слаба трака ν (C-H) на 2978 cm^{-1} , интензивна трака ν (C=O, C=C) на 1637 cm^{-1} , као и слабе траке δ (-CH₂) на 1482 cm^{-1} , δ (C-N, -CH₃) на 1385 cm^{-1} , ν (C-C) на 1302 cm^{-1} , ν (C-O) на 1174 , 1164 , 1126 и 945 cm^{-1} .



Слика 48. IR апсорпциони спектри средства за влажење из штампарије 8

Поређењем снимљених IR спектра свежег и коришћеног средства за влажење из штампарија 2 и 8, слике 47 и 48, се уочава промена полазне структуре средства за влажење посебно изражена у штампарији 2. Поред интензивирања, хипсохромног и батохромног померања регистрованих трака у IR области коришћеног средства за влажење дошло је и до појаве неких нових трака које нису биле регистроване у свежем средству за влажење, слика 47. Појава нових слабих трака на 3747 и 3648 cm^{-1} које се односе на валентне вибрације -OH групе, као и интензивирање трака на 2977 , 2891 , 1642 , 1385 , 1157 , 1080 и 947 cm^{-1} у IR спектру коришћеног средства за влажење (штампарија 2) указује на значајно присуство слободних хидроксилних радикала изазвано дозирањем нових количина пропан-2ола у средство за влажење. Поред присутних хидроксилних радикала на деградацију органске компоненте средства за влажење су утицале и инкорпориране активне органске компоненте штампарских боја (алкидна смола и ланено уље траке на 2660 и 1253 cm^{-1}). Добијени IR спектрални подаци су и директна потврда UV/VIS спектралних података коришћеног средства за влажење из штампарије 2, слика 34.

4.1.3 Резултати испитивања физичко-хемијских параметара

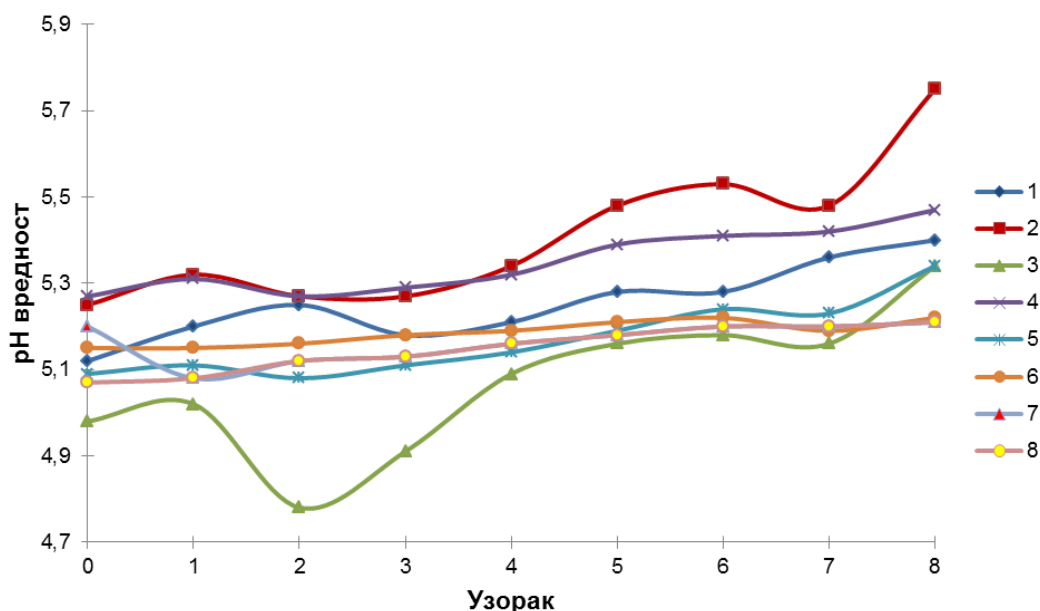
Извршена је анализа 23 физичко-хемијска параметра свежег и коришћеног средства за влажење из испитиваних штампарија 1-8. Вредности измерених физичко-хемијских параметара у свежем средству за влажење из штампарија 1-8 приказане као нулте односно референтне вредности на сликама 49 - 54, 56 - 60, 62, 65, 67 - 73, представљају полазне индикаторе квалитета средства за влажење пре почетка процеса офсет штампе.

Поређењем добијених вредности свих испитиваних физичко-хемијских параметара се уочава значајно органско оптерећење, посебно изражено у штампаријама 2 и 4. Присуство микроелемената се једино уочава у свежем средству за влажење из штампарије 2, слике 68, 71 - 73. Добијене вредности испитиваних параметара су коришћене за даљу анализу и дискусију старења средства за влажење током 8-часовног процеса штампе.

4.1.3.1 рН вредност

рН вредност представља важну карактеристику средства за влажење и релативна је мера његове киселости. Поред тога, рН вредност има синергистички ефекат и утиче на растворљивост метала и нутријената (азота и фосфора) у средству за влажење. Ниже рН вредности средства за влажење доводе до веће растворљивости метала, а самим тим и веће токсичности. Веће рН вредности услед интеракције средства за влажење са штампарском бојом могу узроковати ослобађање металних јона (бакар, хром, гвожђе, цинк, алуминијум) из пигмената, али и алумината из оксидне превлаке Al_2O_3 са штампарске форме. Тако ослобођени метални јони у реакцији са другим присутним катјонима обезбеђују већу мобилност и доступност метала у искоришћеном средству за влажење, што је значајно за старење средства за влажење (Cigula et al., 2010a; Kiurski & Oros, 2012).

Варијације рН вредности у коришћеном средству за влажење, слика 49, су уочене током процеса табачне и ротационе офсет штампе (штампарија 1-8) уз постизање максимума на крају производног процеса (узорци 8, слика 49). Разлог пораста рН вредности је смањен капацитет пуфера коришћених концентрата у средству за влажење настао интензивирањем процеса штампе и интеракцијом са активним компонентама штампарских боја и папира (Oros, 2012).



Слика 49. Варијација рН вредности у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

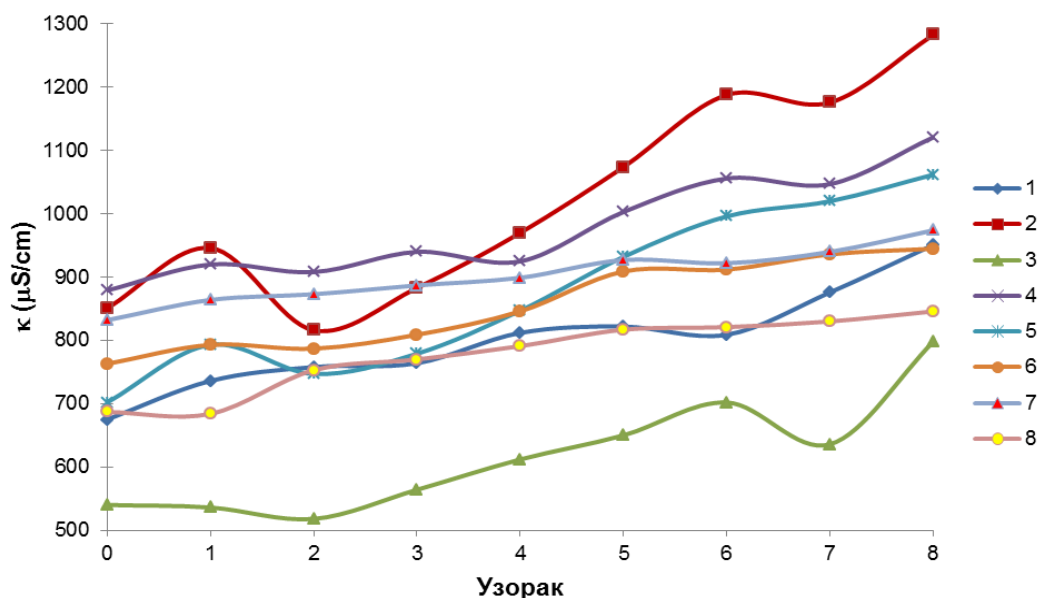
Пад капацитета пуфера у коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе је потврђен и поређењем добијених рН вредности са референтним вредностима свежег средства за влажење (узорак 0, слика 49). Забележен пораст рН вредности током ротационе (штампарија 6-8) и табачне (штампарија 1-5) офсет штампе је износио до 2,8% односно 10%.

У средству за влажење из штампарија 6-8 су уочене мање варијације рН вредности током 8-часовног процеса штампе од средства за влажење из штампарија 1-5. Могући разлог мањих варијација је веће дозирање концентрата (5 и 6 vol.% у штампаријама 6-8) на почетку током припреме свежег средства за влажење, које је допринело дуготрајније одржавање капацитета пуфера током 8-часовног процеса штампе.

4.1.3.2 Електрична проводљивост

Електрична проводљивост (κ) представља укупну количину растворених јона у средству за влажење и индикатор је тровања средства за влажење током процеса штампе. Активне компоненте штампарских боја, папира, средства за чишћење, као и анти-офсет прахови и друге материје, су најчешће одговорне за повећање садржаја растворених јона, а самим тим и електричне проводљивости у средству за влажење (Kiurski & Oros, 2012).

Вредности електричне проводљивости у коришћеном средству за влажење су варирале током 8-часовног процеса штампе, слика 50, и пратиле тренд раста рН вредности, слика 49.



Слика 50. Варијација електричне проводљивости у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Најмање варијације електричне проводљивости, до 12%, су забележене током ротационе офсет штампе (штампарије 6-8). Садржај растворљивих материја у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-5 (табачна офсет штампа) је био

до 1,5 пута већи у односу на референтне вредности (узорак 0, слика 50). Разлог интензивније растворљивости органских полутаната у средству за влажење и повећане електричне проводљивости током 8-часовног процеса штампе је већа адсорпција активних компоненти из коришћених штампарских боја (пигмент, пунило, сикатив), папира и анти-офсет прахова (Oros, 2012).

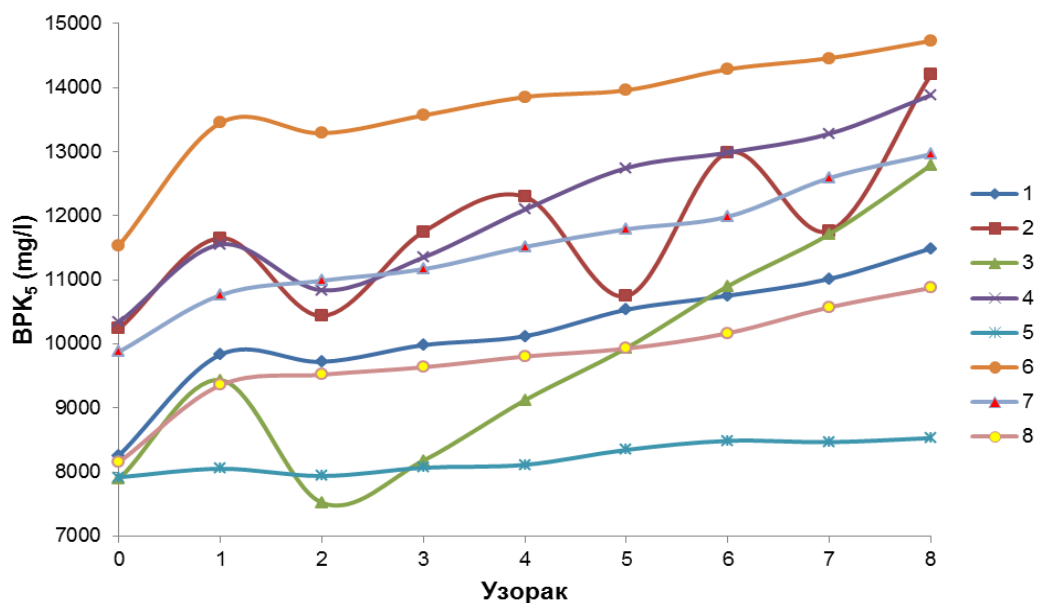
Присуство наведених растворљивих полутаната у коришћеном средству за влажење је у великој мери допринело деактивацији активних компоненти средства за влажење, односно старењу, чиме је онемогућено и правилно одвијање процеса штампе.

4.1.3.3 Биолошка потрошња кисеоника

Биолошка потрошња кисеоника потиче од присутних органских материја у средству за влажење и индикатор је квалитета средства за влажење. Органске материје као незаобилазне активне компоненте средства за влажење и поред присуства биоцида временом постају извор нутријената за микроорганизме (IFC, 2007a, b). Присутни микроорганизми подстичу разградњу органских материја уз настајање угљен-диоксида и воде. Размножавањем, микроорганизми троше растворени кисеоник из индустријског ефлуента и средства за влажење и доводе до анаеробне деградације присутних органских материја уз настајање веома штетних продуката реакције (метан и амонијак) (Dalmacija, 2012).

ВРК₅ представља количину кисеоника потрошену од стране микроорганизама за деградацију оксидабилних материја у средству за влажење, мерено након инкубације пет дана без присуства светлости на 20 °С. Подаци о биолошкој потрошњи кисеоника су потребни јер познавање јачине тровања и сатурације средства за влажење органским материјама доприноси одабиру одговарајућег капацитета постројења за биолошки третман и регенерацију средства за влажење (Kiurski et al. 2011b).

Вредности ВРК₅ у коришћеном средству за влажење, слика 51, указују на значајну сатурацију средства за влажење органским материјама током 8-часовног процеса штампе. Релативно константне вредности ВРК₅ (од 7938 до 8531 mg/l) током 8-часовног процеса штампе су уочене у коришћеном средству за влажење из штампарије 5, слика 51. Са друге стране, највеће вредности ВРК₅ до чак 14731 mg/l примећене у коришћеном средству за влажење из штампарија 2 и 6.



Слика 51. Варијација биолошке потрошње кисеоника у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Забележене варијације BPK₅ у коришћеном средству за влажење би могле бити у вези са квалитетом и капацитетом филтерског медијума у јединици за кондиционирање средства за влажење. Коришћено средство за влажење, које је интераговало са осталим улазним материјалима (штампарска боја, папир), током процеса штампе циркулише од штампарских агрегата до уређаја за кондиционирање. Том приликом средство за влажење са инкорпорираним раствореним органским материјама пролази кроз филтерски медијум и деактивира преостале количине средства за влажење у уређају за кондиционирање (Kiurski et al., 2010b).

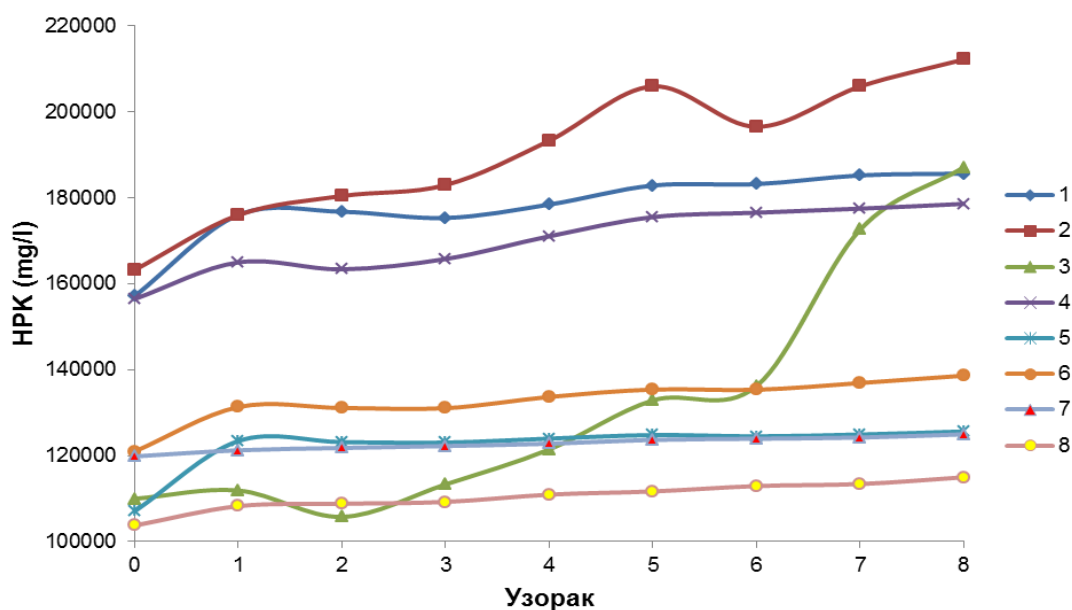
Поређењем вредности BPK₅ коришћеног средства за влажење са референтним вредностима (узорак 0, слика 51), је потврђено да је 8-часовни процес штампе допринео значајном порасту садржаја органских материја у средству за влажење уз присуство микроорганизама, што истовремено указује на почетак процеса старења средства за влажење.

4.1.3.4 Хемијска потрошња кисеоника

Хемијска потрошња кисеоника представља меру органског садржаја у индустријским ефлуентима, па тако и у средству за влажење који подлеже оксидацији. Одређивањем хемијске потрошње кисеоника добија се укупна потрошња кисеоника потребна за оксидацију органске материје у средству за влажење (Kiurski et al., 2011b).

Вредности НРК у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 52, указују на веома висок садржај оксидабилних органских материја у средству за влажење и индикатор су отпочињања процеса старења средства за влажење. Пораст концентрација органских материја у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8 је био и до 1,7 пута у односу на референтне вредности НРК (узорак 0, слика 52). Релативно устаљене вредности НРК током 8-часовног процеса табачне

штампе (штампарија 5) указале су на веома слабо засићење органским материјама током штампе, а самим тим и спорије старење средства за влажење. Идентичан тренд садржаја органских материја у средству за влажење из штампарија 6-8, са променом до 6%, је такође показатељ споријег старења средства за влажење током ротационе офсет штампе. Највеће варијације органског садржаја (од 21 и 77%) уочене у коришћеном средству за влажење из штампарија 2 и 3 су показатељ интензивног старења средства за влажење током 8-часовног процеса штампе. За веће варијације НРК у коришћеном средству за влажење из штампарија 2 и 3 би могли бити одговорни коришћени полиестарски филтри у јединици за кондиционирање средства за влажење. Слабије структурне карактеристике и засићење филтра је допринело оптерећењу средства за влажење раствореним органским материјама и утицало на деактивацију преостале количине средства за влажење у уређају за кондиционирање.



Слика 52. Варијација хемијске потрошње кисеоника у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Да би се испитала могућа биодеградабилност средства за влажење потребно је израчунати однос $ВРК_5/НРК$. Поред тога, познавање односа $ВРК_5/НРК$ је веома важно за управљање системом за третман и регенерацију средства за влажење. Ако је однос $ВРК_5/НРК > 0,3$ средство за влажење је биодеградабилно, а у случају да је однос $ВРК_5/НРК < 0,3$ средство за влажење није биодеградабилно.

$ВРК_5/НРК$ однос коришћеног средства за влажење из штампарија 1-8 је варирао у распону од 0,058 (штампарија 1) до 0,104 (штампарија 6). Како је свеукупно однос $ВРК_5/НРК$ био мањи од 0,3, средство за влажење због повећаног садржаја растворених органских материја спада у биолошки неразградиве индустријске ефлуенте. Из тог разлога је неопходно током индикације процеса старења средства за влажење спроводити адекватан мониторинг садржаја органских материја и спречити даљу деактивацију активних компоненти применом савремених система за регенерацију.

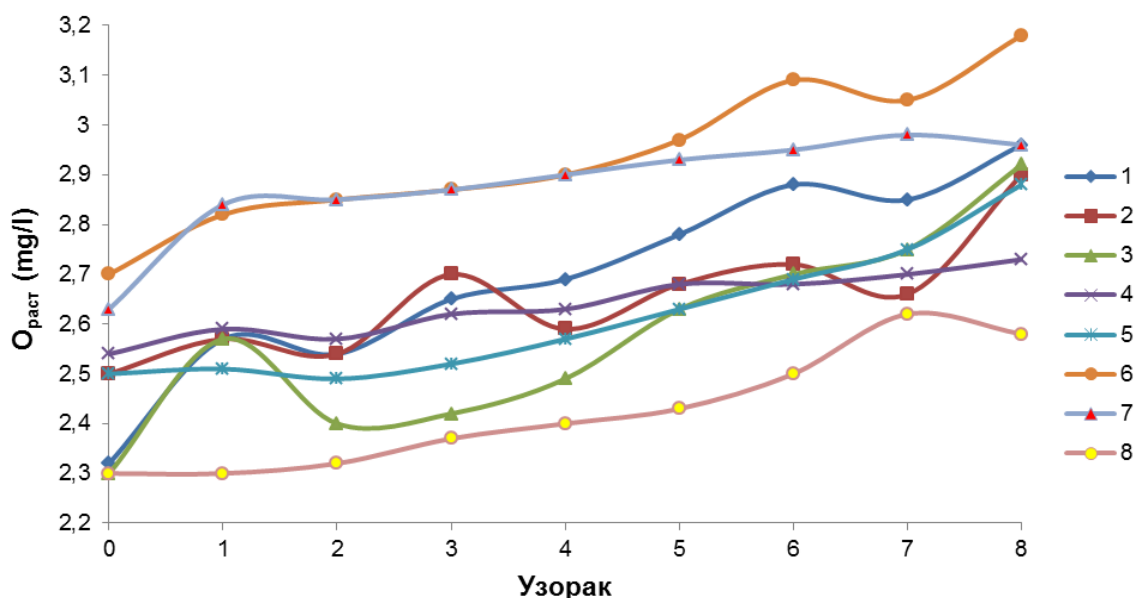
4.1.3.5 Растворени кисеоник

У води и индустријским ефлуентима кисеоник се мери као растворени кисеоник и представља параметар који има утицај на органолептичке особине воде (боја, мирис и мутноћа) (Dalmacija, 2012). Исто као и ВРК₅ и НРК, растворени кисеоник је индикатор органског тровања индустријских ефлуената и средства за влажење (Kiurski et al., 2010b).

Микроорганизми имају кључну улогу у потрошњи кисеоника, јер користе кисеоник као енергију за разградњу органских материја у једноставније, стабилније производе реакције, као што су угљен-диоксид, вода, фосфати и нитрати (Dalmacija, 2012).

Врло ниске концентрације раствореног кисеоника у индустријским ефлуентима могу довести до анаеробне деградације органских материја уз настајање метана и амонијака као продуката реакције. Као последица деградације долази и до редукције сулфата до сулфида уз развијање интензивних непријатних мириса (Dalmacija, 2012).

Растворљивост кисеоника у средству за влажење и другим индустријским ефлуентима се мења са променом температуре, односно опада са порастом температуре и обрнуто (Dalmacija, 2012). Како се током 8-часовног процеса штампе температура средства за влажење није знатно мењала (од 10 - 12 °C) ни концентрације раствореног кисеоника у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8 нису значајније вариране, слика 53. Најустаљеније концентрације раствореног кисеоника су уочене у коришћеном средству за влажење из штампарија 4 и 7.



Слика 53. Варијација концентрације раствореног кисеоника у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

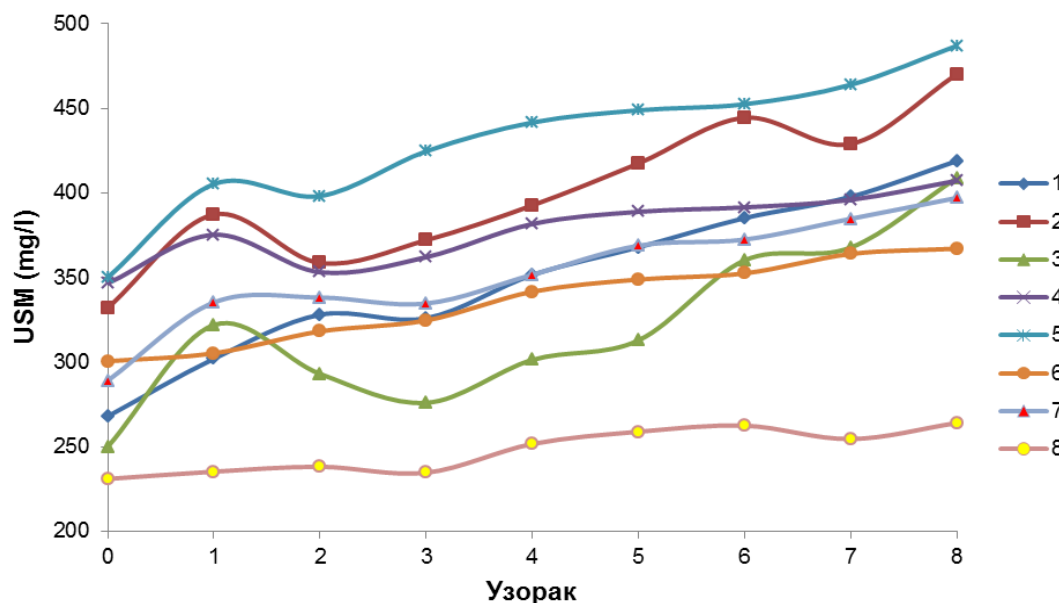
Промене концентрације раствореног кисеоника су током 8-часовне производње у погону табачне штампе биле до 28% у поређењу са референтним концентрацијама (узорак 0, слика 53). Забележене мање варијације $O_{\text{раст}}$ (до 18%) у коришћеном средству за влажење током ротационе офсет штампе (штампарије 7 и 8) резултоване иницијално већим запреминским уделом концентрата у свежем средству за влажење, су допринеле већој одрживости дејства биоцида а самим тим и мањег присуства микроорганизама у процесу разградње органских материја током штампе. Истовремено су концентрације раствореног кисеоника показатељ спорог старења средства за влажење у наведеним штампаријама, што је у потпуности у корелацији са вредностима НРК и ВРК₅, слике 51 и 52.

4.1.3.6 Укупне суспендоване материје

Суспендоване материје су нетоксичне примесе органског и неорганског порекла чије присуство у средству за влажење утиче на промене других физичко-хемијских карактеристика (рН вредност, тврдоћа, боја, мутноћа, мирис и друго) (IFC, 2007a, b). Поред тога, на суспендоване материје у средству за влажење могу да се адсорбују честице других присутних материја чиме се додатно појачава њихово дејство. Како се на суспендоване материје адсорбују и токсичне материје, укупне суспендоване материје се могу сматрати индикаторима тровања средства за влажење, као и индикаторима ефикасности коришћених система за регенерацију средства за влажење (Kiurski et al., 2010b).

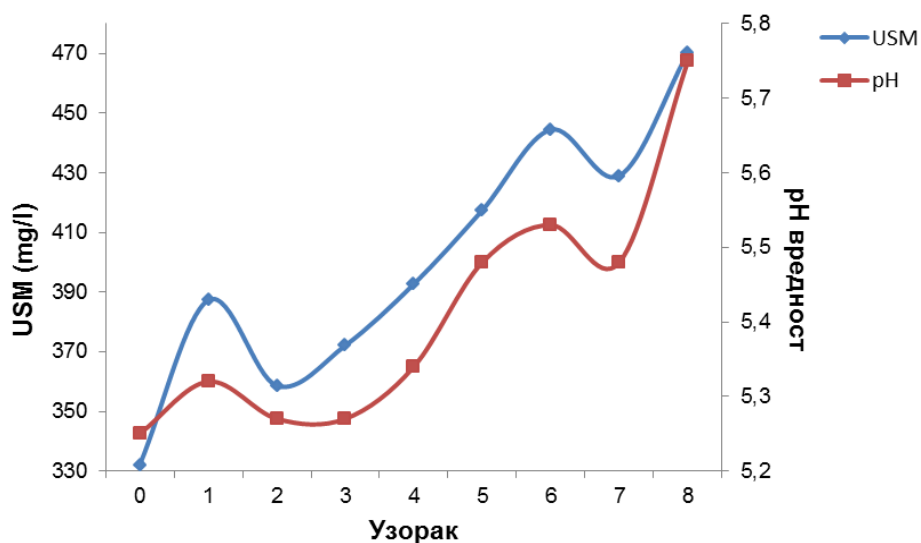
Концентрације укупних суспендованих материја у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 54, указују да су се током 8-часовног процеса штампе у средству за влажење суспендовале веће количине материја и до 487,1 mg/l и поред сталне филтрације средства за влажење у уређају за кондиционирање. Управо су током табачне офсет штампе (штампарије 1-5) забележене највеће варијације укупних суспендованих материја, пораст до 48% (полиестарски филтери потпуно засићени и стари). Најмање промене концентрације суспендованих материја су примећене током ротационе офсет штампе у коришћеном средству за влажење из штампарије 8 (пораст за 12%) због бољих структурних карактеристика коришћеног полиестарског филтра у јединици за кондиционирање средства за влажење, који није дозволио инкорпорирање честица прашине и папирних влакана у већим количинама у средству за влажење током 8-часовног процеса штампе. Наведене промене су потврђене и поређењем добијених концентрација укупних суспендованих материја са референтним концентрацијама (узорак 0, слика 54). Разлика пораста концентрација USM у свежем и коришћеном средству за влажење из штампарија 1-5 је износила 17%, док је у штампарија 6-8 разлика пораста концентрација USM била 19%.

Присуство суспендованих материја се посебно одразило на промену рН вредности коришћеног средства за влажење током табачне офсет штампе, док током ротационе штампе присутне суспендоване материје нису имале значајнијег утицаја на промену рН вредности. Упоређивањем концентрација укупних суспендованих материја са рН вредностима, слике 49 и 54, је уочено постојање међусобне зависности посматраних параметара током 8-часовног процеса штампе. На слици 55 је приказана зависност концентрације USM и рН вредности у штампарији 2.



Слика 54. Варијација концентрације укупних суспендованих материја у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Уочен исти тренд раста концентрације укупних суспендованих материја и рН вредности је био у вези са компонентама премаза папира од којих се неке растварају а неке суспендују у средству за влажење током штампе и истовремено утичу на повећање посматраних параметара (Kumar, 1978).



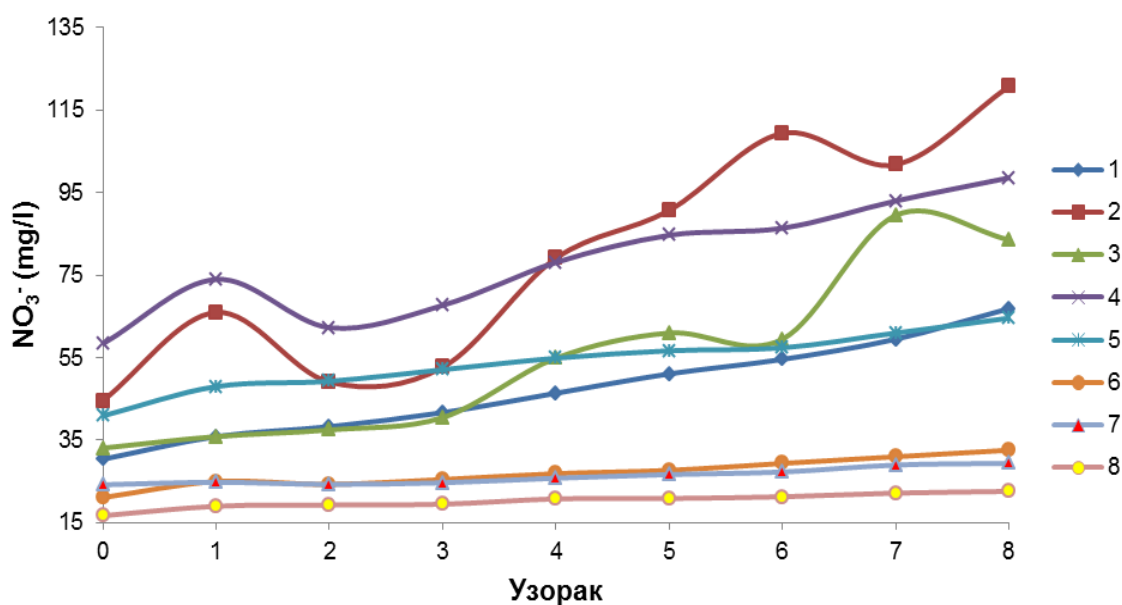
Слика 55. Међусобна зависност укупних суспендованих материја и рН вредности у штампарији 2

4.1.3.7 Нитрати

Нитрати у средству за влажење потичу од растворених минерала из чесменске воде, која се користи током припреме средства за влажење (Kiurski et al., 2013b). Из тог разлога се концентрације нитрата у средству за влажење могу значајно мењати из

сата у сат. Концентрације нитрата у средству за влажење се могу повећати и додатком корозионих инхибитора, као и услед распадања органских материја у присуству микроорганизама. Обично, концентрације нитрата измерене у индустријским ефлуентима чине 1-2% од укупне количине присутног азота (IFC, 2007b; Kiurski et al., 2013b).

Значајније варијације концентрације нитрата (од 35 до 149%) у коришћеном средству за влажење су забележене од 3. до 8. сата табачне офсет штампе (посебно штампарије 2-4), слика 56, и у вези су са већим садржајем органских материја из штампарских боја и папира, које су се током штампе инкорпорирале у средство за влажење и утицале на хемијску промену полазне структуре и интензивније старење средства за влажење.



Табела 56. Варијација концентрације нитрата у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

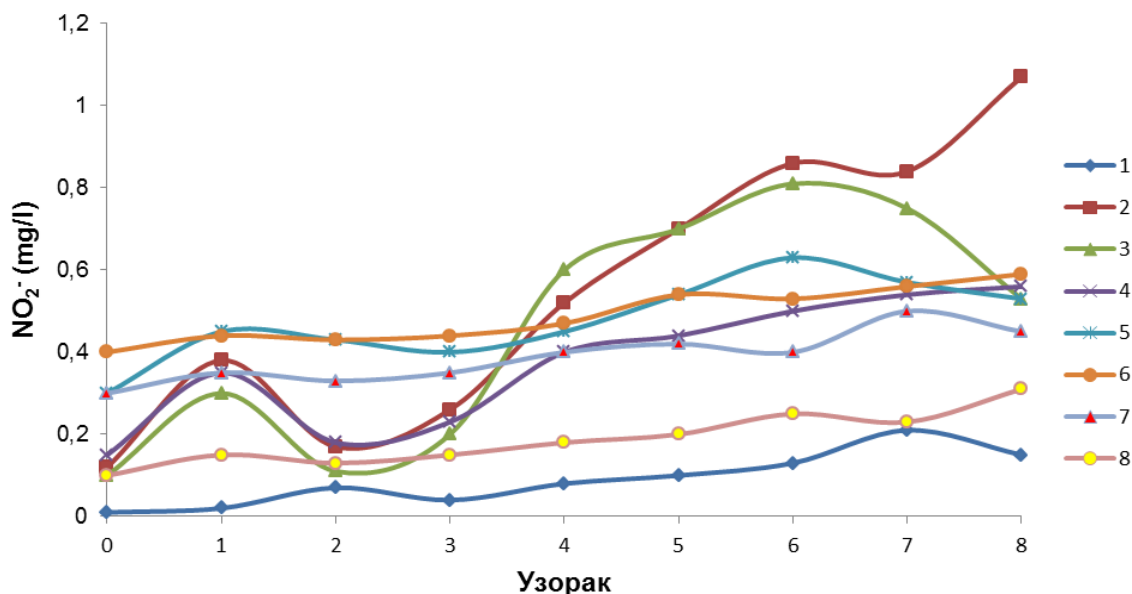
Током ротационе офсет штампе у штампаријама 6-8, то није био случај, слика 56. Промене концентрација нитрата у наведеним штампаријама су биле до 21%, јер је одсуство бактерија у процесу разградње органских материја у коришћеном средству за влажење из штампарија 7 и 8 иницирало спорије старење средства за влажење.

4.1.3.8 Нитрити

Нитрити се одређују у средству за влажење да би се добила јаснија слика о садржају азота и заједно са нитратима чине укупни оксидабилни азот. У средству за влажење се нитрити обично јављају због присуства корозионих инхибитора (IFC, 2007b).

Концентрације нитрита у средству за влажење су биле веома ниске, слика 57, јер азот има тенденцију да се налази у стабилнијим, више оксидованим облицима,

као нитрат, што се управо потврђује упоредном анализом концентрација нитрата и нитрита, слике 56 и 57.



Слика 57. Варијација концентрације нитрита у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Концентрације нитрита у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8 су пратиле тренд пораста концентрације нитрата током 8-часовног процеса штампе с тим да су највеће варијације нитрита примећене од 4. до 8. сата табачне штампе, посебно изражено у штампаријама 2-4. Варијације нитрита забележене током 8-часовне ротационе штампе у штампаријама 6-8 су биле незнатне с обзиром на то да је деградација органских материја била спорија услед одсуства микроорганизама и укупног азота.

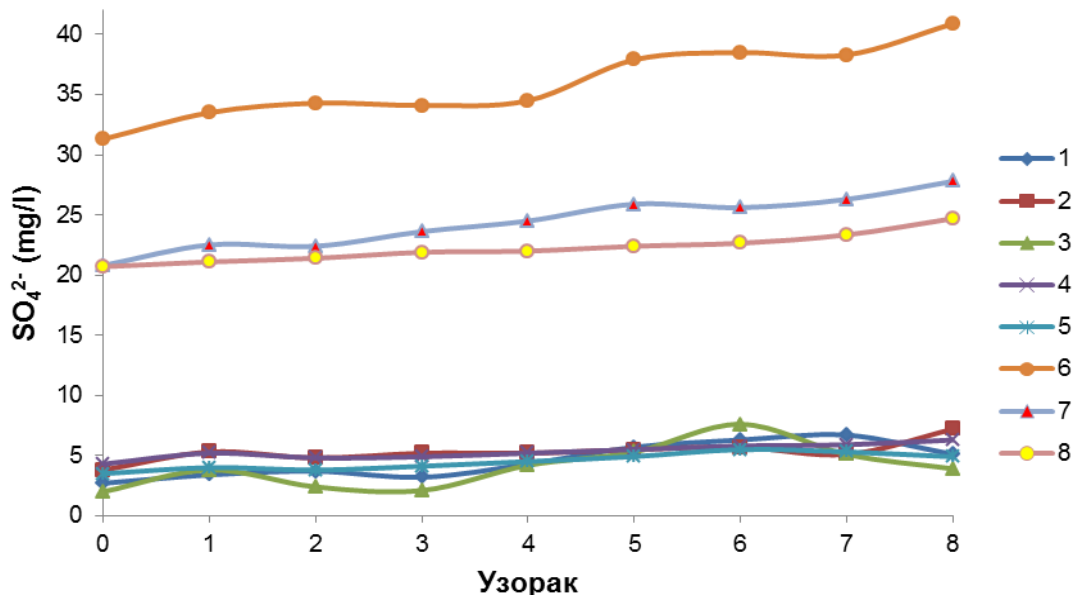
4.1.3.9 Сулфати

Сулфати у средству за влажење најчешће потичу од растворених минерала из чесменске воде, која се користи током припреме средства за влажење (Kiurski et al., 2013b). Извор сулфата у средству за влажење може бити баријум сулфат, који се користи као пигмент и пунило у штампарским бојама (IFC, 2007a).

Средство за влажење које садржи високе концентрације сулфата може изазвати корозију металних делова штампарске машине. Сулфати у додиру са металним деловима могу довести и до адсорпције других металних јона у средство за влажење током процеса штампе. Присуством микроорганизама се убрзава тровање средства за влажење и доприноси ширењу непријатних мириса (Fuchs, 1996; Kiurski et al., 2013b). С обзиром на то да сулфати могу значајно да дестабилишу средство за влажење и наруше његову структуру неопходно је пратити промене концентрација током процеса штампе.

Упоредном анализом свежег (узорак 0) и коришћеног средства за влажење (узорци 1-8), слика 58, је указано на иницијално веће концентрације сулфата (до 31,3

mg/l) у свежем средству за влажење из штампарија 6-8, које су у вези са квалитетом коришћене чесменске воде. Свакако значајније варијације сулфата током 8-часовног процеса табачне и ротационе офсет штампе, слика 58, које би могле да утичу на деактивацију активних компоненти средства за влажење нису забележене с обзиром на то да нису биле коришћене штампарске боје са пигментима на бази баријум-сулфата.

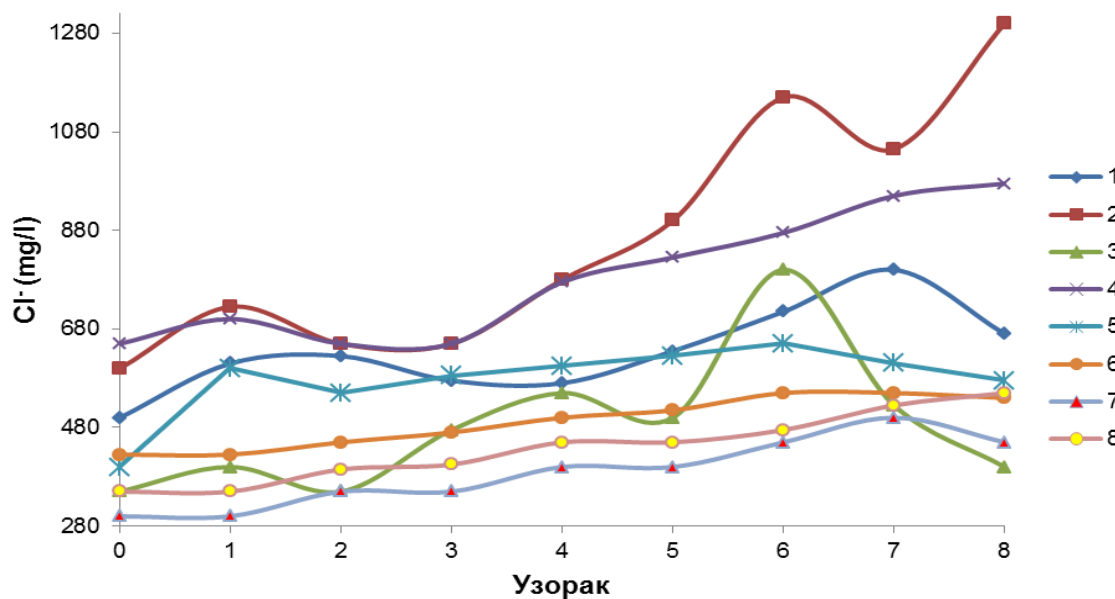


Слика 58. Варијација концентрације сулфата у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

4.1.3.10 Хлориди

Хлориди су у средству за влажење присутни због употребе чесменске воде током припреме средства за влажење. Значај хлорида у средству за влажење примарно се односи на потенцијал према корозији алуминијумске подлоге штампарске форме и металних делова штампарске машине (штампарски цилиндри) (Fuchs, 1996; Kiurski et al., 2013b). Поред штетних последица присуства хлорида, његово уклањање из средства за влажење није могуће извести применом система за регенерацију и третман средства за влажење, али је могуће током припреме свежег средства за влажење користити дејонизовану воду добијену јонском изменом или реверзном осмозом (Sappi, 2004a).

Присуство хлорида у већим концентрацијама је првенствено забележено у свежем средству за влажење из штампарија 1-8, које су потом варирале током 8-часовног процеса штампе међу испитиваним штампаријама, слика 59. Максимална концентрација хлорида од 1300,0 mg/l је достигнута у коришћеном средству за влажење током табачне штампе у штампарији 2, слика 59. Примећене веће варијације хлорида током табачне офсет штампе (штампарије 1-5) су највероватније изазване регенерацијом коришћеног средства за влажење додатком нових количина чесменске воде у уређај за кондиционирање. Додата чесменска вода је на тај начин реаговала са прекурсорима деактивације средства за влажење и делимично спречила пад активности средства за влажење током штампе.

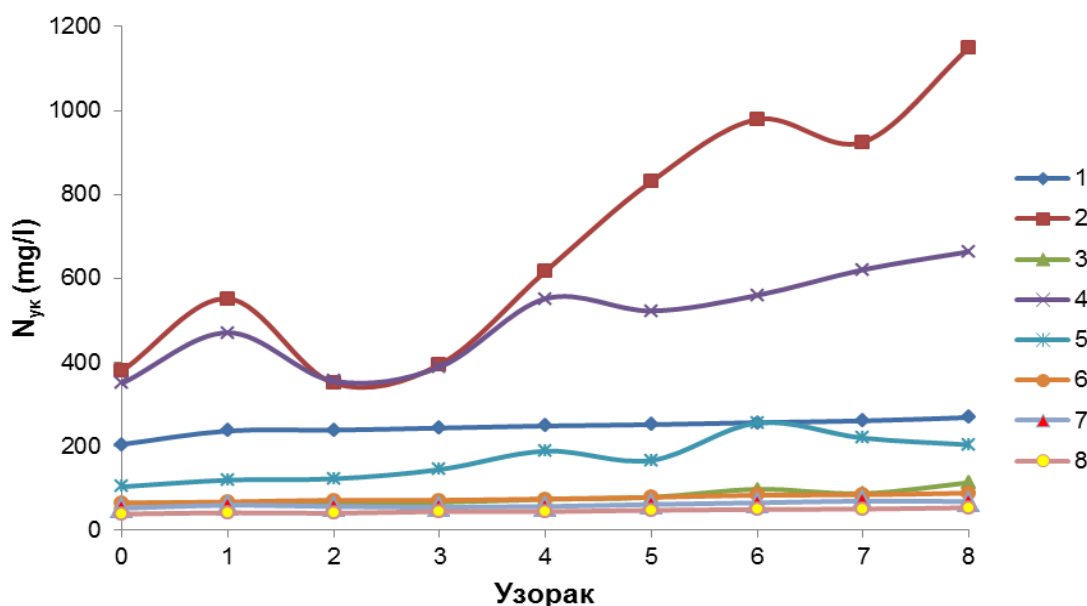


Слика 59. Варијација концентрације хлорида у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

4.1.3.11 Укупан азот

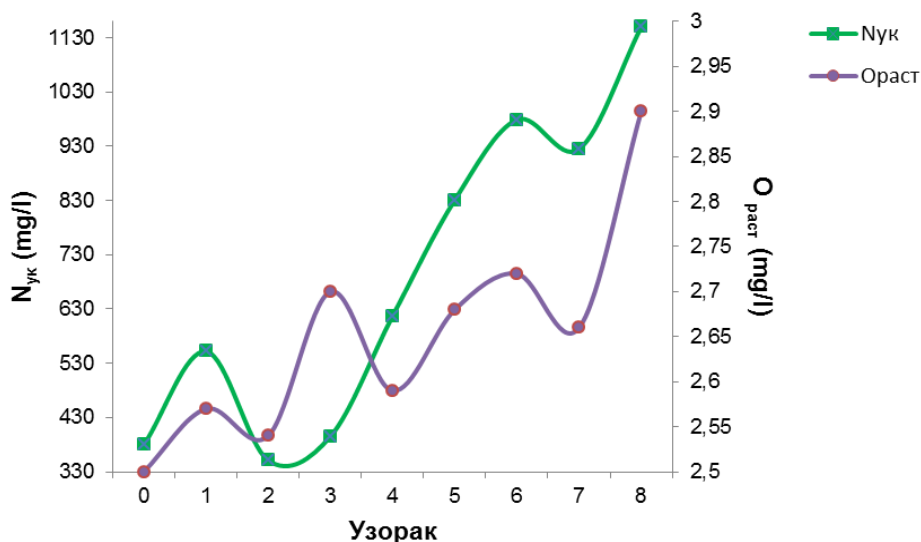
Укупан азот представља збир Kjeldalov-ог азота (органски везан азот и амонијак) и оксидованих облика азота, тј. нитрата и нитрита (Dalmасија, 2012). Повећан садржај азота, као нутријента, у средству за влажење у присуству светлости потенцијално доводи до развоја алги и повећане деградације органских материја, чиме се додатно троши растворени кисеоник и формирају токсичне материје (нитрит, амонијак и друго) (IFC, 2007b).

Веће концентрације укупног азота (до 1150,0 mg/l) уочене током табачне офсет штампе (посебно штампарије 2 и 4), слика 60, су биле изазване свеprisутном деградацијом органских материја у средству за влажење која је додатно појачана дејством светлости. Најзначајније варијације концентрације укупног азота (од 351,0 до 1150,0 mg/l) од 3. до 8. сата забележене у коришћеном средству за влажење из штампарије 2 су указале на интензивирање процеса старења средства за влажење током табачне офсет штампе, што није био случај и у преосталим штампаријама. Наведене варијације током 8-часовног процеса офсет табачне штампе су потврђене и поређењем концентрација укупног азота коришћеног средства за влажење са референтним концентрацијама (узорак 0, слика 60). Концентрације укупног азота током 8-часовног процеса ротационе офсет штампе (штампарије 6-8), слика 60, су пратиле тренд концентрација нитрата и нитрита, слике 56 и 57. Концентрације укупног азота су расле са порастом концентрације нитрата и нитрита.



Слика 60. Варијација концентрације укупног азота ($N_{ук}$) у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Уочено је и постојање међусобне корелације између укупног азота и раствореног кисеоника у средству за влажење из штампарија 1-8. Посебно, повећан садржај азота у коришћеном средству за влажење током табачне офсет штампе (штампарије 1-5) је иницирао трошење раствореног кисеоника, слика 53, због већ свеprisутне деградације органских материја које су допринеле деактивацији активних компоненти средства за влажење. Азотова једињења у средству за влажење генеришу микроорганизми разградњом присутних органских материја што истовремено доприноси повећаној потрошњи кисеоника. Тренд утицаја концентрације укупног азота на растворени кисеоник у коришћеном средству за влажење из штампарије 2 је приказан на слици 61.



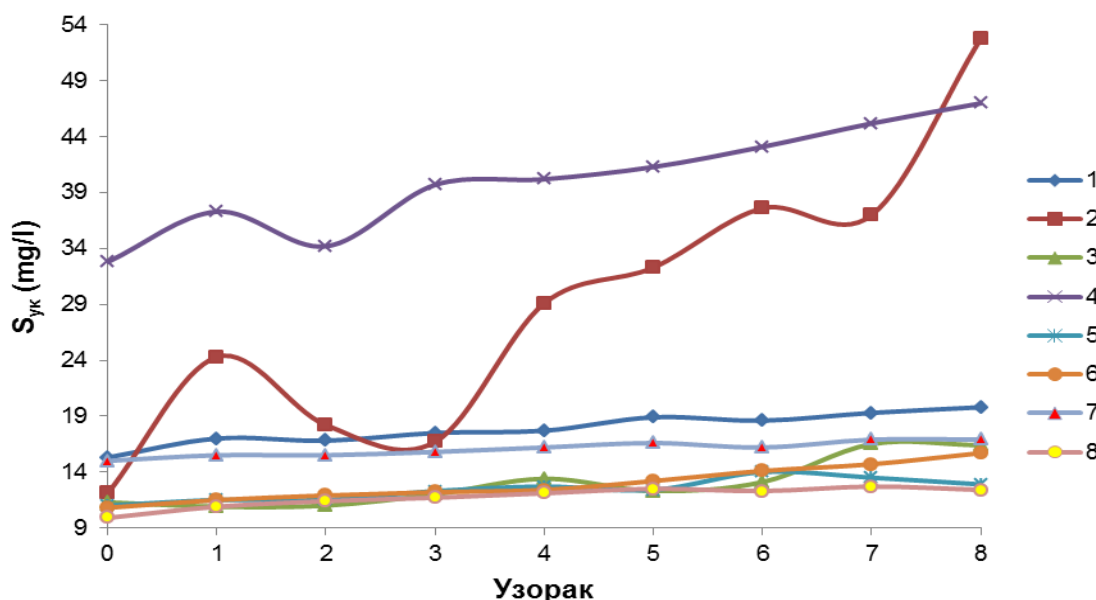
Слика 61. Утицај концентрације укупног азота на растворени кисеоник у штампарији

4.1.3.12 Укупан сумпор

Присуство растворљивих једињења сумпора у индустријским ефлуентима у којима нема раствореног кисеоника потиче од водоник сулфида, који се јавља као резултат растварања сулфидних минерала под дејством угљене киселине, и биохемијске разградње органских једињења са сумпором у одсуству кисеоника (Dalmacija, 2012).

У средству за влажење сумпор потиче од чесменске воде и пигмената из штампарских боја (кадмијум сулфид, цинк сулфид и баријум сулфат), који у великој мери могу да утичу на промене других физичко-хемијских параметара средства за влажење током процеса штампе (IFC, 2007a).

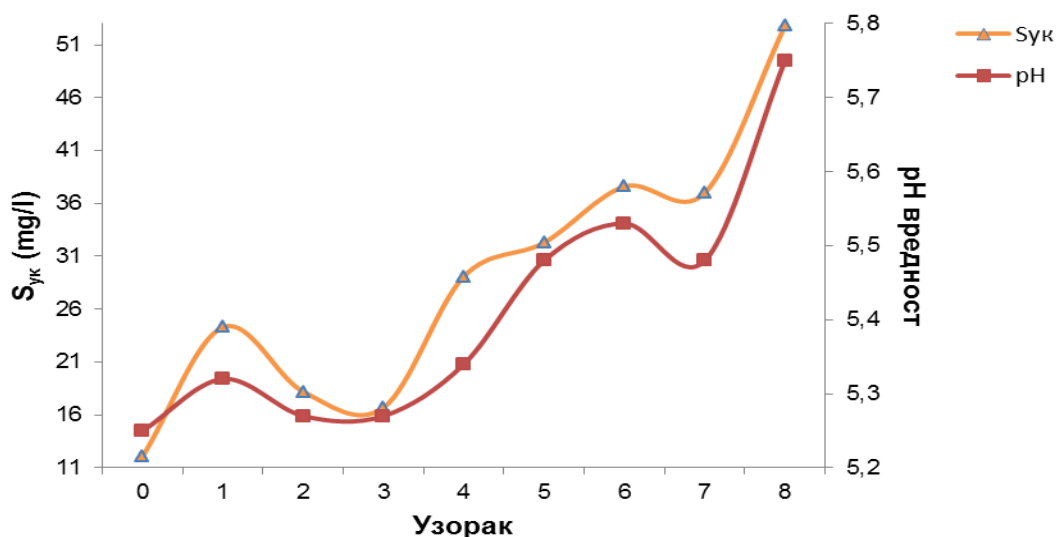
Концентрације укупног сумпора у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 62, су указале на значајне варијације укупног сумпора (до 3,2 пута већа вредност) током 8-часовне табачне офсет штампе, што је нарочито изражено у штампарији 2. Наведене промене концентрација укупног сумпора у коришћеном средству за влажење из штампарије 2 су потврђене и поређењем са референтним концентрацијама (узорак 0, слика 62) и показатељ су интензивног старења средства за влажење током 8-часовног процеса штампе. Веће концентрације растворених једињења сумпора у средству за влажење отежавају одржавање баланса са присутним нутријентима (Argo, 2003). Са друге стране, спорија деактивација полазне активне структуре средства за влажење уочена током ротационе штампе у штампарији 8, уз промену концентрације укупног сумпора до 17%, је била у вези са мањим присуством растволјивих једињења сумпора у чесменској води током припреме средства за влажење. Свакако је један од најефикаснијих начина уклањања растворних једињења сумпора из чесменске воде третман реверзном осмозом (Argo, 2003).



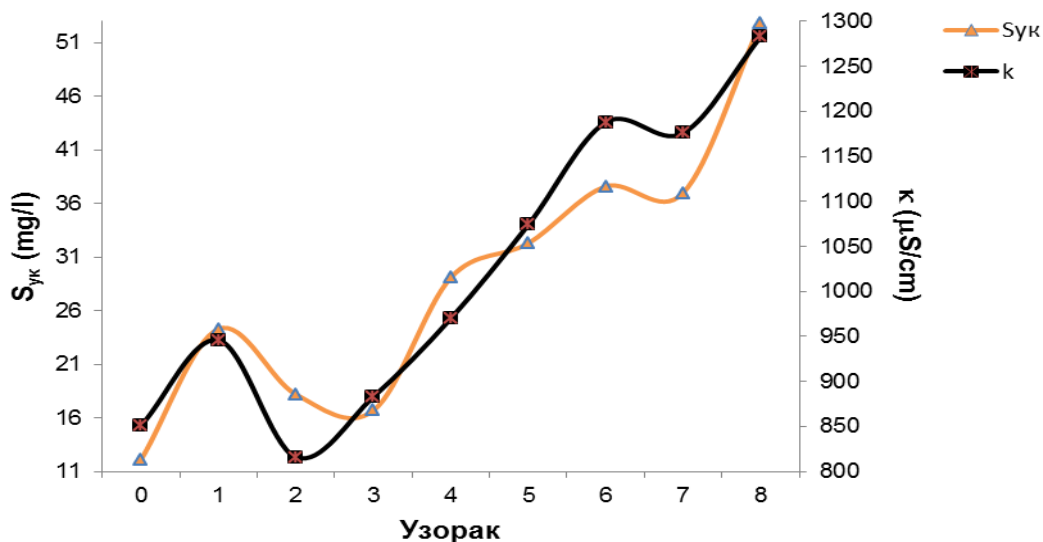
Слика 62. Варијација концентрације укупног сумпора ($S_{ук}$) у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Како је присуство укупног сумпора у средству за влажење највероватније изазвано квалитетом чесменске воде у току припреме свежег средства за влажење,

током 8-часовног процеса штампе је уочено постојање међусобне зависности рН вредности, електричне проводљивости и укупног сумпора. Пораст вредности рН и електричне проводљивости у коришћеном средству за влажење је истовремено био праћен порастом укупног сумпора због дозирања нових количина чесменске воде у уређају за кондиционирање и веће дисоцијације присутних анјона (нитрати, хлориди, сулфати и други) и анјона након интеракције у средству за влажење, посебно изражено у штампарији 2. На сликама 63 и 64 су приказане међусобне зависности рН вредности и укупног сумпора и електричне проводљивости и укупног сумпора у коришћеном средству за влажење из штампарије 2.



Слика 63. Међусобна зависност укупног сумпора и рН вредности у штампарији 2



Слика 64. Међусобна зависност укупног сумпора и електричне проводљивости у штампарији 2

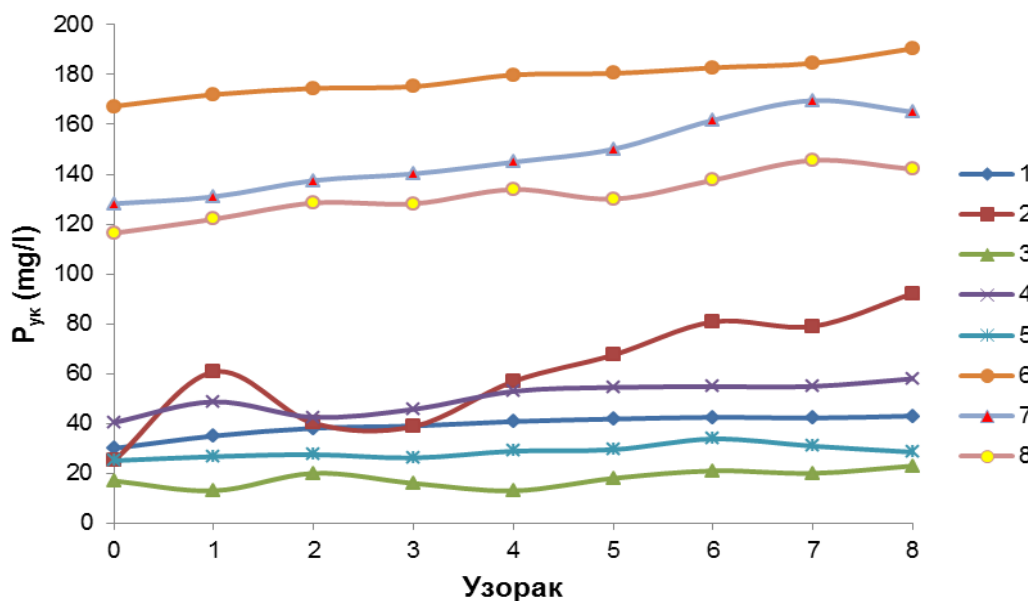
4.1.3.13 Укупан фосфор

Присуство фосфора у чесменској води потиче од фосфата, које се као инхибитори корозије додају води да би спречили растварање олова и бабра из дистрибутивних система. Неоргански фосфати, као што су фосфорна киселина, цинк фосфат и натријум фосфат, формирају ортофосфате у води и стварају заштитни слој којим се спречава растварање корозивних металних елемената из дистрибутивних система у води. Ниво ортофосфата у системима за водоснабдевање мора бити одговарајућ како би се утицало на смањење концентрација олова и бабра у води (ЕРА, 2011).

Поред чесменске воде, значајни извор фосфора у средству за влажење је и пуфер за регулацију рН вредности (Сигула et al., 2007). Дејство фосфора у средству за влажење се појачава у присуству нитрата, јер се на тај начин убрзава развој алги и микроорганизама и утиче на деактивацију средстава за влажење (IFC, 2007b).

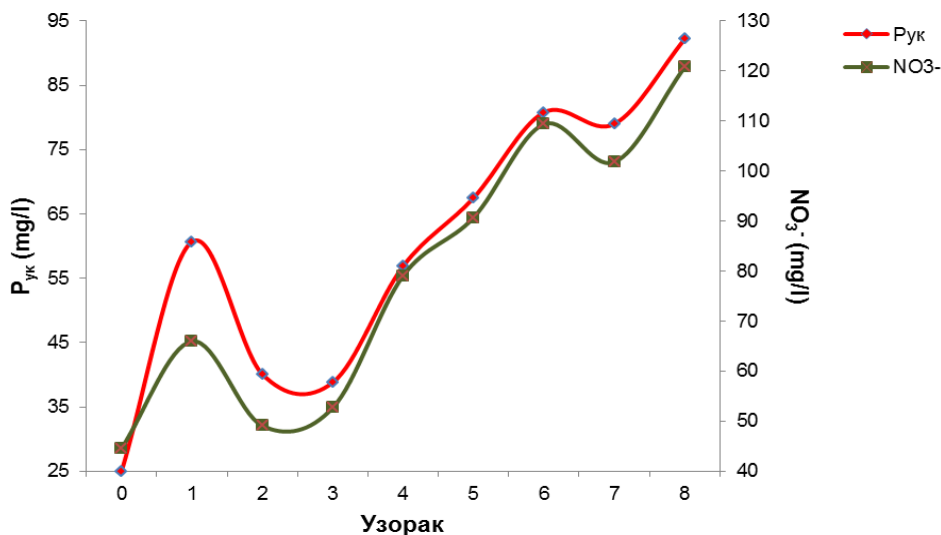
Праћење варијација садржаја укупног фосфора у свежем средству за влажење међу штампаријама 1-8, слика 65, је указало на чињеницу да ротациона офсет штампа генерише иницијално веће концентрације укупног фосфора у односу на табачну штампу. Разлог томе су највероватније квалитет чесменске воде (већи садржај фосфатних јона) и веће дозирање концентрата (5 - 6 vol.%) у процесу припреме средстава за влажење. Насупрот томе, у свежем средству за влажење из табачне офсет штампе (штампарије 1-5) су забележене и до 10 пута мање концентрације укупног фосфора.

Измерене концентрације укупног фосфора у коришћеном средству за влажење из штампарија 6-8, слика 65, су незнатно варирале током 8-часовног процеса ротационе штампе у односу на табачну штампу. Најзначајније варијације укупног фосфора од 38,8 (узорак 3) до 92,2 mg/l (узорак 8), слика 65, забележене у коришћеном средству за влажење из штампарије 2 су указале на интензивније тровање и деактивацију средстава за влажење током штампања.



Слика 65. Варијација концентрације укупног фосфора ($P_{ук}$) у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Поређењем измерених концентрација нитрата и укупног фосфора, слике 56 и 65, се уочава постојање међусобне зависности нитрата и укупног фосфора у коришћеном средству за влажење из испитиваних штампарија 1-8 (посебно изражено у штампарији 2). На слици 66 је приказан тренд раста концентрације нитрата и укупног фосфора у коришћеном средству за влажење. Значајно присуство оба карактеристична аниона је допринео формирању базне средине погодне за развој микроорганизама, убрзану потрошњу раствореног кисеоника (Pollice et al., 2002) и дестабилизацију основне функције средства за влажење.



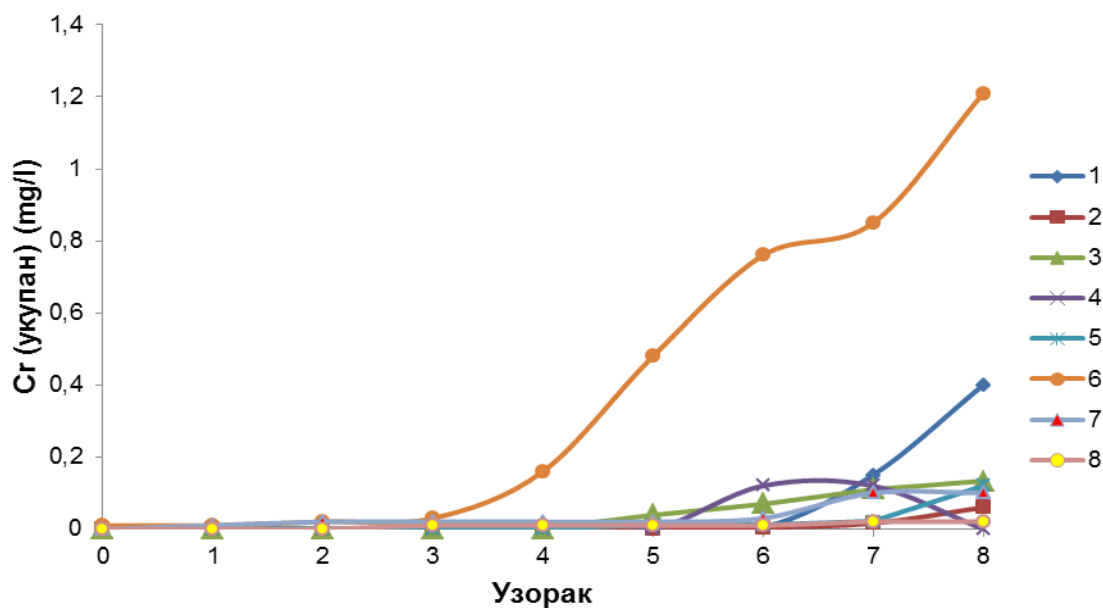
Слика 66. Међусобна зависност укупног фосфора и нитрата у штампарији 2

4.1.3.14 Укупан хром

Хром се убраја у групу токсичних елемената чија токсичност варира у зависности од оксидационог стања у којем се налази (Cr³⁺ или Cr⁶⁺). Тривалентни хром је стабилнији, док шестовалентни брзо оксидује органске материје и сматра се знатно токсичнијим. Због тешкоћа да се ова два облика хрома приликом анализе раздвоје и посебно испитују, у стандардима квалитета вода налази се њихова укупна концентрација (Dalmacija, 2012).

Главни извор хрома у средству за влажење су пигменти из штампарских боја, као што су натријум хромат, хром(III)-хлорид хексахидрат, хром(III)-хлорид и други (IFC, 2007a).

Варијације укупног хрома у коришћеном средству за влажење међу штампаријама 1-8, слика 67, указују да су се тек након 4-часовног процеса табачне офсет штампе генерисале мање концентрације укупног хрома у средству за влажење (штампарије 1-5). Ипак највеће варијације укупног хрома (од 0,01 до 1,21 mg/l), забележене у коришћеном средству за влажење из штампарије 6, су наговестиле значајније неорганско тровање средства за влажење током 8-часовног процеса ротационе офсет штампе. Могуће тровање је изазвано већом адсорпцијом честица пигмената у средству за влажење.



Слика 67. Варијација концентрације укупног хрома у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

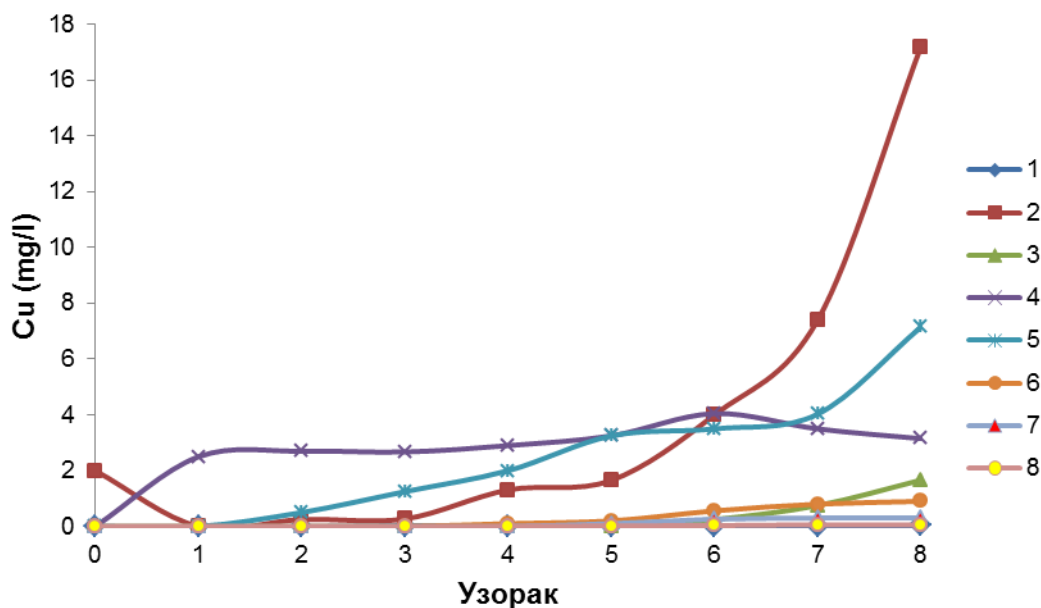
4.1.3.15 Бакар

Најчешћи облик бакра у средству за влажење је растворени облик Cu^{2+} , слободни јони бакра и комплекси са органским и неорганским лигандима. Бакар у средству за влажење потиче од пигмената (пигмент бакар-фталоцијанин, метализирани пигменти, чесменска вода и друго) или делом из чесменске воде (IFC, 2007a).

Присуство бакра у чесменској води потиче од корозије цеви у дистрибутивним системима, и обично су његове концентрације ниске. Уколико би се у дистрибутивним системима рН вредност чесменске воде смањила, концентрације бакра би се повећале. Поред рН вредности на концентрацију бакра у чесменској води утичу и тврдоћа воде, температура и концентрације присутних анјона (Dalmасија, 2012).

Референтне концентрације бакра у свежем средству за влажење из штампарија 1-8 (узорак 0, слика 68) указују на присуство бакра (2 mg/l) једино у свежем средству за влажење из штампарије 2. Разлог томе је највероватније квалитет чесменске воде која је коришћена за припрему средстава за влажење.

Измерене концентрације бакра у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 68, указују на веће варијације бакра од 3. до 8. сата табачне офсет штампе (штампарије 2 и 5), за разлику од ротационе офсет штампе (штампарије 6-8). Најзначајнији пораст концентрације бакра (до 69 пута) током 8-часовног процеса штампе забележен у штампарији 2 је био у вези са већом адсорпцијом честица пигмента бакар-фталоцијанина из цијан штампарске боје у средство за влажење. Стога је наведени пораст концентрације бакра имао додатан утицај на интензивније старење средстава за влажење у штампарији 2.



Слика 68. Варијација концентрације бакра у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

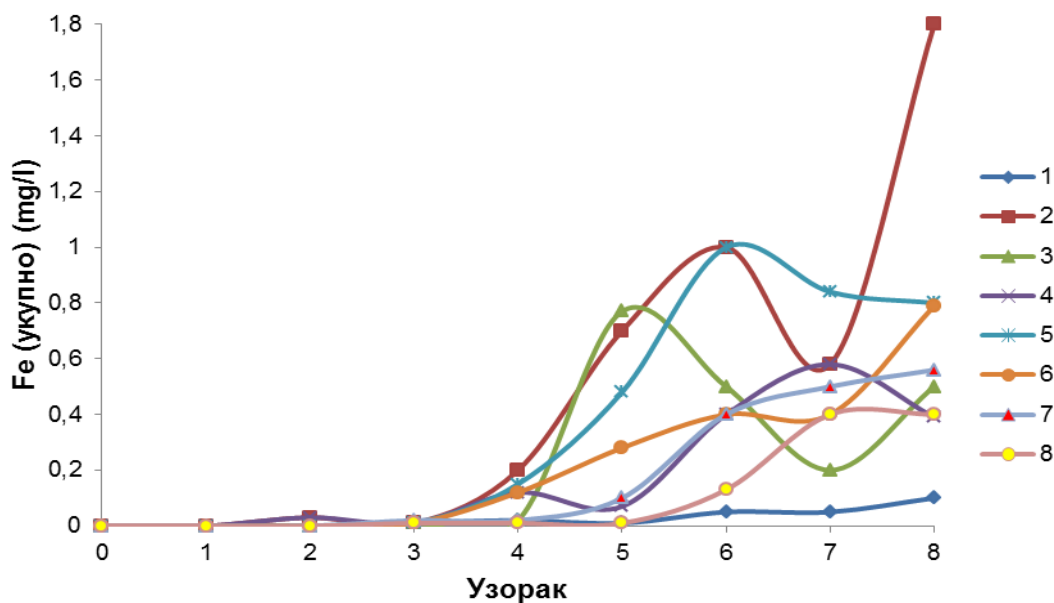
4.1.3.16 Укупно гвожђе

Гвожђе се јавља у средству за влажење у облику феро (Fe^{2+}) и фери (Fe^{3+}) јона. Оба јона су растворна у води, али феро јон лако подлеже оксидацији до фери-оксидрата који су при $\text{pH} > 4$ практично нерастворни (Dalmасија, 2012).

Најчешћи извори гвожђа у средству за влажење су чесменска вода и пигменти из штампарских боја, као што су гвожђе(II)-оксид, гвожђе(II)-оксид хидроксид, гвожђе(II)-сулфат и други (IFC, 2007a).

Присуство гвожђа у чесменској води, а самим тим и у средству за влажење, може довести до озбиљних проблема током штампе. Наиме, оксидацијом Fe^{2+} јона у растворене Fe^{3+} јоне кисеоником из ваздуха може доћи до промене боје, као и појаве мутноће и талога у средству за влажење. Да би се спречило настајање црног талога гвожђа и већи развој микроорганизама садржај раствореног кисеоника у средству за влажење би требало да буде већи од 2 mg/l, што је и био случај у коришћеном средству за влажење, слика 53.

Концентрације укупног гвожђа у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8 су почеле да варирају тек након 3-часовног процеса табачне и ротационе штампе, слика 69. Највеће варијације укупног гвожђа уочене у коришћеном средству за влажење из штампарија 2 и 5 су највероватније биле у вези са регенерацијом коришћеног средства за влажење додавањем нових количина чесменске воде у уређај за кондиционирање. На тај начин је додата чесменска вода у реакцији са прекурсорима деактивације средства за влажење само тренутно спречила пад активности средства за влажење током штампе, али је изазвала и промену концентрације укупног гвожђа.



Слика 69. Варијација концентрације укупног гвожђа у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

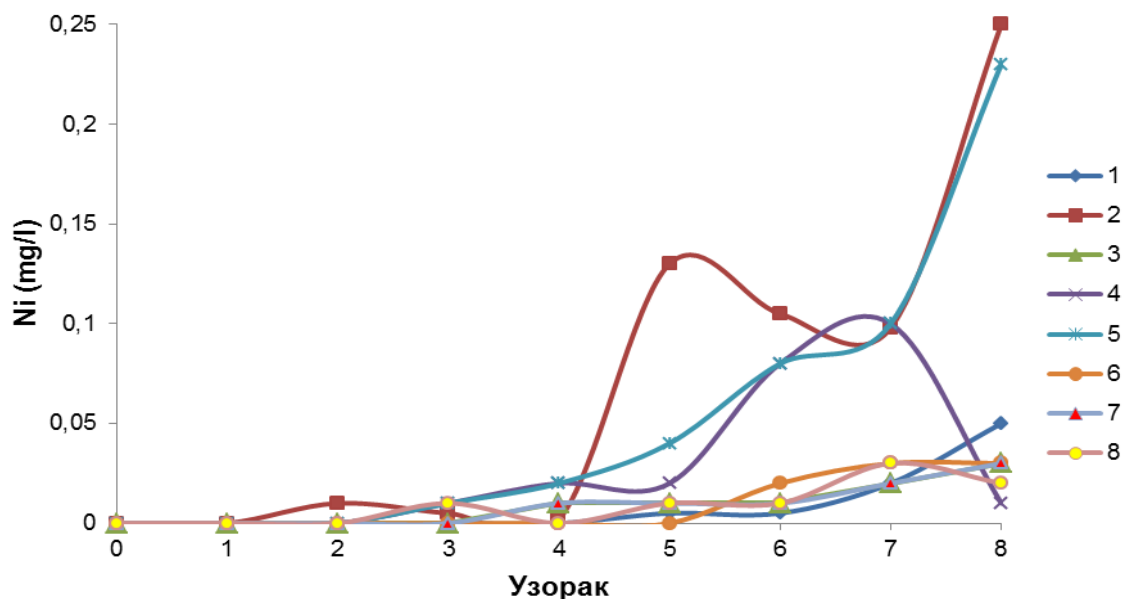
4.1.3.17 Никал

Никал се убраја у групу приоритетних и токсичних загађујућих материја и може бити веома штетан за животну средину (Dalmacija, 2012). У води и средству за влажење никал се јавља у раствореном облику (Ni^{2+}), а може се адсорбовати и на суспендованим честицама. Могући извори никла у средству за влажење су металizzerани пигменти (сребрна бронза - смеша бакра, цинка, никла и калаја) (IFC, 2007a).

Концентрације никла у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 70, су варирале тек након 3-часовног процеса табачне и ротационе штампе уз постизање максималне вредности до 0,25 mg/l у штампаријама 2 и 5 након 8 сати рада. Најустаљеније концентрације никла са променом вредности до 50% за сваки следећи узорак су забележене у коришћеном средству за влажење из штампарија 1, 3, 4, 6-8. Детектовано присуство никла у средству за влажење током табачне и ротационе штампе је неочекивано пошто током процеса штампе нису коришћене металizzerане штампарске боје.

4.1.3.18 Олово

Познато је да су оловне боје, као и рециклирани материјали који садрже олово главни извори овог елемента у индустрији. Свакако, могући извори олова у средству за влажење су чесменска вода, оловни пигменти (олово(II, IV)-оксид, олово(II)-карбонат и други) и сикативи у штампарским бојама (IFC, 2007a).

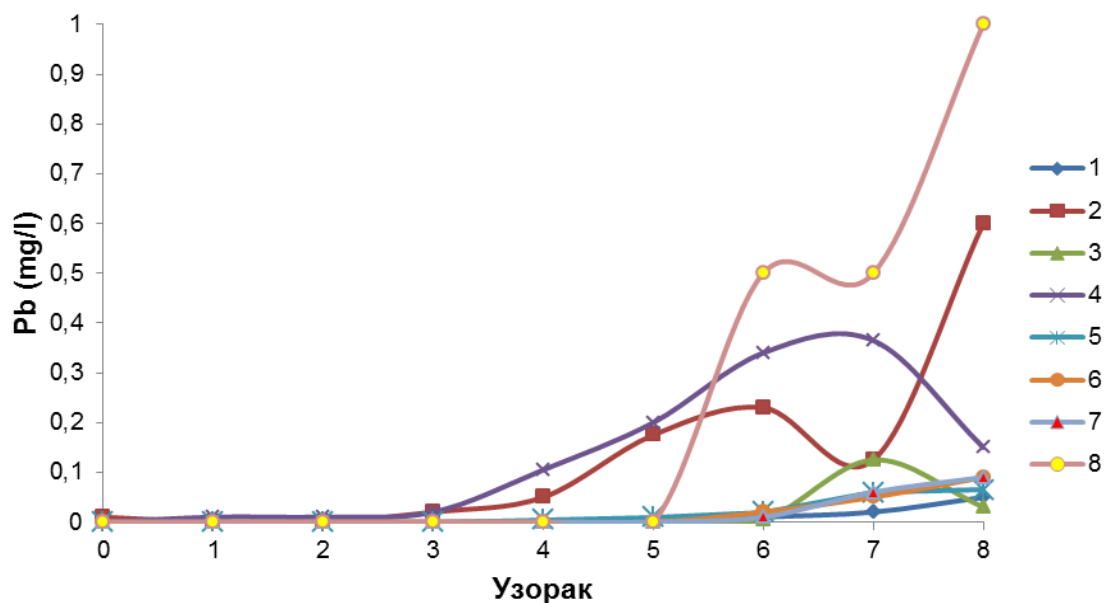


Табела 70. Варијација концентрације никла у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Олово је ретко присутно у чесменској води као резултат његовог растварања из природних извора. У највећој мери присуство олова је последица корозивних услова у дистрибутивним системима. Количина олова која на овај начин доспева у чесменску воду зависи од температуре, рН вредности, тврдоће воде и време стајања воде у дистрибутивном систему (Dalmасија, 2012). Специфичност расподеле олова у средству за влажење може бити условљена комплексирањем са органским и неорганским лигандима.

Праћење варијација концентрација олова у свежем средству за влажење међу штампаријама 1-8 (узорак 0, слика 71) указују на веома низак концентрациони ниво олова, до 0,01 mg/l, једино у свежем средству за влажење из штампарије 2. Разлог томе би свакако могао бити квалитет чесменске воде која је коришћена у току припреме свежег средства за влажење, а који је у вези са корозијом дистрибутивних система у наведеној штампарији.

Измерене концентрације олова у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 71, указују на мању заступљеност олова у коришћеном средству за влажење у односу на досада поменуте металне јоне. Највеће варијације олова од 3. до 8. сата су уочене у коришћеном средству за влажење током табачне офсет штампе, посебно изражено у штампарији 2. Поред активације коришћеног средства за влажење новим количинама чесменске воде на присуство олова у наведеној штампарији су утицале и активне компоненте штампарских боја (пигменти и сикативи), које су допринеле интензивнијем старењу средства за влажење током 8-часовног процеса штампе.



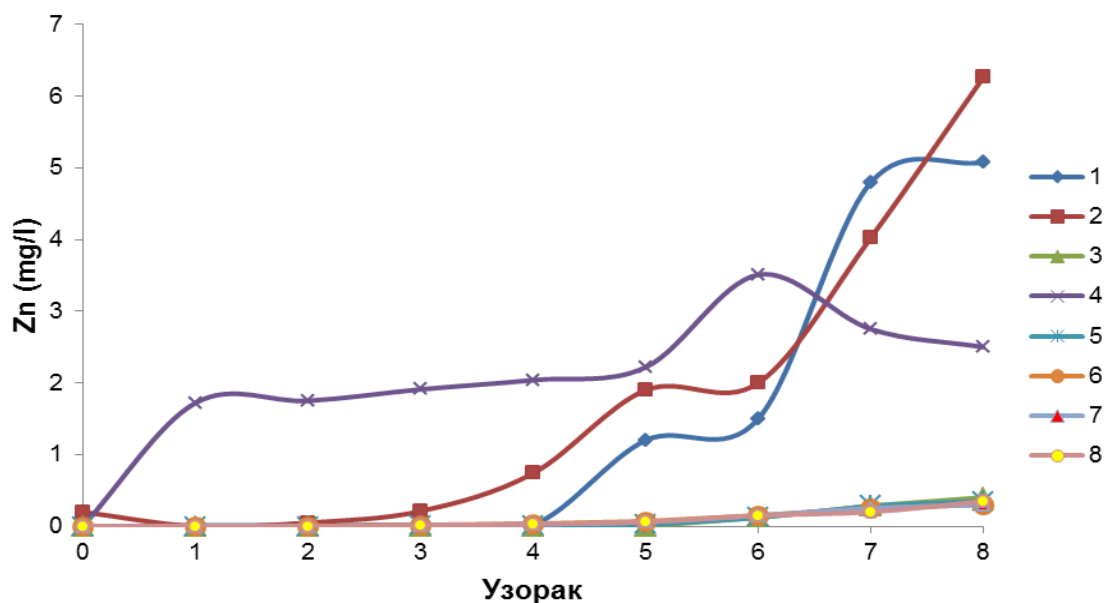
Слика 71. Варијација концентрације олова у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

4.1.3.19 Цинк

За присуство цинка у облику соли у средству за влажење су првенствено одговорни пигменти (цинк оксид, цинк сулфид, литопон – смеша цинк сулфида и баријум сулфата и други) и сушила у штампарским бојама и чесменска вода (IFC, 2007a). Мала распрострањеност у чесменској води карактеристична је за карбонате, оксиде и сулфиде цинка. На токсичност цинка, али и осталих метала, у чесменској води и средству за влажење утичу тврдоћа воде, рН вредност и растворене органске материје.

Анализа референтних вредности цинка у свежем средству за влажење из штампарија 1-8 (узорак 0, слика 72) је указала на присуство цинка до 0,2 mg/l у свежем средству за влажење из штампарије 2, које је у вези са минеролошким саставом чесменске воде коришћене током припреме средства за влажење.

Утврђени концентрациони нивои цинка у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 72, указују на велику заступљеност цинка у средству за влажење током процеса офсет штампе. Највеће варијације концентрације цинка, уз повећање вредности за чак 508 пута, су уочене током табачне офсет штампе у штампарији 1. Формулације боја за офсет штампу садрже цинк октоат, као помоћни катализатор сушења боје, јер поседује добра дисперзиона својства. Додаје се бојама у опсегу од 6 до 20 мас.% (Union Aromatics, 2009). С тим у вези су и ослобођене веће количине цинка у средству за влажење. У коришћеном средству за влажење из штампарија 6-8 концентрације цинка су имале тренд раста (и до 300% за сваки следећи узорак) тек након 3-часовног процеса штампе.



Слика 72. Варијација концентрације цинка у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

На пораст концентрација цинка, је поред претходно поменутих извора, свакако додатно утицао пораст рН вредности средства за влажење током процеса штампе, јер растворљивост цинка у води расте што је већа рН вредност (Lenntech BV, 2014).

4.1.3.20 Жива

Токсични ефекат живе везан је за неорганска, а поготово органоживина једињења, док је токсичност елементарне живе изражена само ако се удишу њене паре. Осим врсте једињења, на токсичност утиче и оксидационо стање живе (+1 или +2). Тако су неорганска једињења живе(II) токсичнија у односу на једињења живе(I), јер су растворљива у води. Осим тога, једињења живе(II) су склонија комплексирању, него једињења живе(I) (Pavlović & Siketić, 2011).

Иако се у водама може наћи у елементарном, једновалентном и двовалентном облику, жива и њена расподела зависе од рН вредности и редокс потенцијала средине, као и од карактера и концентрације анјона који образују стабилне комплексе са живом. Жива је присутна у веома ниским количинама у чесменској води и сматра се да је укупна жива у неорганском облику. Иако би могући извор живе у средству за влажење могла бити чесменска вода, анализом измерених концентрација живе у средству за влажење из штампарија 1-8 је установљено потпуно одсуство живе као и у свежем средству за влажење.

4.1.3.21 Кадмијум

Кадмијум због своје изузетне токсичности спада у групу приоритетних загађујућих материја. Меке воде ниске рН вредности могу да садрже веће количине

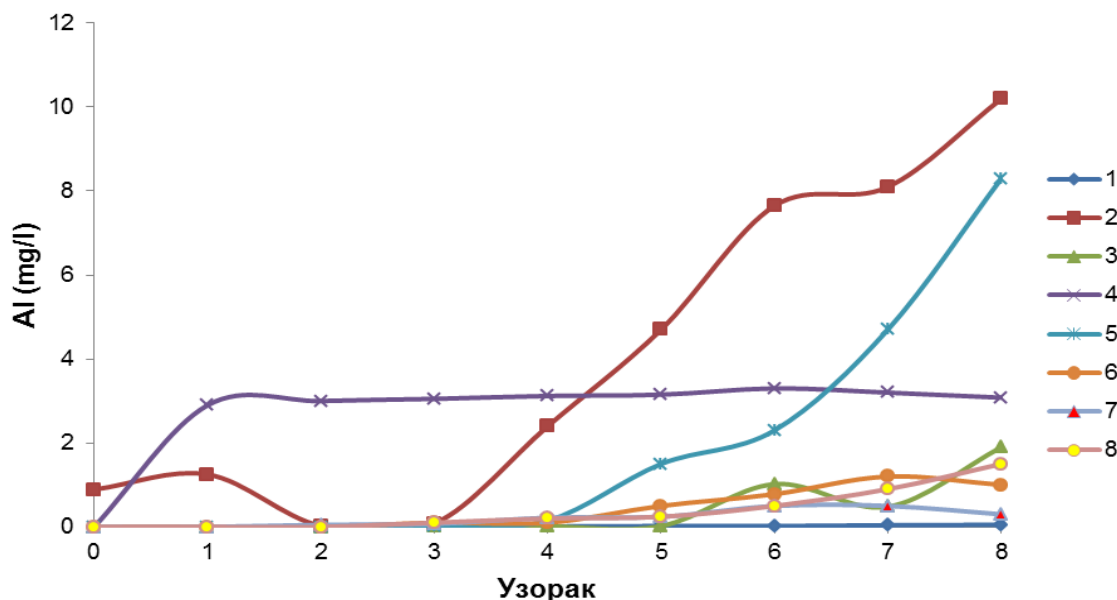
кадмијума, иако су обично количине кадмијума у чесменској води ниске. Кадмијум се врло лако адсорбује на органске материје присутне у воденој средини и као такав представља веома озбиљан проблем контаминације животне средине, посебно акватичних система, као и седимента и земљишта. Стварање органских комплекса кадмијума у води зависи од доступне количине органских материја и присуства других катјона. Присуство анјона (фосфата или сулфида) у води може довести до таложења кадмијума (IFC, 2007a; Далмасија, 2012).

Иако би могући извор кадмијума у средству за влажење могли бити пигменти, кадмијумова жута (кадмијум сулфид) и црвена (кадмијум селенид) со, анализом измерених концентрација кадмијума у коришћеном средству за влажење је установљено потпуно одсуство кадмијума као и у свежем средству за влажење.

4.1.3.22 Алуминијум

Алуминијум, амфотерни елемент, се убраја у групу прелазних метала. Пошто су концентрације алуминијума у чесменској води веома ниске, највероватнији извори алуминијума у средству за влажење су алуминијум хидроксид (пигмент и пунило у штампарској боји) и алуминијум оксид (оксидна превлака на штампарској форми) (IFC, 2007a).

Измерене концентрације алуминијума у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8, слика 73, указују на велику заступљеност алуминијума у средству за влажење, што је био случај и са цинком.



Слика 73. Варијација концентрације алуминијума у свежем и коришћеном средству за влажење током 8-часовног процеса штампе

Најустаљеније варијације алуминијума током 8-часовног процеса штампе су примећене у коришћеном средству за влажење из штампарија 1 и 7. Насупрот томе, највеће варијације алуминијума од 0,02 до 10,2 mg/l забележене у штампарији 2 указују на интензивније неорганско тровање средства за влажење током табачне

штампе. Разлог томе је могућа деструкција и растварање оксидне превлаке са штампарске форме а самим тим и већа адсорпција у средству за влажење у току процеса штампе.

Упоредивање варијација концентрације алуминијума током 8-часовног процеса штампе међу испитиваним штампаријама 1-8 са референтним концентрацијама у свежем средству за влажење (узорак 0, слика 73), је потврдило чињеницу да је интеракција средства за влажење са штампарском формом/бојом, а самим тим и присуство алуминијума утицало на деактивацију и промену полазне структуре средства за влажење (посебно изражено у штампаријама 2, 4 и 5, слика 73). Промене концентрација алуминијума током 8-часовног процеса штампе су биле од 510 до 830 пута у штампаријама 2 и 5, респективно.

4.1.3.23 Сребро

Различити типови фотоактивних копирних слојева, између осталог и среброхалогенидни слој, се користе у производњи Computer-to-Plate (CtP) штампарских плоча за офсет штампу. Формирање штампајућих и нештампајућих површина на штампарској форми са копирним слојем на бази среброхалогенида се изводи на начин што неосветљени среброхалогенид дифундује у средњи слој откривајући штампајуће површине, док се преостали осветљени копирни слој уклања откривајући истовремено нештампајуће површине (Al_2O_3) (Cigula et al., 2010b; Novaković et al., 2013).

Иако би могући извор сребра у средству за влажење управо могао бити среброхалогенид са штампајућих површина, анализа измерених концентрација је указала на потпуно одсуство сребра у свежем и коришћеном средству за влажење током процеса офсет штампе у одабраним штампаријама 1-8.

4.1.4 Статистичка анализа резултата

Припрема података за статистичку обраду је обухватала израчунавање дескриптивних показатеља, средње (mean), минималне (min) и максималне (max) вредности као и стандардне девијације (SD) за све испитиване физичко-хемијске параметре коришћеног средства за влажење из штампарија 1-8, који су приказани у табелама 14 - 17.

На основу вредности дескриптивних показатеља извршена је процена квалитета коришћеног средства за влажење након 8-часовног процеса офсет штампе у штампаријама 1-8 како би се утврдило да ли је у случају потпуне деактивације средство за влажење погодно за испуштање у канализацију. У ту сврху су просечне вредности физичко-хемијских параметара коришћеног средства за влажење, табеле 14 - 17, упоређиване са максимално дозвољеним концентрацијама (MDK) прописаних следећим законским актима:

1. Уредбом о граничним вредностима емисије загађујућих материја у водама и роковима за њихово достизање - Граничне вредности емисије за одређене групе или

Табела 14. Дескриптивна статистика физичко-хемијских параметара за штампарије 1 и 2

Параметар	Штампарија 1				Штампарија 2			
	Mean	Min	Max	SD	Mean	Min	Max	SD
pH	5,27	5,18	5,40	0,08	5,43	5,27	5,75	0,16
κ	816,00	736,00	951,00	70,10	1042,00	816,00	1283,00	164,38
ВРК ₅	10431,00	9720,00	11491,00	625,27	11980,00	10438,00	14204,00	1205,20
НРК	180445,00	175327,00	185643,00	4258,08	194180,00	176004,00	212220,00	13381,73
О _{раст}	2,74	2,54	2,96	0,15	2,67	2,54	2,90	0,11
USM	359,70	302,00	419,00	40,30	409,00	358,60	470,30	38,04
NO ₃ ⁻	49,30	35,90	66,90	10,77	83,70	49,10	120,80	26,47
NO ₂ ⁻	0,10	0,02	0,21	0,06	0,60	0,17	1,07	0,32
SO ₄ ²⁻	4,80	3,20	6,70	1,35	5,50	4,80	7,20	0,74
Cl ⁻	650,00	570,00	800,00	77,09	900,00	650,00	1300,00	243,06
N _{ук}	251,00	237,00	269,00	11,05	725,00	351,00	1150,00	289,52
S _{ук}	18,20	16,80	19,80	1,11	31,00	16,70	52,80	11,79
P _{ук}	40,30	35,00	43,00	2,75	64,50	38,80	92,20	19,20
Cr (укупан)	0,01	0,00	0,40	0,14	0,01	0,00	0,06	0,02
Cu	0,01	0,00	0,03	0,01	4,01	0,00	17,20	5,89
Fe (укупно)	0,03	0,00	0,10	0,03	0,54	0,00	1,80	0,63
Ni	0,01	0,00	0,05	0,02	0,08	0,00	0,25	0,09
Pb	0,01	0,00	0,05	0,02	0,15	0,00	0,60	0,20
Zn	1,58	0,01	5,08	2,16	1,90	0,00	6,27	2,23
Hg	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Cd	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Al	0,02	0,00	0,05	0,02	4,30	0,02	10,02	3,96
Ag	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-

Јединице: κ у μS/cm; остали параметри у mg/l

Табела 15. Дескриптивна статистика физичко-хемијских параметара за штампарије 3 и 4

Параметар	Штампарија 3				Штампарија 4			
	Mean	Min	Max	SD	Mean	Min	Max	SD
pH	5,08	4,78	5,34	0,17	5,36	5,27	5,47	0,07
κ	627,00	518,00	798,00	92,45	990,00	908,00	71121,00	78,63
ВРК ₅	9950,00	7520,00	12791,00	1775,95	12342,00	10838,00	13884,00	1053,36
НРК	135164,00	105770,00	187122,00	29714,96	171679,00	163373,00	178612,00	6202,16
O _{раст}	2,61	2,40	2,92	0,18	2,65	2,57	2,73	0,06
USM	330,30	276,00	409,00	44,77	382,00	353,20	407,30	17,91
NO ₃ ⁻	57,80	35,90	89,50	20,30	80,60	62,30	98,60	12,42
NO ₂ ⁻	0,50	0,11	0,81	0,26	0,40	0,18	0,56	0,14
SO ₄ ²⁻	4,30	2,10	7,60	1,75	5,45	4,80	6,30	0,52
Cl ⁻	500,00	350,00	800,00	139,51	800,00	650,00	975,00	128,17
N _{ук}	81,00	63,00	114,00	17,95	517,00	356,00	664,00	106,88
S _{ук}	13,20	10,90	16,50	2,19	41,00	34,20	47,00	4,15
P _{ук}	18,00	13,00	23,00	3,70	51,50	42,50	58,00	5,32
Cr (укупан)	0,04	0,00	0,13	0,05	0,03	0,00	0,12	0,06
Cu	0,33	0,00	1,66	0,60	3,09	2,50	4,05	0,51
Fe (укупно)	0,25	0,00	0,77	0,30	0,20	0,00	0,58	0,22
Ni	0,01	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,10	0,04
Pb	0,02	0,00	0,13	0,04	0,15	0,01	0,37	0,14
Zn	0,10	0,00	0,40	0,16	2,30	1,72	3,51	0,61
Hg	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Cd	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Al	0,43	0,00	1,90	0,70	3,10	2,90	3,30	0,12
Ag	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-

Јединице: κ у μS/cm; остали параметри у mg/l

Табела 16. Дескриптивна статистика физичко-хемијских параметара за штампарије 5 и 6

Параметар	Штампарија 5				Штампарија 6			
	Mean	Min	Max	SD	Mean	Min	Max	SD
pH	5,18	5,08	5,34	0,09	5,19	5,15	5,22	0,03
κ	897,00	747,00	1062,00	121,37	867,00	787,00	945,00	65,58
ВРК ₅	8250,00	7938,00	8531,00	232,93	13950,00	13288,00	14731,00	510,70
НРК	124184,00	123057,00	125633,00	933,64	134184,00	131057,00	138633,00	2874,90
O _{раст}	2,63	2,49	2,88	0,14	2,96	2,82	3,18	0,13
USM	440,30	398,20	487,10	29,80	340,30	305,30	367,10	22,24
NO ₃ ⁻	55,50	48,00	64,60	5,66	27,80	24,30	32,60	2,98
NO ₂ ⁻	0,50	0,40	0,63	0,08	0,50	0,43	0,59	0,06
SO ₄ ²⁻	4,63	3,80	5,50	0,62	36,50	33,50	40,90	2,73
Cl ⁻	600,00	550,00	650,00	30,71	500,00	425,00	550,00	47,58
N _{ук}	178,00	120,00	256,00	48,17	78,00	68,00	89,00	7,45
S _{ук}	12,60	11,50	14,00	0,88	13,20	11,50	15,70	1,49
P _{ук}	29,00	26,20	33,80	2,47	180,00	172,00	190,50	6,06
Cr (укупан)	0,02	0,00	0,12	0,04	0,44	0,01	1,21	0,46
Cu	2,71	0,00	7,15	2,31	0,32	0,00	0,90	0,38
Fe (укупно)	0,41	0,00	1,00	0,42	0,25	0,00	0,79	0,28
Ni	0,06	0,00	0,23	0,08	0,01	0,00	0,03	0,01
Pb	0,02	0,00	0,07	0,03	0,02	0,00	0,09	0,03
Zn	0,10	0,00	0,35	0,14	0,10	0,00	0,30	0,12
Hg	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Cd	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Al	2,12	0,00	8,30	2,99	0,46	0,00	1,20	0,48
Ag	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-

Јединице: κ у μS/cm; остали параметри у mg/l

Табела 17. Дескриптивна статистика физичко-хемијских параметара за штампарије 7 и 8

Параметар	Штампарија 7				Штампарија 8			
	Mean	Min	Max	SD	Mean	Min	Max	SD
pH	5,23	5,19	5,29	0,03	5,16	5,08	5,21	0,05
κ	911,00	864,00	976,00	37,45	789,00	684,00	846,00	52,68
ВРК ₅	11720,00	10762,00	12961,00	772,25	9982,00	9355,00	10874,00	526,36
НРК	123118,00	121259,00	124983,00	1294,71	111282,00	108259,00	114983,00	2410,21
O _{раст}	2,91	2,84	2,98	0,05	2,44	2,30	2,62	0,12
USM	360,40	334,70	397,10	23,96	250,00	234,70	264,10	12,23
NO ₃ ⁻	26,50	24,30	29,40	1,96	20,70	19,00	22,60	1,34
NO ₂ ⁻	0,40	0,33	0,50	0,06	0,20	0,13	0,31	0,06
SO ₄ ²⁻	24,83	22,40	27,80	1,91	22,45	21,10	24,70	1,16
Cl ⁻	400,00	300,00	500,00	65,47	450,00	350,00	550,00	66,87
N _{ук}	62,00	55,00	70,00	5,76	47,00	41,00	54,00	4,54
S _{ук}	16,20	15,50	16,90	0,57	12,00	10,90	12,70	0,62
P _{ук}	150,00	132,00	169,60	13,98	133,50	122,00	145,60	7,87
Cr (укупан)	0,04	0,01	0,10	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01
Cu	0,12	0,00	0,30	0,14	0,02	0,00	0,06	0,02
Fe (укупно)	0,20	0,00	0,56	0,24	0,12	0,00	0,40	0,18
Ni	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01
Pb	0,02	0,00	0,09	0,03	0,25	0,00	1,00	0,38
Zn	0,10	0,00	0,30	0,12	0,10	0,00	0,35	0,13
Hg	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Cd	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-
Al	0,23	0,00	0,50	0,20	0,43	0,00	1,50	0,53
Ag	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-

Јединице: κ у μS/cm; остали параметри у mg/l

категије загађујућих супстанци за технолошке отпадне воде, пре њиховог испуштању у јавну канализацију („Службени Гласник РС“, бр. 67/2011 и 48/2012), и

2. Уредбом о граничним вредностима приоритетних хазардних супстанци које загађују површинске воде и роковима за њихово достигање („Службени Гласник РС“, бр. 55/2005, 71/2005, 101/2007, 65/2008, 16/2011, 68/2012 – УС, 72/2012 и 7/2014 - УС).

MDK вредности за све испитиване физичко-хемијске параметре прописане наведним Уредбама су приказане у табели 18.

Упоредна анализа просечних вредности испитиваних параметара, табеле 14 – 17, са препорученим MDK вредностима, табела 18, указује да значајна деактивација средстава за влажење органским и неорганским полутантима током 8-часовног процеса офсет штампе у штампаријама 1-8 може да угрози квалитет реципијената.

Табела 18. Препоручене MDK испитиваних физичко-хемијских параметара

Параметар	MDK	Параметар	MDK
pH	6,5 - 9,5*	P _{ук}	20,0*
κ	-	Cr (укупан)	1,0*
ВРК ₅	500,0*	Cu	2,0*
НРК	1000,0*	Fe (укупно)	200,0*
O _{раст}	-	Ni	0,034** - 1*
USM	35,0*	Pb	0,014** - 0,2*
NO ₃ ⁻	-	Zn	2,0*
NO ₂ ⁻	-	Hg	0,00007** - 0,05*
SO ₄ ²⁻	400,0*	Cd	0,00045** - 0,1*
Cl ⁻	-	Al	-
N _{ук}	150,0*	Ag	0,2*
S _{ук}	-		

Јединице: κ у μS/cm; остали параметри у mg/l

- указује да MDK вредност још није усвојена

MDK вредности према Уредби из *2012. и **2014. године

Просечне вредности pH коришћеног средства за влажење из штампарија 1-8 су биле испод препоручених MDK, док за електричну проводљивости још увек нису усвојене MDK вредности. Просечне вредности НРК су биле 10 до 17 пута веће од просечних вредности ВРК₅, указујући на велику количину оксидабилних органских материја присутних у средству за влажење. Просечне вредности НРК и ВРК₅ су биле далеко изнад прописаних MDK вредности, табела 18.

Однос ВРК₅/НРК коришћеног средства за влажење из штампарија 1-8 је био мањи од 0,3. Због повећаног садржаја растворених органских материја коришћено средство за влажење је класификовано у биолошки неразградиве индустријски

ефлуенте. Поред тога, однос ВРК₅/НРК је и важан индикатор брзине деактивације активних компоненти средства за влажење, а самим тим и старења средства за влажење током процеса штампе (Kiurski at al., 2013c). MDK вредности за концентрације раствореног кисеоника још увек нису усвојене наведеним Уредбама. Просечне концентрације укупних суспендованих материја су биле знатно изнад MDK, посебно у коришћеном средству за влажење из табачне офсет штампе (до 12,6 пута веће вредности).

Просечне концентрације сулфата у коришћеном средству за влажење су биле далеко испод MDK. Најмање просечне концентрације укупног азота су забележене у коришћеном средству за влажење из штампарија 2, 6-8, док су у преосталим штампаријама концентрације укупног азота биле изнад MDK (до 4,8 пута веће вредности). Просечне концентрације укупног фосфора су биле од 1,5 до 9 пута веће од MDK у свим испитиваним штампаријама, изузев у штампарији 3 (18 mg/l). MDK за нитрате, нитрите, хлориде и укупан сумпор нису усвојене неком од наведених Уредби. Већи садржај органских материја у средству за влажење уз присуство микроорганизама и светлости је током процеса штампе допринео интензивнијем старењу средства за влажење и немогућношћу да се тако дестабилизовано средство за влажење испусти у канализацију без предтретмана. На основу забележене органске затрованости и количине присутних суспендованих материја може се закључити да је најбољи квалитет коришћеног средства за влажење забележен у штампаријама 3 и 8 у односу на друге испитиване штампарије.

Поред значајне органске затрованости деактивацији средства за влажење доприноси и присуство неорганских полутаната. Анализа је показала да су у коришћеном средству за влажење просечне концентрације јона бакра, олова и цинка биле знатно изнад MDK (посебно изражено у табачној офсет штампи, штампарије 2 и 4) (Kiurski at al., 2013c). Концентрације бакра, олова и цинка су биле до 2 пута веће од MDK. Просечне концентрације укупног хрома, укупног гвожђа и никла биле испод прописаних MDK. Поред свих наведених детектованих микроелемената у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8 је уочено потпуно одсуство живе, кадмијума и сребра (концентрација 0 mg/l током 8-часовног процеса штампе). На основу забележеног неорганског тровања може се закључити да је најбољи квалитет коришћеног средства за влажење у штампаријама 3 и 7 у односу на остале испитиване штампарије.

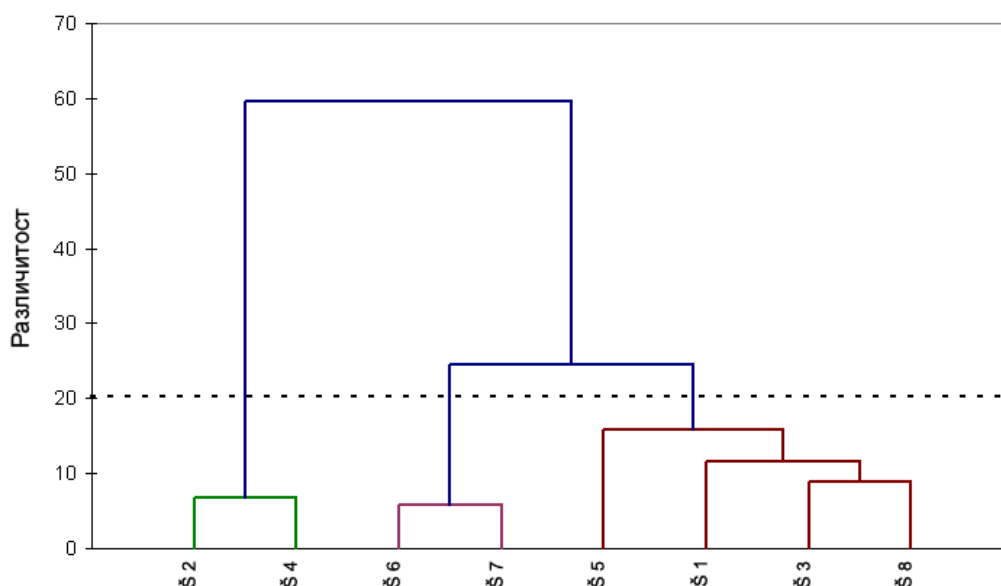
Након процене квалитета коришћеног средства за влажење извршена је идентификација и одстрањивање међузависних ентитета, атипичних и екстремних вредности (тзв. аутлејера). Пошто је анализа физичко-хемијских параметара указала да су концентрациони нивои живе, кадмијума и сребра (табеле 14 - 17) били испод границе детекције инструмента, сва три параметра су била искључена из даље статистичке обраде и анализе.

За мултиваријантну статистичку анализу је коришћена матрица података димензија 8 x 20. Над формираном матрицом података је извршена стандардизација како би се избегла погрешна класификација података услед разлике у њиховим димензијама. Стандардизовани подаци су добијени одузимањем средње вредности од вредности променљиве и дељењем са стандардном девијацијом. Као резултат стандардизације добијене су вредности променљивих у сличним опсезима над којима је потом спроводена кластер анализа и анализа главне компоненте.

4.1.4.1 Кластер анализа

Кластер анализа је обухватала два хијерархијска груписања уз коришћење Еуклидског растојања, као мере сличности/различитости, и Ward методе повезивања објеката, јер се са њима боље уочавају сличности или разлике међу посматраним објектима и генеришу мали кластери.

Хијерархијско кластероване је спроведено у циљу груписања штампарија према испитиваним физичко-хемијским параметрима средстава за влажење и физичко-хемијских параметара средства за влажење према испитиваним штампаријама. Као резултат кластероване су добијени дендрограми који обезбеђују визуелни приказ груписања анализираних узорака и параметара, слике 74 и 75. На дендрограму, слика 74, се уочавају 3 кластера: кластер 1 (штампарије 1, 3, 5 и 8) и кластер 2 (штампарије 6 и 7) одговарају штампаријама са мање затрованим средством за влажење, док кластер 3 (штампарије 2 и 4) одговара штампаријама у којима је затрованост средства за влажење већа.



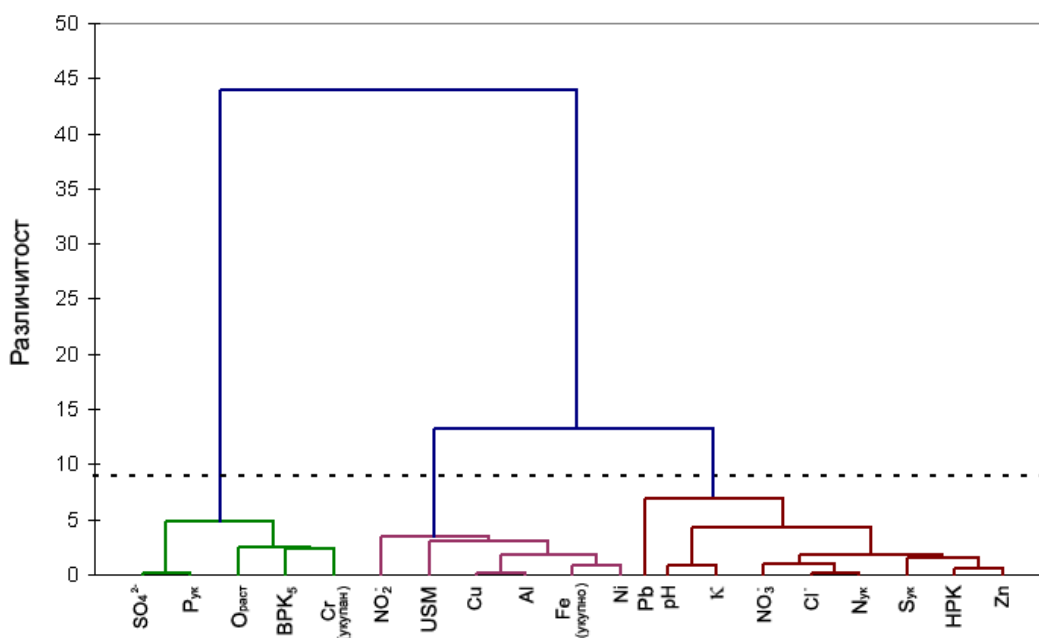
Слика 74. Груписање штампарија 1-8 према испитиваним параметрима средства за влажење

Добијено груписање је очекивано најпре из разлога што штампарије 2 и 4 (кластер 3) не врше редовно оджавање јединице за кондиционирање средства за влажење (филтери стари и запрљани), а имају и инсталиране застареле јединице за кондиционирање. Стога, тровање средства за влажење органским и неорганским полутантима, а самим тим и деактивација активних компоненти средства за влажење, у наведеним штампаријама вишеструко расте током 8-часовног процеса штампе. У штампаријама 1, 3, 5 - 8 (кластери 1 и 2) је квалитет средства за влажење нешто бољи, јер наведене штампарије улажу веће напоре и материјална средства у одржавање постојећих и набавку новијих јединица за кондиционирање средства за влажење.

Груписање штампарија на основу испитиваних физичко-хемијских параметара је свакако указало на неопходност увођења новијих и савременијих јединица за кондиционирање, али и система за регенерацију средства за влажење у

офсет штампарије у Новом Саду. На тај начин би се првенствено омогућила већа употребљивост средства за влажење током процеса штампе и у великој мери спречила деактивација активних компоненти и старење средства за влажење, као и испуштање опасних материја из искоришћеног средства за влажење у реципијенте. Системи за регенерацију су базирани на принципу издвајања честица прашине, папирних влакана, емулговане штампарске боје и других материја из коришћеног средства за влажење без употребе хемикалија, одржавајући састав средства за влажење по прописаној рецептури (чесменска вода, концентрат и пропан-2ол) (Radin Oros et al., 2009).

Груписањем физичко-хемијских параметара према испитиваним штампаријама Ш 1-8, слика 75, су формирана 3 кластера: кластер 1 (олово, рН, електрична проводљивост, нитрати, укупан азот, укупан сумпор, НРК и цинк), кластер 2 (нитрити, USM, бакар, алуминијум, укупно гвожђе и никал) и кластер 3 (сулфати, укупан фосфор, $O_{\text{раст}}$, ВРК₅ и укупан хром).



Слика 75. Груписање физичко-хемијских параметара средства за влажење према испитиваним штампаријама 1-8

Дендрограм груписања, слика 75, показује који су органски и неоргански полутанти одговорни за старење средства за влажење током процеса штампе у штампаријама 1-8. Старење средства за влажење у штампаријама 2 и 4 (кластер 3, слика 74) описују физичко-хемијски параметри из кластера 3, слика 75. Нитрити, USM, бакар, алуминијум, укупно гвожђе и никал одговорни за старење средства за влажење у штампаријама 6 и 7 (кластер 2, слика 74). Сви преостали физичко-хемијски параметри (кластер 1, слика 75) описују старење средства за влажење у штампаријама 1, 3, 5 и 8 (кластер 1, слика 74).

Иако добијени дендрограми, слике 74 и 75, у потпуности приказују структуру испитиваних сличности/разлике међу посматраним објектима, формиран и кластери ипак нису довољни за тачно и прецизно утврђивање главних индикатора старења средства за влажење током процеса офсет штампе. Из тог разлога је целокупан скуп

испитиваних физичко-хемијских параметара подвргнут анализи главне компоненте како би се прецизније утврдило који су главни извори/фактори тровања и старења средства за влажење током процеса офсет штампе у штампаријама 1-8.

4.1.4.2 Анализа главне компоненте

Анализа главне компоненте је спроведена како би се издвојиле најзначајније главне компоненте из скупа анализираних података, смањено утицај мање значајних променљивих и утврдило који испитивани параметри, као мање или више доминантни, утичу на деактивацију активних компоненти, односно старење средства за влажење током процеса офсет штампе.

Примена анализе главне компоненте над скупом испитиваних физичко-хемијских параметара средства за влажење је најпре захтевала одређивање коефицијената корелације између параметара. У ту сврху коришћен је класичан Pearson модел којим су вредности корелационих коефицијената (r) испитиваних параметара приказане преко корелационе матрице. Резултати примене Pearson модела се исказују вредностима коефицијената корелације од -1 до 0 и од 0 до +1 уз ниво статистичке значајности $p < 0,05$, и указују на могуће постојање и јачину корелације (везе) између две променљиве које се корелишу (Taylor, 1990). На основу вредности корелационих коефицијената (r - апсолутна вредност) је извршена груба категоризација јачине корелације на:

- $r \leq 0,35$ - ниска или слаба корелација;
- $0,36 \leq r \leq 0,67$ - средња корелација;
- $0,68 \leq r \leq 0,90$ - висока или јака корелација;
- $r \geq 0,90$ - веома јака корелација (Taylor, 1990).

Pearson корелациона матрица генерисана над скупом анализираних физичко-хемијских параметара средства за влажење из штампарија 1-8 је приказана у табели 19. У табели 19 су истакнуте само оне r вредности које указују на јаке и веома јаке корелације (означено са болд), али узимајући у обзир све добијене r вредности уочава се да су корелације између испитиваних параметара средства за влажење биле средње јачине.

На рН вредност средства за влажење су утицале електрична проводљивост ($r = 0,876$), хемијска потрошња кисеоника ($r = 0,818$), хлориди ($r = 0,847$), укупан азот ($r = 0,912$), укупан сумпор ($r = 0,844$), јони бакра ($r = 0,707$), цинка ($r = 0,869$) и алуминијума ($r = 0,760$) потврђујући да су активне компоненте из штампарских боја главни извори деактивације и старења средства за влажење. Наведене вредности Pearson коефицијената указују да су корелације биле претежно веома јаке. Позитивне корелације средње јачине са електричном проводљивошћу су имали укупан азот ($r = 0,723$), као и јони бакра ($r = 0,731$) и алуминијума ($r = 0,744$), табела 19.

Табела 19. Корелациона матрица испитиваних физичко-хемијских параметара у штампаријама 1-8

Параметар	pH	κ	BPK ₅	HPK	O _{раст}	USM	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl	N _{ук}	S _{ук}	P _{ук}	Cr (укупан)	Cu	Fe (укупно)	Ni	Pb	Zn	Al
pH	1	0,876	0,422	0,818	0,104	0,480	0,638	0,135	-0,273	0,847	0,912	0,844	-0,092	-0,201	0,707	0,345	0,596	0,316	0,869	0,760
κ		1	0,407	0,489	0,236	0,576	0,428	0,296	-0,018	0,646	0,723	0,679	0,145	-0,025	0,731	0,477	0,652	0,259	0,587	0,744
BPK ₅			1	0,307	0,648	-0,081	-0,005	0,232	0,560	0,162	0,248	0,403	0,605	0,664	0,023	-0,001	-0,154	0,033	0,289	0,118
HPK				1	0,063	0,451	0,770	0,049	-0,532	0,884	0,867	0,738	-0,430	-0,195	0,547	0,211	0,451	0,046	0,914	0,588
O _{раст}					1	0,270	-0,238	0,222	0,527	-0,180	-0,132	-0,064	0,498	0,650	-0,208	-0,015	-0,209	-0,666	-0,098	-0,228
USM						1	0,644	0,519	-0,487	0,579	0,542	0,382	-0,464	-0,129	0,720	0,631	0,728	-0,430	0,368	0,614
NO ₃ ⁻							1	0,418	-0,788	0,904	0,870	0,779	-0,726	-0,379	0,839	0,527	0,689	0,099	0,772	0,831
NO ₂ ⁻								1	-0,019	0,265	0,318	0,178	-0,044	0,268	0,578	0,875	0,581	-0,158	-0,074	0,566
SO ₄ ²⁻									1	-0,612	-0,531	-0,411	0,973	0,743	-0,522	-0,224	-0,482	0,004	-0,534	-0,469
Cl										1	0,973	0,823	-0,503	-0,264	0,853	0,485	0,737	0,269	0,890	0,874
N _{ук}											1	0,862	-0,388	-0,294	0,858	0,530	0,746	0,336	0,881	0,903
S _{ук}												1	-0,275	-0,248	0,710	0,217	0,421	0,368	0,908	0,757
P _{ук}													1	0,631	-0,424	-0,187	-0,391	0,136	-0,402	-0,351
Cr (укупан)														1	-0,263	-0,005	-0,286	-0,303	-0,312	-0,254
Cu															1	0,771	0,914	0,276	0,606	0,984
Fe (укупно)																1	0,880	0,034	0,080	0,758
Ni																	1	0,187	0,397	0,890
Pb																		1	0,287	0,388
Zn																			1	0,648
Al																				1

Приказане вредности су статистички значајне за $p < 0,05$

Pearson корелациони коефицијенти су показали веома слабу повезаност испитиваних физичко-хемијских параметара средства за влажење са биолошком потрошњом кисеоника. Док су нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор и јони цинка показали јаке позитивне корелације са хемијском потрошњом кисеоника уз вредности Pearson коефицијената 0,770, 0,884, 0,867, 0,738 и 0,914, респективно (табела 19), с обзиром на то да њихово присуство у средству за влажење доприноси повећању садржаја оксидабилних материја. Веома ниске вредности Pearson коефицијената, табела 19, описују корелације испитиваних физичко-хемијских параметара са раствореним кисеоником, што је био случај и са биолошком потрошњом кисеоника.

Јони бакра и никла су имали приближно исте вредности Pearson корелационих коефицијената са укупним суспендованим материјама потврђујући да присуство других активних материја, у овом случају бакра и никла, појачава дејство суспендованих материја у средству за влажење. Уочене су јаке корелације сулфата, хлорида, укупног азота, укупног сумпора и укупног фосфора, као и јона бакра, цинка и алуминијума са нитратима у средству за влажење. Добијене јаке корелације нитрата са свим претходно наведеним параметрима потврђује чињеницу да нитрати појачавају њихово дејство и утичу на деактивацију средства за влажење. На концентрације нитрита у средству за влажење утицало је једино укупно гвожђе, табела 19. Веома високе вредности Pearson коефицијената 0,973, 0,823, 0,853, 0,737, 0,890 и 0,847 су указале на јак утицај укупног азота, укупног сумпора, јона бакра, никла, цинка и алуминијума на хлориде у средству за влажење, респективно.

Позитивне јаке корелације са укупним азотом у средству за влажење су имали укупан сумпор ($r = 0,862$), као и јони бакра ($r = 0,858$), никла ($r = 0,746$), цинка ($r = 0,881$) и алуминијума ($r = 0,903$). На укупан сумпор у средству за влажење су утицали јони бакра, цинка и алуминијума, табела 19. Иако је распрострањеност бакра, цинка и алуминијума у чесменској води релативно мала концентрације укупног сумпора у средству за влажење су биле у вези са наведеним микроелементима утичући истовремено сви заједно на концентрације укупног азота. Укупан фосфор је показао веома слабе корелације са преосталим физичко-хемијским параметрима.

Микроелементи су показали значајне међусобне корелације у средству за влажење с обзиром на то да је емулгована боја допринела њиховом присуству. На присуство јона бакра у средству за влажење су утицали јони укупног гвожђа, никла и алуминијума, табела 19. Укупно гвожђе у средству за влажење је показало јаку корелацију са никлом ($r = 0,880$) и алуминијумом ($r = 0,758$), док је на јоне никла значајно утицао алуминијум ($r = 0,890$). Корелације јона бакра, укупног гвожђа и алуминијума са никлом су потпуно неразјашњене из разлога што метализиране штампарске боје нису коришћене током штампе. Укупан хром, олово и цинк су показали веома ниске корелације са преосталим микроелементима, табела 19.

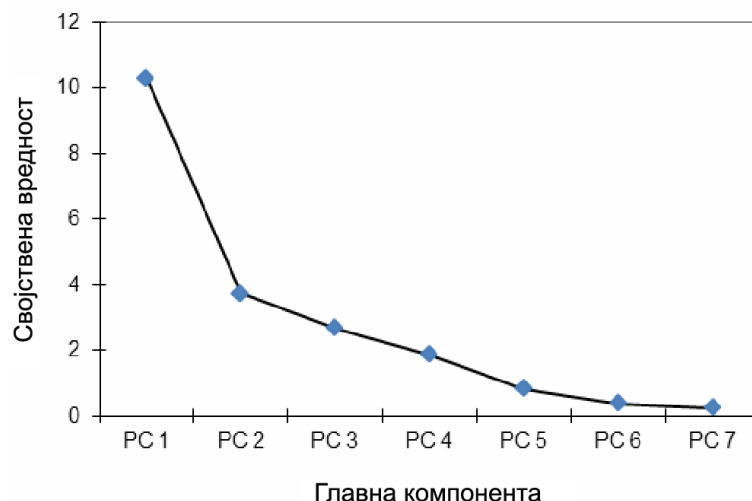
Након израчунавања Pearson корелационих коефицијената одређен је број главних компоненти (PCs) које би најбоље репрезентовале анализиран скуп физичко-хемијских параметара уз што мањи губитак корисних информација о деактивацији и старењу средства за влажење током процеса офсет штампе. У ту сврху су коришћени Kaiser критеријум (Kaiser, 1960) и софтверски генерисан дијаграм осипања („scree plot“).

Kaiser критеријум прихвата као могуће изворе варијансе анализираног скупа података само главне компоненте са својственом вредношћу већом или једнаком јединици. Док дијаграм осипања приказује све главне компоненте са својственом вредношћу већом од нуле, а број значајних главних компоненти за анализиран скуп података се одређује на основу преломне тачке после које све преостале главне компоненте имају својствене вредности мање од један.

Примена Kaiser критеријума над анализираним скупом података је најпре резултовала четири главне компоненте, табела 20, што је потврдио и софтверски генерисан дијаграм осипања, слика 76. Међутим, анализом добијених резултата је уочено да четврта главна компонента не образује јединствени извор варијансе, пошто има једно једино оптерећење веће од 0,5 за олово, табела 21. Из тих разлога је олово искључено из даље статистичке обраде и анализе.

Табела 20. Учешће главних компоненти након примене Kaiser критеријума

Главна компонента	Вредности		
	Својствена вредност	% Варијансе	Кумулативни %
PC 1	10,291	51,457	51,457
PC 2	3,723	18,614	70,071
PC 3	2,677	13,383	83,453
PC 4	1,860	9,302	92,756



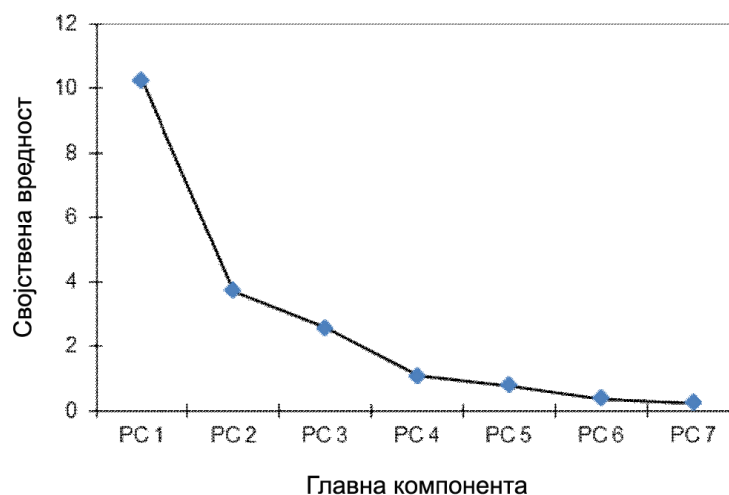
Слика 76. Дијаграм осипања својствених вредности главних компоненти за четири главне компоненте

Изузимање олова из анализе главне компоненте је резултовало генерисање новог дијаграма осипања, слика 77, у којем се уочавају три карактеристичне главне компоненте. Тако генерисане главне компоненте су ротирани применом Varimax методе како би се повећала варијација међу променљивим унутар сваке главне компоненте и олакшало њихово даље тумачење и дискусија.

Табела 21. Оптерећења главних компоненти након примене Kaiser критеријума

Параметар	Главна компонента			
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
pH	0,844	0,316	-0,350	-0,004
к	0,714	0,497	-0,083	0,175
ВПК ₅	0,096	0,889	-0,336	-0,066
НРК	0,792	0,078	-0,342	-0,390
O _{раст}	-0,171	0,799	0,144	-0,522
USM	0,685	0,099	0,518	-0,375
NO ₃ ⁻	0,925	-0,182	0,059	-0,179
NO ₂ ⁻	0,402	0,375	0,718	0,159
SO ₄ ²⁻	-0,633	0,714	-0,069	0,281
Cl ⁻	0,964	0,007	-0,150	-0,067
N _{ук}	0,971	0,094	-0,174	0,023
S _{ук}	0,829	0,154	-0,407	-0,030
P _{ук}	-0,510	0,741	-0,175	0,359
Cr (укупан)	-0,357	0,776	0,143	-0,084
Cu	0,937	0,040	0,233	0,203
Fe (укупно)	0,615	0,186	0,678	0,297
Ni	0,830	-0,018	0,423	0,247
Pb	0,248	-0,139	-0,498	0,815
Zn	0,819	0,016	-0,527	-0,220
Al	0,944	0,087	0,130	0,279

Резултати примене Varimax ротације су показали да три главне компоненте учествују у укупној варијанси од 86,82% (табела 22), што је изузетно добро за идентификацију главних индикатора старења средства за влажење током процеса офсет штампе. У табели 23 су приказана добијена оптерећења параметара за све три главне компоненте анализираниог скупа физичко-хемијских параметара средства за влажење. Познато је да се оптерећења класификују према апсолутним вредностима оптерећења на „јака“ (>0,75), „средња“ (0,75 – 0,50) и „слаба“ (0,50 – 0,30) (Liu et al., 2003).



Слика 77. Дијаграм осипања својствених вредности главних компоненти након изузимања олова

Табела 22. Учешће главних компоненти у укупној варијанси пре и након Varimax ротације

Главна компонента	Вредности пре ротације			Вредности после ротације	
	Својствена вредност	% Варијансе	Кумулативни %	% Варијансе	Кумулативни %
PC 1	10,236	53,876	53,876	38,859	38,859
PC 2	3,711	19,529	73,405	26,072	64,931
PC 3	2,549	13,415	86,821	21,889	86,821

Највећи део варијансе је садржан у првој главној компоненти, PC 1 (38,86% од укупне варијансе) и у вези је са параметрима рН, електрична проводљивост, НРК, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор и цинк. Нитрати и електрична проводљивост имају средње позитивна оптерећења, док сви остали параметри имају јака позитивна оптерећења са PC 1. Највеће оптерећење у PC 1 добијено са цинком (0,982) је у вези са присуством активних компоненти из штампарских боја (пигменти и сушила на бази цинка). Друга главна компонента (PC 2) представља 26,07% од укупне варијансе са позитивним оптерећењима за за укупно гвожђе, нитрите, никал, бакар, USM и алуминијум, одражавајући делимично органско и неорганско тровање средства за влажење. Присуство микроелемената цинка, бакра, укупног гвожђа, никла и алуминијума у средству за влажење је у вези са активним компонентама из чесменске воде и штампарских боја које се током процеса офсет штампе инкорпорирају у средство за влажење. Са друге стране присуство укупних суспендованих материја у средству за влажење је у вези са папирном прашином из коришћеног папира и анти-офсет праха, које се током штампе адсорбују у средство за влажење. Трећа главна компонента, PC 3, представља 21,89% од укупне варијансе и има висока позитивна оптерећења за све преостале физичко-хемијске параметре (укупан фосфор, сулфати, ВРК₅, O_{раст} и укупан хром).

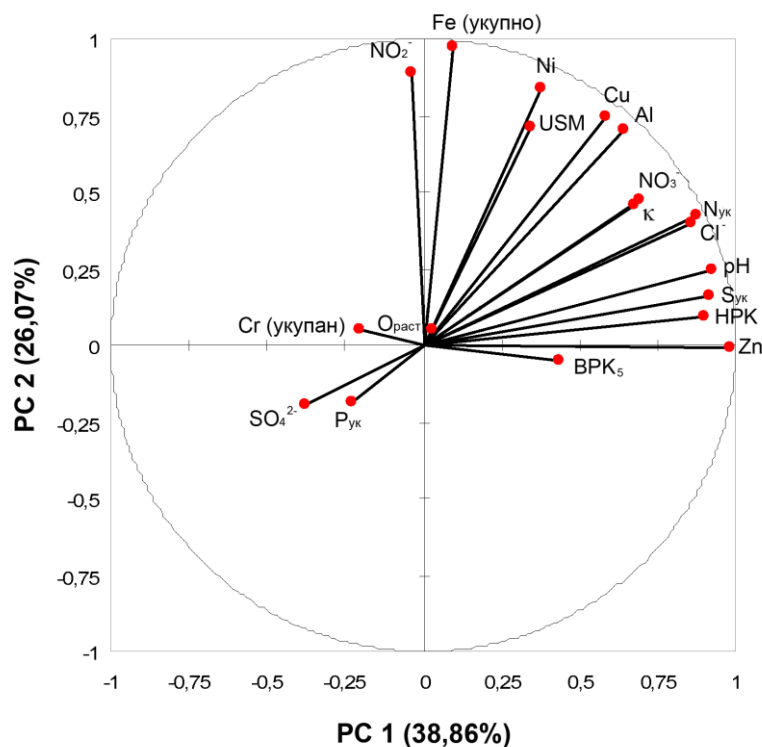
Табела 23. Оптерећења главних компоненти након Varimax ротације

Параметар	Главна компонента		
	PC 1	PC 2	PC 3
pH	0,924	0,249	0,102
κ	0,677	0,461	0,299
ВПК ₅	0,439	-0,049	0,849
НРК	0,900	0,094	-0,127
O _{раст}	0,029	0,053	0,784
USM	0,344	0,710	-0,134
NO ₃ ⁻	0,697	0,478	-0,430
NO ₂ ⁻	-0,037	0,892	0,213
SO ₄ ²⁻	-0,379	-0,197	0,869
Cl ⁻	0,859	0,399	-0,241
N _{ук}	0,879	0,421	-0,155
S _{ук}	0,916	0,161	-0,046
P _{ук}	-0,231	-0,190	0,871
Cr (укупан)	-0,204	0,051	0,830
Cu	0,586	0,750	-0,217
Fe (укупно)	0,096	0,971	-0,017
Ni	0,379	0,838	-0,256
Zn	0,982	-0,009	-0,176
Al	0,644	0,701	-0,165

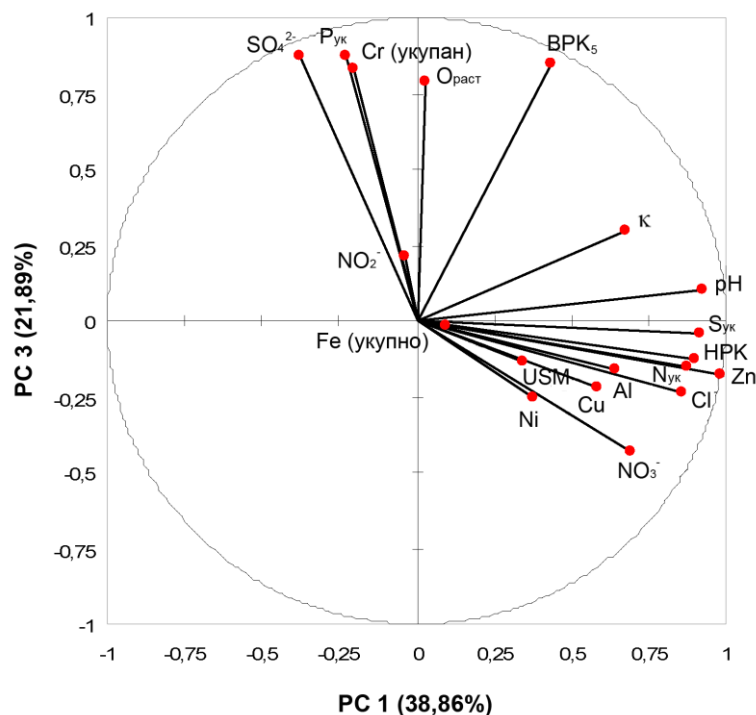
На основу добијених вредности оптерећења физичко-хемијских параметара за три главне компоненте, табела 23, генерисане су одговарајуће карте оптерећења, слике 78 - 80, у циљу јаснијег приказа главних извора/фактора тровања и деактивације средства за влажење. Карте оптерећења за PC 1 наспрам PC 2, PC 1 наспрам PC 3 и PC 3 наспрам PC 2 су приказане на сликама 78 - 80.

Са слика 78 и 79 се уочава да је скор прве главне компоненте (PC 1) под јаким утицајем pH вредности, електричне проводљивости, НРК, нитрата, хлорида, укупног азота, укупног сумпора и цинка који су заједно груписани и имају висока позитивно оптерећење на прву осу.

Оптерећења за укупно укупно гвожђе, нитрите, никал, бакар, USM и алуминијум на другој главној компоненти (PC 2) сугеришу да би скор друге главне компоненте могле да одражавају управо концентрације наведених параметара у средству за влажење, слике 78 и 80. Док је скор треће главне компоненте (PC 3) под утицајем укупног фосфора, сулфата, ВПК₅, O_{раст} и укупног хрома, слике 79 и 80.



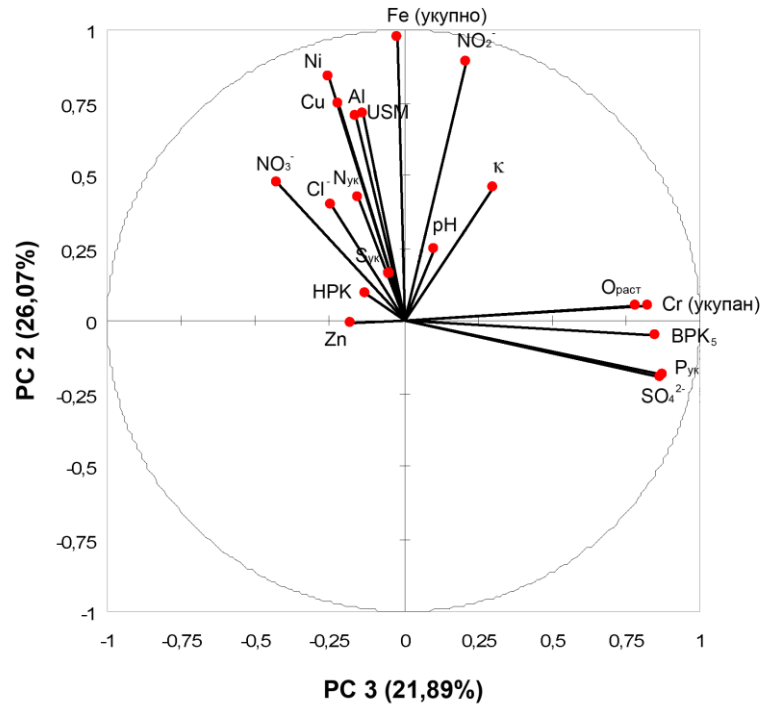
Слика 78. Карта оптерећења PC 1 наспрам PC 2



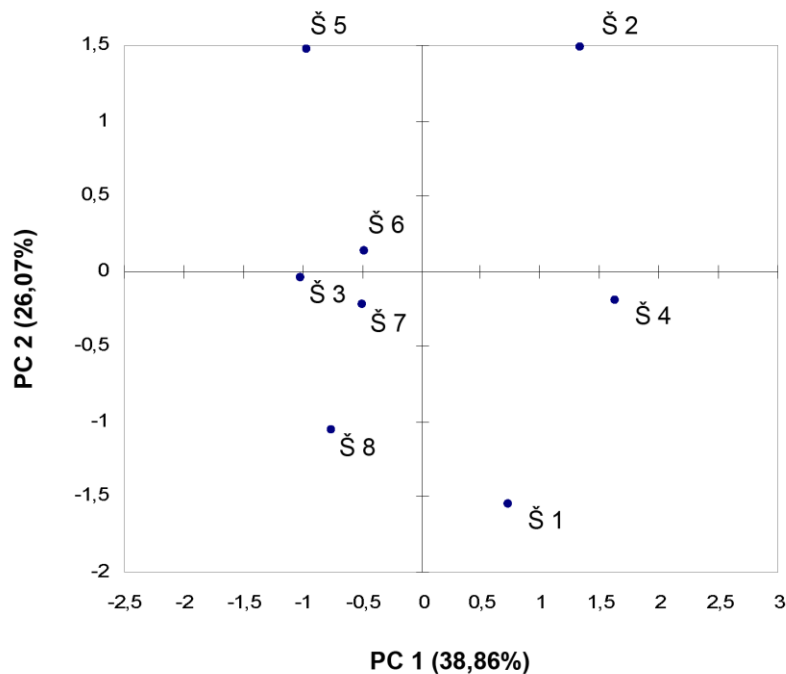
Слика 79. Карта оптерећења PC 1 наспрам PC 3

На основу вредности оптерећења главних компоненти, табела 23, и карти оптерећења, слике 78 - 80, је указано на физичко-хемијске параметре одговорне за старење средства за влажење, као и на њихове нивое доминантности. Али ипак и даље није у потпуности јасно који су конкретно параметри одговорни за тровање

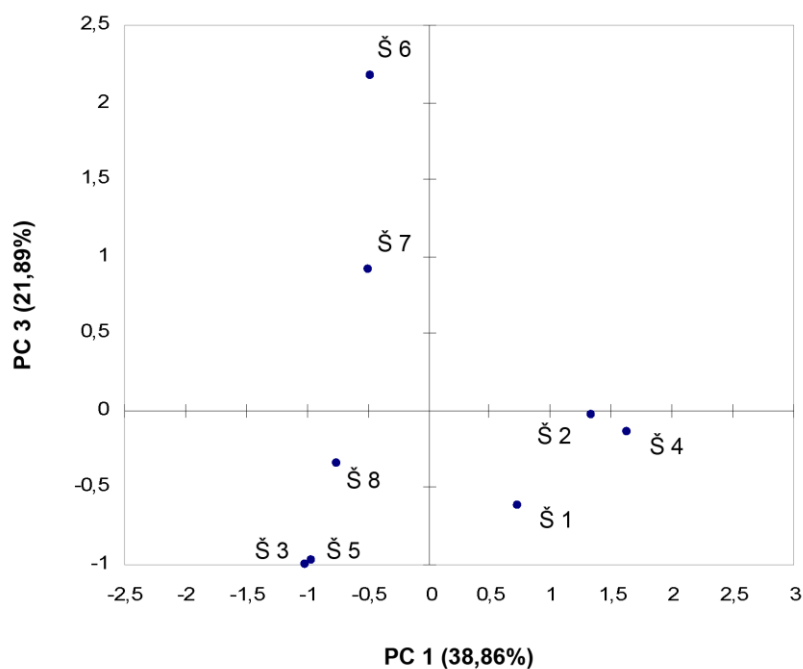
средства за влажење у свакој од осам испитиваних штампарија (Š 1-8). Из тог разлога је било неопходно генерисати и карте скорова за све три главне компоненте. На сликама 81 - 83 су приказане карте скорова за РС 1 наспрам РС 2, РС 1 наспрам РС 3 и РС 3 наспрам РС 2.



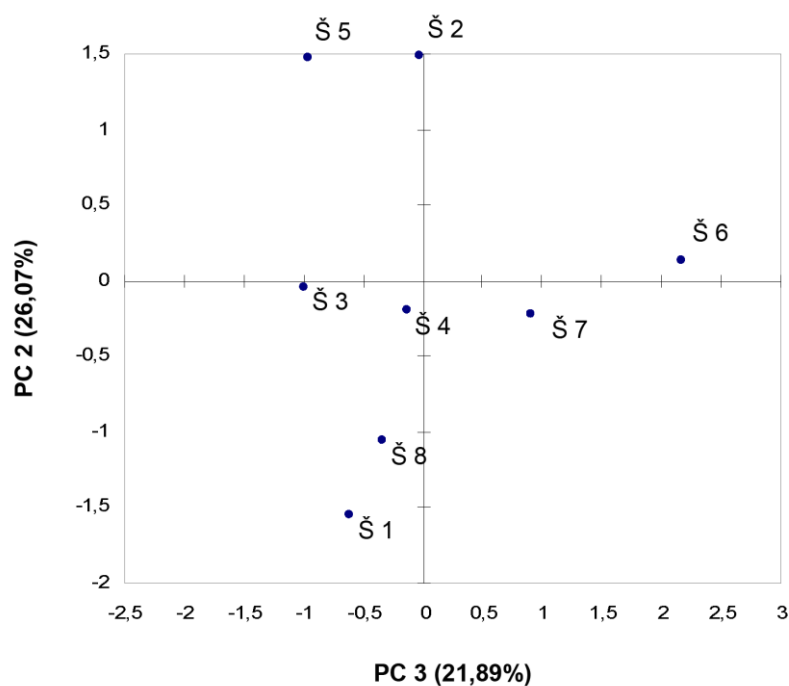
Слика 80. Карта оптерећења РС 3 наспрам РС 2



Слика 81. Карта скорa РС 1 наспрам РС 2



Слика 82. Карта скова PC 1 наспрам PC 3



Слика 83. Карта скова PC 3 наспрам PC 2

Поређењем карти оптерећења, слике 78 - 80, са картама скорова, слике 81 - 83, уочава се да су за старење средства за влажење током табачне и ротационе офсет штампе у штампаријама 1 - 8 одговорне приближно исте групе физичко-хемијских параметара, уз изузетак у штампаријама 3 и 8. Старењу средства за влажење у штампарији 3 доприносе укупни фосфор, сулфати и цинк исто као и у штампарији 8.

На деактивацију активних компоненти средства за влажење током 8-часовног процеса табачне офсет штампе, штампарије 1 и 2, утичу ВРК₅, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, укупно гвожђе, никал, цинк и алуминијум, односно рН, електрична проводљивост, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, укупно гвожђе, никал, цинк и алуминијум. Док старењу средства за влажење у штампаријама 4 и 5 доприносе ВРК₅, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, никал, цинк и алуминијум, односно НРК, USM, нитрати, нитрити, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, укупан хром, бакар, укупно гвожђе, никал и алуминијум.

Деактивација средства за влажење током 8-часовног процеса ротационе офсет штампе, штампарије 6 и 7, је изазвана променом $O_{\text{раст}}$, нитрита, сулфата, укупног фосфора и укупног хрома, односно ВРК₅, нитрита, сулфата, укупног фосфора и укупног хрома.

4.2 Сумарни дискусионни приказ

Приказани резултати комплексних истраживања старења средства за влажење током процеса офсет табачне и ротационе штампе представљају основ за дефинисање механизма старења средства за влажење изазваног падом активности присутних активних компоненти, омогућују сагледавање критичних извора деактивације и идентификацију главних индикатора средства за влажење. Примењена методологија испитивања процеса деактивације средства за влажење у реалним условима рада штампарија током 8-часовног процеса штампе даје основ за детаљну анализу структурних и физичко-хемијских промена средства за влажење.

Резултати испитивања старења средства за влажење омогућили су увид у структурне промене активних компоненти и физичко-хемијских промене средства за влажење током 8-часовног процеса штампе.

Компаративна анализа UV/VIS и IR апсорпционих спектра основних активних компонената, свежег и коришћеног средства за влажење након 8-часовног процеса штампе је указала на значајне промене полазне структуре средства за влажење из штампарија 2 и 8. Запажене промене су окарактерисане нестанком регистрованих апсорпционих максимума у видљивој области на 494 nm (штампарија 8) и 570 nm (штампарија 2), слике 34 и 40, настале услед слабљења капацитета пуфера у концентратима Acedin DH 2010 и Rollosil CT 60 и губитка активне органске компоненте (етилендиаминотетрасирћетна киселина) која реагује са хидроксилним радикалима 2-бутоксietанола и пропан-2ола. Дозирање нових количина пропан-2ола у коришћено средство за влажење током процеса штампе у штампаријама 1-3 (слике 34 - 36) условило је промену полазне структуре средства за влажење. Наиме, већа интеракција слободних хидроксилних радикала са присутним активним компонентама у средству за влажење довела је до цепања карактеристичног апсорпционог максимума пропан-2ола у UV области коришћеног средства за влажење на два: 200 и 213 nm, 204 и 230 nm и 200 и 220 nm у штампаријама 1, 2 и 3, респективно.

Анализа IR апсорпционих спектра је указала на значајне структурне промене коришћеног средства за влажење из штампарије 2. Запажене промене су окарактери-

сане интензивирањем, хипсохромним и батохромним померањем, трака на 3274, 2977, 2891, 1642, 1385, 1157, 1080 и 947 cm^{-1} , као и појавом нових трака на 3747 и 3648 cm^{-1} , насталих услед дозирања нових количина пропан-2ола у коришћено средство за влажење током процеса штампе, слика 47. Поред присутних хидроксилних радикала на деградацију органске компоненте средства за влажење су утицале и адсорбоване органске компоненте из штампарских боја (алкидна смола и ланено уље - траке на 2660 и 1253 cm^{-1}) у средству за влажење. Добијени апсорпциони подаци су обезбедили директан доказ да се механизам деактивације активних компоненти у средству за влажење, одвија преко хемијске реакције хидроксилних радикала и органских материја из коришћених концентрата.

Испитивањем физичко-хемијских промена средства за влажење је указано на тровање средства за влажење органским и неорганским материјама, које су допринеле постепеној деактивацији средства за влажење током 8-часовног процеса штампе.

Упоредном анализом просечних вредности испитиваних параметара са MDK прописаних Уредбама Републике Србије је истакнуто значајно присуство оксидабилних органских материја у средству за влажење (просечна вредност НРК до 194180,0 mg/l). Однос ВРК₅/НРК коришћеног средства за влажење из штампарија 1-8 је био мањи од 0,3 указујући на његову припадност групи биолошки неразградивих индустријских ефлуената над којим је потребно спроводити сталан мониторинг садржаја органских материја и адекватну регенерацију пре испуштања у канализацију. Просечне концентрације укупних суспендованих материја су потврдиле значајну инкорпорацију и таложње остатака папирне прашине и анти-офсет прахова у средство за влажење током процеса штампе (USM до 12,6 пута веће од MDK у табачној офсет штампи). Забележене су и веће просечне концентрације укупног азота и укупног фосфора у коришћеном средству за влажење из штампарија 1-8 у односу на MDK. Интеракција средства за влажење са штампарском формом/бојом/подлогом током 8-часовног процеса штампе је допринела и већој адсорпцији јона бакра, олова и цинка (концентрације микроелемената веће од MDK у табачној офсет штампи, штампарије 2 и 4). Свеукупно, значајно присуство органских и неорганских полутаната у коришћеном средству за влажење из испитиваних штампарија је било у вези са структурним карактеристикама и капацитетом филтерског медијума јединице за кондиционирање средства за влажење, који је дозволио инкорпорирање активних компоненти из штампарске боје, папира и анти-офсет праха у стабилну структуру средства за влажење. С тим у вези, средство за влажење без предтретмана не сме да се испушта у канализацију .

Иако су резултати квалитативне (UV/VIS и IR спектроскопија) и квантитативне анализе показали да не постоји могућност очувања стабилне полазне структуре средства за влажење током процеса офсет штампе у одабраним штампаријама, коришћена средства за влажење су можда не тако успешно и даље обављала основне функције које се од њих захтевају.

Праћење динамике промена карактеристичних параметара средства за влажење по сату производње и по штампаријама и идентификација главних индикатора старења је спроведена применом кластер анализе и анализе главне компоненте.

Хијерархијско кластеровање је резултовало груписању коришћеног средства за влажење и испитиваних параметара према сличности/разликама кроз 2 дендрограма. Дендрограмом 1, слика 74, су формирана 3 кластера: кластер 1 (штампарије 1, 3, 5 и 8), кластер 2 (штампарије 6 и 7) и кластер 3 (штампарије 2 и 4). Добијено груписање је било очекивано јер штампарије 2 и 4 (кластер 3) не врше редовно оджавање јединице за кондиционирање средства за влажење и имају инсталиране застареле јединице за кондиционирање за разлику од штампарија 1, 3, 5 - 8 (кластери 1 и 2). Дендрограмом 2, слика 75, су формирана 3 кластера: кластер 1 (олово, рН, електрична проводљивост, нитрати, укупни азот, укупни сумпор, НРК и цинк), кластер 2 (нитрити, USM, бакар, алуминијум, укупно гвожђе и никал) и кластер 3 (сулфати, укупан фосфор, $O_{\text{раст}}$, ВРК₅ и укупан хром). Формирани кластери су указали на органске и неорганске материје одговорне за старење средства за влажење током 8-часовног процеса штампе у испитиваним штампаријама. Провера добијених резултата и утврђивање главних извора/фактора старења средства за влажење, и нивоа њихове доминантности, је захтевала спровођење анализе главне компоненте.

Анализа главне компоненте је резултовала три главне компоненте, које објашњавају 86,82% од укупне варијансе анализираног скупа физичко-хемијских параметара. Највећи део варијансе 38,86% је објаснила прва главна компонента РС 1 и у вези је са параметрима рН, електрична проводљивост, НРК, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор и цинк. Друга главна компонента (РС 2) је представила 26,07% од укупне варијансе са позитивним оптерећењима за укупно гвожђе, нитрите, никал, бакар, USM и алуминијум. Док је трећа главна компонента, РС 3, представила 21,89% од укупне варијансе и у вези је са параметрима укупан фосфор, сулфати, ВРК₅, $O_{\text{раст}}$ и укупан хром.

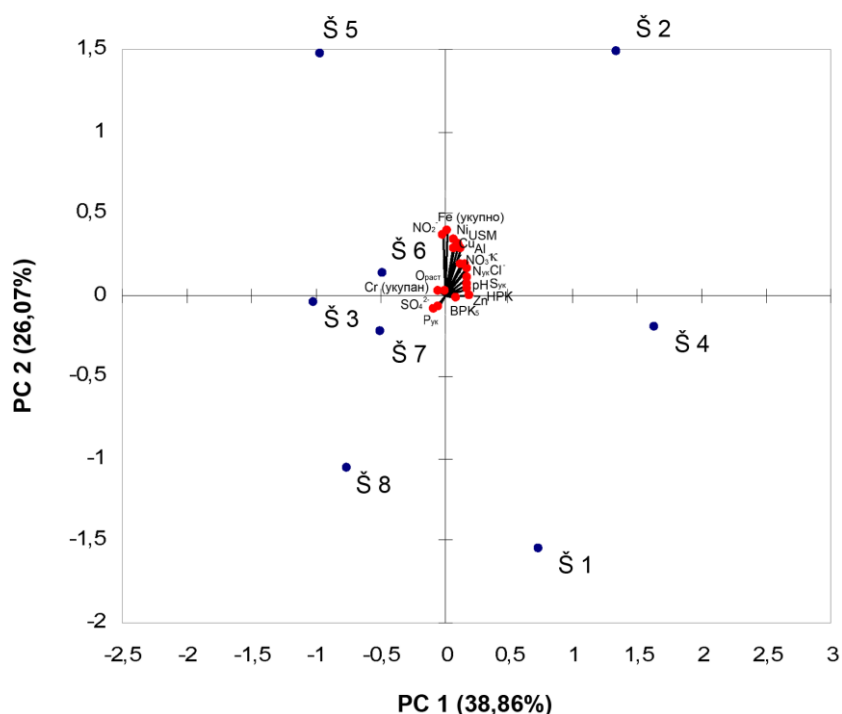
Генерисане карте оптерећења и скорова за РС 1 наспрам РС 2, РС 1 наспрам РС 3 и РС 3 наспрам РС 2, слике 78 - 83, су дале јаснији приказ главних извора/фактора одговорних за тровање и деактивацију средства за влажење у испитиваним штампаријама 1-8.

Скор прве главне компоненте, РС 1, је био под јаким утицајем рН вредности, електричне проводљивости, НРК, нитрата, хлорида, укупног азота, укупног сумпора и цинка које су заједно груписани и имају висока позитивна оптерећења на прву осу, слике 78 и 79. Оптерећења за укупно гвожђе, нитрите, никал, бакар, USM и алуминијум на другој главној компоненти, РС 2, сугеришу да скор друге главне компоненте одражавају управо концентрације наведених параметара у средству за влажење, слике 78 и 80. Док је скор треће главне компоненте, РС 3, био под утицајем укупног фосфора, сулфата, ВРК₅, $O_{\text{раст}}$ и укупног хрома, слике 79 и 80.

На сликама 84 - 86 су приказани сумарни биplot графици генерисаних карти оптерећења и скорова за РС 1 наспрам РС 2, РС 1 наспрам РС 3 и РС 3 наспрам РС 2. Биplot графици указују на главне индикаторе старења средства за влажење у испитиваним штампаријама 1-8, те су за старење средства за влажење током 8-часовног процеса табачне и ротационе штампе одговорни:

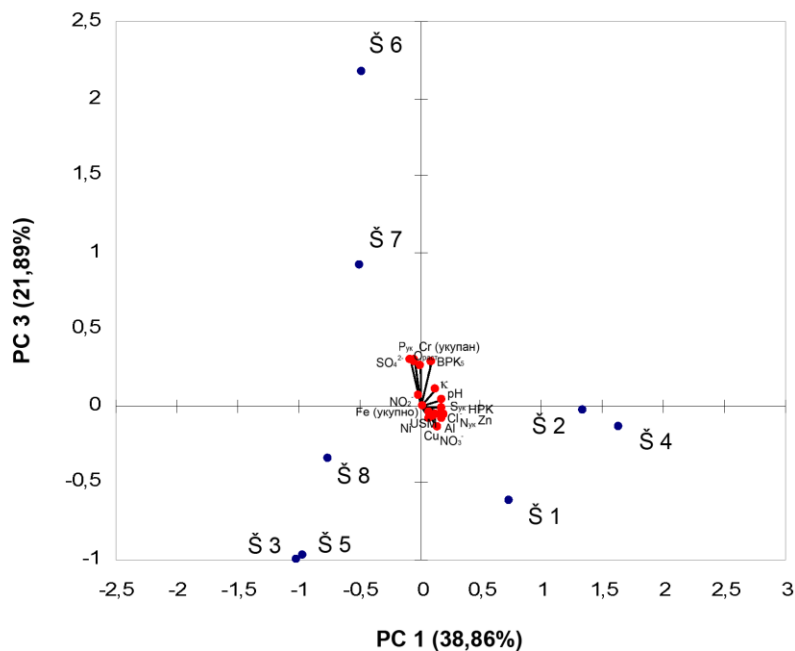
- ВРК₅, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, укупно гвожђе, никал, цинк и алуминијум (штампарија 1);

- рН, електрична проводљивост, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, укупно гвожђе, никал, цинк и алуминијум (штампарија 2);
- Укупан фосфор, сулфати и цинк (штампарија 3);
- ВРК₅, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, никал, цинк и алуминијум (штампарија 4);
- НРК, USM, нитрати, нитрити, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, укупан хром, бакар, укупно гвожђе, никал и алуминијум (штампарија 5);
- О_{раст.}, нитрити, сулфати, укупан фосфор и укупан хром (штампарија 6);
- ВРК₅, нитрити, сулфати, укупан фосфор и укупан хром (штампарија 7);
- Укупан фосфор, сулфати и цинк (штампарија 8).

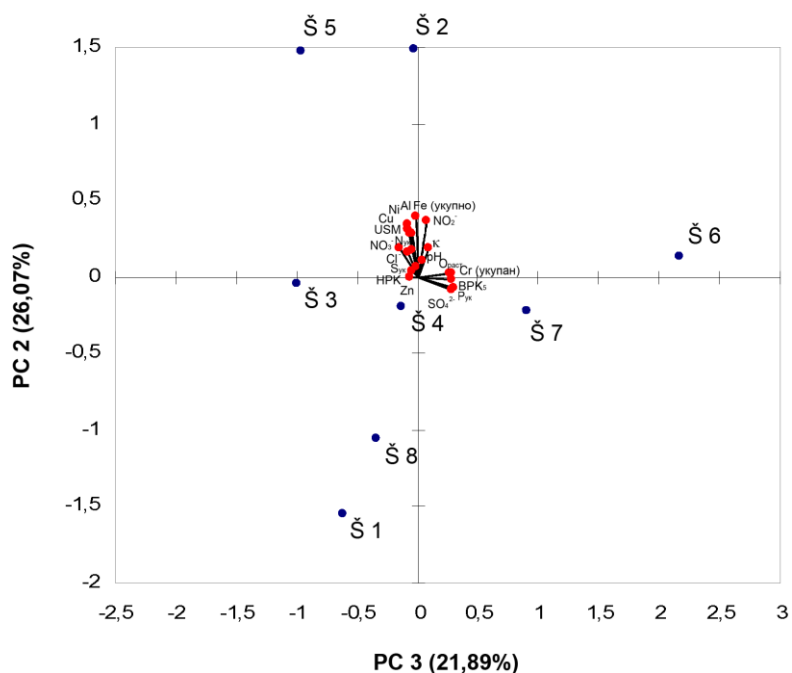


Слика 84. Биplot график PC 1 наспрам PC 2

Поређење физичко-хемијских параметара према нивоу доминантности за све три главне компоненте, табела 23, са резултатима хијерархијског кластеровања, дендрограм са слике 75, сугерише да су резултати добијени анализом главне компоненте у доброј сагласности са резултатима кластер анализе. На тај начин је истовремено указано и на постојање паралелизма међу коришћеним мултиваријантним методама током испитивања старења средства за влажење.



Слика 85. Биplot график PC 1 наспрам PC 3



Слика 86. Биplot график PC 3 наспрам PC 2

Узимајући у обзир све претходно наведене резултате и констатације може се закључити да су активне органске и неорганске компоненте из чесменске воде, штампарских боја, средства за чишћење, папира и анти-офсет праха главни извори деградације активних компоненти средства за влажење током процеса штампе, који условљавају промену полазне структуре и дестабилишу средство за влажење. Иако су промене својстава полазне активне структуре средства за влажење током процеса штампе неизбежне треба тежити њиховом смањењу на најмању могућу меру. С обзиром на то да је спроведено истраживање показало да је веома тешко очувати

полазну структуру средства за влажење током процеса штампе, дефинисањем главних индикатора старења средства за влажење у одабраним штампаријама, применом мултиваријантне статистичке методе, се дошло до значајних емпиријских сазнања која би могла помоћи унапређењу постојећих активних компоненти средства за влажење или развијању нових компоненти побољшаних карактеристика, као и унапређењу постојећих система за регенерацију у смислу побољшане ефикасности рада.

5. ЗАКЉУЧЦИ

Испитивање процеса деактивације средства за влажење представља значајно подручје истраживања у области офсет штампе, с обзиром на то да кинетика нарушавања почетних физичко-хемијских карактеристика средства за влажење, као и природа и интензитет промена полазне активне структуре средства за влажење одређују радни век средства за влажење и утичу на његову употребљивост током процеса штампе.

Дефинисање механизма деактивације средства за влажење уз идентификацију главних индикатора старења је основ за оптимизацију процеса офсет штампе у смислу повећања стабилности постојеће формулације средства за влажење, пројектовање стабилног средства за влажење побољшаних карактеристика које се током времена неће мењати, као и побољшања технологије рада и конструкције система за регенерацију средства за влажење. Све наведено се посебно односи на кисела средства за влажење, као најраспрострањенија у комерцијалној офсет штампи, јер се са њима остварује побољшана заштита штампарских форми и бољи квалитет одштампаних отисака.

Испитивање процеса деактивације, односно старења, средства за влажење захтева сложен методолошки приступ, с обзиром на разноврсност и међусобну повезаност процеса који је условљавају, као и утицај процесних услова рада. Извршена испитивања старења средства за влажење су спроведена у реалним условима рада штампарија током 8-часовног процеса табачне и ротационе офсет штампе без потребе за убрзаном деактивацијом. Примењен временски интервал испитивања је пружио основ за бољу процену утицаја испитиваних физичко-хемијских параметара на квалитет средства за влажење и интензитет структурних промена средства за влажење током штампе.

Истраживања су обухватила средство за влажење за табачну и ротациону офсет штампу, које је припремано по приближно истим рецептурама, омогућавајући увид у промену стабилности средства за влажење и дефинисање критичних извора/фактора деактивације и тровања током процеса штампе. С обзиром на сложеност процеса старења, истраживања су захтевала примену комплементарних метода за испитивање структуре средства за влажење, чија је упоредна анализа омогућила увид у механизам старења, као и узроке који доводе до старења. Испитивање степена затрованости средства за влажење органским и неорганским полутантима је обухватило анализу 23 физичко-хемијска параметра, који су анализирани применом релевантних аналитичких и инструменталних метода. Праћење динамике промена анализираних параметара, односно варијација квалитета средства за влажење током 8 сати по сату и по штампаријама, је обезбеђено и кроз примену мултиваријантних статистичких метода, кластер анализе и анализе главне компоненте.

На основу анализе приказаних резултата могу се дефинисати следећи закључци:

Коришћеном средству за влажење из табачне (штампарија 2) и ротационе (штампарија 8) офсет штампе се нарушила полазна активна структура након 8-часовног процеса штампе, услед слабљења капацитета пуфера у коришћеним

концентратима и губитка активне органске компоненте (етилендиаминотетрасирћетна киселина) која реагује са хидроксилом радикалима 2-бутоксиетанола и пропан-2ола. Запажене промене су уочене у видљивој области спектра коришћеног средства за влажење из штампарија 8 и 2 и окарактерисане су нестанком апсорпционих максимума на 494 и 570 nm, респективно. Значајан утицај на структурне промене средства за влажење је имало и дозирање нових количина пропан-2ола, који није реаговао на прекурсоре деактивације у смислу појачавања капацитета ослабљеног пуфера и стабилизације коришћеног средства за влажење. Напротив, повећано присуство слободних хидроксилом радикала у коришћеном средству за влажење, уз губитак активне органске компоненте која са њима реагује, је допринело бржем и интензивнијем старењу средства за влажење током процеса штампе. Наведене промене су уочене у UV области спектра коришћеног средства за влажење из штампарија 1-3 и окарактерисане су цепањем карактеристичног апсорпционог максимума пропан-2ола на 200 nm на два. IR спектар коришћеног средства за влажење из штампарије 2 је указао на интензивирање, хипсохромно и батохромно померање карактеристичних трака и појаву нових трака насталих дозирањем нових количина пропан-2ола, али и адсорбовањем органских компонената из штампарских боја (алкидна смола и ланено уље) током процеса штампе.

Динамика промена испитиваних физичко-хемијских параметара коришћеног средства за влажење током процеса штампе је потврдила значајно тровање средства за влажење органским материјама са односом $ВРК_5/НРК < 0,3$, указујући истовремено да су коришћена средства за влажење биолошки неразградиви индустријски ефлуенти. Интеракција средства за влажење са штампарском формом/бојом/подлогом током 8-часовног процеса штампе је допринела таложењу остатака папирне прашине и анти-офсет прахова и већој адсорпцији јона бакра, олова, цинка и алуминијума. Уоченом тровању и дестабилизацији активне структуре коришћеног средства за влажење су у великој мери допринели и коришћени полиестарски филтри у јединици за кондиционирање средства за влажење, а средство за влажење без предтретмана не би смело да се испушта у канализацију.

Варијација квалитета и идентификација главних индикатора старења средства за влажење током 8-часовног процеса штампе у 8 одабраних штампарија је објашњена кроз примену кластер анализе и анализе главне компоненте. Груписање коришћеног средства за влажење и испитиваних параметара према сличностима/разликама је резултовало 3 кластера у оба случаја. Иако су формиран кластери указали на полутанте одговорне за старење средства за влажење током 8-часовног процеса штампе у штампаријама 1-8, спроведна анализа главне компоненте је ипак са већом тачношћу и прецизношћу идентификовала главне индикаторе и изворе старења средства за влажење и њихове нивое доминантности. Прва главна компонента, РС 1, је објаснила највећи део од укупне варијансе (38,86%) са позитивним оптерећењима за рН, електричну проводљивост, НРК, нитрате, хлориде, укупан азот, укупан сумпор и цинк. Позитивна оптерећења за укупно гвожђе, нитрите, никал, бакар, USM и алуминијум су објашњена другом главном компонентом, РС 2, са 26,07% од укупне варијансе. Трећа главна компонента, РС 3, је представила 21,89% од укупне варијансе и има позитивна оптерећења за укупан фосфор, сулфате, $ВРК_5$, $O_{раст}$ и укупан хром.

За старење средства за влажење у штампаријама 3 и 8 су одговорни укупни фосфор, сулфати и цинк. $ВРК_5$, НРК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан

сумпор, бакар, укупно гвожђе, никал, цинк и алуминијум, односно рН, електрична проводљивост, НПК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, укупно гвожђе, никал, цинк и алуминијум утичу на деактивацију средства за влажење током 8-часовног процеса табачне офсет штампе у штампаријама 1 и 2. Док старењу средства за влажење у штампаријама 4 и 5 доприносе ВРК₅, НПК, USM, нитрати, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, бакар, никал, цинк и алуминијум, односно НПК, USM, нитрати, нитрити, хлориди, укупан азот, укупан сумпор, укупан хром, бакар, укупно гвожђе, никал и алуминијум.

На деактивацију средства за влажење током 8-часовног процеса ротационе офсет штампе, штампарије 6 и 7, утичу $O_{\text{раст}}$, нитрити, сулфати, укупан фосфор и укупан хром, односно ВРК₅, нитрити, сулфати, укупан фосфор и укупан хром.

Комбиновањем примењених методолошких приступа је несумљиво дат најкомплетнији увид у процесе деактивације средства за влажење уз идентификацију главних индикатора старења који ће послужити унапређењу графичке производње уз значајне финансијске уштеде и усклађивању графичке индустрије са основним принципима заштите и унапређења животне средине и одрживог развоја. Истовремено је обезбеђена и полазна основа за оптимизацију процеса офсет штампе кроз унапређење постојећих активних компоненти или развијање нових компоненти побољшаних карактеристика и увођење система за регенерацију побољшане ефикасности рада у односу на већ постојеће.

Резултати истраживања указују да се и поред нарушене стабилности средства за влажење услед значајног органског и неорганског тровања, неефикасне саморегенерације током процеса штампе и недостатка система за регенерацију у средствима за влажење одржала активност у извесној мери и да као таква могу и даље, можда не тако успешно, да обављају основе функције у процесу штампе. Стога, дефинисани индикатори старења средства за влажење током процеса офсет штампе могу да послуже и као модел за његову регенерацију у испитиваним штампаријама у Новом Саду. Увођењем система за регенерацију средства за влажење у испитиване штампарије би се обезбедили значајни бенефити као што су: већа искоришћеност, смањење трошкова производње, уштеда енергије и набавке активних компоненти, побољшање продуктивности и минимизација количине потпуно искоришћеног средства за влажење.

С обзиром на то да су досадашњи публиковани радови на тему регенерације коришћеног средства за влажење малобројни, а на тржишту већ доступни системи од којих су неки и описани у дисертацији, сопствени научни допринос истраживања ће бити дат кроз предлог побољшане ефикасности рада постојећих система за регенерацију на основу идентификованих индикатора старења средства за влажење. Наиме, комбиноване методе филтрације и механичке сепарације система за регенерацију би и даље биле задржане, док би формулације постојећих полипропиленских филтера биле усавршене додатком доступних и веома ефикасних адсорбената (активни угаљ и зеолит).

Досадашња истраживања великог броја аутора су показала да су предложени адсорбенти веома ефикасни у процесима пречишћавања и регенерације индустријских отпадних токова. Активни угаљ је микропорозни адсорбент на бази угљеника, који има велику специфичну површину. Најважније својство активног угља, које директно утиче на његову примену, је структура пора. Укупан број пора,

облик и величина, одређују адсорпциони капацитет активног угља и брзину адсорпције загађујућих материја на његовој површини. Адсорпција на активном угљу је по препорукама United States Environmental Protection Agency једна од најдоступнијих техника за уклањање многих непожељних органских материја у отпадним водама. Поред тога, активни угаљ се користи и за корекцију органолептичких особина вода (боја, мирис и друго). За разлику од активног угља, зеолит је силикатни минерал који има добро дефинисану структуру. Пошто има величину пора од неколико nm, зеолит је способан да издваја компоненте из смеше на основу разлике у молекулској маси. Хидрофилна/хидрофобна природа је веома значајно својство зеолита у процесу издвајања течности из смеше делимичним исправањем. С тим у вези, зеолит је нашао значајну примену у уклањању алкохола и кетона из отпадних токова. Уклањањем органских молекула се истовремено могу решити проблеми пречишћавања индустријских отпадних вода, као и добијање хемикалија по ниским ценама.

Предности наведених адсорбената би стога могле бити искоришћене и у процесу регенерације коришћеног средства за влажење, јер би допринели ефикасној адсорпцији органских и неорганских материја, уклањању емулговане боје, мутноће и непријатних мириса, али и издвајања алкохола и кетона из средства за влажење.

Овај тип истраживачких активности је по први пут спроведен у области Графичког инжењерства и дизајна и представља вредан научни допринос изучавању „Индикатора старења средства за влажење у офсет штампи“.

Правци даљих истраживања ће бити усмерени ка испитивању адсорпционе ефикасности активног угља и зеолита у уклањању главних индикатора старења средства за влажење током процеса офсет штампе.

6. ЛИТЕРАТУРА

- Abbas F. M. A., Anees A., Norli I., Azhar mat E., Khalid O., 2008, Assessment of Surface Water through Multivariate Analysis, *Journal of Sustainable Development*, 1(3): 27-33.
- ACTEGA Kelstar, 2013, Controlling Conductivity, pp. 1-2, Available at: <http://www.actega.com/it/kelstar/technical-information/technicalupdates/fountain-solutions.html>
- Adilov A. A., Jafarov J. A., Qajar Ch. O. Musayev S. A., 2008, Spectra of the gauche-conformer of isopropyl alcohol in the millimeter and submillimeter wavelength regions, *Journal of Applied Spectroscopy*, 75(5): 669-675.
- Anderson R. C., 2013, What if the Atmosphere had no Greenhouse Gases? Available at: <http://objectivistindividualist.blogspot.com/2013/05/what-if-atmosphere-had-no-greenhouse.html>.
- Antić Jovanović A., 2006, Molekulska spektroskopija - spektrohemijski aspekt, Udžbenik fizičke hemije, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- Argo B., 2003, Understanding pH management and plant nutrition, Part 2: Water quality, *Journal of the International Phalaenopsis Alliance* 13(1): 1-5.
- Atkins P., Paula J. D., 2006, *Atkin's Physical Chemistry*, 8th edition, Oxford University Press, New York.
- Australian Government Publishing Service, 1996, 2-butoxyethanol, Priority Existing Chemical, Full Public Report, No. 6, pp. 1-175.
- Barraud S., Dechesne M., Bardin J. P., Varnier J. C., 2005, Statistical analysis of pollution in stormwater infiltration basins, *Water Science and Technology*, 51(2): 1-9.
- Bassemir R., Krishnan R., Lowell I. A., 1989, Lithographic fountain solutions, United States Patents, No. US4854969 A, pp. 1-8.
- Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG, 2006, Fountain Water in Offset Printing, Available at: www.schwegmannnet.de.
- Bewshera D. A., Polyaa A. D., Lythgoea R. P., Bruckshawb M. I., Manninga A. C. D., 2001, Analysis of fountain solutions for anionic components, including alkylbenzenesulfonates, carboxylates and polyphosphates, by a combination of ion-exchange and ion-exclusion chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 920: 247-253.
- ChemicalBook, 2008, IR Spectra of 2-Butoxyethanol, Available at: http://www.chemical-book.com/SpectrumEN_111-76-2_IR2.htm
- Cigula T., Polaček S., Gojo M., 2007, Funkcija dodataka otopine za vlaženje, Zbornik radova sa Znanstveno stručnog skupa Tiskarstvo '07, Zagreb, Hrvatska, Dostupan na: <http://www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo07/PojedinacniRadovi07/GojoCLANAK07.html>.
- Cigula T., Gojo M., Novaković D., Pavlović Ž., 2010a, Influence of Various Concentrates on Quality of Printing Plates' Wetting Process, *Machine Design* 2010 325-330.
- Cigula T., Mahović Poljaček S., Gojo M., 2010b, Influence of the Print Run on Silver Halide Printing Plates, *Journal of Graphic Engineering and Design* 1: 39-44.
- Coates J., 2000, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, In *Encyclopedia of Analytica Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons Ltd, Chichester.

- Dalmacija B., 2012, Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje standarda (imisioni standardi), Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Dean A. J., 1999, Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth Edition, McGraw-Hill Inc., USA
- DeJidas P. L., 1999, Alcohol-Free Printing, GATFPRESS, SS Number 74, pp. 1-7.
- Deshpande S., 2011, Fountain solution in lithographic offset printing, Journal of Engineering and Studies, II(II): 82-88.
- DMS, 1966, UV atlas of organic compounds, Plenum Press, New York.
- Dragčević K., Lovreček M., 2012, Influence of fountain solution to the corrosion of machine parts in offset printing, Annals of DAAAM for 2012 & Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium, Vienna, Vol. 23, No. 1, pp. 259-262.
- Eldred N., 2001, Chemistry for the Graphic Arts, Third Edition, GATFPRESS, Pittsburgh.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2011, Why do water systems add phosphate to drinking water? What are the health effects of drinking water containing phosphates?, Available at: <http://toxics.supportportal.com/link/portal/23002/23019/Article/32407-/Why-do-water-systems-add-phosphate-to-drinking-water-What-are-the-health-effects-of-drinking-water-containing-phosphates>.
- Faust B., 1997, Modern Chemical Techniques, Royal Society of Chemistry, London.
- Field L. D., Sternhell S., Kalman J. R., 2008, Organic Structures from Spectra, Fourth Edition, Wiley and Sons Ltd, Chichester.
- FloClear L.L.C Fountain Solution Recycling, 2009a, How FloClear Works, Available at: http://www.floclear.com/how_floclear_works.html.
- FloClear L.L.C Fountain Solution Recycling, 2009b, FloClear D-02, Available at: http://www.floclear.com/floclear_d02.html.
- Flury M., Fluhler H., 1994, Brilliant blue FCF as a dye tracer for solute transport studies - A toxicological overview, Journal of Environmental Quality, 23(5): 1108-1112.
- Froberg C. J., Voltaire J., Sundin M., Tiberg F., 2000, Effect of ink-fountain balance on ink-tack development, 2000 TAPPI International Printing and Graphic Arts Conference Proceedings, Atlanta, USA, pp. 133-138.
- Fuchs B., 1996, The influence of the quality of raw water in damping solutions on newspaper printing. IFRA, Special Report 1.15, pp. 1-22, Available at: [http://www.ifra.com/WebSite/SpecialR.nsf/0/682FFDDB26E2FED4C1256A23002C2971/\\$FILE/SRE1.15.PDF](http://www.ifra.com/WebSite/SpecialR.nsf/0/682FFDDB26E2FED4C1256A23002C2971/$FILE/SRE1.15.PDF).
- Fuji Hunt Photographic Chemicals, Inc., 2003, The function of fountain solution in lithography, pp. 1-20.
- Georgia Institute of Technology, 2005, Surface tension, Available at: www.cns.gatech.edu/~predrag/courses/PHYS-4421.../surface.pdf.
- Glatfelter, 2005, Fountain Solution, pH and Conductivity, Technical Bulletin, Issue 1, pp. 1-8.
- Gojo M., 1999, Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava otopina za vlaženje, Acta Graphica 11(2): 63-72.
- Gojo M., 2004a, Usporedba fizikalno - kemijskih svojstava komercijalnih otopina za vlaženje, Zbornik radova sa Znanstveno stručnog skupa Tiskarstvo 04, Zagreb, Hrvatska, Dostupan na: www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo04/1gojo.html

- Gojo M., Mahović S., Agić D., Mandić L., 2004b, The influence of paper on physical-chemical characteristic change of fountain solution, DAAAM International Scientific Book, Vienna, pp. 219-223.
- Gojo M., Mahović Poljaček S., 2013, Osnove tiskovnih formi, Grafički fakultet, Zagreb.
- GWJ Company, 2009, Fount-N-Kleer, Available at: www.gwjcompany.com/.../E.../-FNKInstr-2.0.pdf.
- Hartmann, 2011, Fountain solution – Fundamentals of Offset Dampening, pp. 1-14, Available at: [www.monochrom.gr/Fountain%20Solution%20Brochure\[1\].pdf](http://www.monochrom.gr/Fountain%20Solution%20Brochure[1].pdf).
- Hervada-Sala C., Jarauta-Bragulat E., 2004, A program to perform Ward's clustering method on several regionalized variables, Computers & Geosciences, 30(8): 881-886.
- Hirayama K., 1967, Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds, Plenum Press Data Division, New York.
- Hohne N. D., Chen H.-Y., Lahann J., Solomon J. M., 2008, Near-surface structure of lithographic ink-fountain solution emulsions on model substrates, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 326: 138-146.
- Huber group, 2003, Reduced-isopropanol/isopropanol-free offset printing and the problem of VOCs, Technical information 35.03. E, pp. 1-4.
- Hundal R., Calcium Control in the Pressroom. Alkaline Paper Advocate, 10(4), Available at: <http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/ap/ap10/ap10-4/ap10-402.html>.
- International Confederation for Printing and Applied Industries (INTERGRAF), 2010, Europe and the Printing Industry, Why work with the European printing industry, Available at http://www.intergraf.eu/Content/NavigationMenu/EuropePrintingIndustry/Why_work_with_the_Eur/Intergraf_Brochure_A5_lowres_final.pdf.
- International Finance Corporation (IFC), 2007a, Environmental, Health, and Safety Guidelines for Printing, pp. 1-18, Available at: http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/Topics_Ext_Content/IFC_External_Corporate_Site/IFC+Sustainability/Sustainability+Framework/Environmental,+Health,+and+Safety+Guidelines/.
- International Finance Corporation (IFC), 2007b, Wastewater and Ambient Water Quality, pp. 1-8, Available at: http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/Topics_Ext_Content/IFC_External_Corporate_Site/IFC+Sustainability/Sustainability+Framework/Environmental,+Health,+and+Safety+Guidelines/.
- Iscen C. F., Emiroglu O., Ilhan S., Arslan N., Yilmaz V., Ahiska S., 2008, Application of multivariate statistical techniques in the assessment of surface water quality in Uluabat Lake, Turkey, Environmental Monitoring and Assessment, 144(1-3): 269-276.
- Jerič T., Majcen le Marechal A., Kavšek D., Brodnjak Vončina D., 2009, Chemometric characterization of textile wastewaters from different processes, Nova Biotechnologica, 9(2): 155-160.
- Jolliffe I. T., 2002, Principal Component Analysis, 2nd edition, Springer, New York.
- Jovanović S., Krgović M., Ošap D., 2008, Štetne supstance i njihovo uklanjanje iz mase papira i voda kružnog toka, Hemijska industrija 62(4): 251-263.
- Kaiser H. F., 1960, The application of electronic computers to factor analysis, Educational and Psychological Measurement, 20: 141-151.
- Kandavelu V., Kastein H., Ravindranathan Thampi K., 2004, Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 48: 101-111.

- Kiš E., Lomić G., Marinković Nedučin R., 1998, Eksperimentalna fizička hemija, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Kiurski J., Obadović D., Cvetinov M., Adamović S., Radin Oros I., Krstić J., 2010a, Absorption spectra as the indicator of fountain solution aging. Proceedings of 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Physical Chemistry 2010), Vol. II, Belgrade, Serbia, pp. 591-593.
- Kiurski J., Radin Oros I., Krstić J., Đogo M., Milovanović D., Vojinović Miloradov M., Turk Sekulić M., Vidicki B., 2010b, Treatment and reuse of fountain solution in offset printing, Proceedings of the International Conference Engineering of Environment Protection - TOP 2010, Bratislava, Slovak Republic, pp. 171-176.
- Kiurski J., 2011a, Hemigrafija - knjiga, prvo izdanje, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.
- Kiurski J., Đogo M., Turk Sekulić M., Adamović S., Oros I., Krstić J., Vojinović Miloradov M., 2011b, Wastewater characterisation of screen printing, The 17th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Proceedings, 2011b, Szeged, Hungary, pp. 172-175.
- Kiurski J., Oros I., 2012, The influence of pH/conductivity of fountain solution on dot circularity, line and text raggedness, Journal of Graphic Engineering and Design, 3(2): 1-7.
- Kiurski J., 2013a, Hemigrafija praktikum, treće izdanje, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.
- Kiurski J., Oros I., Kecić V., Đaković V., Anđelić G., 2013b, The influence of water hardness on fountain solution quality, Proceedings of the 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, pp. 165-168.
- Kiurski J., Oros I., Ralević N., Kovačević I., Adamović S., Krstić J., Čomić L., 2013c, Cluster and principal component analysis in the assessment of fountain solution quality, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 8(1): 19-28.
- Kovačić J. Z., 1994, Multivarijaciona analiza, Ekonomski fakultet, Beograd.
- Krishna A. K., Satyanarayanan M., Govil P. K., 2009, Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: A case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India, Journal of Hazardous Materials, 167(1-3): 366-373.
- Kumar M., 1978, Standardizacija izrade i eksploatacije tiskovne forme za plošni tisak, Viša grafička škola u Zagrebu, Zagreb.
- Lenntech BV, 2014, Zinc and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects, Available at: www.lenntech.com/periodic/water/zinc/zinc-and-water.htm.
- Liu C. W., Lim K. H., Kuo Y. M., 2003, Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a Blackfoot disease area in Taiwan, Science of the Total Environment, 313(1-3): 77-89.
- Lower S., 2011, Liquids and their interfaces, Available at: <http://www.chem1.com/acad/webtext/states/liquids.html>.
- Mahadik A., Jadhav A., 2012, Importance of Measurement of pH and Conductivity of Fountain Solution used in Offset Printing Press, Hanna Equipments, Available at: <http://hanna-india.blogspot.com/2012/03/importance-of-measurement-of-ph-and.html>.
- Manimekalai R., Ramachandra Raja C., 2013, EDTA effect on Copper Sulphate Penta Hydrate-A NLO Material, International Research Journal of Pure & Applied Chemistry 3(4): 391-403.

- Marx A., Marx D., Case R., 1997, Fountain solution composition, United States Patents, No. 5695550, pp. 1-12.
- Massart D. L., Kaufman L., 1983, The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis, Wiley, New York.
- Matsumoto H., Harada Y., 2000, Surface protective agent, and fountain solution composition for lithographic printing plate, European Patent Specification, EP 0 985 546 A1, Available at: <https://data.epo.org/publication-server/html-document?PN=-EP0985546%20EP%200985546&iDocId=4866040>.
- McGarial K., Cushman S., Stafford S., 2000, Multivariate statistics for wildlife and ecology research, Springer, New York.
- McKenna Jr. J. E., 2003, An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis, *Environmental Modelling & Software*, 18(3): 205-220.
- Mihailov G., Simeonov V., Nikolov N., Mirinchev G., 2002, Environmetric approaches to estimate pollution impacts on a coastal area by sediment and river water studies, *Water Science and Technology*, 46(8): 45-52.
- Mihailov G., Simeonov V., Nikolov N., Mirinchev G., 2005, Multivariate statistical assessment of the pollution sources along the stream of Kamchia River, Bulgaria, *Water Science and Technology*, 51(11): 37-43.
- National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook, 2013, IR Spectra of Isopropyl alcohol, Available at: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71238&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=3#IR-SPEC>.
- Novaković D., Karlović I., Draganov S., Zorić V., 2009, The evaluation of alcohol and alcohol-free offset printing tone value increase and dot formation on nonabsorbent substrates, *Proceedings of 13th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications (Blaž Baromić '09), Senj, Croatia*, pp. 119-123.
- Novaković D., Pavlović Ž., Dedijer S., 2013, *Od kompjutera do štampe Computer to Plate tehnologije*, Edicija Tehničke nauke - udžbenici, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.
- Oros I., 2012, The influence of physico-chemical parameters of fountain solution on print quality, *International Journal of Modern Engineering Research*, 2(5): 3585-3593.
- Ouali A., Azri C., Medhioub K., Ghrabi A., 2009, Descriptive and multivariable analysis of the physico-chemical and biological parameters of Sfax wastewater treatment plant, *Desalination*, 248: 175-184.
- Paraioannou A., Kakavas K., Plageras P., Minas A., Roupa Z., Paliatsos A. G., Nastos P. T., Minas A., 2007, Multivariate Statistical Interpretation of Physical, Chemical and Microbiological Data of Portable Water in the Context of Public Health, *Proceedings of 5th WSEAS International Conference on Environment, Ecosystems and Development, Tenerife, Spain*, pp. 347-352.
- Pavlović G., Siketić S., 2011, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* 53(1): 17-28.
- Perišić M., Čurlin M., Bralić M., Buzuk M., Šimac Peraica Lj., 2012, Multivariate analysis of pollution indicators of municipal wastewater in Split area, *The Holistic Approach to Environment*, 2(3): 121-131.
- Pferdehirt W., 1993, Case study: Roll the Presses But Hold the Wastes: P2 and the Printing Industry, *Pollution Prevention Review*, pp. 437-456.
- Pollice A., Tandoi V., Lestingi C., 2002, Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate, *Water Research* 36: 2541-2546.

- Pourbaix M., 1974, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, National Association of Corrosion Engineers, Michigan.
- Praus P., 2005, Water quality assessment using SVD-based principal component analysis of hydrological data, *Water SA*, 31(4): 417-422.
- Preston S. J., Norouzi N., Blair D., Heard J. P., 2008, The measurement and analysis of the distribution of fountain solution in kaolin and calcium carbonate containing coatings. TAPPI/PIMA PaperCon '08 Conference, Proceedings, Dallas TX, USA, pp. 1-16.
- Printers' National Environmental Assistance Center (PNEAC), 1995, Print Process Descriptions: Printing Industry Overview: Lithography, Available at <http://www.pneac.org/printprocesses/lithography>.
- Prisco, 2009, PriscoTech Equipment - FloClear® System, Available at: <http://prisco.com/equipment.aspx?categoryid=1009&cb1=535&cb3=491>.
- Putanov P., 1989, Osnovi fizičke hemije I deo, treće ponovljeno izdanje, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Radencic G., Bohan M., 2007, The effects of "corrosive-resistant" fountain solutions on print quality and runnability. Printing Industries of America/Graphic Arts Technical Foundation (PIA/GATF), Catalog No. 1643, pp. 1-27.
- Rizzo K., 2008, Fountain Solutions – The Details, PIA/GATFPress, Catalog No. 18115, pp. 14-15.
- Romesburg H. C., 2004, Cluster Analysis for Researchers, Lulu Press, North Carolina.
- Sappi Europe SA, 2004a, Paper, ink and press chemistry, Exploring key print variables, pp. 1-21, Available at: <http://www.sappi.com/regions/eu/service/mediadownloads-/Pages/default.aspx>.
- Sappi Europe SA, 2004b, The Printing Process, Sheet-fed and heatset web offset printing technology, pp.1-16.
- Shihab A. S., Abdul Baqi Y. T., 2010, Multivariate Analysis of Ground Water of Makhmor Plain/North Iraq, *Damascus University Journal*, 26(1): 19-26.
- Shrestha S., Kazama F., 2007, Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan, *Environmental Modelling & Software*, 22(4): 464-475.
- Simeonov V., Stratis J. A., Samara C., Zachariadis, G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou M., Kouimtzis Th., 2003, Assessment of the surface water quality in northern Greece, *Water Research*, 37(17): 4119-4124.
- Službeni Glasnik RS, 2012, Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodama i rokovima za njihovo dostizanje - Granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih supstanci za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanju u javnu kanalizaciju, br. 67/2011 i 48/2012, Beograd, Srbija.
- Službeni Glasnik RS, 2014, Uredba o graničnim vrednostima prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje, br. 55/2005, 71/2005, 101/2007, 65/2008, 16/2011, 68/2012 – US, 72/2012 i 7/2014 - US, Beograd, Srbija.
- Smith S., 2003, Printing with Chemistry - Foam in the fount, Available at: http://members.optusnet.com.au/printing_with_chemistry/Articles/Foam.html.
- Stuart B., 2004, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley and Sons Ltd, Chichester.

- Sučeska M., 2013, Istraživanje procesa starenja i predikcija životnog vijeka materijala, Sažetak Projekta 192-1252971-1982, Brodarski Institut d.o.o, Zagreb.
- Tag C. M., Pykonen M., Rosenholm J. B., Backfolk K., 2009, Wettability of model fountain solutions: The influence on topo-chemical and -physical properties of offset paper, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330: 428-436.
- Taylor R., 1990, Interpretation of the Correlation Coefficient: A Basic Review, *Journal of Diagnostics Medical Sonography*, 6(1): 35-39.
- The European Commission, 2003, Description of the Printing Processes, Technical Annex 1, Available at: http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/ecolabelled_products/-categories/pdf/technicalannex1_nov03.pdf.
- ThermoSpectronic, 2013, Basic UV-Vis Theory, Concepts and Application, pp. 1-28, Available at: www.molecularinfo.com/MTM/UV.pdf.
- Volland W., 1999, Electronic Spectra of Molecules: The Absorption of UV and Visible Light, Bellevue Community College, Available at: <http://www.800mainstreet.com-/elisp/Elisp.html>.
- Voutsas D., Manoli E., Samara C., Sofoniou M., Stratis I., 2001, A study of surface water quality in Macedonia, Greece: speciation of nitrogen and phosphorus, *Water, Air & Soil Pollution*, 12: 1-20.
- Vroegop P. J., Hesteren Van J., 2012, Fountain solution regulation, European Patent Specification, EP 2355983 B1, pp. 1-12.
- Union Aromatics, 2009, Metallic driers, Available at: <http://www.unionaromatics.com-/Product.html>.
- Zhang Q., Li Z., Zeng G., Li J., Fang Y., Yuan Q., Wang Y., Ye F., 2009, Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques in red soil hilly region: a case study of Xiangjiang watershed, China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1-4): 123-131.

ЛИСТА СКРАЋЕНИЦА

ВРК₅ - биолошка потрошња кисеоника
СМИТ - 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-он (Methylchloroisothiazolinone)
СтР - Computer to Plate
ЕДТА - етилендиаминотетрасирћетна киселина
НЛВ - хидрофилно липофилни баланс
НРК - хемијска потрошња кисеоника
ICP-AES - индуковано куплована плазма са атомском емисионом спектрометријом (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)
IPA - изопропил алкохол, пропан-2ол
IR - инфрацрвена област спектра
mas.% - масени удео
max - максимална вредност
MDK - максимално дозвољена концентрација
mean - средња вредност
min - минимална вредност
MIT - 2-метил-4-изотиазолин-3-он (Methylisothiazolinone)
MSDS - листа безбедности материјала (Material Safety Data Sheet)
NIST - Национални институт за стандарде и технологију (National Institute of Standards and Technology)
ОН[•] - хидроксилни радикал
ОМ - органска материја
U/V - емулзија уље у води
РАМ - површински активна материја
РС - главна компонента (Principal Component)
PLC - логички програмски контролер (Programmable Logic Controller)
r - корелациони коефицијент
SD - стандардна девијација
VIS - видљива област спектра
vol.% - запремински удео
V/U - емулзија вода у уљу
USM - укупне суспендоване материје
UV - ултраљубичаста област спектра
Š - штампарија

КРАТКА БИОГРАФИЈА

Ивана Орос је рођена 18.05.1983. у Новом Саду. Средњу техничку школу „Јован Вукановић“ у Новом Саду, смер типограф, уписала је 1998. године. 2002. године уписала је академске студије на студијском програму Графичко инжењерство и дизајн Факултета техничких наука у Новом Саду, које је завршила 2007. године са просеком 9,41. Уписом докторских студија 2008. године на Факултету техничких наука на Департману за Графичко инжењерство и дизајн стиче педагошко и истраживачко искуство најпре као стипендиста Министарства за науку и технолошки развој Републике Србије (од 2008. до 2010. године), а потом и као сарадник у настави (од 2010. до 2012. године). Ивана Орос је од 2012. године запослена на Факултету техничких наука у Новом Саду у звању истраживач приправник на Пројекту ТР 34014: „Карактеризација кинетике и утицаја високо хазардних “emerging” полутаната отпадних токова графичке индустрије“, финансираног од стране Министарства за образовање, науку и технолошки развој Републике Србије, чији је руководилац Проф. др Јелена Киурски. Ивана Орос је аутор и коаутор 64 научна рада публикованих у научним часописима и презентованих на научним скуповима од којих је 8 са SCI листе.

СПИСАК НАУЧНИХ РАДОВА

M21

1. Kiurski J., Marić B., Adamović D., Mihailović A., Grujić S., **Oros I.**, Krstić J., Register of hazardous materials in printing industry as a tool for sustainable development management, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, Amsterdam, 2012, Vol. 16, Issue 1, pp. 660-667, ISSN: 1364-0321.
2. Kiurski J., Ranogajec J., Vučetić S., Zorić D., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Fired clay with polymer addition as printing developer purifier, *Applied Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2012, Vol. 65, Issue 65-66, pp. 48-52, ISSN: 0169-1317.
3. Kiurski J., Marić B., Aksentijević S., **Oros I.**, Kecić V., Kovačević I., Indoor air quality investigation from screen printing industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, Amsterdam, 2013, Vol. 28, pp. 224-231, ISSN: 1364-0321.

M23

1. Mihailović A., Grujić S., Kiurski J., Krstić J., **Oros I.**, Kovačević I., Occupational noise in printing companies, *Environmental Monitoring and Assessment*, Springer Netherlands, Amsterdam, 2010, Vol. 181, Issue 1-4, pp. 111-122, ISSN: 0167-6369.
2. Kiurski J., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Vojinović Miloradov M., The removal efficiency of heavy metals from spent printing developer, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, North University of Baia Mare, Faculty of Mineral Resources and Environment, Bucharest, 2012, Vol. 7, Issue 1, pp. 5-16, ISSN: 1842-4090.
3. Kiurski J., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Kovačević I., Adsorption feasibility in the Cr(total) ions removal from waste printing developer, *Global NEST Journal*, Global Network Environmental Science and Technology, Athens, 2012, Vol. 14, No. 1, pp. 18-23, ISSN: 1790-7632.
4. Kiurski J., **Oros I.**, Ralević N., Kovačević I., Adamović S., Krstić J., Čomić L., Cluster and principal component analysis in the assessment of fountain solution quality, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, North University of Baia Mare, Faculty of Mineral Resources and Environment, Bucharest, 2013, Vol. 8, No. 1, pp. 19-28, ISSN: 1842-4090.
5. Kiurski J., Ranogajec J., **Oros I.**, Zorić D., Fired clay, an effective natural adsorbent for printing developer purifying, *Fresenius Environmental Bulletin*, PSP - Parlar Scientific Publications, Freising-Weihenstephan, 2013, Vol. 22, No. 12c, pp. 3860-3864, ISSN: 1018-4619.

M32

1. Kiurski J., Vojinović Miloradov M., Vidicki B., Krstić J., **Oros I.**, Đogo M., Milovanović D., Wastewater treatment in printing facilities, *The 7th IMT-GT UNINET and The 3rd Joint International PSU-UNS Conferences (BioScience for the future 2010)*, Book of Abstracts, 2010, Hat Yai, Thailand, pp. 289-289.

M33

1. Adamović D., Vojinović Miloradov M., Kiurski J., Krstić J., **Radin I.**, Đogo M., Benzene in working environment, *The International Conference Engineering of Environment Protection - TOP 2009*, Proceedings, 2009, Bratislava, Slovak Republic, pp. 1-6, ISBN 978-80-227-3096-9.

2. Kiurski J., Vojinović Miloradov M., Krstić J., **Radin Oros I.**, Adamović D., Kovačević I., Chemical treatment of wastewater in printing industry, The 16th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Proceedings, 2009, Szeged, Hungary, pp. 408-411, ISBN 978-963-482-975-1.
3. Kiurski J., **Radin Oros I.**, Krstić J., Adamović S., Vojinović Miloradov M., Mihailović A., Grujić S., The spectrochemical analysis of waste printing inks, XVIII International Scientific and Professional Meeting „ECOLOGICAL TRUTH“ ECO-IST '10, Proceedings, 2010, Apatin, Serbia, pp. 126-132, ISBN 978-86-80987-79-1.
4. Grujić S., Mihailović A., Kiurski J., **Radin Oros I.**, Krstić J., Kovačević I., Frequency analysis at 1/1 octave bands for different types of printing mashines, XVIII International Scientific and Professional Meeting „ECOLOGICAL TRUTH“ ECO-IST '10, Proceedings, 2010, Apatin, Serbia, pp. 162-167, ISBN 978-86-80987-79-1.
5. Kiurski J., **Radin Oros I.**, Krstić J., Đogo M., Milovanović D., Vojinović Miloradov M., Turk Sekulić M., Vidicki B., Treatment and reuse of fountain solution in offset printing, The 16th year of the International Conference Engineering of Environment Protection - TOP 2010, Proceedings, 2010, Bratislava, Slovak Republic, pp. 171-176, ISBN 978-80-970-438-0-3.
6. Krstić J., Kiurski J., **Radin Oros I.**, Đogo M., Milovanović D., Vojinović Miloradov M., Radonić J., Recycle and reuse possibility of waste printing inks, The 16th year of the International Conference Engineering of Environment Protection - TOP 2010, Proceedings, 2010, Bratislava, Slovak Republic, pp. 217-224, ISBN 978-80-970-438-0-3.
7. Kiurski J., Obadović D., Cvetinov M., Adamović S., **Radin Oros I.**, Krstić J., Absorption spectra as the indicator of fountain solution aging, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Physical Chemistry 2010), Proceedings Vol. II, 2010, Belgrade, Serbia, pp. 591-593, ISBN 978-86-82475-18-7.
8. Kiurski J., Krstić J., **Oros I.**, Adamović S., Vojinović Miloradov M., Waste printing inks as a pollutant of graphic environment, 5th International Symposium on Graphic Engineering and Design (GRID '10), Proceedings, 2010, Novi Sad, Serbia, pp. 207-210, ISBN 978-86-7892-294-7.
9. Mihailović A., Grujić S., Kiurski J., Krstić J., **Radin Oros I.**, Comparison of frequency characteristics for folders and cutters in printing companies, 5th International Symposium on Graphic Engineering and Design (GRID '10), Proceedings, 2010, Novi Sad, Serbia, pp. 219-222, ISBN 978-86-7892-294-7.
10. Kiurski J., Adamović S., Krstić J., **Oros I.**, Kovačević I., Mihailović A., Grujić S., Removal of Cu(II) ion from waste printing developer, XIX International Scientific and Professional Meeting „ECOLOGICAL TRUTH“ ECO-IST '11, Proceedings, 2011, Bor, Serbia, pp. 103-109, ISBN 978-86-80987-84-2.
11. Mihailović A., Grujić S., Kiurski J., Krstić J., **Oros I.**, Kovačević I., Characteristics of noise in printing facilities and its relevance to the workers health, XIX International Scientific and Professional Meeting „ECOLOGICAL TRUTH“ ECO-IST '11, Proceedings, 2011, Bor, Serbia, pp. 629-635, ISBN 978-86-80987-84-2.
12. Kiurski J., Krstić J., **Oros I.**, Adamović S., Turk Sekulić M., Mihajlović A., Đogo M., Emission reduction and economic effects of using eco-friendly chemicals in printing, The international conference Engineering of Environment Protection – TOP 2011, Proceedings, 2011, Bratislava, Slovak Republic, pp. 143-148, ISBN 978-80227-3519-3.
13. Kiurski J., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Adamović D., Formaldehyde in screen printing indoor, The 17th International Symposium on Analytical and Environmental

- Problems, Proceedings, 2011, Szeged, Hungary, pp. 189-192, ISBN 978-963-315-066-5.
14. Kiurski J., Đogo M., Turk Sekulić M., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Vojinović Miloradov M., Wastewater characterisation of screen printing, The 17th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Proceedings, 2011, Szeged, Hungary, pp. 172-175, ISBN 978-963-315-066-5.
 15. Kiurski J., **Oros I.**, Adamović S., Čomić L., The composition of sheet-fed offset printing inks, XX International Scientific and Professional Meeting „ECOLOGICAL TRUTH“ ECO-IST '12, Proceedings, 2012, Zaječar, Serbia, pp. 200-205, ISBN 978-86-80987-98-9.
 16. Adamović D., Kiurski J., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Kovačević I., Waste management assessment in screen printing, The international conference Engineering of Environment Protection – TOP 2012, Proceedings, 2012, Bratislava, Slovak Republic, pp. 7-12, ISBN 978-80-227-3723-4.
 17. Kiurski J., Obadović D., Krstić J., **Oros I.**, Cvetinov M., Absorption characteristics of yellow sheet-fed offset printing ink, The 18th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, with Special Emphasis on Heavy Metal Ions as Contaminants, Proceedings, 2012, Szeged, Hungary, pp. 122-125, ISBN 978-963-306-165-7.
 18. Kiurski J., Obadović D., Cvetinov M., Krstić J., **Oros I.**, Absorption characteristics of cyan dyes, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Physical Chemistry 2012), Proceedings Vol. II, 2012, Belgrade, Serbia, pp. 606-608, ISBN 978-86-82475-28-6.
 19. Kiurski J., Ranogajec J., **Oros I.**, Zorić D., Fired clay, an effective natural adsorbent for printing developer purifying, Third International Symposium on Green Chemistry for Environment, health and development, Proceedings, 2012, Skiathos, Greece, pp. 1-6.
 20. Krstić J., Kiurski J., Obadović D., **Oros I.**, Cvetinov M., Absorption characteristics of magenta sheet-fed offset printing ink as an indicator of ink pollution, 6th International Symposium on Graphic Engineering and Design (GRID '12), Proceedings, 2012, Novi Sad, Serbia, pp. 59-63, ISBN 978-86-7892-457-6.
 21. Đaković V., Anđelić G., Kiurski J., **Oros I.**, Kecić V., Assessment Methods for Investment Projects in the Graphic Industry Sector: A Case Study of the Republic of Serbia, 6th International Conference on Engineering and Technology - ICET, Proceedings, 2013, Novi Sad, Serbia, pp. 1-4, ISBN 978-86-7892-510-8.
 22. Kecić V., Aksentijević S., **Oros I.**, Kiurski J., Indoor emission of prepress processes, The 15th Danube-Kris-Mures-Tisa (DKMT) Euroregion Conference on Environment and Health, Proceedings, 2013, Novi Sad, Serbia, pp. 181-186, ISBN 978-86-6253-019-6.
 23. Kiurski J., **Oros I.**, Kecić V., Vojinović Miloradov M., Identification of the main volatile hazards in pad press environments, The 19th International Conference "Engineering for Environment Protection" – TOP, Proceedings, 2013, Bratislava, Slovak Republic, pp. 133-137, ISBN 978-80227-3955-9.
 24. Kiurski J., Marić B., Ranogajec J., **Oros I.**, Kecić V., The economic viability of clay in the adsorption separation of metal ions from waste printing developer, The twentyfirst Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE - 21), Proceedings, 2013, Tenerife, Spain, pp. 417-418.
 25. Kiurski J., Kecić V., **Oros I.**, Aksentijević S., Ralević N., Indoor air quality in photocopying facility with statistical analysis, The 19th International Symposium on

Analytical and Environmental Problems, Proceedings, 2013, Szeged, Hungary, pp. 161-164, ISBN 978-963-315-141-9.

26. Kiurski J., **Oros I.**, Kecić V., Đaković V., Anđelić G., The influence of water hardness on fountain solution quality, The 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Proceedings, 2013, Szeged, Hungary, pp. 165-168, ISBN 978-963-315-141-9.

M34

1. Kiurski J., Vojinović Miloradov M., Krstić J., **Radin Oros I.**, Adamović D., Detection and influence of formaldehyde in the graphic environment, 2nd Symposium of Chemistry and Environment, Book of Abstracts, 2009, Bar, Montenegro, pp. 124-124.
2. Kiurski J., Prica M., Adamović S., **Radin Oros I.**, Krstić J., The possibility of metal removal from used printing developer by natural zeolite and activated carbon, The SETAC Europe 20th Annual Meeting (SETAC 2010), Book of Abstracts, 2010, Seville, Spain, pp. 248-248.
3. Kiurski J., Adamović S., Krstić J., **Oros I.**, Mihailović A., Grujić S., The influence of formaldehyde on printing indoor, 12th Danube-Kris-Mures-Tisa Euroregion Conference on Food, Environment and Health, Book of Abstracts, 2010, Novi Sad, Serbia, pp. 69-69, ISBN 978-86-80995-84-7.
4. Kiurski J., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Grujić S., Mihailović A., Removal efficiency of Zn(II) ions from waste printing developer, 7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD 2010), Book of Abstracts, 2010, Mytilene, Greece, pp. 249-249.
5. Kiurski J., Mihailović A., Grujić S., Krstić J., **Oros I.**, An overview of noise levels in printing companies in Novi Sad, International Symposium of Interdisciplinary Regional Research (ISIRR 2010), Book of Abstracts, 2010, Szeged, Hungary, pp. 157-157, ISBN 978-963-508-600-9.
6. Kiurski J., Adamović D., **Oros I.**, Krstić J., Adamović S., Ozone and volatile organic compounds as prominent pollutants of printing indoor, The SETAC Europe 21st Annual Meeting (SETAC 2011), Book of Abstracts, 2011, Milan, Italy, pp. 257-257.
7. Kiurski J., Ranogajec J., Pašalić S., Petrović S., Zorić D., **Oros I.**, Adamović S., Clay derivative materials with polymer addition as adsorbent for Zn(II) ion removal from printing developer, EUROCLAY 2011 - Clay science at the crossroad of civilizations, 2011, Antalya, Turkey, pp. 266-267.
8. Kiurski J., Ranogajec J., Zoric D., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., A Modified Clay Material as Cost-Effective Sorbent for Waste Printing Developer Decontamination, The SETAC Europe 22st Annual Meeting (SETAC 2012), Book of Abstracts, 2012, Berlin, Germany, pp. 295-296.
9. Kiurski J., Obadovic D., **Oros I.**, Cvetinovic M., Absorption spectra as the indicator of black ink aging during the sheet-fed offset press, The 13th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC13), Book of Abstracts, 2012, Moscow, Russia, pp. 112, ISBN 978-5-89513-295-1.
10. Kiurski J., **Oros I.**, Ranogajec J., Kecić V., Novel adsorbent applicability for decontamination of printing wastewater, European Geosciences Union General Assembly 2013, Book of Abstracts, 2013, Wien, Austria, Vo. 15, No. 10724.
11. Kiurski J., Kecić V., **Oros I.**, Anđelić G., Đaković V., Pollutants emission during the printing on collagen casings for meat products, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSECS 8), Book of Abstracts, 2013, Belgrade, Serbia, pp. 249, ISBN 978-86-7132-053-5.

12. **Oros I.**, Kiurski J., Kecić V., Obadović D., Correlation between internal structure and spectral behavior of carbon black as indicator of ink aging process, 20th International Conference on Environmental Indicators (ICEI), Book of Abstract, 2013, Trier, Germany, pp. 86.

M51

1. Kiurski J., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Đogo M., Detection and quantification of ozone in screen printing facilities, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, World Academy of Science, Engineering and Technology, Venice, 2011, Vol. 7, Issue 75, pp. 923-928, ISSN: 1307-6884.
2. Kiurski J., Adamović D., **Oros I.**, Krstić J., Adamović S., Vojinović Miloradov M., Kovačević I., Correlation between ozone and total VOCs in printing environment, Journal of Chemistry and Chemical Engineering, David Publishing Company, Chicago, 2011, Vol. 5, Issue 5, pp. 423-428, ISSN: 1934-7375.
3. Kiurski J., Adamović S., Krstić J., **Oros I.**, Vojinović Miloradov M., Adsorption efficiency of low-cost materials in the removal of Zn(II) ions from printing developer, Acta Technica Corviniensis, Faculty of Engineering-Hunedoara, Romania, Hunedoara, 2011, Vol. 4, pp. 61-66, ISSN: 2067-3809.
4. Kiurski J., Maric B., Djakovic V., Adamovic S., **Oros I.**, Krstic J., The impact factors of the enviromental pollution and workers health in printing industry, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, World Academy of Science, Engineering and Technology, Dubai, 2012, Vol. 0, Issue 61, pp. 897-900, ISSN: 1307-6884.
5. Kiurski J., Nedović Lj., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Čomić L., Formaldehyde as Screen Printing Indoor Pollutant, International Journal of Structural and Civil Engineering, IJSCE, New Delhi, 2012, Vol. 1, Issue 2, pp. 18-25, ISSN: 2277-7032.
6. Kiurski J., Nedović Lj., Adamović S., **Oros I.**, Krstić J., Kovačević I., Čomić L., Nonlinear Correlation Model in the Assessment of Screen Printing Indoor Pollution, American Journal of Environmental Engineering, Scientific & Academic Publishing, Los Angeles, 2012, Vol. 2, Issue 2, pp. 35-38, ISSN: 2166-465X.
7. Kiurski J., **Oros I.**, Ralević N., Kovačević I., Adamović S., Krstić J., Nedović Lj., Multivariate Statistical Interpretation of Fountain Solutions as Indicator of Environmental Pollution, Journal of Environmental Indicators, International Society of Environmental Indicators, New York, Vol. 7, pp. 11-19.
8. **Oros I.**, The influence of physico-chemical parameters of fountain solution on print quality, International Journal of Modern Engineering Research, IJMER, India, 2012, Vol. 2, No. 5, pp. 3585-3593, ISSN: 2249-6645.
9. Kiurski J., Kecić V., **Oros I.**, Ranogajec J., Ammonia release during photocopying operations, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, World Academy of Science, Engineering and Technology, Lisbon, 2014, Vol. 8, Issue 4, pp. 692-696, ISSN: 1307-6884.
10. Kiurski J., Aksentijević S., **Oros I.**, Kecić V., Đogo M., Ketones emissions during pad printing process, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, World Academy of Science, Engineering and Technology, Istanbul, 2014, Vol. 8, Issue 5, pp. 1034-1037, ISSN: 1307-6884.

M53

1. Kiurski J., **Oros I.**, The influence of pH/conductivity of fountain solution on dot circularity, line and text raggedness, Journal of Graphic Engineering and Design,

Faculty of Technical Sciences - Graphic Engineering and Design, Novi Sad, 2012, Vol. 3, No. 2, pp. 1-7, ISSN: 2217-379X.

2. Karičić T., **Oros I.**, Kiurski J., Prečišćavanje otpadnog razvijača bentonitom, Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, No. 16, pp. 3531-3534, ISSN: 0350-428X.

M63

1. **Radin I.**, Kiurski J., Vojinović Miloradov M., Prica M., Fišl J., Upravljanje otpadom ofset štampe, 4. Naučno - stručni simpozijum GRID, Zbornik radova, 2008, Novi Sad, Srbija, pp. 275-279, ISBN 978-86-7892-145-2.
2. **Radin Oros I.**, Krstić J., Kiurski J., Vojinović Miloradov M., Adamović D., Reciklaža sredstva za vlaženje u procesu ofset štampe, Naučno-stručni skup Eko-ist 09, Zbornik radova, 2009, Kladovo, Srbija, pp. 113-116, ISBN 978-86-80987-69-9.
3. Krstić J., **Radin Oros I.**, Kiurski J., Vojinović Miloradov M., Adamović D., Mogućnost iskorišćenja otpadnih štamparskih boja, Naučno-stručni skup „Zaštita i zdravlje na radu i zaštita životne sredine“, Zbornik radova, 2009, Banja Luka, Bosna, pp. 825-830, ISBN 978-99938-846-2-0.
4. Kiurski J., Adamović S. **Oros I.**, Adamović D., Krstić J., Total VOCs emissions from screen printing, 50. Jubilarno savetovanje Srpskog hemijskog društva, Zbornik radova, 2012, Beograd, Srbija, pp. 116-119, ISBN 978-86-7132-049-8.

M64

1. Kiurski J., **Oros I.**, Kecić V., Vojinović Miloradov M., Aksentijević S., Isopropyl alcohol in manual screen printing environment, 6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine (EnviroChem 2013) sa međunarodnim učešćem, Knjiga izvoda, 2013., Vršac, Srbija, pp. 354-355, ISBN 978-86-7132-052-8.