



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Μελέτη Αλληλεπιδράσεως Υποστρώματος και Μελάνης κατά την Απομελάνωση

Δημήτριος Ε. Τσάτσης



Εργασία υποβληθείσα για την απόκτηση
Διδακτορικού Διπλώματος

ΑΘΗΝΑ

Μάιος 2020

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Απόστολος Βλυσίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Εμμανουήλ Κούκιος, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτριος Οικονομίδης, Συνταξιούχος Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Απόστολος Βλυσίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτριος Καρώνης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εμμανουήλ Κούκιος, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Γεράσιμος Λυμπεράτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτριος Οικονομίδης, Συνταξιούχος Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα
(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Η Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε, μερικώς, με χρηματοδότηση από τον Ειδικό
Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του ΕΜΠ.

«...Στο παρόν είμαστε κληρονόμοι όλου του παρελθόντος· η αρχαϊκή μνήμη μας ανήκει όσο και η χθεσινή. Ο
εαυτός μας μονίμως χάσκει και μονίμως ολοκληρώνεται.

Η ανάκληση αγρεύει υλικό μέσα από το βασίλειο της ιδιωτικής απουσίας. Όλοι «λείπουν» από το παρελθόν
τους. Οριστικά και αμετάκλητα. Τους πλάθει αυτό που δεν είναι πια, αυτό που παρήλθε, που δεν μετέχει
στο παρόν· κατά συνέπεια η αναδρομή άγεται πριν απ' όλα από την νοσταλγία – ενίοτε το πένθος για τον
απολεσθέντα χρόνο...»

Κωστής Παπαγιώργης στο «Περί Μνήμης»

... καθώς η παρούσα διδακτορική διατριβή ενώ ουσιαστικά εκπονήθηκε στο παρελθόν η ολοκλήρωση της
συγγραφής της συνέβη αρκετά χρόνια αργότερα με αποτέλεσμα τη συστολή του δικού μου μνημονικού
χρόνου...

Πρόλογος

Το ανά χείρας σύγγραμμα αποτελεί το επιστέγασμα της διδακτορικής μου διατριβής, η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) και είχε ως κύριο στόχο να προσδιορίσει τις παραμέτρους που επιδρούν στη δυσχέρεια της απομελάνωσης των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου και να μελετήσει φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους απομελάνωσης, όπως την αξιοποίηση κατάλληλων ενζύμων.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή είχε σχεδόν ολοκληρωθεί στις αρχές του 2011. Προσωπικοί λόγοι με ανάγκασαν να διακόψω τη συγγραφή της. Το τελευταίο χρονικό διάστημα, στηριζόμενος στο μεγαλύτερο μέρος της πειραματικής εργασίας που πραγματοποιήθηκε από το 2004 έως το 2010, κατάφερα να ολοκληρώσω τη συγγραφή. Σε όλα τα χρόνια της υλοποίησής της, έλαβα τη σημαντική υποστήριξη και συνδρομή κάποιων προσώπων, στα οποία οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Πρωτίστως, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ κ. Δημήτριο Οικονομίδη, συνταξιούχο σήμερα, ο οποίος ήταν και ο επόπτης της διατριβής μου. Θέλω να τον ευχαριστήσω για τη συνεργασία, την καθοδήγηση, το παράδειγμά του και, εν τέλει, τη φιλία του. Επίσης, τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη και την παρότρυνση για την ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου. Εκφράζω, επίσης, τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Απόστολο Βλυσίδα για την ανάληψη του ρόλου του επόπτη κατά το τελευταίο χρονικό διάστημα εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής και για τη συνεργασία του.

Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω τους υπεύθυνους της βιομηχανικής εταιρείας «ΜΕΛ Μακεδονική Εταιρεία Χάρτου Α.Ε.» με έδρα τη Θεσσαλονίκη, οι οποίοι μου επέτρεψαν να επισκέπτομαι ανά τακτά χρονικά διαστήματα το εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της εταιρείας και να πραγματοποιώ τις αναγκαίες μετρήσεις για την εργασία μου. Ευχαριστώ, ακόμη, τον Απόλλωνα Καρούση, τον Ηλία Καλοφωτιά, τον Δημήτρη Παπαχρήστο και τον Λάζαρο Σίσκο για τη εξαιρετική συνεργασία τους στο πλαίσιο εκπόνησης των διπλωματικών εργασιών τους, των οποίων είχα την εποπτεία.

Επίσης, ευχαριστώ τα άτομα που εργάζονται στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και ιδιαιτέρως τον Πέτρο Σχοινά, για τη βοήθειά τους στη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Ευχαριστώ, ακόμη και το προσωπικό του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών του ΕΜΠ, και ιδιαιτέρως την Καθηγήτρια Μαγδαληνή Κροκίδα, για τη διάθεση του εξοπλισμού της Θερμιδομετρίας Διαφορικής Σάρωσης. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω την εταιρεία Novozymes Greece G.A. και ιδιαίτερα τον κ. Ιωάννη Παγιασλή, Account Manager, για την παροχή των ενζυμικών σκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επιπροσθέτως, οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη του προσωπικού του Εργαστηρίου Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την παραχώρηση του εξοπλισμού τους ώστε να μετρηθεί η ενεργότητα των εν λόγω σκευασμάτων.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον κ. Κωνσταντίνο Μανσούρ, Χημικό και εργαζόμενο σε διαφορετικές ελληνικές χαρτοποιίες για περισσότερα από 35 έτη, για όλες εκείνες τις πάντοτε ενδιαφέρουσες πρωινές συνομιλίες μας, όπου μέσω των σπαραγμάτων αναμνήσεών του γνώρισα ένα μέρος της ζωής της χαρτοβιομηχανίας των δεκαετιών του '60 και του '70 και έναν εξαιρετικό άνθρωπο.

Τέλος, σε πιο προσωπικό επίπεδο, οι θερμότερες ευχαριστίες μου προς τον Βαγγέλη, την Αφροδίτη, την Όλγα και την Κατερίνα είναι δεδομένες τόσο για τη στήριξή τους σε κάθε μου δράση όσο και για την αγάπη τους και ξεπερνούν τα όρια της εργασίας αυτής.

Δημήτρης Τσάτσος

Μάιος 2020

Περίληψη

Η αρχική εκτίμηση πως η καθολική κυριαρχία της ψηφιακής τεχνολογίας θα οδηγούσε στη μείωση της κατανάλωσης του χαρτιού δεν επιβεβαιώνεται έως σήμερα. Το 2015 παρήχθησαν 407,6 εκατομμύρια τόνοι προϊόντων χάρτου, παγκοσμίως, με την Ασία να κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό. Από την ποσότητα αυτή, περίπου, το 40 % αποτελούν τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης. Εντούτοις, ο βαθμός αξιοποίησης αυτών των χρησιμοποιημένων χαρτιών (Office Waste Paper) από τη βιομηχανία ανακύκλωσης χάρτου είναι πάρα πολύ χαμηλός. Ένας από τους βασικότερους λόγους στους οποίους οφείλεται το φαινόμενο αυτό είναι η μικρή αποτελεσματικότητα απομελάνωσης που παρουσιάζει η διεργασία της επίπλευσης όταν τροφοδοτείται με χαρτιά που έχουν τυπωθεί σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και σε εκτυπωτές laser.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως στόχο να προσδιορίσει τις παραμέτρους που επιδρούν στη δυσχέρεια της απομελάνωσης των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου και να μελετηθεί φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους απομελάνωσης, όπως την αξιοποίηση επιλεγμένων ενζύμων. Αποτελείται από τέσσερις ερευνητικούς κύκλους: Α'. προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου, Β'. μελέτη της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser, Γ'. μελέτη και αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα, και Δ'. εξέταση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου.

Κατά τον Α' ερευνητικό κύκλο, διαπιστώθηκε πως η απόδοση της επίπλευσης, με την πιλοτική μονάδα που χρησιμοποιήθηκε, κυμαίνεται από 75 έως 80 % κ.β. Το υπόστρωμα δε φάνηκε να διαδραματίζει αξιοσημείωτο ρόλο στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου. Αντίθετα, παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση της απομελανωσιμότητας αναλόγως του toner και του φωτοαντιγραφικού μηχανήματος. Η επίδραση αυτών στην αποτελεσματικότητα απομελάνωσης μελετήθηκε διεξοδικά στην Β' ερευνητικό κύκλο.

Κατά τον Β' ερευνητικό κύκλο, επιτεύχθηκε η συλλογή από 21 μηχανήματα εκτύπωσης πλήθους διαφορετικών εμπορικών οίκων (ο μισός αριθμός αυτών ήταν εκτυπωτές laser και ο άλλος μισός φωτοαντιγραφικά μηχανήματα) ικανοποιητικού εύρους διαφορετικών χαρακτηριστικών. Επί παραδείγματι, οι ταχύτητες των μηχανημάτων κυμαινόταν από 8 σελίδες το λεπτό (ppm) έως 90 σελίδες το λεπτό (ppm). Αρκετά toner περιείχαν συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού και αρκετά πολυεστερική ρητίνη, ενώ ορισμένα από αυτά περιείχαν και οξειδία σιδήρου. Σε μία σειρά δοκιμών θερμοδομετρίας Διαφορικής Σάρωσης παρατηρήθηκε πως όλα τα ξηρογραφικά μελάνια παρουσίασαν παρόμοιο θερμοδομετρικό αποτύπωμα στο θερμοκρασιακό εύρος από 100 έως 150 °C, όπου εμφανίζεται το σημείο μαλάκυνσής τους (softening point). Στο πλαίσιο του συγκεκριμένου ερευνητικού κύκλου αποδείχθηκε η σημαντικά διαφορετική απομελανωσιμότητα που παρουσιάζουν χαρτιά τυπωμένα σε διαφορετικά φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser. Οι κυριότερες περιπτώσεις μη απομελανωσιμότητας εστιάζονται στα ξηρογραφικά μελάνια που περιέχουν συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού και οξειδία σιδήρου. Η χαμηλή ταχύτητα τύπωσης συχνά συνοδεύει τις συγκεκριμένες περιπτώσεις και θεωρείται ένας επιπλέον παράγοντας που οδηγεί σε δυσκολίες απομελάνωσης. Οι εν λόγω περιπτώσεις οδηγούν στο σχηματισμό, κατά την πολτοποίηση, μεγάλων σωματιδίων μελανιού, τα οποία συχνά εγκλωβίζουν ίνες χαρτιού, με αποτέλεσμα η επίπλευση των συσσωματωμάτων αυτών να καθίσταται απίθανη. Επομένως, στις περιπτώσεις αυτές, τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσιάζουν πλήθος ορατών μαύρων στιγμάτων (specks) που κατέχουν αθροιστικά συνολική επιφάνεια συχνά άνω των 1000 mm²/m² χαρτιού. Σε αντίθεση, μερικές από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν παρουσίασαν στα απομελανωμένα χαρτιά πολύ μικρή συνολική επιφάνεια στιγμάτων, η οποία έφτανε και κάτω των 100 mm²/m². Οι εν λόγω περιπτώσεις αφορούσαν κυρίως toner που περιείχαν πολυεστερική ρητίνη ενώ, οπωσδήποτε, απουσίαζαν οξειδία σιδήρου. Η απομελανωσιμότητα των συγκεκριμένων περιπτώσεων κρίνεται ιδιαίτερος ικανοποιητική ειδικά αν ληφθεί υπ' όψιν πως οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε πολύ ήπιες συνθήκες πολτοποίησης και χωρίς την προσθήκη βοηθητικών χημικών αντιδραστηρίων.

Σε ότι αφορά το βαθμό ανάκλασης (brightness), η τιμή του οποίου συνιστά μία ικανοποιητική ένδειξη της λευκότητας, δεν παρατηρήθηκαν πολύ σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των περιπτώσεων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα η τιμή του βαθμού ανάκλασης των απομελανωμένων χαρτιών κυμάνθηκε από 88 έως 93 %. Στην περίπτωση των «τυφλών» δοκιμών (όπου η πρώτη ύλη ήταν ατύπωτο χαρτί) η αντίστοιχη τιμή ήταν περίπου 94 %, γεγονός που υποδεικνύει πως σχεδόν όλα τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσιάζουν πολύ υψηλή λευκότητα. Αυτό συνεπάγεται την αμελητέα ύπαρξη αόρατων σωματιδίων μελανιού στα απομελανωμένα χαρτιά.

Κατά τον Γ' ερευνητικό κύκλο, διαπιστώθηκε ότι οι οπτικές ιδιότητες των παραγόμενων φύλλων χαρτιού διαφοροποιούνται, ανάλογα με τις επικρατούσες κάθε φορά συνθήκες της πολτοποίησης. Η αύξηση ξεχωριστά της θερμοκρασίας (από 40 σε 60 °C), του χρόνου (από 20 σε 40 min) και της περιεκτικότητας πολτοποίησης (από 4,5 σε 7,5 %), ή σε συνδυασμό μεταξύ τους, επέφερε τη μείωση της επιφάνειας των στιγμάτων των παραγόμενων φύλλων χαρτιού. Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα παρατηρήθηκε κατά την περίπτωση της «υψηλής» τιμής και των τριών παραγόντων (ΘΧΠ), οπότε επιτεύχθηκε ποσοστό μείωσης συνολικής επιφάνειας στιγμάτων 98,4 %, ενώ στην περίπτωση των «χαμηλών» τους τιμών (θχη) διαπιστώθηκε αντίστοιχη μείωση κατά 91,1 %. Η παράμετρος με την μεγαλύτερη θετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα απομελάνωσης φάνηκε πως ήταν η περιεκτικότητα της πολτοποίησης, ενώ η παράμετρος της θερμοκρασίας είχε μικρότερη επίδραση. Γενικά διαπιστώθηκε πως η αύξηση της έντασης των συνθηκών πολτοποίησης οδηγεί σε κατάτμηση των σωματιδίων μελανιού σε μέγεθος καταλληλότερο για την απομάκρυνσή τους από το αιώρημα ινών μέσω της μεθόδου της επίπλευσης.

Κατά τον Δ' ερευνητικό κύκλο, διαπιστώθηκε πως οι δοκιμές απομελάνωσης με τη χρήση ενζύμων (Accellerase 1500, Novozymes 342, Cellusoft CR, Cellusoft AP και Cellusoft L.) παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες στις οποίες τα ένζυμα είχαν προηγουμένως απενεργοποιηθεί. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση των δοκιμών εκείνων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Novozymes 342. Στην περίπτωση αυτή οι «τυφλές» δοκιμές απομελάνωσης παρουσίασαν μικρότερη μέση τιμή επιφάνειας στιγμάτων στο απομελανωμένο χαρτί από ότι οι αντίστοιχες δοκιμές ενζυμικής απομελάνωσης. Ακόμη, διαπιστώθηκε πως μόνο μία περίπτωση ενζυμικής απομελάνωσης (αυτή στην οποία χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft CR) παρουσίασε καλύτερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση μελανίων σε σχέση με εκείνες τις δοκιμές κατά τις οποίες δεν πραγματοποιήθηκε το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας (δοκιμές μη ενζυμικής απομελάνωσης). Οι δύο προαναφερθείσες διαπιστώσεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως για τις συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασίας, τιμής pH, χρόνου) ενζυμικής επεξεργασίας η χρήση ενζύμου οδηγεί σε αποτελεσματικότερη απομελάνωση αλλά, παράλληλα, η εφαρμογή των συνθηκών αυτών επιδρά στην επίπλευση και δύναται να οδηγήσει σε χαμηλότερα επίπεδα απομελανωσιμότητας σε σχέση με τις περιπτώσεις εκείνες κατά τις οποίες δεν χρησιμοποιείται η ενζυμική επεξεργασία.

Όλα τα ενζυμικά σκευάσματα που οδήγησαν σε χαμηλότερη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης μέσω της επίπλευσης, σε σχέση με την περίπτωση που δεν υπήρχε το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας, δρούσαν ιδανικά σε όξινες περιοχές του pH, ενώ, αντίθετα, η περίπτωση ενζυμικής επεξεργασίας που παρουσίασε βελτιωμένη απομελανωσιμότητα απαιτούσε ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες. Φαίνεται, λοιπόν, πως οι όξινες συνθήκες ενζυμικής επεξεργασίας δυσχεραίνουν την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης, πιθανώς, γιατί μειώνεται η ποσότητα των περιεχομένων ανόργανων προσθέτων. Η προσθήκη νιτρικού οξέος στο στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των ανόργανων πληρωτικών υλικών (κυρίως ανθρακικού ασβεστίου) που υπάρχουν στο χαρτοπολτό. Η ύπαρξη ανόργανων πληρωτικών υλικών στο αιώρημα των ινών κατά το στάδιο της επίπλευσης φαίνεται να υποβοηθά την απομάκρυνση των μελανίων. Επίσης, η ύπαρξη ανόργανων πληρωτικών υλικών στο χαρτί που παράγεται μετά την απομελάνωση οδηγεί σε αύξηση της λευκότητάς του. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός στην αυξημένη λευκότητα των πληρωτικών υλικών και αφετέρου στο ότι η ύπαρξη αυτών στο χαρτί βελτιώνει την επιπεδότητά του.

Εν κατακλείδι, το σημαντικό ζήτημα, για τις χαρτοβιομηχανίες της απομελάνωσης χαρτιών γραφείου φαίνεται πως πρέπει να τεθεί σε μία νέα βάση, σύμφωνα με την οποία να αίρεται η τακτική της κοινής αντιμετώπισης των διαφορετικών κλασμάτων παλαιόχαρτου που είναι τυπωμένα με ξηρογραφικά μελάνια, αφού τα κλάσματα αυτά παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικά χαρακτηριστικά ως προς την

απομελανωσιμότητά τους. Η συνεργασία των βιομηχανιών αυτών με τις βιομηχανίες κατασκευής φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και μελανιών toner θα μπορούσε να οδηγήσει στην εφαρμογή κανόνων μέσω των οποίων τα χαρτιά που χαρακτηρίζονται ως απορρίμματα γραφείου να εμφανίζουν υψηλή απομελανωσιμότητα, ακόμη και με ήπιες συνθήκες πολτοποίησης, και έτσι να μπορούν να αξιοποιηθούν ως πρώτη ύλη για ανακυκλωμένα χαρτιά υψηλής ποιότητας. Όσον αφορά τη δυνατότητα αξιοποίησης των ενζύμων στην απομελάνωση των χαρτιών προτείνεται η συνέχιση της έρευνας να επικεντρωθεί σε ενζυμικά σκευάσματα που λειτουργούν βέλτιστα σε αλκαλικές συνθήκες και να περιλάβει και άλλα είδη χαρτιών τυπωμένων με την ξηρογραφική μέθοδο (χαρτιών τυπωμένων σε διαφορετικά φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser). Επίσης, προτείνεται ο έλεγχος της επίδρασης της ποσότητας των ενζυμικών σκευασμάτων στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών καθώς και η μελέτη της μεταβολής των μηχανικών αντοχών των τελευταίων.

Executive Summary

The estimation that the universal dominance of digital technology would lead to reduced paper consumption has not been confirmed until today. In 2015, 407.6 million tonnes of paper products were produced worldwide, with Asia accounting for the largest share. Of this quantity, about 40 % constitutes graphic papers; however, the rate of utilization of graphic papers by the recycling industry is very low. One of the main reasons for this phenomenon is the low efficiency of the deinking process and in particular of the flotation applied to office waste paper (OWP) printed on copiers and laser printers.

This thesis aims to determine the parameters that affect the deinkability of OWP resulting in low deinking yields and to study the application of environmentally friendly deinking methods, such as the application of enzymes. In this context, four laboratory experimental sets were conducted. The first experimental set (A) included laboratory preliminary experiments and testing of the effect of the substrate and of the ink on the deinking of OWP. The study of the deinking efficiency of OWP printed on copiers and laser printers was investigated during the second experimental set (B). The third experimental set (C) was focused on the investigation of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper through the flotation process. Finally, the fourth experimental set (D) included the investigation of the effect of cellulases application on the deinking of OWP.

Based on the results from the first set of experiments, the flotation efficiency of the pilot unit used for the conduction of the experiments ranged between 75 % and 80 % w/w. The substrate (office waste paper) didn't play a significant role in the deinking of OWP. On the contrary, the impact of the type of toner and the model of the copier were both significant to the final deinkability. Those parameters were further studied during the second experimental set.

During the second experimental set, 21 printers (half laser printers and the rest photocopiers) with a satisfactory range of different characteristics were selected. For example, machine speeds ranged from 8 pages per minute (ppm) to 90 pages per minute (ppm). Moreover, many toners contained styrene-acrylate copolymers while others consisted of polyester resins, some of which contained iron oxides. In a series of Differential Scanning Calorimetry tests, it was observed that all the xerographic inks exhibited a similar calorimetric footprint in the temperature range of 100 to 150 °C, where their softening point appeared. This research cycle has demonstrated the remarkably different deinkability of paper printed on different copiers and laser printers. It was proved that the presence of styrene-acrylate copolymers and iron oxides in the toner resulted in reduced deinkability. The low printing speed (which mostly applies in these cases) is considered an additional factor that leads to difficulties in the deinking process. Under those initial circumstances, large ink particles are formed during pulping, which often trap paper fibers, thus making the flakes unlikely to float. Therefore, in these cases, the total surface area of specks often exceeded 1000 mm² per m² deinked paper surface. In contrast, some of the cases studied exhibited very small total surface area which was well below 100 mm² specks surface per m² deinked paper surface resulting after printing with toners containing polyester resin and certainly free of iron oxides. Those positive results are even more optimistic considering that the experiments were conducted under mild conditions and minimal use of chemical reagents. Regarding the degree of brightness, the value of which is a good indication of whiteness, no significant differences were observed amongst the cases studied. Specifically, the brightness values of the deinked papers ranged from 88 % to 93 %. In the case of the blank tests (unprinted paper) the respective value was 94 %, which further supports the notion that deinked papers present a high level of brightness. This testifies the presence of negligible amount of invisible ink particles on the deinked paper.

During the third experimental set, it was proven that the optical properties of the produced paper sheets varied according to the prevailing conditions of pulping. In particular, by increasing the temperature (from 40 °C to 60 °C), time (from 20 min to 40 min) and pulping consistencies (from 4.5 % to 7.5 %) separately or in combination, led to a decrease in the surface area of specks on the

produced sheets of paper. The highest efficiency was observed in the case of the "high" values of all three factors ΘΧΠ (60 °C, 40 min, 7.5 %), which resulted in a 98.4 % decrease in total surface area, while in the case of "low" values θχπ (40 °C, 20 min, 4.5 %) a corresponding decrease of 91.1 % was calculated. The parameter with the greatest positive effect on the deinking efficiency appeared to be the pulping consistency while temperature was the parameter with the least effect. It was attested that after increasing the intensity of the pulping conditions, the size of the ink particles become more suitable for their removal from the fiber suspension by the flotation method.

During the fourth experimental set, it was observed that the deinking experiments using enzymes (Accellerase 1500, Novozymes 342, Cellusoft CR, Cellusoft AP and Cellusoft L.) generally achieved better results in comparison with those in which the enzymes were previously deactivated, with the exception of the application of Novozymes 342 enzyme preparation. In this case, the "blind" tests showed a lower mean surface area value on the paper than the corresponding enzymatic deinking tests. Furthermore, it was found that only one case of enzymatic deinking (the one using the Cellusoft CR enzyme preparation) showed better efficiency in the removal of inks compared to those in which the enzyme processing step was not performed. Those two findings suggest that enzyme pre-treatment under these specific conditions (temperature, pH, time) can lead to more efficient deinking but, at the same time, the application of these conditions affects flotation and may lead to lower levels of degradation compared to the cases where no enzymatic treatment is used.

All enzyme preparations that led to lower deinking efficiency by flotation, in comparison with the cases that enzymatic treatment was not applied, were highly effective in acidic pH, whereas the enzymatic treatment case which showed improved deinkability demanded slightly alkaline conditions. It therefore appears that acidic enzymatic conditions decrease the flotation efficiency, possibly due to a reduction of the amount of inorganic additives. The addition of nitric acid at the stage of enzymatic treatment leads to a reduction in the amount of inorganic fillers (mainly calcium carbonate) present in the pulp. The presence of inorganic fillers in the fiber suspension during the floating stage seems to assist in the removal of inks. Also, the presence of inorganic fillers on paper produced after deinking resulted in an increase of its whiteness. This is due both to the increased whiteness of the fillers and the fact that their presence on paper improves their flatness.

In conclusion, given the significantly different characteristics of OWP in terms of their deinkability it is important for the pulp and paper industry to lay a new ground on which to abolish the common approach of commonly treating different fractions of scrap xerographic and laser-printed paper. The co-operation of these industries with the producers of photocopiers and toner cartridges could lead to the application of rules that make office waste paper highly deinkable, even under mild conditions, and thus can be used as raw material for high quality recycled paper. Concerning the potential of enzymes as a means to increase deinkability, it is recommended that further research should be conducted under alkaline conditions and to include other types of printed paper with the xerographic method (paper printed on different photocopiers and laser copiers). It is also suggested to test the effect of the amount of enzyme preparations on the degradability of the papers as well as to study the change in mechanical strengths of the latter.

Κατάλογος δημοσιευμένων εργασιών

Ακολουθώς παρατίθενται οι εργασίες που εκπονήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης διδακτορικής διατριβής και οι οποίες δημοσιεύτηκαν σε επιστημονικά περιοδικά ή πρακτικά επιστημονικών συνεδρίων.

Δημοσιεύσεις σε περιοδικά με σύστημα κριτών

Tsatsis, D. E., Valta, K. A., Vlyssides, A. G., & Economides, D. G. (2019). Assessment of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(4): 103258.

Tsatsis, D. E., Papachristos, D. K., Valta, K. A., Vlyssides, A. G. & Economides, D. G. (2017). Enzymatic deinking for recycling of office waste paper. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(2): 1744-1753.

Δημοσιεύσεις σε πρακτικά επιστημονικών συνεδρίων

Tsatsis, D. E., Papachristos, D. K. & Economides, D. G. (2011). Biological Deinking For Recycling Of Xerographic Printed Papers. *2nd International Exergy, Life Cycle Assessment, and Sustainability Workshop & Symposium (ELCAS)*.

Τσάτσης, Δ. Ε., Καλοφωτιάς, Η. Β., Διαμαντής, Γ. Ι. & Οικονομίδης, Δ. Γ. (2009). Μελέτη της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser. *7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής [πρακτικά]*. Πάτρα: ΠΕΣΧΜ.

Τσάτσης, Δ. Ε., Καρούσης, Α. Ι. & Οικονομίδης, Δ. Γ. (2007). Αξιολόγηση της Επίπλευσης ως Διεργασίας Απομελάνωσης σε Χαρτιά που Συνιστούν Απορρίμματα Γραφείου Συνεδρίου. *6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής [πρακτικά]*. Αθήνα: ΠΕΣΧΜ.

Λοιπές δημοσιεύσεις σε πρακτικά επιστημονικών συνεδρίων και ημερίδων

Τσάτσης Δ. (2011). Εκπομπές αέριων ρύπων από την καύση pellets σε εγκαταστάσεις θέρμανσης κτιρίων. Ημερίδα: «Βιομάζα-Βιοενέργεια: Το σήμερα και το αύριο». Ecocity - Bioenergy Expo 2011, Αθήνα (3/12/2011).

Tsatsis D. E. & Koroneos C. J. (2011) Environmental Benefits From Natural Gas Cogeneration: The Case Of Corrugated Cardboard Life Cycle, *2nd International Exergy, Life Cycle Assessment, and Sustainability Workshop & Symposium (ELCAS)*.

Tsatsis, D. E. & Koroneos, C. J. (2009). Environmental Impacts of Corrugated Cardboard Life Cycle. *1st International Exergy, Life Cycle Assessment, and Sustainability Workshop & Symposium (ELCAS)*.

Κατσουλάκος Ν., Δούλος Η., Γουλιάμου Α., **Τσάτσης Δ.** (2010). Η Συμβολή της Περιβαλλοντικής Οικονομίας στον Ολοκληρωμένο Ενεργειακό Σχεδιασμό. *Συνέδριο: Ενέργεια: Σημερινή Εικόνα – Σχεδιασμός – Προοπτικές [πρακτικά]*. Αθήνα: ΤΕΕ.

Διαμαντής Γ., **Τσάτσης Δ.**, Οικονομίδης Δ. (2009). Σύγκριση της βαφικής ικανότητας από φυσικές βαφές της χημικής με την μηχανική χαρτόμαζα. *7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής [πρακτικά]*. Πάτρα: ΠΕΣΧΜ.

Πίνακας Περιεχομένων

Κατάλογος Συμβόλων - Ακρονυμίων	xxvii
Αντιστοιχία βασικών εννοιών με ξένους όρους.....	xxix
ΜΕΡΟΣ Α: Θεωρητικό Μέρος	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Η εξέλιξη και ο ρόλος του χαρτιού	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Η ιστορία του χαρτιού.....	1
1.3 Το ξύλο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων χάρτου	8
1.4 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού.....	9
1.4.1 Χαρτιά γραφής	11
1.4.2 Χαρτιά συσκευασίας και χαρτόνια	13
1.4.3 Χαρτιά υγιεινής-καθαριότητας	17
1.4.4 Ειδικές κατηγορίες χαρτιού και χαρτονιού	17
1.5 Στοιχεία παραγωγής και κατανάλωσης χαρτιού.....	20
1.5.1 Κατανάλωση προϊόντων χάρτου	20
1.5.2 Παραγωγή προϊόντων χάρτου	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Η ανακύκλωση του χαρτιού.....	28
2.1 Εισαγωγή.....	28
2.2 Οι πρώτες ύλες της βιομηχανίας ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου	28
2.3 Η ανακύκλωση προϊόντων χάρτου	36
2.3.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή	36
2.3.2 Η ευρωπαϊκή κατάσταση	36
2.4 Τιμές παλαιόχαρτου.....	42
2.5 Ελληνική Βιομηχανία Παραγωγής Χάρτου	43
2.5.1 Παρουσίαση Κλάδου Χαρτοποιίας και Κατασκευής Χάρτινων Προϊόντων	43
2.5.2 Στοιχεία ΕΛΣΤΑΤ αναφορικά με την Παραγωγή, τις Πωλήσεις και τον Αριθμό Επιχειρήσεων του Κλάδου Χαρτοποιίας και Κατασκευής Χάρτινων Προϊόντων (2008-2012)	47
2.6 Διεργασίες ανακύκλωσης παλαιόχαρτου	53
2.6.1 Πολτοποίηση.....	54
2.6.2 Καθαρισμός δευτερογενούς χαρτόμαζας.....	58
2.6.3 Απομελάνωση.....	59
2.6.4 Χρήση προσθέτων.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την ανακύκλωση προϊόντων του χάρτου	72
3.1 Εισαγωγή.....	72
3.2 Σύντομη συγκριτική περιβαλλοντική αποτίμηση από τη λειτουργία μονάδων παραγωγής πρωτογενών και ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου.....	72
3.2.1 Χρήση πρώτων υλών και κατανάλωση δέντρων	72
3.2.2 Ζητήματα περί της διαχείρισης στερεών απορριμμάτων	73
3.2.3 Κατανάλωση ενέργειας	73

3.2.4 Αέριες εκπομπές	73
3.2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από το στάδιο της λεύκανσης	74
3.3 Περιβαλλοντικά ζητήματα κατά την παραγωγή ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου	75
3.3.1 Κατανάλωση νερού	75
3.3.2 Κατανάλωση ενέργειας	77
3.3.3 Υγρά απόβλητα	79
3.3.4 Στερεά απορρίμματα	83
3.3.5 Αέριες εκπομπές	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Απομελάνωση χαρτιών γραφείου	87
4.1 Εισαγωγή	87
4.2 Ξηρογραφική μέθοδος και χαρακτηριστικά toner	87
4.2.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή	87
4.2.2 Αρχή λειτουργίας	88
4.2.3 Σύσταση και ιδιότητες toner.....	90
4.2.4 Ιδιότητες του χαρτιού κατάλληλες για τη διαδικασία της τύπωσης	93
4.3 Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου	94
4.4 Ενζυμική απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου	102
4.4.1 Εισαγωγή	102
4.4.2 Ιστορική αναδρομή	102
4.4.3 Κινητική ενζυμικής δράσης	103
4.4.4 Παρεμπόδιση της ενζυμικής δράσης	106
4.4.5 Τεχνολογική κατάταξη ενζύμων.....	107
4.4.6 Πηγές ενζύμων	107
4.4.7 Τα ένζυμα στη βιομηχανία	108
4.4.8 Τα ένζυμα στη χαρτοβιομηχανία	108
4.4.9 Η αξιοποίηση των ενζύμων στην απομελάνωση-Επισκόπηση συναφούς βιβλιογραφίας....	109
ΜΕΡΟΣ Β - Μεθοδολογία της έρευνας.....	119
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – Εργαστηριακός εξοπλισμός και μέθοδοι πειραματικής έρευνας.....	119
5.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός και πιλοτικό σύστημα απομελάνωσης χάρτου	119
5.2 Εργαστηριακές μέθοδοι προσδιορισμού	123
5.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού υγρασίας στο χαρτί.....	123
5.2.2 Προσδιορισμός τέφρας χαρτιού	124
5.2.3 Μέθοδος προσδιορισμού οπτικών ιδιοτήτων στο παραγόμενο χαρτί	125
5.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού της ολικής σκληρότητας του νερού	127
5.2.5 Μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης χλωρίου του νερού	128
5.2.6 Μέθοδος προσδιορισμού ενεργότητας ενζυμικών σκευασμάτων	128
5.3 Ερευνητικό πρωτόκολλο	129
5.3.1 Α΄ ερευνητικός κύκλος: προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου	129
5.3.2 Β΄ ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser.....	132
5.3.3 Γ΄ ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελάνωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα	136

5.3.4 Δ' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου.....	138
ΜΕΡΟΣ Γ – Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	141
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Αποτελέσματα και συζήτηση της έρευνας	141
6.1 Α' ερευνητικός κύκλος: προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου.....	141
6.1.1 Έλεγχος ποιότητας νερού.....	141
6.1.2 Υπολογισμός υγρασίας	142
6.1.3 Ισοζύγιο μάζας κατά την απομελάνωση.....	143
6.1.4 Προκαταρκτική διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωσιμότητα χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου	145
6.2 Β' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser	159
6.2.1 Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χαρτιών που έχουν τυπωθεί σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα	159
6.2.2 Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χαρτιών που έχουν τυπωθεί σε εκτυπωτές laser	177
6.3 Γ' ερευνητικός κύκλος: μελέτη και αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελάνωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα	205
6.4 Δ' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου.....	222
ΜΕΡΟΣ Δ – Συμπεράσματα έρευνας και προτάσεις	251
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – Συμπεράσματα έρευνας και προτάσεις	251
7.1 Α' ερευνητικός κύκλος: προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου.....	251
7.2 Β' ερευνητικός κύκλος: μελέτη της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser	252
7.3 Γ' ερευνητικός κύκλος: μελέτη και αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελάνωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα	253
7.4 Δ' ερευνητικός κύκλος: εξέταση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου.....	254
Βιβλιογραφικές αναφορές	I

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Διαδικασία παρασκευής χαρτιού σε αρχαία ιαπωνική μονάδα	2
Εικόνα 2: Κατηγορίες κυματοειδών χαρτονιών (Τσάτσης 2008).....	15
Εικόνα 3: Εποπτική κατηγοριοποίηση παραγόμενων προϊόντων χάρτου	19
Εικόνα 4: Παγκόσμια κατανάλωση προϊόντων χάρτου (1961-2005).....	21
Εικόνα 5: Κατανομή παγκόσμιας κατανάλωσης προϊόντων χάρτου (2005)	22
Εικόνα 6: Παγκόσμια κατανομή κατανάλωσης προϊόντων χάρτου (2015)	22
Εικόνα 7: Κατανάλωση προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (1992-2005)	23
Εικόνα 8: Κατανάλωση προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (2005)	23
Εικόνα 9: Παγκόσμια παραγωγή προϊόντων χάρτου (1961-2005).....	24
Εικόνα 10: Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής προϊόντων χάρτου (2005)	24
Εικόνα 11: Παγκόσμια κατανομή παραγωγής προϊόντων χάρτου (2015).....	25
Εικόνα 12: Παραγωγή προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (1992-2005)	25
Εικόνα 13: Παραγωγή προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (2005)	26
Εικόνα 14: Διαχείριση στερεών απορριμμάτων ανά kg/άτομο παραγόμενης ποσότητας στην ΕΕ	36
Εικόνα 15: Παραγωγή και διαχείριση στερεών απορριμμάτων στην ΕΕ.....	37
Εικόνα 16: Ποσοστό (%) ανακύκλωσης παλαιόχαρτου στην Ευρώπη	39
Εικόνα 17: Αξιοποίηση ειδών παλαιόχαρτου στην παραγωγή διαφόρων ποιοτήτων προϊόντων χάρτου στα κράτη-μέλη του CEPI το 2005 και το 2016 (CEPI 2005, CEPI 2016)/ Ιδία επεξεργασία.....	42
Εικόνα 18: Συνοπτικό διάγραμμα διεργασιών ανακύκλωσης του παλαιόχαρτου.....	54
Εικόνα 19: Σκαρίφημα πολτοποιητή χαμηλής περιεκτικότητας (Οικονομίδης 2005)	55
Εικόνα 20: Σκαρίφημα πολτοποιητή υψηλής περιεκτικότητας (Οικονομίδης 2005).....	56
Εικόνα 21: Καταλληλότητα μεθόδων απομελάνωσης αναλόγως του μεγέθους των σωματιδίων μελανιού.....	60
Εικόνα 22: Εικόνες από (α) χαρτί χωρίς πληρωτικά, (β) χαρτί με πληρωτικά και (γ) επιχρισμένο χαρτί (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλτά 2015)	69
Εικόνα 23: Συνοπτική αναπαράσταση των ροών ύλης και ενέργειας σε μονάδα ανακύκλωσης παλαιόχαρτου	74
Εικόνα 24: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μονάδων παραγωγής προϊόντων χάρτου.....	76
Εικόνα 25: Το κείμενο του πρώτου ξηρογραφικού ειδώλου (Xerox 1999)	87
Εικόνα 26: Το πρώτο εμπορικό μοντέλο φωτοαντιγραφικού μηχανήματος εργαστηριακής χρήσης ..	88
Εικόνα 27: Βασικά στάδια ξηρογραφικής μεθόδου	89

Εικόνα 28: Προσκόλληση των σωματιδίων του toner στην επιφάνεια του χαρτιού (Sipi 2002)	90
Εικόνα 29: Ένας κόκκος toner μεγέθους 100 μm, αποτελούμενος από έναν φορέα πολυμερούς στην περιφέρεια του οποίου φέρονται σωματίδια χρωστικής, όπως φαίνεται από φωτογραφία που ελήφθη από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) (EPPIC n.d.).....	91
Εικόνα 30: Σύγκριση συμβατικού (εικόνες στα αριστερά) και χημικώς επεξεργασμένου toner (εικόνες στα δεξιά). Τα σωματίδια του χημικώς επεξεργασμένου είναι μικρότερα από αυτά του συμβατικού (Μεγέθυνση της μικροφωτογραφίας x 1.000) (Fluharty 2008, Fluharty 2005).	92
Εικόνα 31: Σύγκριση του σχηματισμού των σωματιδίων ενός συμβατικού (αριστερά) κι ενός χημικά επεξεργασμένου toner (δεξιά) (Fluharty 2005, Fluharty 2008).....	93
Εικόνα 32: Συσσωμάτωμα toner και ινών (Τσάτσης et al. 2009)	96
Εικόνα 33: Διάγραμμα της ταχύτητας μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος (Stryer 1994).....	104
Εικόνα 34: Διάγραμμα της ταχύτητας V μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος [S] για ένα ένζυμο που υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten (Vmax η μέγιστη ταχύτητα και K _M είναι η σταθερά Michaelis) (Stryer 1994).....	105
Εικόνα 35: Επίδραση του pH στην ενζυμική δράση	106
Εικόνα 36: Ο μηχανισμός δράσης των κυτταρινασών στην απομελάνωση (Bajrai 2014)	110
Εικόνα 37: Πολτοποιητής Maelstrom (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009).....	120
Εικόνα 38: Εσωτερικό πολτοποιητή Maelstrom (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)	121
Εικόνα 39: Πιλοτική μονάδα επίπλευσης τύπου IAF (Induced Air Flotation) (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)	121
Εικόνα 40: Ασπρόμαυρη εικόνα των φυσαλίδων αέρα που εισάγονται στο κελί επίπλευσης (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)	122
Εικόνα 41: (α) Εργαστηριακή φυλλοποιητική συσκευή του Οίκου Lorentzen & Wettre (Σουηδία), τύπου SCA (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009) (β) Σχηματική παρουσίαση της φυλλοποιητικής συσκευής.....	123
Εικόνα 42: Διάταξη ενζυμικής επεξεργασίας (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2010)	124
Εικόνα 43: (α) Χρωματόμετρο DR. Lange, μοντέλου Micro Color (β) Οπτική δομή χρωματόμετρου, (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2007)	126
Εικόνα 44: Πρότυπη εικόνα τύπωσης χαρτιών μεγέθους A4 που απομελανώθηκαν.....	132
Εικόνα 45: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τριχώδες σωματίδιο μελανιού (hairy particle)	199

Εικόνα 46: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα τυπωμένου γράμματος σε χαρτί	200
Εικόνα 47: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα τυπωμένου γράμματος σε χαρτί (η Εικόνα 46 σε μεγέθυνση)	200
Εικόνα 48: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα ατύπτου γράμματος σε χαρτί	201
Εικόνα 49: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα ατύπτου γράμματος σε χαρτί (η Εικόνα 48 σε μεγέθυνση)	202
Εικόνα 50: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά μεγάλων διαστάσεων και επιμήκεις σωματίδιο μελανιού.....	202
Εικόνα 51: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά μεγάλων διαστάσεων και επιμήκεις σωματίδιο μελανιού.....	203
Εικόνα 52: Γεωμετρική αναπαράσταση ενός 2^3 σχεδιασμού (Levine et al. 2001, Κίτσος 1994)	217
Εικόνα 53: Εικόνα (μεγέθυνσης x100) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση στην περίπτωση μη ενζυμικής απομελάνωσης	244
Εικόνα 54: Εικόνα ηλεκτρονικού (μεγέθυνσης x500) μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση στην περίπτωση μη ενζυμικής απομελάνωσης	245
Εικόνα 55: Εικόνα (μεγέθυνσης x100) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση περίπτωσης ενζυμικής απομελάνωσης με τη χρήση του σκευάσματος Cellusoft L.....	246
Εικόνα 56: Εικόνα ηλεκτρονικού (μεγέθυνσης x500) μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση περίπτωσης ενζυμικής απομελάνωσης με τη χρήση του σκευάσματος Cellusoft L	246

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Η διάδοση της τέχνης της χαρτοποιίας στη Δύση (Scott 1989)	7
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά κυματοειδών χαρτιών (Kirwan 2005).....	15
Πίνακας 3: Κατά κεφαλή κατανάλωση προϊόντων χάρτου	20
Πίνακας 4: Κατανομή απορριμμάτων που διατίθενται για καύση και ταφή (E.E.-Εκτίμηση για το 2000)	37
Πίνακας 5: Αξιοποίηση ανακτημένων χαρτιών στα κράτη CEPI το έτος 2005	40
Πίνακας 6: Αξιοποίηση ανακτημένων χαρτιών στα κράτη CEPI το έτος 2016	41
Πίνακας 7: Κατηγοριοποίηση ΣΤΑΚΟΔ 2008: Τμήμα 17 - Χαρτοποιία και κατασκευή χάρτινων προϊόντων (Βαλτά 2015, ΕΛΣΤΑΤ 2016).....	43
Πίνακας 8: Αριθμός επιχειρήσεων που δραστηριοποιούνται στην χαρτοποιία και στην κατασκευή χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα σύμφωνα με την ΕΛΣΤΑΤ για τα έτη 2008 - 2012 (Βαλτά 2015, ΕΛΣΤΑΤ 2016)	47
Πίνακας 9: Παραγόμενη ποσότητα (kg) προϊόντων του κλάδου της χαρτοποιίας και της κατασκευής χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα σύμφωνα με την ΕΛΣΤΑΤ για τα έτη 2008 - 2012	48
Πίνακας 10: Επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στον κλάδο της χαρτοποιίας και κατασκευής χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα ανά τάξη NACE (Βαλτά 2015).....	51
Πίνακας 11: Οι κυριότερες ακαθαρσίες που περιέχονται στο παλαιόχαρτο (Holik 2006)	58
Πίνακας 12: Πρόσθετα μονάδων ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου (IPPC 2001)	66
Πίνακας 13: Σύγκριση Καολίνη, GCC και PCC, (ως προς τις τιμές των ιδιοτήτων, που ενδιαφέρουν τη χαρτοβιομηχανία) (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλτά 2015)	70
Πίνακας 14: Ενδεικτικές Τιμές Χαρακτηριστικών Ιδιοτήτων <i>Ασβεστικών Αθρακικών Πληρωτικών</i> της Χαρτοβιομηχανίας (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλτά 2015).....	71
Πίνακας 15: Κατανάλωση νερού κατά την παραγωγή διαφόρων δευτερογενών προϊόντων χάρτου .	77
Πίνακας 16: Κατανάλωση ενέργειας σε βιομηχανίες ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου (IPPC 2001)	78
Πίνακας 17: Μέσες τιμές ρυπαντικού φορτίου υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού, μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία και πριν διοχετευθούν σε μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (IPPC 2001).....	80
Πίνακας 18: Μέσες τιμές ρυπαντικού φορτίου υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού, μετά από επιτόπια πρωτοβάθμια και βιολογική επεξεργασία (IPPC 2001).....	81
Πίνακας 19: Αποδεκτές τιμές περιεκτικότητας σε ξηρή ύλη των στερεών απορριμμάτων των βιομηχανιών παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού (IPPC 2001).....	83
Πίνακας 20: Απορριπτόμενα υλικά από τις βιομηχανίες ανακύκλωσης χάρτου αναλόγως της ποιότητας των τελικών προϊόντων (IPPC 2001, Holik 2006).....	84

Πίνακας 21: Τυπική σύσταση ιλύος από τα στάδια καθαρισμού του νερού των διεργασιών μίας βιομηχανίας ανακύκλωσης χάρτου (Monte, et al. 2009, IPPC 2001)	85
Πίνακας 22: Στερεά απορρίμματα από διάφορα στάδια μίας βιομηχανίας ανακύκλωσης χάρτου (Holik 2006).....	85
Πίνακας 23: Δεδομένα αερίων εκπομπών από την καύση των στερεών απορριμμάτων (συμπεριλαμβανομένων των λασπών) δύο γερμανικών βιομηχανιών ανακύκλωσης χάρτου (IPPC 2001)	86
Πίνακας 24: Τεχνολογικά οφέλη από την αξιοποίηση ενζύμων στη βιομηχανία χάρτου (Aehle 2007)	109
Πίνακας 25: Επισκόπηση ερευνών σχετικών με την αξιοποίηση των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου	112
Πίνακας 26: Βασικός εργαστηριακός εξοπλισμός για τη διεξαγωγή των πειραματικών κύκλων	119
Πίνακας 27: Χαρακτηρισμός του νερού αναλόγως της σκληρότητάς του (Merck 1974)	128
Πίνακας 28: Σύσταση των toner των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα προκαταρκτικά πειράματα απομελάνωσης.....	129
Πίνακας 29: Σύσταση χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων.....	130
Πίνακας 30: Σύσταση χαρτιού "IQ Economy".....	133
Πίνακας 31: Χαρακτηριστικά εκτυπωτών laser και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών	133
Πίνακας 32: Χαρακτηριστικά φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών	134
Πίνακας 33: Βασικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιηθέντων ενζυμικών σκευασμάτων.....	139
Πίνακας 34: Πειραματικές μετρήσεις και υπολογισμός σκληρότητας του νερού του εργαστηρίου (18.01.2007).....	141
Πίνακας 35: Πειραματικές μετρήσεις και υπολογισμός σκληρότητας του νερού του εργαστηρίου (29.11.2007).....	141
Πίνακας 36: Πειραματικά αποτελέσματα για τη μέση τιμή της υγρασίας μετά από παραμονή 60 min των καψιδίων σε φούρνο με αέρα	142
Πίνακας 37: Πειραματικά αποτελέσματα τριών διαφορετικών ημερών για τη μέση τιμή της υγρασίας μετά από παραμονή 30 min των καψιδίων σε φούρνο με αέρα	143
Πίνακας 38: Περιεκτικότητα σε στερεά του αιωρήματος των ινών και του αφρού συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης.....	144
Πίνακας 39: Χαρακτηριστικά μηχανημάτων laser και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών στην περίπτωση χαρτιών που παρουσίασαν τη μικρότερη απομελανωσιμότητα	204
Πίνακας 40: Χαρακτηριστικά μηχανημάτων laser και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών στην περίπτωση χαρτιών που παρουσίασαν την υψηλότερη απομελανωσιμότητα	204

Πίνακας 41: Αρχικός και τελικός αριθμός των μεγάλων σιγμάτων (>350 μm) και η υπολογιζόμενη μείωσή τους συναρτήσει των συνθηκών πολτοποίησης	216
Πίνακας 42: Αρχικός αριθμός των μικρών σιγμάτων (50-150 μm) συναρτήσει των συνθηκών πολτοποίησης	216
Πίνακας 43: Αποτελέσματα από έναν 2 ³ παραγοντικό σχεδιασμό.....	217
Πίνακας 44: Πίνακας αντιθέσεων (Levine et al. 2001).....	218
Πίνακας 45: Πίνακας εύρεσης εκτίμησης επίδρασης και ποσοστιαίας συνεισφοράς	220
Πίνακας 46: Πίνακας υπολογισμού P-Value	220
Πίνακας 47: Ανάλυση διακύμανσης ενός 2 ³ παραγοντικού σχεδιασμού	221
Πίνακας 48: Ποσοστά περιεχόμενης τέφρας στην πρώτη ύλη (τυπωμένο χαρτί)	243
Πίνακας 49: Ποσοστά περιεχόμενης τέφρας στο δείγμα του απορριπτόμενου υλικού	244

Κατάλογος Διαγραμμάτων

- Διάγραμμα 1:** Μεταβολή της περιεκτικότητας κ.β. (%) ξ.χ. του αιωρήματος στην επίπλευση **145**
- Διάγραμμα 2:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 **146**
- Διάγραμμα 3:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 **146**
- Διάγραμμα 4:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 **147**
- Διάγραμμα 5:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 **148**
- Διάγραμμα 6:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008 **148**
- Διάγραμμα 7:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008 **149**
- Διάγραμμα 8:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008 **150**
- Διάγραμμα 9:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008 **150**
- Διάγραμμα 10:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405 **151**
- Διάγραμμα 11:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405 **152**
- Διάγραμμα 12:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405..... **152**

Διάγραμμα 13: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405	153
Διάγραμμα 14: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220	154
Διάγραμμα 15: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220	154
Διάγραμμα 16: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220.....	155
Διάγραμμα 17: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220	156
Διάγραμμα 18: Επιφάνεια σιγμάτων συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Gestetner Dsm645	156
Διάγραμμα 19: Επιφάνεια σιγμάτων συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Rex Rotary 9008.....	157
Διάγραμμα 20: Επιφάνεια σιγμάτων συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Sharp AR-405.....	157
Διάγραμμα 21: Επιφάνεια σιγμάτων συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Canon NP 6220.....	158
Διάγραμμα 22: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέση διάμετρο των σιγμάτων (μm) στο σύνολο των απομελανωμένων δειγμάτων	158
Διάγραμμα 23: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C1.....	160
Διάγραμμα 24: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C1.....	161
Διάγραμμα 25: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C1	161
Διάγραμμα 26: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C2.....	162
Διάγραμμα 27: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C2.....	162
Διάγραμμα 28: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C2	163

Διάγραμμα 29: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C3.....	163
Διάγραμμα 30: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C3.....	164
Διάγραμμα 31: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C3	165
Διάγραμμα 32: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C4.....	165
Διάγραμμα 33: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C4.....	166
Διάγραμμα 34: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C4	166
Διάγραμμα 35: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C5.....	167
Διάγραμμα 36: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C5.....	168
Διάγραμμα 37: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C5	168
Διάγραμμα 38: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C6.....	169
Διάγραμμα 39: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C6.....	169
Διάγραμμα 40: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C6	170
Διάγραμμα 41: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C7.....	171
Διάγραμμα 42: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C7.....	171
Διάγραμμα 43: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C7	172
Διάγραμμα 44: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C8.....	172
Διάγραμμα 45: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C8.....	173
Διάγραμμα 46: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C8	173

Διάγραμμα 47: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C9.....	174
Διάγραμμα 48: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C9.....	174
Διάγραμμα 49: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C9	175
Διάγραμμα 50: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C10	176
Διάγραμμα 51: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C10	176
Διάγραμμα 52: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C10	177
Διάγραμμα 53: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L1	177
Διάγραμμα 54: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L1	178
Διάγραμμα 55: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L1.....	178
Διάγραμμα 56: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L2	179
Διάγραμμα 57: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L2	180
Διάγραμμα 58: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L2.....	180
Διάγραμμα 59: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L3	181
Διάγραμμα 60: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L3	181
Διάγραμμα 61: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L3.....	182
Διάγραμμα 62: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L4	182
Διάγραμμα 63: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L4	183
Διάγραμμα 64: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L4.....	183

Διάγραμμα 65: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L5	184
Διάγραμμα 66: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L5	184
Διάγραμμα 67: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L5.....	185
Διάγραμμα 68: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L6	186
Διάγραμμα 69: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L6	186
Διάγραμμα 70: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L6.....	187
Διάγραμμα 71: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L7	187
Διάγραμμα 72: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L7	188
Διάγραμμα 73: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L7.....	188
Διάγραμμα 74: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L8	189
Διάγραμμα 75: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L8	189
Διάγραμμα 76: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L8.....	190
Διάγραμμα 77: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L9	191
Διάγραμμα 78: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L9	191
Διάγραμμα 79: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L9.....	192
Διάγραμμα 80: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L10	192
Διάγραμμα 81: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L10	193
Διάγραμμα 82: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L10.....	193

Διάγραμμα 83: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L11	194
Διάγραμμα 84: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L11	194
Διάγραμμα 85: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L11.....	195
Διάγραμμα 86: Συνολική επιφάνεια στιγμάτων, για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από εκτυπωτές laser, πριν και μετά την απομελάνωση	195
Διάγραμμα 87: Συνολική επιφάνεια στιγμάτων, για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, πριν και μετά την απομελάνωση	196
Διάγραμμα 88: Βαθμός ανάκλασης (%) για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από εκτυπωτές laser, πριν και μετά την απομελάνωση.....	197
Διάγραμμα 89: Βαθμός ανάκλασης (%) για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, πριν και μετά την απομελάνωση	197
Διάγραμμα 90: Ποσοστιαία κατανομή μεγέθους στιγμάτων με το πέρας της πολτοποίησης.....	198
Διάγραμμα 91: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $\Pi = 4,5\text{ \% κ.β.}$	206
Διάγραμμα 92: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $\Pi = 4,5\text{ \% κ.β.}$	206
Διάγραμμα 93: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40\text{ min}$, $\Pi = 4,5\text{ \% κ.β.}$	207
Διάγραμμα 94: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $\Pi = 7,5\text{ \% κ.β.}$	208
Διάγραμμα 95: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $\Pi = 7,5\text{ \% κ.β.}$	208
Διάγραμμα 96: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40\text{ min}$, $\Pi = 4,5\text{ \% κ.β.}$	209
Διάγραμμα 97: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40\text{ min}$, $\Pi = 7,5\text{ \% κ.β.}$	210
Διάγραμμα 98: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40\text{ min}$, $\Pi = 7,5\text{ \% κ.β.}$	210
Διάγραμμα 99: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για το σύνολο των δυνατών περιπτώσεων διαφορετικών συνθήκης πολτοποίησης.....	211
Διάγραμμα 100: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) πριν και μετά την επίπλευση συναρτήσει όλων των δυνατών περιπτώσεων	212

Διάγραμμα 101: Αριθμός σιγμάτων (αριθμός/ m^2) πριν και μετά την επίπλευση συναρτήσει όλων των δυνατών περιπτώσεων	212
Διάγραμμα 102: Αποτελεσματικότητα της διεργασίας της επίπλευσης (%) συναρτήσει όλων των δυνατών περιπτώσεων πολτοποίησης.....	213
Διάγραμμα 103: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέση διάμετρο των σιγμάτων (μm) στο σύνολο των απομελανωμένων δειγμάτων	214
Διάγραμμα 104: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέσο εβαδόν επιφάνειας των σιγμάτων (mm^2) στο σύνολο των απομελανωμένων δειγμάτων	215
Διάγραμμα 105: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέση διάμετρο των σιγμάτων (μm), με ταυτόχρονη διάκριση την αύξηση ή μη (περίπτωση $\theta\chi\pi$) ενός (περίπτωση $\Theta\chi\pi$, $\theta\chi\pi$, $\theta\chi\pi$), δύο (περίπτωση $\Theta\chi\pi$, $\Theta\chi\pi$, $\theta\chi\pi$) ή τριών (περίπτωση $\Theta\chi\pi$) παραγόντων κατά την πολτοποίηση	215
Διάγραμμα 106: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου	222
Διάγραμμα 107: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου.....	223
Διάγραμμα 108: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου	223
Διάγραμμα 109: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342	224
Διάγραμμα 110: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342	225
Διάγραμμα 111: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342.....	225
Διάγραμμα 112: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)	226
Διάγραμμα 113: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)	227
Διάγραμμα 114: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).....	227
Διάγραμμα 115: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR	228

Διάγραμμα 116: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR	228
Διάγραμμα 117: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR	229
Διάγραμμα 118: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).....	230
Διάγραμμα 119: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).....	230
Διάγραμμα 120: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).....	231
Διάγραμμα 121: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP.....	231
Διάγραμμα 122: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP.....	232
Διάγραμμα 123: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP	232
Διάγραμμα 124: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)	233
Διάγραμμα 125: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).....	234
Διάγραμμα 126: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).....	234
Διάγραμμα 127: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500	235
Διάγραμμα 128: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500	236

- Διάγραμμα 129:** Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 **236**
- Διάγραμμα 130:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου) **237**
- Διάγραμμα 131:** Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου) **237**
- Διάγραμμα 132:** Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου) **238**
- Διάγραμμα 133:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L **239**
- Διάγραμμα 134:** Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L **239**
- Διάγραμμα 135:** Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L **240**
- Διάγραμμα 136:** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου) **241**
- Διάγραμμα 137:** Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου) **241**
- Διάγραμμα 138:** Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου) **242**
- Διάγραμμα 139:** Συνολική επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) στην αρχή και στο τέλος της επίπλευσης για το σύνολο των μελετηθέντων περιπτώσεων. **242**
- Διάγραμμα 140:** Συνολικός αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) στην αρχή και στο τέλος της επίπλευσης για το σύνολο των μελετηθέντων περιπτώσεων **247**
- Διάγραμμα 141:** Βαθμός ανάκλασης (%) στην αρχή και στο τέλος της επίπλευσης για το σύνολο των μελετηθέντων περιπτώσεων. **248**
- Διάγραμμα 142:** Ποσοστιαία κατανομή μεγέθους σιγμάτων πριν το στάδιο της επίπλευσης. **249**

Κατάλογος Συμβόλων - Ακρονυμίων

[S]	Συγκέντρωση υποστρώματος ενζύμων
[E]	Συγκέντρωση ενζύμου
[ES]	Συγκέντρωση συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος
AKZ	Ανάλυση Κύκλου Ζωής
ANOVA	Ανάλυση Διακύμανσης (Analysis of Variance)
ASTM	Αμερικάνικη Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών (American Society for Testing and Material)
GCC	Ανθρακικό ασβέστιο σε σκόνη
PCC	Ιζηματοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο
CEPI	Συνομοσπονδία Ευρωπαϊκών Βιομηχανιών Χάρτου (Confederation of European Paper Industries)
cP (centipoise)	Μονάδα μέτρησης ιξώδους ($1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ P}$)
CPT	Χημικώς Επεξεργασμένο Toner (Chemically Processed Toner)
DNS	Δινιτροσαλικυλικού οξύ
EDTA	Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ
FPU	Μονάδα μέτρησης ενεργότητας κυτταρινάσης (Filter Paper Unit): 1 FPU αντιστοιχεί στην ενεργότητα κυτταρινάσης που παράγει 1 μmol γλυκόζης σε 1 min
mm^2/m^2	Επιφάνεια στιγμάτων ανά μονάδα επιφάνειας παραγόμενου χαρτιού (όταν αναφέρεται στο περιεχόμενο στιγμάτων των χαρτιών απομελανωμένων και μη)
MOW papers	Μικτά Χαρτιά που αποτελούν Απορρίμματα Γραφείου (Mixed Office Waste Paper)
n.d.	no date (χωρίς χρονολογία: αναφέρεται σε βιβλιογραφική αναφορά χωρίς χρονολογία έκδοσης)
Nr/m^2	Αριθμός στιγμάτων ανά μονάδα επιφάνειας παραγόμενου χαρτιού (όταν αναφέρεται στο περιεχόμενο στιγμάτων των χαρτιών απομελανωμένων και μη)
$^{\circ}\text{d}$	Γερμανικοί βαθμοί σκληρότητας νερού
PEO	Οξειδίο πολυαιθυλενίου
ppm	Σελίδες ανά λεπτό (Pages per minute)
PVC	Πολυβινυλοχλωρίδιο
rpm	Περιστροφές το λεπτό (Revolutions per minute)
SEM	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope)
SS	Άθροισμα Τετραγώνων (Sum of Squares)
SSE	Σφάλμα Αθροίσματος Τετραγώνων (Error Sum of Squares)
SST	Ολικό Άθροισμα Τετραγώνων (Total Sum of Squares)

TAPPI	Ένωση βιομηχανιών χαρτοπολτού και χαρτιού (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)
T_g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
U (IU)	Διεθνής μονάδα ενεργότητας ενζύμου: ποσότητα ενζύμου που προκαλεί την μετατροπή 1 μ mole υποστρώματος ανά λεπτό στους 25° C.
ΕΛΣΤΑΤ	Ελληνική Στατιστική Αρχή
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 40$ °C, $t = 20$ min, $\Pi = 4,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 60$ °C, $t = 20$ min, $\Pi = 4,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 40$ °C, $t = 40$ min, $\Pi = 4,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 40$ °C, $t = 20$ min, $\Pi = 7,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 60$ °C, $t = 40$ min, $\Pi = 4,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 60$ °C, $t = 20$ min, $\Pi = 7,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 40$ °C, $t = 40$ min, $\Pi = 7,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
$\theta_{\chi\eta}$	Συνθήκες πολτοποίησης: $T = 60$ °C, $t = 40$ min, $\Pi = 7,5$ % κ.β. (T: θερμοκρασία, t: χρόνος, Π : περιεκτικότητα)
κ.β.	Κατά βάρος
κ.β.ξ.χ	Κατά βάρος ξηρού χαρτιού
MA	Μαλεϊκός ανυδρίτης
ξ.χ.	ξηρό χαρτί

Αντιστοιχία βασικών εννοιών με ξένους όρους

Αιώρημα ινών	Fiber suspension
Ακετυλογλυκομανναστεράση	Acetylglucomananesterase
Αλουμίνα (οξειδίο του αργιλίου)	Alumina
Άμορφη πυριτία	Amorphous silica
Άμορφος άνθρακας	Carbon black
Απενεργοποιημένα ένζυμα	Deactivated enzymes
Απομελάνωση	Deinking
Απομελανωσιμότητα	Deinkability
Βαθμός ανάκλασης	Brightness
Βαφές	Dyes
Βαφή σύμπλοκων μετάλλων	Complementary metals dye
Γαλακτανάση	Galactanase
Γκρι χαρτόνια	Grey board
Δείκτης ανάκτησης C	Collection rate
Δείκτης ανακύκλωσης R	Recycling rate
Δείκτης επαναχρησιμοποίησης U	Utilization rate
Διασπορά	Dispersion
Διοξείδιο του πυριτίου	Silicon dioxide
Διοξείδιο του τιτανίου	Titanium dioxide
Δυναμική επιφανειακή τάση	Dynamic surface tension
Έκπλυση	Washing
Εκτυπωτές laser	Laser printer
Ελαφρώς τυπωμένα λευκασμένα, χαρτόνια kraft	Lightly printed bleached sulphate board
Εμποτισμός	Impregnation
Ενδογλυκανάση	Endoglucanase
Ενδομαννανάση	Endomannanase
Ενεργές επιφανειακά ουσίες (αλλιώς, τασιενεργές ουσίες ή επιφανειοδραστικές ουσίες)	Surfactants
Επίπλευση	Flotation
Ημικυτταρινάση	Semi-cellulase
Θειική μέθοδος πολτοποίησης	Kraft process
Ιξώδες	Viscosity
Καθαρισμός	Cleaning
Καρναουβικός κηρός	Carnauba wax

Κελί επίπλευσης	Cell flotation
Κηροί	Waxes
Κοσκίνισμα	Screening
Κυματοειδή χαρτιά	Corrugated papers
Κυτταρινάση	Cellulase
Λακκάση	Laccase
Λεύκανση	Bleaching
Λιπάση	Lipase
Μελάνια inkjet	Inkjet Inks
Μέσο μέγεθος σωματιδίων	Mean particle size
Μεταπυριτικό νάτριο	Sodium silicate
Μετρίως επιχρισμένα χαρτιά	MWC – Medium Weight Coated
Μη κρουστική τεχνολογία εκτύπωσης	Non-impact printing technology
Μικτά ανακτημένα χαρτιά και χαρτόνια	Mixed recovered paper and board
Ξηρογραφία	Xerography
Ξηρογραφικά μελάνια	Xerographic inks
Ξυλανάση	Xylanase
Οξειδίο σιδήρου	Iron oxide
Παλαιά κυματοειδή χαρτοκιβώτια	OCC – Old Corrugated Containers
Παλιόχαρτο υψηλής ποιότητας κατάλληλο για απομελάνωση	High-Grade Deinking
Περιεκτικότητα πολτοποίησης	Pulping consistency
Πηκτινάση	Pectinase
Πιγμέντο	Pigment
Ποιότητες Kraft	Kraft grades
Πολτοποίηση	Pulping
Πολτοποιητής	Pulper
Πολυαιθυλένιο	Polyethylene
Πολυαιθυλένιο και κηροί λιπαρών αμιδίων	Polyethylene and waxes of fatty amides
Πολυγαλακτουρονάση	Polyglacturonase
Πολυεστέρας	Polyester
Πολυεστερική ρητίνη	Polyester Resin
Πολυμερές στυρενίου	Styrene polymer
Πολυμερική ρητίνη	Polymer resin
Πρόσθετο ελέγχου	Controlling additive

Σημείο μαλάκυνσης	Softening point
Σημείο τήξης	Melting point
Στίγματα	Specks
Συμπολυμερές με διακλαδώσεις	Branched copolymers
Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού	Styrene acrylate copolymer
Συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου	Styrene butadiene copolymer
Ταξινομημένα χαρτιά γραφείου	Sorted office paper
Ταξινομημένα χαρτιά γραφής κατάλληλα για απομελάνωση	Sorted graphic paper for deinking
Τέφρα	Ash
Τόνερ	Toner
Τριχώδη σωματίδια μελανιού	Hairy particles
Φερρίτης που περιέχει ψευδάργυρο	Ferrite that contains zinc
Φυγοκέντριση	Centrifugation
Φυλλοποίηση (Χαρτοποίηση)	Paper making
Φωτοαντιγραφικά μηχανήματα	Photocopiers
Χαρτιά μηχανικής χαρτόμαζας από εκτυπώσεις H/Y	Mechanical pulp-based computer print-out
Χαρτιά που αποτελούν απορρίμματα γραφείου	Office waste paper
Χαρτιά συσκευασίας και χαρτόνια	Packaging paper and board grades
Χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας	Hygienic papers ή Tissue papers

ΜΕΡΟΣ Α: Θεωρητικό Μέρος

Στο **ΜΕΡΟΣ Α** γίνεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την παραγωγή, την ανακύκλωση καθώς και την απομελάνωση του χαρτιού αλλά και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με την παραγωγική διαδικασία. Ειδικότερα, παρουσιάζεται η εξέλιξη και ο ρόλος του χαρτιού (**Κεφάλαιο 1**) με ειδική αναφορά στην ιστορία του χαρτιού, στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, στην παραγωγή του χαρτιού και της χαρτόμαζας καθώς και στα στοιχεία παραγωγής και κατανάλωσης χαρτιού. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στην ανακύκλωση του χαρτιού με ειδική μνεία στις πρώτες ύλες αυτής, στις τιμές παλαιόχαρτου, και στις διεργασίες ανακύκλωσης (**Κεφάλαιο 2**). Ακολούθως, παρουσιάζονται τα περιβαλλοντικά προβλήματα που συνδέονται με την παραγωγή ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου όπως η κατανάλωση νερού, ενέργειας, υγρών αποβλήτων, στερεών απορριμμάτων και αερίων ρύπων (**Κεφάλαιο 3**). Τέλος, παρουσιάζεται η απομελάνωση των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου και συγκεκριμένα τα θέματα που αφορούν στην ξηρογραφική μέθοδο, στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης των χαρτιών αυτών και τα σχετικά με την ενζυμική απομελάνωση (**Κεφάλαιο 4**). Επίσης, στο τελευταίο κεφάλαιο (**Κεφάλαιο 4**) παρατίθεται ενδελεχής βιβλιογραφική επισκόπηση των ερευνών που εστιάζονται στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου και στην ενζυμική απομελάνωση αυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Η εξέλιξη και ο ρόλος του χαρτιού

1.1 Εισαγωγή

Το χαρτί είναι άμεσα συνυφασμένο με την πρόοδο της κοινωνίας. Είναι σαφές πως το πολιτισμικό και πολιτιστικό οικοδόμημα της σύγχρονης κοινωνίας υποστηρίχθηκε και εξαρτήθηκε σε σημαντικό βαθμό από το χαρτί και τα προϊόντα του καθώς, εκτός των άλλων, αποτέλεσε (και συνεχίζει να αποτελεί) το κύριο μέσο διατήρησης και διάδοσης της γνώσης. Εκτός της χρήσης του ως μέσου αποτύπωσης γραφικών απεικονίσεων χρησιμοποιήθηκε και σε ένα πλήθος διαφορετικών εφαρμογών, μεταξύ των οποίων δεσπόζουσα θέση κατέχει η συσκευασία και η μεταφορά καταναλωτικών αγαθών.

Από το 105 μ.Χ., όταν εφευρέθηκε το χαρτί, μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές μεταβολές σε πολλά σημαντικά ζητήματα που το αφορούν. Από τον 19^ο αιώνα η ξυλεία αντικατέστησε τα ράκη που μέχρι τότε αποτελούσαν τη βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων χάρτου. Η παραγωγή αυξήθηκε από τους 3,2 εκατομμύρια τόνους το 1864 στους 355 εκατομμύρια τόνους το 2005 και στους 407,6 εκατομμύρια τόνους το 2015 προϊόντων χάρτου με την Ασία να κατέχει σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό, ενώ διευρύνθηκε σε ένα μεγάλο πλήθος προϊόντων, εκτός αυτών που συνιστούν υποστρώματα γραφής.

Στο κείμενο που ακολουθεί γίνεται μία σύντομη ανάλυση των προαναφερθέντων ζητημάτων. Συγκεκριμένα, καταγράφονται τα σημαντικότερα σημεία της ιστορικής διαδρομής του χαρτιού, συζητούνται τα βασικότερα θέματα που αφορούν στη χημεία του ξύλου και περιγράφονται, συνοπτικά, τα στάδια παραγωγής χαρτιού. Επίσης, εξετάζονται τα διαφορετικά προϊόντα χάρτου και οι χρήσεις αυτών, και, τέλος, αποτυπώνεται η εξέλιξη της παραγωγής και κατανάλωσης των προϊόντων χάρτου, κυρίως στην Ευρώπη.

1.2 Η ιστορία του χαρτιού

Η ανάγκη του ανθρώπου να επικοινωνήσει μέσω συμβόλων και γραφικών απεικονίσεων οδήγησε στην αξιοποίηση πλήθους υλικών ως καταλλήλων υποστρωμάτων γραφής. Η πέτρα, η άργιλος, η περγαμνή

και ο πάπυρος χρησιμοποιήθηκαν για μακρά χρονική περίοδο ως υποστρώματα γραφής¹. Ειδική αναφορά θα πρέπει να γίνει στον πάπυρο² ο οποίος απετέλεσε για περισσότερο από 5.000 έτη το σημαντικότερο και το χρηστικότερο εκ των προαναφερθέντων υλικών. Η παραγωγή του είχε σαν κέντρο την Αίγυπτο και βαθμιαία εκτόπισε σχεδόν όλα τα προηγούμενα υποστρώματα γραφής, εκτός της περγαμηνής, η οποία συνέχισε να χρησιμοποιείται για αρκετό καιρό σε ειδικές εφαρμογές (Munsell 1864). Για την παραγωγή του, το φυτό πάπυρος σχιζόταν σε λωρίδες οι οποίες διαβρέχονταν και ακολούθως τοποθετούνταν σε δύο ή, σπανιότερα, σε περισσότερες στρώσεις με διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους. Ακολούθως, οι στοιβάδες αυτές υπέκειντο σε πίεση ώστε να σχηματιστεί ένα ενιαίο φύλλο (Munsell 1864). Τέλος, η επιφάνεια του φύλλου τριβόταν με ελαφρόπετρα ή κόκκαλο, ώστε να γίνει λεία και να καταστεί κατάλληλο υπόστρωμα για να δεχθεί το μελάνι (Φιλιππακοπούλου 2007). Από έναν καλάμο παπύρου παράγονταν έως 20 φύλλα παπύρου γραφής. Τα καλύτερης ποιότητας φύλλα παράγονταν από τα μέρη του καλάμου που βρίσκονταν κοντά στην εντεριώνη (ψίχα) του καλάμου. Θα πρέπει, ακόμη, να διευκρινιστεί πως ο πάπυρος δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως χαρτί³, καθώς η παραγωγή του τελευταίου προϋποθέτει την απελευθέρωση των ινών μέσω της διεργασίας της πολτοποίησης και στη συνέχεια τη διαμόρφωση αυτών σε λεπτό φύλλο (Scott 1989, Munsell 1864, Hubbe 2005).

Η εφεύρεση του χαρτιού οδήγησε στη σταδιακή εγκατάλειψη των προαναφερθέντων υλικών. Η εφεύρεση αυτή πιστώνεται στον Κινέζο Ts'ai Lun, αξιωματούχο της δυναστείας των Han, ο οποίος το 105 μ.Χ. βελτίωσε επιτυχώς προγενέστερες προσπάθειες παρασκευής φύλλων χαρτιού (Holik 2006, Scott 1989, Φιλίππου 1986, Lavigne 1993, Munsell 1864, Pinnington 2005, J. E. Atchinson, 1987)⁴. Αξίζει να σημειωθεί πως, στο πλαίσιο πρόσφατων ερευνών, βρέθηκαν στην Κίνα κομμάτια χαρτιού (ή, καλύτερα, κομμάτια υποτυπώδους χαρτιού) που χρονολογούνται στον δεύτερο και πρώτο αιώνα π.Χ. και έτσι υποδεικνύουν πως η εφεύρεση του χαρτιού ήταν ένα επιστέγασμα πολύχρονης προσπάθειας. Σύμφωνα με αρχαία κείμενα της Κίνας, οι ίνες του χαρτιού που παρήγαγε ο Ts'ai Lun προέρχονταν από άχρηστα υφάσματα και ράκη, φλοιούς δένδρων (κυρίως της κινεζικής μουριάς, *Pai-sang Morus latifolia* Poir.) και κάνναβη (*Cannabis sativa* L.) (Munsell 1864). Επίσης, στις συνήθειες πρώτες ύλες για την παραγωγή χαρτιού συγκαταλέγονταν το βαμβάκι (*Gossypium nanking* Meyen.), το λινάρι (*Linum usitatissimum* L.), οι ίνες του φυτού γιούτα (*Corchorus capsularis* L.) και τα άχυρα (Φιλιππακοπούλου 2007). Σήμερα, πολλοί χειροτέχνες χαρτοποιοί χρησιμοποιούν ακόμη τις προαναφερθείσες πρώτες ύλες ως πηγές ινών (Hubbe 2005).



Εικόνα 1: Διαδικασία παρασκευής χαρτιού σε αρχαία ιαπωνική μονάδα

¹ Ο ενδιαφερόμενος για τα υποστρώματα γραφής που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα μπορεί να ανατρέξει στο βιβλίο "Paper & Paper Making Ancient and Modern" του R. Herring (1863), όπου παρατίθενται πολλά και ενδιαφέροντα σχετικά στοιχεία.

² Η αγγλική λέξη paper (όπως, επίσης, η γαλλική papier, η γερμανική papier, η ισπανική και πορτογαλική papel, η σουηδική papper) προέρχεται από την ελληνική και λατινική ονομασία του φυτού «πάπυρος» (*Cyperus papyrus* L.), που κυρίως φυόταν κυρίως στις όχθες του ποταμού Νείλου στην Αίγυπτο. Σήμερα το φυτό αυτό έχει σχεδόν εκλείψει από την περιοχή αυτή (Thompson 1992). Για τις επιστημονικές ονομασίες των φυτών ο αναγνώστης μπορεί να συμβουλευθεί το σχετικό Κεφάλαιο της Ρ. Καρακατσάνη στο βιβλίο του Γ. Μανέτα «Περί φυτών αφηγήματα» 2015.

³ Η ελληνική λέξη χαρτί (όπως και η ιταλική carta) προέρχεται από τη λέξη «χάρτης», η οποία σημαίνει «λεπτό φύλλο πάνω στο οποίο γράφουμε», είναι άγνωστης ετυμολογίας και ίσως αποτελεί δάνειο από την αιγυπτιακή (Asimov 2001).

⁴ Το βιβλίο του D. Hunter "Papermaking: The History and Technique of An Ancient Craft" που επανεκδόθηκε το 1978 συνιστά μία εξαιρετική πηγή για την ιστορία του χαρτιού. Επίσης το βιβλίο του J. Munsell (1864) "A Chronology of Paper and Paper-Making" συνιστά ένα πολύ λεπτομερές χρονογράφημα της ιστορίας του χαρτιού.

Η συνοπτική περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής χαρτιού που ακολουθούσαν οι Κινέζοι χαρτοποιοί περιλάμβανε τα ακόλουθα στάδια: αρχικά οι πρώτες ύλες μετατρέπονταν σε πολτό με χρήση νερού και μηχανικής ενέργειας και, ακολούθως, με την χρήση πλεγμάτων καταλλήλων διαστάσεων στερεωμένων σε ξύλινα πλαίσια συγκρατούνταν οι ίνες του αιωρήματος και η συσσωμάτωσή τους πάνω στο πλαίσιο αποτελούσε το παραγόμενο χαρτί. Σε αυτό ασκούσαν πίεση με τη βοήθεια μεγάλων λίθων, με στόχο τη μείωση της περιεχόμενης υγρασίας. Ύστερα, επικολλούσαν το χαρτί σε κατακόρυφες επιφάνειες, ούτως ώστε να ξηρανθεί και, τέλος, το επίχιζαν με φυτική κόλλα και με την τριβή της επιφανείας του σε καταλλήλους λίθους το καθιστούσαν λείο. Αξίζει να σημειωθεί πως ήταν δυνατή η παραγωγή χαρτιού μεγάλων διαστάσεων, έως 3-3,6m μήκους, μέσω πλέγματος αντίστοιχων διαστάσεων το πλαίσιο του οποίου (λόγω του βάρους και του μεγέθους του) μετακινούσαν με τη βοήθεια συστήματος τροχαλιών (Munsell 1864).

Η τέχνη της παραγωγής χαρτιού εξαπλώθηκε σύντομα σε όλη την Κίνα και από τον 3^ο αιώνα μ.Χ. καθιερώθηκε ως το βασικό υπόστρωμα γραφής σ' αυτό το μέρος του πλανήτη. Περίπου τον 5^ο αιώνα μ.Χ., οι Κινέζοι εφηύραν την τύπωση⁵ -κατά την οποία χρησιμοποιούσαν ξύλινα πλακίδια-, και ως ήταν φυσικό, το χαρτί απετέλεσε ένα εξαιρετικό υλικό για τις σχετικές εφαρμογές (Munsell 1864). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως ο πολιτισμός των Ιαπώνων στηρίχθηκε πολύ στον αντίστοιχο της Κίνας. Η γεωργία, οι τέχνες, η θρησκεία και οι επιστήμες των Ιαπώνων διαμορφώθηκαν και αναπτύχθηκαν στηριζόμενες στις επιδράσεις του κινεζικού πολιτισμού. Στην Ιαπωνία η γραπτή επικοινωνία αναπτύχθηκε όταν οι κινεζικοί χαρακτήρες γραφής εισήχθησαν στη χώρα από τον Atoji, γιο του βασιλιά της Κορέας, το 286 μ.Χ. (Hunter 1978). Περί το 610 μ.Χ.⁶, η κινεζική τέχνη της παραγωγής χαρτιού διαδόθηκε στην Ιαπωνία και πάλι μέσω της Κορέας (Holik 2006, Munsell 1864, Φιλίππου 1986, Hunter 1978). Πιστεύεται πως το πραγματικό άτομο που έφερε τη τεχνολογία της παραγωγής χαρτιού στην Ιαπωνία ήταν ένας βουδιστής μοναχός, με το όνομα Dokyo (Hunter 1978).

Φαίνεται πως από τότε οι Ιάπωνες είχαν αναπτύξει την χαρακτηριστική τους ικανότητα της αντιγραφής και βελτιώσεως των τεχνολογικών ανακαλύψεων. Έτσι στην Ιαπωνία, τελειοποιήθηκε η κινεζική μέθοδος παραγωγής χαρτιού και σύντομα οι Ιάπωνες χαρτοποιοί απέκτησαν εξαιρετική φήμη (Munsell 1864). Στην Ιαπωνία παράγονταν και προϊόντα χάρτου τα οποία χρησιμοποιούνταν σε διακοσμητικές εφαρμογές. Το σημαντικότερο, μεταξύ πολλών τέτοιων προϊόντων, ήταν το Shifu, ένα χάρτινο νήμα υφασμένο σε μία συμπαγή και όμορφη δομή. Σημειώνεται πως τόσο στην Κορέα όσο και στην Ιαπωνία χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή χάρτου κυρίως ίνες από το δέντρο της μουριάς Pai-sang. Έχει επίσης αποδειχθεί πως λίγο νωρίτερα, από τον 4^ο έως τον 6^ο αιώνα μ.Χ., η χαρτοποιία είχε αναπτυχθεί και στην Κεντρική Κίνα, στις περιοχές εκείνες που γειτνιάζαν με το δρόμο του μεταξιού. Από εκεί, η τέχνη της χαρτοποιίας έγινε γνωστή και στους Θιβετιανούς, οι οποίοι τη μετέδωσαν στις κοιλάδες των Ιμαλαΐων. Ως πρώτες ύλες αξιοποιήθηκαν τα τοπικά φυτά, όπως οι ρίζες του φυτού *Stellera Chamaejasme* L. Αντίθετα, στην Ινδία συνεχίστηκε για αρκετά χρόνια η παραδοσιακή χρήση φλοιών, υφασμάτων και φύλλων φοινικιάς ως υποστρωμάτων γραφής. Αρκετά αργότερα (περίπου τον 11^ο αιώνα μ.Χ.) εισήχθη η τέχνη της χαρτοποιίας στην Ινδία, μέσω της Περσίας και της Κεντρικής Ασίας (Holik 2006).

⁵ Σύμφωνα με τον D. Hunter (1978) η πρώτη αποτελεσματική τύπωση πάνω σε χαρτί πραγματοποιήθηκε στην Ιαπωνία, υπό την υποστήριξη της Αυτοκράτειρας Shotoku (πιθανώς η ίδια να εφηύρε την τύπωση). Σημειώνεται πως η συγκεκριμένη Αυτοκράτειρα είχε ως τον πιο έμπιστο σύμβουλό της ένα θιβετιανό μοναχό, τον Dokyo (το συγκεκριμένο άτομο θα το συναντήσουμε και λίγο αργότερα), ο οποίος υπηρετούσε και ως ιατρός της αυτοκράτειρας (Hunter 1978).

⁶ Πρέπει όμως να αναφερθεί πως σύμφωνα με άλλες αναφορές η είσοδος της τέχνης της χαρτοποιίας στην Ιαπωνία έλαβε χώρα περίπου 200 έτη αργότερα, και συγκεκριμένα το 807 μ.Χ. (Scott 1989).

Μετά το 700 μ.Χ. η τέχνη της χαρτοποιίας διαδόθηκε δυτικότερα και συγκεκριμένα στη Σαμαρκάνδη⁷, και, εν συνεχεία, στη Βαγδάτη (793 μ.Χ.), στη Δαμασκό, στο Κάιρο (1100 μ.Χ.) και στο Μαρόκο (Lavigne 1993, Holik 2006, Munsell 1864, Pinnington 2005). Στις περιοχές αυτές χρησιμοποιούσαν ως πρώτη ύλη παραγωγής χαρτιού τα ράκη και την επιφάνειά του κολλάριζαν με κόλλα αμύλου (από σιτάρι ή ρύζι). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το συγκεκριμένο χαρτί να αποτελεί ένα εξαιρετικό υπόστρωμα γραφικών εφαρμογών και να παρουσιάζει πολύ καλή εμφάνιση. Όμως, παρουσίαζε περιορισμένη αντοχή στην υγρασία και στις προσβολές των εντόμων (Holik 2006). Οι Άραβες αποΐωναν τα ράκη τοποθετώντας τα σε σωρούς και διαποτίζοντάς τα με νερό, ούτως ώστε, μετά την πάροδο κατάλληλου χρονικού διαστήματος, να επέλθει μερικώς η ζύμωσή τους. Μετά τα έβραζαν με τέφρα ξύλων⁸ και τέλος τα τοποθετούσαν σε υφασμάτινους σάκους από τους οποίους περνούσαν καθαρό νερό, ώστε να απομακρυνθούν οι προσμίξεις εκείνες που συνιστούσαν τους ρύπους του αιωρήματος (Hunter 1978). Από αυτές, τις καθαρές πια, ίνες και με μερικές επιπλέον διεργασίες παράγαν το τελικό χαρτί.

Τον 11^ο αιώνα μ.Χ.⁹ η αραβική τεχνική παραγωγής χαρτιού διαδόθηκε στο Βυζάντιο και στην Ευρώπη, και ειδικότερα στην Ισπανία (Χάτιβα, Κόρτομπα) και στην Ιταλία (Αμάφι, Γένοβα). Οι χαρτοποιοί της Γένοβας και του Φαμπριάνου προσπάθησαν να βελτιώσουν την αραβική τεχνική. Συνέχισαν να χρησιμοποιούν ράκη από λινάρι και κάνναβη για να παράξουν τον χαρτοπολτό, αλλά αύξησαν την μηχανική ενέργεια που χρησιμοποιούσαν για την απελευθέρωση των ινών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας την ενέργεια από την πτώση νερού κινούσαν μεγάλες διατάξεις αποϊνωτών. Τοποθετούσαν τα ράκη σε κοιλότητες (τέσσερις έως έξι) μιας πλατφόρμας από τεράστιους κορμούς βελανιδιάς και, ενώ διοχέτευαν συνεχώς φρέσκο νερό, μεγάλα βαριά ξύλινα σφυριά έπεφταν με ορμή στα ράκη, με αποτέλεσμα να επέρχεται η αποϊνωσή τους. Τα ράκη μεταφέρονταν από κοιλότητα σε κοιλότητα ούτως ώστε να επιτευχθεί ένα υψηλότερος βαθμός αποϊνωσης. Βελτιώσεις πραγματοποιήθηκαν και στον τρόπο διαμόρφωσης των φύλλων χαρτιού καθώς άρχισαν να χρησιμοποιούνται διατάξεις ξύλινων πλαισίων όπου είχαν στερεωθεί λεπτά χάλκινα ή ορειχάλκινα πλέγματα στα οποία επικάθονταν οι ίνες και μέσω των οποίων διέφευγε το νερό, πιεστήρια κοχλιών και, επίσης, αντικαταστάθηκε το επιφανειακό κολλάρισμα με κόλλα αμύλου από κολλάρισμα της μάζας του χαρτιού με κόλλα ζωικής προέλευσης. Αξίζει να σημειωθεί πως για την παραγωγή χαρτιού με τον προαναφερθέντα τρόπο συνήθως εργάζονταν τέσσερα άτομα και πως κατά τη διάρκεια μίας ημέρας (κατά την οποία οι ώρες εργασίας κυμαίνονταν από 13 έως 15) παράγονταν περισσότερα από 4.500 φύλλα χαρτιού, αριθμός, βέβαια, που εξαρτώνταν από τις διαστάσεις αυτών. Η ξήρανση των χαρτιών πραγματοποιούνταν συνήθως από γυναίκες, οι οποίες, για το σκοπό αυτό, τα κρέμαγαν σε σχοινιά. Κυρίως παράγονταν χαρτιά γραφής (επιστολόχαρτα, κ.λπ.) και φθηνά χαρτιά περιτύλιξης (Holik, 2006).

Συνέπεια της αλλαγής του τρόπου διαμόρφωσης των φύλλων χαρτιού ήταν και η εφεύρεση της υδατογραφίας, η οποία έχει τις ρίζες της στην Ιταλία. Το υδατογράφημα παράγονταν ως εξής: επάνω στο πλέγμα, στο οποίο μορφοποιούνταν το φύλλο χαρτιού, διαμορφώνονταν το επιθυμητό σχέδιο μέσω της πλέξης προσθέτων συρμάτων χαλκού ή ορείχαλκου` αυτό είχε ως αποτέλεσμα την τοπική αύξηση του πάχους του πλέγματος και κατ' επέκταση την τοπική μείωση του πάχους του παραγόμενου χαρτιού. Η εν λόγω τοπική μείωση του πάχους του χαρτιού, αποτελεί ένα ορατό σχέδιο, δηλαδή το υδατογράφημα. Το υδατογράφημα χρησίμευε, συνήθως, ως εμπορικό σήμα. Σήμερα αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο χρονολόγησης και επικύρωσης ιστορικών εγγράφων, όπως επίσης πιστοποίησης χαρτονομισμάτων (Holik 2006).

⁷ Η Σαμαρκάνδη είναι μία από τις αρχαιότερες συνεχώς κατοικούμενες πόλεις στον κόσμο, που ευδοκίμησε εξαιτίας της θέσεώς της πάνω στον κύριο εμπορικό δρόμο μεταξύ Κίνας και Ευρώπης. Σήμερα ανήκει στο Ουζμπεκιστάν και συνιστά τη δεύτερη μεγαλύτερη πόλη της χώρας του.

⁸ Η τέφρα ξύλου περιέχει ανθρακικό κάλιο και έτσι η διάλυση της σε νερό υψηλής θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος.

⁹ Πιστεύεται πως το πρώτο ευρωπαϊκό χαρτί παράχθη στην Ισπανία περίπου το 1150 μ.Χ. (Thompson 1992).

Επειδή η χειρόγραφη αναπαραγωγή κειμένων ήταν μία πολύ βραδεία διαδικασία, η κατανάλωση χαρτιού στην Ευρώπη ήταν περιορισμένη εκείνη την περίοδο. Αυτό είχε ως συνέπεια την αργή ανάπτυξη της ευρωπαϊκής χαρτοποιίας κατά τα πρώτα 300 χρόνια από τη στιγμή που η τέχνη αυτή διαδόθηκε στη συγκεκριμένη περιοχή. Όμως, η εφεύρεση της τυπογραφίας από τον Gutenberg¹⁰, στα μέσα του 15^{ου} αιώνα¹¹, άλλαξε την τάση αυτή και αποτέλεσε το ορόσημο για την, ραγδαία πλέον, έναρξη της ανάπτυξης της χαρτοποιίας (Thompson 1992). Την περίοδο εκείνη, χαρτοποιίες αναπτύχθηκαν στην Ισπανία, στην Ιταλία, στη Γαλλία, στη Γερμανία και στην Αγγλία. Βέβαια, πρέπει να αναφερθεί πως, αρχικώς το χαρτί αντιμετωπίστηκε με επιφυλακτικότητα, αφ' ενός μεν γιατί παρουσίαζε μικρότερες μηχανικές αντοχές από την περγαμηνή, αφ' ετέρου δε εξ αιτίας της τάσης του χριστιανικού κόσμου να αντιδρά και να δυσπιστεί σε οτιδήποτε προερχόταν από τον Αραβικό και Ιουδαϊκό πολιτισμό (Thompson 1992). Η επιφυλακτικότητα, όμως, αυτή δεν κατέστη δυνατή να σταματήσει την ανάπτυξη της ευρωπαϊκής χαρτοποιίας.

Τα ράκη συνέχισαν να συνιστούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού (αντίθετα απ' ό,τι συνέβαινε στην Ασία). Αρχικώς, τα ράκη από λινάρι ήταν αυτά που χρησιμοποιούσαν περισσότερο, καθώς τα αντίστοιχα μάλλινα ήταν ακατάλληλα για την παραγωγή χαρτιού. Από τα μέσα του 18^{ου} αιώνα που το εισαγόμενο βαμβάκι κατέστη ευρέως διαθέσιμο για την παραγωγή ρούχων, η χαρτοποιία στηρίχθηκε και στα βαμβακερά ράκη. Σε αρκετές περιπτώσεις έλλειψης πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκαν, αναγκαστικά, και μάλλινα ράκη (Holík 2006). Στον δυτικό κόσμο τα ράκη αυτά αποτέλεσαν, ουσιαστικά, τη μοναδική πρώτη ύλη της χαρτοποιίας για περισσότερο από 700 έτη, μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα (Thompson 1992). Η ραγδαία αύξηση της ζήτησης χαρτιού κατά τον 18^ο και 19^ο αιώνα, εξ αιτίας κυρίως, της ανάπτυξης και διάδοσης της τυπογραφίας, είχε ως αποτέλεσμα την έλλειψη πρώτων υλών. Για το λόγο αυτό θεσπίστηκαν κανόνες που καθόριζαν και ρύθμιζαν το εμπόριο των ρακών, ούτως ώστε να διασφαλίζεται η διαθεσιμότητα χαρτιού, ειδικότερα για τις ανάγκες των διοικητικού συστήματος των κρατών (Holík 2006). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί μία απόφαση του Αγγλικού Κοινοβουλίου, το έτος 1666, σύμφωνα με την οποία απαγορευόταν η χρήση ρούχων από βαμβάκι ή λινάρι κατά την ταφή των νεκρών, με στόχο την χρήση των υλικών αυτών στην παραγωγή χαρτιού. Τόσο στην Αγγλία όσο και στη Γερμανία απετέλεσε κοινή πρακτική η χρήση αποκλειστικά μάλλινων υφασμάτων για τον ρουχισμό των νεκρών (Thompson 1992).

Παράλληλα, λοιπόν, με την αύξηση της ζήτησης χαρτιού αναπτύχθηκε και εξελίχθηκε η τεχνική της χαρτοποιίας. Σημαντική εφεύρεση αποτέλεσε, περίπου το 1680, μία μηχανή αποϊνώσης (beater) που κατασκευάστηκε στην Ολλανδία από ένα ή περισσότερα άτομα των οποίων η ταυτότητα δεν είναι σήμερα γνωστή. Η μηχανή αυτή ακόμα και σήμερα ονομάζεται «Ολλανδός» ("Hollander beater" ή απλά "Hollander"). Αποτελούνταν από έναν μακρύ ξύλινο κάδο στρογγυλεμένο στα δύο άκρα, στο εσωτερικό του οποίου περιστρεφόταν συμπαγής ξύλινος κύλινδρος, ο οποίος έφερε σιδερένια μαχαίρια για την αποϊνώση των ρακών. Η κινητήρια δύναμη του συστήματος παρέχόταν από την ενέργεια του ανέμου ή του νερού. Η συνεχής παροχή νερού στο μηχάνημα επιτύγχανε, ταυτόχρονα με την αποϊνώση, πλύσιμο και καθαρισμό των ινών από τις ακαθαρσίες. Ο «Ολλανδός» αντικατέστησε σταδιακά τα παλιότερα συστήματα αποϊνώσης (stamping mills). Τα τελευταία όμως έδιναν χαρτόμαζα με μεγαλύτερη αντοχή,

¹⁰ Λέγεται πως χρειάστηκαν 300 δέρματα αμνών ούτως ώστε να τυπωθεί το πρώτο αντίτυπο της Βίβλου από τον Gutenberg (Atchinson 1987).

¹¹ Σημειώνεται πως η συγκεκριμένη τεχνική αναπαραγωγής κειμένων ήταν ήδη γνωστή στην Κίνα, αλλά ήταν περισσότερο κατάλληλη για εφαρμογές που αφορούσαν περιορισμένο αριθμό χαρακτήρων, όπως τα γράμματα οι αριθμοί και τα σημεία στίξεως των αλφαβητικών γραφών (Atchinson 1987) των ευρωπαϊκών λαών παρά για τους χιλιάδες χαρακτήρες της ιδεογραφικής γραφής που χρησιμοποιούσαν και εξακολουθούν να χρησιμοποιούν οι Κινέζοι (Atchinson 1987). Αξίζει ακόμη να αναφερθεί ότι ο Δίσκος της Φαιστού αποτελεί το αρχαιότερο δείγμα τυπογραφίας.

καθώς δεν τεμάχιζαν, αλλά απλώς «έτριβαν» τις ίνες (Holik 2006, Thompson 1992, Φιλιππακοπούλου 2007, Hunter 1978).

Από την Ευρώπη, οι τεχνικές παραγωγής χαρτιού εισήχθησαν στην Αμερική από Βρετανούς και Ισπανούς αποίκους. Οι Ισπανοί εγκατέστησαν την πρώτη χαρτοποιία της Β. Αμερικής, στην πόλη του Μεξικού περίπου το 1575. Παρόλο που η πρώτη η εκτυπωτική μονάδα στις Βρετανικές αποικίες της Αμερικής εγκαταστάθηκε και λειτούργησε στο Cambridge, της Μασαχουσέτης (Massachusetts), το 1638, χρειάστηκαν περισσότερα από 50 έτη για να κατασκευαστεί η πρώτη χαρτοποιία σ' αυτές τις αποικίες. Αυτή κατασκευάστηκε το 1690, σε περιοχή που σήμερα συνιστά μέρος της Philadelphia, και λειτούργησε από τον William Rittenhouse, ο οποίος, προηγουμένως, ήταν χαρτοποιός στην Ολλανδία (Thompson 1992). Το 1810 ο αριθμός των χαρτοβιομηχανιών της Αμερικής εκτιμόταν σε 185 (Munsell 1864). Όπως και στην Ευρώπη, τα ράκη από λινάρι αποτέλεσαν την βασική πρώτη ύλη του εν λόγω κλάδου της βιομηχανίας. Τον επόμενο αιώνα, η ανάπτυξη της καλλιέργειας βαμβακιού είχε ως αποτέλεσμα την είσοδο και των σχετικών ρακών στον κλάδο της χαρτοβιομηχανίας (Thompson 1992).

Και στην περίπτωση της Αμερικής, η αύξηση της κατανάλωσης χαρτιού οδήγησε σε έλλειψη ρακών, αλλά και σε μία σημαντική αύξηση της τιμής του χαρτιού. Για το λόγο αυτό οι χαρτοβιομηχανίες προσπάθησαν, στηριζόμενες είτε στη διαφήμιση είτε στην εκπαίδευση, να ενθαρρύνουν την εξοικονόμηση των ρακών. Συχνά, η εξοικονόμηση ρακών προβαλλόταν ως πράξη με χαρακτήρα πατριωτισμού. Σχετικό χαρακτηριστικό γεγονός ήταν ότι τα χαρτιά τα οποία παρήγαγε την εποχή εκείνη ένα εργοστάσιο χαρτοποιίας φέρουν αναγεγραμμένα ως υδατογράφημα την φράση "SAVE RAGS". Το 1776, στη Μασαχουσέτη, ψηφίστηκε νόμος σύμφωνα με τον οποίο όλες οι πόλεις ήταν υποχρεωμένες να συλλέγουν τα ράκη και να τα διαθέτουν στις χαρτοποιίες¹² (Thompson 1992, Hunter 1978, Strasser 1999).

Χαρακτηριστική ήταν, ακόμη, η διαφήμιση του Zenas Crane, η οποία εμφανίστηκε στην εφημερίδα Pittsfield Sun, πριν ακόμη λειτουργήσει η, μετέπειτα διάσημη, χαρτοβιομηχανία του το 1801 (Strasser 1999):

«Αμερικανοί! Ενθαρρύνετε τα δικά σας Εργοστάσια, και αυτά θα βελτιωθούν. Κυρίες, διασώστε τα Ράκη σας. Επενδυτές διαπραγματεύονται την εγκατάσταση ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ στο Dalton.....Κάθε γυναίκα, η οποία επιθυμεί το καλύτερο για την πατρίδα της και για την οικογένειά της, θα πρέπει να στηρίξει την προσπάθεια αυτή, διασώζοντας τα ράκη του νοικοκυριού της και στέλνοντάς τα στο Εργοστάσιο ή στο πλησιέστερο κατάστημα συλλογής, λαμβάνοντας σημαντικό οικονομικό αντίτιμο¹³».

Εξαιτίας, λοιπόν, της μεγάλης έλλειψης ρακών, κατέστη αναγκαία η έρευνα για την εξεύρεση άλλων πηγών ινών κατάλληλων για την παραγωγή χαρτιού (Scott 1989, Thompson 1992). Η πρώτη πρόταση για τη χρήση του ξύλου ως πρώτης ύλης παραγωγής χαρτιού έγινε από τον φυσιοδίφη Renē Antoine Ferchault de Rēaumur, σε μία αναφορά του προς τη Γαλλική Βασιλική Ακαδημία το 1719. Ο Réaumur διεπίστωσε από παρατηρήσεις του ότι πολλά είδη σφηκών επεξεργάζονται το ξύλο και παράγουν έναν πολτό τον οποίο διαμορφώνουν σε ένα στέρεο σύμπλεγμα ινών (όμοιο, κατά κάποιον τρόπο, με το

¹² Η S. Strasser (1999) αναφέρει πως, σύμφωνα με μία κλασική εργασία πάνω στην Αμερικάνικη χαρτοβιομηχανία, μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, η ιστορία του χαρτιού ήταν, υπό μία έννοια, μία ιστορία συλλογής ρακών ("Until well after the middle of the nineteenth century, the history of paper was, in one sense, a history of rag-gathering") (Strasser 1999).

¹³ "Americans! Encourage your own Manufactories, and they will Improve. Ladies, save your Rags. As the Subscribers have it in contemplation to erect a PAPER-MILL in Dalton, the ensuing spring; and the business being very beneficial to the community at large, they flatter themselves that they shall meet with due encouragement. And that every woman, who has the good of her country, and the interest of her own family at heart, will patronize them, by saving her rags, and sending them to their Manufactory, or to the nearest Storekeeper -for which the Subscribers will give a generous price." (Strasser 1999).

χαρτί), το οποίο αποτελεί τις φωλιές τους. Δεν είναι, όμως, γνωστό αν ο Réaumur, βασιζόμενος στις λεπτομερέστερες παρατηρήσεις του, επιχείρησε να παράξει χαρτί από ξύλο. Κατά τη διάρκεια του 18^{ου} αιώνα πολλοί ερευνητές διενήργησαν δοκιμές για να εξαγάγουν ίνες από πλήθος πηγών, με στόχο την παραγωγή χαρτιού. Για το σκοπό δοκιμάστηκαν κομμάτια ξύλου, βρύα από έλη, πατάτες, φλούδες καλαμποκιού, θάμνοι και φλοιοί δέντρων. Δοκιμάστηκαν, επίσης, (ως επιστέγασμα της φαντασίας του ερευνητή) και φωλιές από σφήκες αλλά και ορυκτές ίνες, οπότε και παρήχθησαν μερικά φύλλα χαρτιού από αμίαντο (Thompson 1992)!

Πίνακας 1: Η διάδοση της τέχνης της χαρτοποιίας στη Δύση (Scott 1989)

Έτος	Γεγονός
105 μ.Χ.	<i>Η εφεύρεση του χαρτιού από τον Ts'ai Lun στην Κίνα</i>
751 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στη Σαμαρκάνδη</i>
900 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στην Αίγυπτο</i>
1147 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στη Γαλλία</i>
1150 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στην Ισπανία</i>
1276 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στην Ιταλία</i>
1495 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στην Αγγλία</i>
1576 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στη Ρωσία</i>
1591 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στη Σκωτία</i>
1690 μ.Χ.	<i>Χαρτί παρήχθη στις ΗΠΑ</i>

Στη Δύση, η πρώτη μονάδα εμπορική κλίμακας που παρήγαγε χαρτί από υλικά εκτός των ρακών λιναριού και βαμβακιού κατασκευάστηκε από τον Matthias Koops στην Αγγλία το 1801. Ο Koops επέτυχε την παραγωγή χαρτιού από μία ποικιλιών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των αχύρων, της κάνναβης, του λιναριού, του ξύλου, διαφόρων φλοιών και του παλαιόχαρτου. Ο Koops κατοχύρωσε αρκετές ευρεσιτεχνίες μεταξύ των οποίων και μία που κατοχύρωσε το 1800 και αποτέλεσε την πρώτη γνωστή ευρεσιτεχνία για τον διαχωρισμό των ινών του τυπωμένου παλαιόχαρτου από τα μελάνια που περιέχονταν σε αυτό και την επαναχρησιμοποίηση των ινών για την παραγωγή νέων λευκών χαρτιών γραφής και εκτύπωσης (Thompson 1992). Η ευρεσιτεχνία αυτή ήταν ο πρόδρομος των σύγχρονων μεθόδων απομελάνωσης (οι οποίες αναφέρονται στη συνέχεια της εργασίας) που αναπτύχθηκαν κυρίως κατά τον 20^ο αιώνα (και ειδικότερα από τα μέσα αυτού και ύστερα). Πρέπει να αναφερθεί ότι, παρά την επιτυχία της συγκεκριμένης μονάδας να παράγει χαρτί από όλα αυτά τα νέα (για την εποχή) υλικά, ο χρόνος ζωής της ήταν πολύ σύντομος. Ο Koops μέσα σε τρία χρόνια χρεοκόπησε και, έτσι, τα παλαιά ράκη συνέχισαν, για μερικά χρόνια ακόμη, να αποτελούν την πηγή ινών από την οποία εξαρτώνταν ο κλάδος της χαρτοβιομηχανίας (Thompson 1992).

Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί πως κατά τον 19^ο αιώνα άρχισαν να παράγονται, σε ευρεία κλίμακα, και προϊόντα χάρτου που δεν συνιστούσαν υποστρώματα γραφής και εκτύπωσης, αλλά χρησίμευαν σε άλλες εφαρμογές. Τέτοια προϊόντα ήταν συχνά, λόγω της χρήσης τους, αδύνατον να ανακυκλωθούν. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ήταν τα χάρτινα κολάρα πουκαμίσων που χρησιμοποιούνταν με στόχο την αποφυγή του πλυσίματος του ενδύματος (αφού αρκούσε η αλλαγή του κολάρου για να φαίνεται καθαρός ο γιακάς του ενδύματος!), τα χαρτιά τουαλέτας που αντικατέστησαν σε αρκετές χώρες (π.χ. ΗΠΑ), για το σκοπό αυτό, τις εφημερίδες και τα χάρτινα κύπελλα (Strasser 1999)!

Σε ό,τι αφορά στην Ελλάδα, η χαρτοποιία εισήχθη κατευθείαν με τη βιομηχανική της μορφή το 1877, όταν ο Β. Σ. Βαρουξάκης ίδρυσε χαρτοβιομηχανική μονάδα στο Φάληρο, η οποία με διάφορες μορφές

και τύχες θα διατηρηθεί τον 20^ο αιώνα. Η μεγάλη, ωστόσο, αφετηρία της βιομηχανίας χάρτου ουσιαστικά τοποθετείται στην περίοδο του Μεσοπολέμου. Εν συνεχεία, κατά την περίοδο του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου, ακολούθησε, αναπόφευκτα, σημαντική κρίση του κλάδου, ο οποίος ανέκαμψε σταδιακά κατά την μεταπολεμική περίοδο. Οι δεκαετίες του '60 και του '70 απετέλεσαν την περίοδο της μεγαλύτερης ακμής. Διάφορες, όμως, αδυναμίες της ελληνικής βιομηχανίας χάρτου σε συνδυασμό με οικονομικές συγκυρίες παγκόσμιας κλίμακας οδήγησαν σε σημαντική κρίση, ιδιαίτερα κατά τη δεκαετία του '80, η οποία συνοδεύτηκε με την παύση της λειτουργίας αρκετών εργοστασίων (Λούκος et al. 2008).

1.3 Το ξύλο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων χάρτου

Η στοιχειακή ανάλυση ξηρής μάζας ξύλου δείχνει ότι το ξύλο αποτελείται περίπου από 50 % άνθρακα, 6 % υδρογόνο και 44 % οξυγόνο. Αυτή η σύσταση του ξύλου αντιστοιχεί στον εμπειρικό τύπο: $C_{1,5}H_{2,1}O$. Στο ξύλο υπάρχουν, επίσης, μικρές ποσότητες αζώτου (0,1-1 %) και μεγάλος αριθμός άλλων στοιχείων (K, Na, Ca, Mg, Fe, S, P, Al, Si, Ni, Ba, Bd, κ.ά.). Η φυτική ύλη, ξυλώδης και μη, αποτελείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό (90-99 %) από μεγαλομοριακές (πολυμερείς ενώσεις) και κατά το υπόλοιπο (1-10 %) από απλές ή ολιγομερείς ενώσεις. Οι μεγαλομοριακές ενώσεις διακρίνονται σε τρεις βασικές ομάδες (βάσει της σύστασης και της δομής αυτών): στην κυτταρίνη, στην ημικυτταρίνη και στην λιγνίνη. Η κυτταρίνη συνιστά την πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στη φύση. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης¹⁴ με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και έχει εμπειρικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_m$. Παρουσιάζει μεγάλη χημική και μηχανική αντοχή και στην καθαρή της μορφή έχει χρώμα λευκό και ειδικό βάρος ίσο με 1,5. Τα μακρομόρια της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους και αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι τα στοιχειώδη ινίδια (ή κρυσταλλίτες), τα οποία θεωρούνται σήμερα ως η ελάχιστη ορατή δομική μονάδα της ίνας. Η διάμετρος αυτών είναι περίπου 3,5 nm. Τα στοιχειώδη ινίδια ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια άμορφων ημικυτταρινών και λιγνίνης, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δέσμες αυτών. Δέσμες στοιχειωδών ινιδίων με διάμετρο 3,5-30 nm ονομάζονται νανοϊνίδια, ενώ δέσμες στοιχειωδών ινιδίων με διάμετρο 30-300 nm ονομάζονται μικροϊνίδια. Τέλος, οι δέσμες με διάμετρο πάνω από 300 nm ονομάζονται ινίδια. Αυτά ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια άμορφων ημικυτταρινών και λιγνίνης και σχηματίζουν τα κύτταρα ή, αλλιώς, ίνες (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

Η ημικυτταρίνη είναι γραμμικά διακλαδούμενο πολυμερές που προκύπτει από ανυδρίτες διαφόρων σακχάρων, καθώς και από ανυδρίτες ουρανικών οξέων. Παρουσιάζει μικρό βαθμό πολυμερισμού και μικρή μηχανική και χημική αντοχή. Συμμετέχει σαν πληρωτικό υλικό στο σχηματισμό τόσο των ινιδίων όσο και των ινών. Επίσης, φαίνεται ότι η ημικυτταρίνη συμβάλλει και αυτή στην ανάπτυξη των δεσμών υδρογόνου στους οποίους οφείλεται εν μέρει η μηχανική αντοχή του χαρτιού. Η ημικυτταρίνη (όπως και η λιγνίνη) δεν συναντάται ελεύθερη στη φύση, αλλά συνοδεύεται πάντα από την κυτταρίνη και την λιγνίνη (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989).

Η λιγνίνη (από το λατινικό lignum = ξύλο) είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο, μετά την κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Εν αντιθέσει προς την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, δεν αποτελείται από υδατάνθρακες, αλλά προκύπτει από την συνένωση μονάδων φαινυλοπροπανίου. Η συνένωση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ενός άμορφου τρισδιάστατου πολυμερούς. Στο φυτό η λιγνίνη δρα ως συγκολλητική ύλη τόσο των ινιδίων όσο και των ινών. Ο ρόλος της έχει, επιτυχώς, παρομοιασθεί με αυτόν του μπετόν στο μπετόν-αρμέ: οι ίνες συμπεριφέρονται εδώ όπως ο οπλισμός (δηλαδή οι σιδερόβεργες) του μπετόν-αρμέ και δίνουν στο φυτό την αντοχή στον εφελκυσμό και στην κάμψη, ενώ η λιγνίνη συμπεριφέρεται όπως το μπετόν και δίνει στο φυτό τη συνοχή, τη σκληρότητα και την αντοχή σε θλίψη (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989).

Αξίζει ακόμη να σημειωθεί πως η περιεκτικότητα των ομάδων αυτών (κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης) διαφέρει αναλόγως του είδους της φυτικής ύλης. Παραδείγματος χάρη, η κυτταρίνη περιέχεται

¹⁴ Η ανυδρογλυκόζη προκύπτει από την αφυδάτωση της γλυκόζης.

κατά 40-50 % στο ξύλο και στο μπαμπού, κατά 95-99% στο βαμβάκι και κατά 20-30 % στο φλοιό των δένδρων. Η ημικυτταρίνη είναι περισσότερη στα «σκληρά»¹⁵ ξύλα (περίπου 36 %) από ότι στα «μαλακά»¹⁶ (περίπου 28 %). Αντίθετα η λιγνίνη είναι περισσότερη στα «μαλακά» ξύλα (περίπου 30 %) από ότι στα σκληρά (περίπου 20 %) (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

1.4 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού

Κατά την παραγωγή χαρτιού και προϊόντων χάρτου επιδιώκεται, κατ' αρχήν, η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης από την ομοαξονική διάταξή τους μέσα στη φυτική ύλη και η διευθέτησή τους σε επίπεδο. Η απελευθέρωση αυτή επιτυγχάνεται με μηχανική ή χημική διάσπαση και μερική ή ολική απομάκρυνση, κυρίως, της λιγνίνης και εν μέρει της ημικυτταρίνης.

Για να επιτευχθούν τα ανωτέρω θα πρέπει πρώτα να λάβουν χώρα τα στάδια της προεπεξεργασίας της φυτικής ύλης, τα οποία περιλαμβάνουν την αποφλοιώση των κορμών δένδρων και τον τεμαχισμό τους σε μικρά κομμάτια. Οι φλοιοί των δένδρων είναι έντονα χρωματισμένοι και περιέχουν μικρό ποσοστό ινών με μέτρια αντοχή. Έτσι, αν ο φλοιός δεν απομακρυνθεί, τα τεμαχίδια αυτού θα εμφανιστούν στο χαρτί με τη μορφή σκούρων στιγμάτων ή λεκέδων. Ο τεμαχισμός των αποφλοιωμένων κορμών έχει ως στόχο την αποτελεσματικότερη χημική κατεργασία του ξύλου (ομοιόμορφος εμποτισμός με τα διαλύματα των αντιδραστηρίων). Τα μικρά κομμάτια ξύλου έχουν διάμετρο από 0,3 έως 0,6 cm και μήκος μέχρι 1,8 cm. Εν συνεχεία, τα κομμάτια αυτά διέρχονται από κόσκινα με στόχο να απομακρυνθούν τόσο τα λεπτόκοκκα σωματίδια (σκόνη) όσο και τα μεγάλα κομμάτια ή/και τα τυχόν συσσωματώματα. Ακολούθως τα μικρά κομμάτια του ξύλου υπόκεινται σε πολτοποίηση (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

Ανάλογα με τα μέσα (μηχανικά ή χημικά) που χρησιμοποιούνται για την αποϊνώση του ξύλου, οι μέθοδοι πολτοποίησης διακρίνονται σε μηχανικές (οπότε και παράγεται η μηχανική χαρτόμαζα) και χημικές (οπότε και παράγεται η χημική χαρτόμαζα). Σε αρκετές περιπτώσεις εφαρμόζεται συνδυασμός μηχανικών και χημικών διεργασιών (χημικομηχανική, ημιχημική πολτοποίηση κ.ά.), ώστε να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα και των δύο μεθόδων και να παραχθούν προϊόντα με μεγάλο εύρος ιδιοτήτων και με μικρότερο κόστος (Φιλιππακοπούλου 2007).

Σκοπός της μηχανικής πολτοποίησης είναι η απελευθέρωση των ινών με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απόδοση σε χαρτόμαζα, δηλαδή με μικρή απώλεια συστατικών. Ουσιαστικά, σε αυτή την περίπτωση, η χαρτόμαζα έχει την ίδια σύσταση με το ξύλο από το οποίο προέρχεται, αφού απομακρύνεται μικρό μόνο ποσοστό υδατοδιαλυτών υλικών του ξύλου (κυρίως των εκχυλίσμων συστατικών). Έτσι, η απόδοση του ξύλου σε ίνες κυμαίνεται από 90 έως 98 %. Στο πλαίσιο της διεργασίας αυτής, το ξύλο (αποκλειστικά κωνοφόρων δένδρων) υποβάλλεται, με τη βοήθεια κατάλληλων μηχανημάτων, σε τριβή μέσω διατμητικών δυνάμεων που ασκούνται παράλληλα με τον προσανατολισμό των ινών, ή μέσω θλιπτικών δυνάμεων κάθετων προς τις ίνες. Με την κατεργασία αυτή, η φυτική ύλη καταπονείται αρκετά, με αποτέλεσμα να μετατρέπεται σε ένα μίγμα ελευθέρων ινών, θυσάνων από ίνες και τεμαχισμένων ινών. Η λιγνίνη που θρυμματίζεται δεν απομακρύνεται, αλλά παραμένει προσκολλημένη στις ίνες (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

Μέσω της χημικής πολτοποίησης επιδιώκεται η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης με τον ελάχιστο δυνατό τραυματισμό τους. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων (NaOH, Na₂S, Na₂CO₃, H₂SO₃ κ.ά.), τα οποία διαλύουν και απομακρύνουν την συνδετική ύλη (κυρίως την λιγνίνη) μεταξύ των ινών. Έτσι η απόδοση της χημικής πολτοποίησης είναι αρκετά μικρότερη από

¹⁵ Στην κατηγορία των «σκληρών» ξύλων (που προέρχονται συνήθως από φυλλοβόλα δένδρα) ανήκουν αγγειόσπερμα φυτά, όπως η λεύκα, η οξυά, η σημύδα, ο ευκάλυπτος κ.ά.

¹⁶ Στην κατηγορία των «μαλακών» ξύλων (που, συνήθως, προέρχονται από αειθαλή δένδρα) περιλαμβάνονται γυμνόσπερμα φυτά, όπως το πεύκο, το έλατο, το κυπαρίσσι κ.ά.

την αντίστοιχη της μηχανικής, και κυμαίνεται από 40 έως 60 %. Επίσης, ανάλογα με τη σύσταση του διαλύματος πολτοποίησης, διακρίνονται δύο βασικές μέθοδοι χημικής πολτοποίησης: (1) η αλκαλική μέθοδος, όπου την κυριότερη εκπρόσωπο αυτής συνιστά η θειική μέθοδος (ή, αλλιώς, μέθοδος kraft), και (2) η θειώδης μέθοδος (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

Η χημική χαρτόμαζα έχει πολύ μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από τη μηχανική χαρτόμαζα, επειδή αποτελείται από μακρύτερες και περισσότερο εύκαμπτες ίνες οι οποίες περιέχουν πλέον μεγάλο ποσοστό κυτταρίνης. Τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης όταν ξηραίνονται έχουν την ιδιότητα να συνδέονται και να συγκολλούνται ισχυρά μεταξύ τους, λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών τους, γεγονός που συνεπάγεται τη σημαντική μηχανική αντοχή του ξηρού χαρτιού. Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό, με αποτέλεσμα η προσθήκη νερού στο χαρτί να αίρει τους εν λόγω δεσμούς, εξαιτίας της παρεμβολής των μορίων του νερού μεταξύ των ινών¹⁷. Θεωρητικά, λοιπόν, είναι δυνατή η επ' άπειρον ανακύκλωση του χαρτιού και η επαναχρησιμοποίησή του (Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989).

Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως η χημική χαρτόμαζα αποτελεί περίπου το 72 % της χαρτόμαζας που παράγεται από ξύλο δένδρων. Περίπου το 95 % της χημικής χαρτόμαζας παράγεται με τη θειική μέθοδο (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

Στο αιώρημα των ινών που προκύπτει από το στάδιο της πολτοποίησης προστίθενται χημικά αντιδραστήρια και λοιπές βοηθητικές ύλες που έχουν ως στόχο να υποβοηθήσουν τη λειτουργία των επακολουθούντων διεργασιών παραγωγής χαρτιού αλλά και να προσδώσουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν. Μεταξύ των προσθέτων αυτών περιλαμβάνονται χρώματα και χρωστικές ουσίες, κόλλες, ρητίνες, άμυλο, ανθρακικό ασβέστιο, καολίνη, οξειδίο του τιτανίου, αντιαφριστικά και πολλά άλλα. Το είδος και η περιεκτικότητα των προσθέτων εξαρτάται από τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος και κυμαίνεται, περίπου, από 0 έως 40 % κ.β. (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Οικονομίδης 1989, Patt et al. 2000).

Το τελευταίο στάδιο της παραγωγής χαρτιού είναι αυτό της χαρτοποίησης, όπου λαμβάνει χώρα η αφυδάτωση και η ξήρανση του υγρού ιστού των ινών. Αρχικώς το νερό απομακρύνεται από τα διάκενα μεταξύ των ινών με τη βοήθεια των βαρυτικών δυνάμεων. Εν συνεχεία, και με τη βοήθεια κυλίνδρων, ασκείται πίεση στον ιστό ινών με αποτέλεσμα την περαιτέρω αφυδάτωση αυτού. Η μείωση της υγρασίας του ιστού ινών στα τελικά επιθυμητά επίπεδα (περίπου 7-9 %) επιτυγχάνεται μέσω της διεργασίας της ξήρανσης, η οποία περιλαμβάνει τη διέλευση του ιστού από θερμαινόμενους (με ατμό) κυλίνδρους (Φιλιππακοπούλου 2007).

Το χαρτί διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες αναλόγως της χρήσης του, του είδους της χαρτόμαζας από την οποία παρήχθη και των πρόσθετων που περιέχει. Όλα τα προϊόντα του αποτελούνται από ίνες, κατά βάση φυτικής προέλευσης, και περιέχουν πληρωτικά υλικά σε ποσοστό που κυμαίνεται από 0 έως και 40 % περίπου. Σήμερα υπάρχουν περίπου 3.000 διαφορετικά είδη προϊόντων χάρτου. Τα περισσότερα προϊόντα που έχουν επιφανειακή πυκνότητα μικρότερη από 225 g/m² κατατάσσονται στην κατηγορία των χαρτιών, ενώ τα προϊόντα με επιφανειακή πυκνότητα άνω των 225 g/m² εντάσσονται στην κατηγορία των χαρτονιών. Βέβαια τα όρια αυτά δεν είναι ακριβώς καθορισμένα και, ως εκ τούτου, οι δύο προαναφερθείσες γενικές κατηγορίες αλληλοκαλύπτονται. Σε ό,τι αφορά τη χρήση των προϊόντων χάρτου διακρίνονται οι εξής βασικές κατηγορίες (Holik 2006, Biermann 1996, Patt et al. 2000):

1. Χαρτιά γραφής (graphic papers)
2. Χαρτιά συσκευασίας και χαρτόνια (packaging paper and board grades)
3. Χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας (hygienic papers)

¹⁷ Στο γεγονός αυτό οφείλεται η μεγάλη ελάττωση της μηχανικής αντοχής του χαρτιού όταν υγρανθεί.

4. Ειδικές κατηγορίες χαρτιού και χαρτονιού (specially paper and board grades)

1.4.1 Χαρτιά γραφής

Ο όρος χαρτιά γραφής αναφέρεται σε ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών χαρτιών που είναι κατάλληλα για εφαρμογές γραφής και εκτύπωσης και αποτελούνται από παρθένες ή ανακυκλωμένες ίνες ή μίγματά τους.

1.4.1.1 Χαρτιά εκτύπωσης και τυπογραφίας

Τα χαρτιά εκτύπωσης και τυπογραφίας διακρίνονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες:

1. δημοσιογραφικό χαρτί
2. μη επιχρισμένα χαρτιά εκτύπωσης μηχανικής χαρτόμαζας
3. μη επιχρισμένα χαρτιά εκτύπωσης χημικής χαρτόμαζας
4. επιχρισμένα χαρτιά εκτύπωσης (μηχανικής και χημικής χαρτόμαζας)

1.4.1.1.1 Δημοσιογραφικό χαρτί

Το δημοσιογραφικό χαρτί αντιπροσωπεύει μία πολύ σημαντική υποκατηγορία και περιλαμβάνει όλα τα είδη χαρτιού που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση εφημερίδων και συναφών εντύπων (ορισμένων περιοδικών, καταλόγων και άλλων εντύπων με μικρή διάρκεια ζωής) (Φιλιππακοπούλου 2007). Τα χαρτιά αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από παρθένες και ανακυκλωμένες ίνες και περιέχουν κυρίως μηχανική χαρτόμαζα, η οποία προστίθεται σε μικρή ποσότητα, με στόχο την αύξηση των μηχανικών αντοχών (Holik 2006, Biermann 1996, Patt et al. 2000, Hubbe 2005). Συνήθως περιέχουν μικρή ποσότητα πληρωτικών υλικών, αλλά εμφανίζεται μία τάση αύξησης της ποσότητας αυτής (κυρίως με την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου) ειδικότερα στις περιπτώσεις εγχρώμων εκτυπώσεων (Hubbe 2005). Τα χαρτιά αυτά πρέπει να παρουσιάζουν καλές ιδιότητες για εκτυπωτικές εφαρμογές, να είναι φθηνά, ενώ δεν απαιτείται να έχουν ιδιαίτερες μηχανικές αντοχές (Biermann 1996, Patt et al. 2000). Αυτά, καθώς περιέχουν σημαντική ποσότητα λιγνίνης, φθείρονται και κιτρινίζουν κατά την πάροδο του χρόνου. Για το λόγο αυτό περιορίζονται σε εφαρμογές και χρήσεις μικρής χρονικής διάρκειας. Η επιφανειακή πυκνότητα των χαρτιών αυτών κυμαίνεται από 40 έως 56 g/m² (Patt et al. 2000), με συνήθεις τιμές από 40 έως 49 g/m² (Holik 2006). Σημειώνεται, πως με την πάροδο των ετών παρατηρείται μία μείωση της επιφανειακής πυκνότητας των εν λόγω χαρτιών, με στόχο την εξοικονόμηση ινών. Για παράδειγμα σύμφωνα με τον Biermann (1996) η τυπική επιφανειακή πυκνότητα των χαρτιών αυτών ήταν 52,2 g/m² πριν το 1974, ενώ κατά τα μέσα της δεκαετίας του '90 η αντίστοιχη τιμή ήταν 48,8 g/m² (Biermann 1996), που αντιστοιχεί σε πάχος περίπου 85 μm (Hubbe 2005). Η λευκότητα των χαρτιών αυτών κυμαίνεται από 57 έως 60 % κατά ISO. Στην περίπτωση μερικών ειδών δημοσιογραφικού χαρτιού υψηλότερης ποιότητας, που περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα πληρωτικών υλικών και χρησιμοποιούνται σε βιβλία και εκτυπώσεις offset, η λευκότητα είναι κατά 10 μονάδες, περίπου, μεγαλύτερη (Holik 2006, Patt et al. 2000).

1.4.1.1.2 Μη επιχρισμένα χαρτιά εκτύπωσης μηχανικής χαρτόμαζας

Η κατηγορία αυτή αναφέρεται στα χαρτιά εκτύπωσης που περιέχουν κυρίως μηχανική χαρτόμαζα και δεν είναι επιχρισμένα¹⁸. Επίσης, τα χαρτιά αυτά περιέχουν πληρωτικά υλικά, όπως καολίνη και ανθρακικό ασβέστιο, ώστε να μειωθεί η επιφανειακή τραχύτητα τους και να αυξηθεί η αδιαφάνειά τους. Η σημαντική αυτή κατηγορία περιλαμβάνει τα υπερσιδερωμένα χαρτιά (supercalendered –SC- papers ή, αλλιώς, gravure printing papers). Εδώ διακρίνονται οι υποκατηγορίες SC-A+, SC-A, SC-B και SC-C (με κατάταξη φθινόντων χαρακτηριστικών ποιότητας). Τα εν λόγω χαρτιά χρησιμοποιούνται κυρίως για την

¹⁸ Τα μη επιχρισμένα χαρτιά αναφέρονται και ως φυσικά ("natural").

παραγωγή μερικών περιοδικών και για την παραγωγή τηλεφωνικών καταλόγων (Holik 2006, Patt et al. 2000).

1.4.1.1.3 Μη επιχρισμένα χαρτιά εκτύπωσης χημικής χαρτόμαζας

Τα χαρτιά της συγκεκριμένης κατηγορίας αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από χημική χαρτόμαζα. Το ποσοστό των ινών από μηχανική χαρτόμαζα δεν πρέπει να ξεπερνά το 5 %. Για το λόγο αυτό τα χαρτιά αυτά δεν κίτρινίζουν κατά την πάροδο του χρόνου και, επίσης, παρουσιάζουν υψηλές μηχανικές αντοχές. Αυτή είναι και η κύρια διαφορά μεταξύ της κατηγορίας αυτής και της προηγούμενης. Τα εν λόγω χαρτιά δεν είναι επιχρισμένα και αναλόγως των εφαρμογών στις οποίες χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι υπερσιδρωμένα ή μη. Τα χαρτιά αυτά χρησιμοποιούνται, συνήθως, για την παραγωγή βιβλίων και φακέλων. Επίσης, μερικά εξ αυτών αποτελούν το χαρτί βάσης (base paper) για την παραγωγή των επιχρισμένων χαρτιών (βλ. ακολούθως) (Holik 2006, Biermann 1996, Patt et al. 2000).

1.4.1.1.4 Επιχρισμένα χαρτιά εκτύπωσης (μηχανικής και χημικής χαρτόμαζας)

Η κατηγορία αυτή συνιστά το μεγαλύτερο μέρος των χαρτιών εκτύπωσης και τυπογραφίας. Τα συγκεκριμένα χαρτιά αποτελούνται από το χαρτί βάσης και ένα ή περισσότερα στρώματα επικάλυψης (επίχρισης) σε μία ή και στις δύο πλευρές του χαρτιού. Είναι υπερσιδρωμένα και χαρακτηρίζονται από τη στιλπνή τους επιφάνεια. Παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες σε εφαρμογές εκτυπώσεων. Σημειώνεται πως μπορεί να περιέχουν είτε μηχανική χαρτόμαζα, που συνιστά τη συνηθέστερη περίπτωση, είτε χημική χαρτόμαζα. Σε ό,τι αφορά στην περίπτωση των επιχρισμένων χαρτιών από μηχανική χαρτόμαζα αυτά διακρίνονται αναλόγως του βαθμού επίχρισής τους σε εξής κατηγορίες: στα ελαφρώς επιχρισμένα χαρτιά (LWC – Light Weight Coated) με επιφανειακή πυκνότητα 35-80 g/m², που αποτελούν και τη συνηθέστερη υποκατηγορία, στα μετρίως επιχρισμένα χαρτιά (MWC – Medium Weight Coated) με επιφανειακή πυκνότητα 70-130 g/m² και στα εντόνως επιχρισμένα χαρτιά (HWC – Heavy Weight Coated) με επιφανειακή πυκνότητα 130-170 g/m². Τα χαρτιά αυτά αποτελούν υποστρώματα υψηλής ποιότητας και, συνήθως, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων αυξημένης αξίας, όπως περιοδικών, καταλόγων και βιβλίων (Holik 2006, Biermann 1996, Patt et al. 2000).

1.4.1.1.5 Χαρτιά γραφείου

Τα χαρτιά αυτά χρησιμοποιούνται σ' ένα πολύ μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Συνήθεις υποκατηγορίες συνιστούν τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές γραφείου (π.χ. εκτυπωτές inkjet και laser και φωτοαντιγραφικά μηχανήματα). Βέβαια τα χαρτιά γραφείου δεν περιορίζονται στα προαναφερθέντα αλλά καλύπτουν όλα εκείνα τα χαρτιά που χρησιμοποιούνται σε γραφεία, σχολεία και δημόσιες υπηρεσίες (π.χ. χαρτιά σχεδίου, χαρτιά μηχανογράφησης, επιστολόχαρτα και πολλά άλλα) (Holik 2006, Patt et al. 2000). Η περιγραφή έστω και μερικών τύπων χαρτιών αυτής της κατηγορίας θα ήταν πολύ εκτενής και θα ξέφευγε από τους στόχους της διδακτορικής διατριβής.

Εδώ απλά θα αναφερθούν τα χαρτιά που χρησιμοποιούνται σε εκτυπώσεις μη κρουστικής (non-impact) τεχνολογίας. Για τέτοιους είδους εκτυπώσεις ουσιαστικά χρησιμοποιούνται εκτυπωτές inkjet και laser και φωτοαντιγραφικά μηχανήματα (οι εκτυπωτές laser και τα φωτοαντιγραφικά μηχανήματα στηρίζονται στη μέθοδο της ξηρογραφίας). Στις περιπτώσεις αυτές η επικόλληση του μελανιού πάνω στο χαρτί γίνεται με έμμεσο τρόπο. Δηλαδή δεν έχουμε, όπως στις υπόλοιπες περιπτώσεις εκτυπώσεων, την επαφή εκτυπωτικών στοιχείων (ή πλακών) πάνω στο υπόστρωμα.

Τα χαρτιά, λοιπόν, που χρησιμοποιούνται στις υπό συζήτηση εφαρμογές αποτελούνται από χημική χαρτόμαζα, συνήθως δεν είναι επιχρισμένα και χαρακτηρίζονται ως χαρτιά υψηλής ποιότητας. Πολλοί παράγοντες και χαρακτηριστικά καθορίζουν την καταλληλότητά τους γι' αυτές τις εφαρμογές. Τα σημαντικότερα εξ αυτών είναι: η υγρασία που περιέχουν, η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, η καταλληλότητά τους για εκτυπώσεις υψηλής ταχύτητας, η τραχύτητα της επιφάνειάς τους και το πορώδες αυτής, η επιφανειακή ενέργειά τους και οι διαστάσεις τους (εννοώντας τη σταθερότητα των διαστάσεών τους ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα τσακίσματος κατά το πέρασμά τους από το εκάστοτε

μηχάνημα) (Holik 2006). Τα χαρτιά αυτά περιέχουν πληρωτικά υλικά σε υψηλό ποσοστό ώστε να παρουσιάζουν αυξημένη αδιαφάνεια και μικρή τραχύτητα. Επίσης έχουν υψηλές τιμές λευκότητας. Η επιφανειακή τους πυκνότητα κυμαίνεται από 40 έως 400 g/m², με ιδιαίτερα συνήθη τιμή τα 80 g/m².

Εκτενή συζήτηση για τα χαρτιά αυτά, τις μεθόδους τύπωσής τους και τη δυσκολία που παρουσιάζουν στο να απομελανωθούν ακολουθεί στις ενότητες **4.2** και **4.3**.

1.4.2 Χαρτιά συσκευασίας και χαρτόνια

Ένας μεγάλος αριθμός ποιοτήτων χαρτιών και χαρτονιών διατίθενται ως υλικά συσκευασίας που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και χρήσεων. Γενικά ως υλικά συσκευασίας νοούνται όλα εκείνα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία και προστασία πλήθους καταναλωτικών αγαθών κατά τη μετακίνηση και την αποθήκευση αυτών. Πολύ συχνά τα υλικά συσκευασίας αποτελούν και το μέσο διαφήμισης των περιεχομένων αγαθών, αλλά και το μέσο πληροφόρησης και ενημέρωσης των καταναλωτών για τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες αυτών. Τα χάρτινα είδη συσκευασίας ποικίλουν από το απλό χαρτί περιτυλίγματος (που συνήθως αποτελείται από μίγμα ανακυκλωμένου παλαιόχαρτου) μέχρι το χαρτί kraft. Παράγονται από ποικιλία παρθένων πολτών (που παρήχθησαν είτε με τη μέθοδο kraft –μέθοδο θειικών- είτε με τη μέθοδο των θειωδών), από ανακυκλωμένες ίνες ή από μίγματα χημικού πολτού και ανακυκλωμένων ινών (Asimov 2001). Σε αυτή, λοιπόν, την κατηγορία εντάσσονται πολλά είδη χαρτιού και χαρτονιού, όπως, παραδείγματος χάρη, τα χαρτιά για την κατασκευή κυματοειδούς χαρτονιού και κυματοειδών χαρτοκιβωτίων μεταφοράς, τα χαρτιά kraft για παραγωγή χαρτόσακων και χαρτοσακούλων τροφίμων, τα περγαμηνοειδή χαρτιά (λαδόχαρτο, περγαμηνή), τα χαρτιά περιτύλιξης (χαρτιά κρεοπωλείων-ιχθυοπωλείων σε συνδυασμό με φύλλο πολυαιθυλενίου, χαρτιά για το τύλιγμα του ψωμιού), τα προϊόντα διαμορφωμένου πολτού (αυγοθήκες και φρουτοθήκες), τα χαρτιά που είναι επικολλημένα σε φύλλα αλουμινίου (π.χ. στις περιπτώσεις των συσκευασιών σοκολάτας και τσιγάρων), τα χαρτόνια για τη συσκευασία υγρών τροφίμων (σύνθετες συσκευασίες γάλακτος, χυμών, κ.λπ.), τα χαρτόνια (αναδιπλούμενα για διάφορες συσκευασίες, άκαμπτα, εύκαμπτα για παραγωγή χάρτινων πιάτων και ποτηριών, εμπορευματοκιβώτια, κ.λπ.) και άλλα (Φιλιππακοπούλου 2007, Μανσούρ 2001, Τσάτσης 2008). Τα κυματοειδή χαρτοκιβώτια συνιστούν ένα φιλικό προς το περιβάλλον υλικό συσκευασίας καθώς αποτελούνται κυρίως από ανακυκλωμένο χαρτί και υδατοδιαλυτή κόλλα, δηλαδή υλικά που ανακυκλώνονται, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και είναι βιοαποδομήσιμα (Guo et al. 2007, FEFCO n.d.). Είναι ελαφριά υλικά και παρουσιάζουν σημαντική αντοχή και ακαμψία ανά μονάδα βάρους. Φαίνεται, λοιπόν, πως παρουσιάζουν οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα έναντι των πλαστικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε παρόμοιες εφαρμογές. Για το λόγο αυτό παρουσιάζεται ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους στη συσκευασία και προστασία εξοπλισμού υψηλής αξίας, εύθραυστων υλικών, οικιακών ειδών, κ.λπ. (Guo et al. 2007). Σε αυτό συνηγορεί και το ότι το 60 % των συσκευασιών που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές προϊόντων αποτελείται από κυματοειδή χαρτοκιβώτια (FEFCO n.d.).

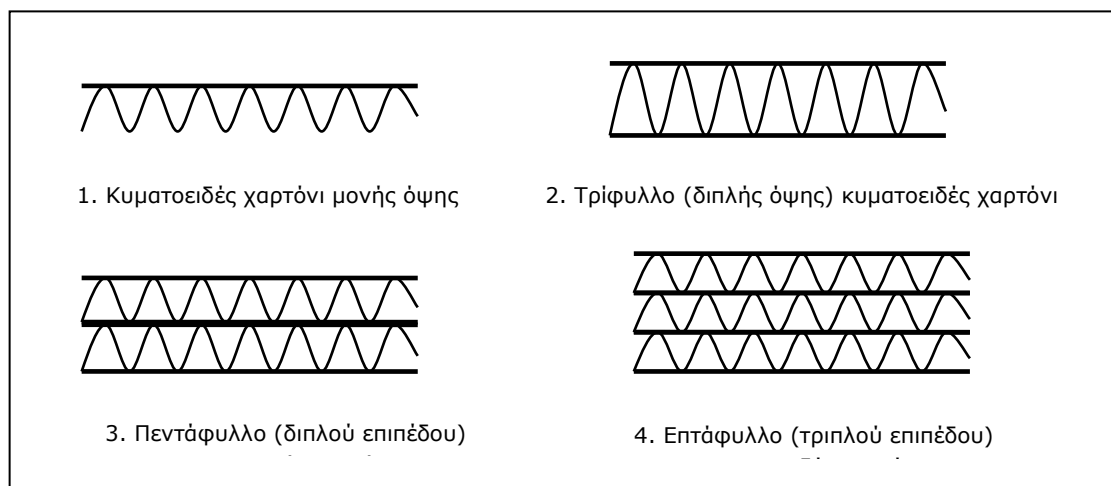
Τα κυματοειδή χαρτόνια και χαρτοκιβώτια χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας για περισσότερο από 100 έτη (Urbaní 2001). Ήδη το 1856 οι Βρετανοί Healy και Allen κατοχύρωσαν ευρεσιτεχνία για την παραγωγή κυματοειδούς χαρτιού, το οποίο διαμόρφωναν με χρήση ενός πολύ απλού χειροκίνητου μηχανήματος που αποτελούσαν από δύο αυλακωτούς κυλίνδρους. Εκείνα τα χαρτιά βρήκαν εφαρμογή σε εσωτερικές επενδύσεις καπέλων. Το 1871 παρήχθη, από τον Jones, κυματοειδές χαρτί κατάλληλο για την περιτύλιξη εύθραυστων αντικειμένων, κυρίως μπουκαλιών (Pinnington 2005). Το 1874 ο Long βελτίωσε το προϊόν του Jones καθώς επικόλλησε πάνω στο κυματοειδές χαρτί ένα επίπεδο χαρτί με αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του εν λόγω προϊόντος. Το συγκεκριμένο χαρτόνι, όπως θα δούμε και αργότερα, είναι γνωστό ως «απλής όψης». Η κατασκευή κυματοειδούς χαρτονιού με επίπεδες και τις δύο όψεις ξεκίνησε το 1875 από τον Thompson και ξεχωριστά από τον Norris, οι οποίοι και συνεργάστηκαν το 1878. Αυτούς ακολούθησε ο Gair στις ΗΠΑ ο οποίος βελτίωσε την πρώτη μηχανή κοψίματος και διαμόρφωσης των αυλακώσεων. Ο Gair ήλθε σε διένεξη με τους Thompson και Norris,

για θέματα δικαιωμάτων ευρεσιτεχνίας, η οποία διήρκεσε περίπου 10 έτη. Το 1888 ο Gair αναγνώρισε την ευρεσιτεχνία και συμφώνησε να κατασκευάζει κυματοειδή χαρτόνια πληρώνοντας αντίτιμο πνευματικών δικαιωμάτων. Η πρώτη ευρεσιτεχνία για χαρτόνι διπλού επιπέδου στις ΗΠΑ κατοχυρώθηκε το 1889. Το 1895 οι Haud και Dauch εισήγαγαν το, κατοχυρωμένο με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας "Climax", ένα κυματοειδές χαρτί περιτύλιξης μπουκαλιών που αργότερα χρησιμοποιήθηκε και για την προστασία λαμπτήρων κατά την μεταφορά τους. Η επιτυχία του συγκεκριμένου χαρτιού περιτύλιξης έδωσε ώθηση στην ένταξη των κυματοειδών χαρτιών στην αγορά των υλικών συσκευασίας (Pinnington 2005). Έκτοτε τα κυματοειδή χαρτιά χρησιμοποιήθηκαν σε ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών.

Σήμερα τα κυματοειδή χαρτιά χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή των κυματοειδών χαρτοκιβωτίων. Τα χαρτοκιβώτια αυτά, λοιπόν, αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στρώματα κυματοειδούς χαρτιού πάνω στα οποία επικολλώνται επίπεδα χαρτιά (βλ. **Εικόνα 2**). Στην συνηθέστερη περίπτωση έχουμε δύο εξωτερικά επίπεδα στρώματα χαρτιού που περικλείουν το εσωτερικό στρώμα του κυματοειδούς χαρτιού (τρίφυλλο ή διπλής όψης χαρτόνι). Όταν αποτελούνται από ένα κυματοειδές χαρτί και ένα επίπεδο χαρτί (επικολλημένο στη μία όψη του), λέγονται «απλής όψης» (single face) και χρησιμοποιούνται μόνο για περιτύλιξη υλικών και όχι για παραγωγή κιβωτίων. Στις περιπτώσεις που απαιτούνται μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές χρησιμοποιούνται πεντάφυλλα (ή, αλλιώς, διπλού επιπέδου) κυματοειδή χαρτόνια ή, ακόμη, και επτάφυλλα. Από πεντάφυλλα χαρτόνια κατασκευάζονται συνήθως τελάρα φρούτων, ενώ το επτάφυλλο χρησιμοποιείται για τη συσκευασία μεγάλων και βαρέων αντικειμένων. Περισσότερα από το 90 % των παραγόμενων χαρτοκιβωτίων κατασκευάζονται από τρίφυλλο χαρτόνι (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007, Καρακασίδης 1999, Urbani 2001, Kirwan 2005, Hernandez & Selke 2007, Liljenwall 2004, FEFCO et al. 2006).

Τα επίπεδα στρώματα χαρτιού λέγονται liners και διακρίνονται στα kraft-liners, που παράγονται από μακρόνη χημική χαρτόμαζα κωνοφόρων δέντρων και έχουν καστανό χρώμα, και στα test-liners που περιέχουν ανακυκλωμένο παλαιόχαρτο. Το φυσικό χρώμα των kraft-liners είναι το καφέ (καστανό), αλλά μερικές φορές υπόκεινται σε μερική ή πλήρη λεύκανση, γεγονός που επιφέρει μείωση των μηχανικών αντοχών του υλικού κατά 5-10 %. Επίσης, η χρήση ανακυκλωμένου παλαιόχαρτου για την παραγωγή των liners μειώνει τη μηχανική αντοχή τους, ιδιαίτερα υπό συνθήκες υγρασίας. Το test-liner συνήθως μπορεί να αναγνωριστεί από την παρουσία μικροσκοπικών κηλίδων μελανιού ή άλλων υπολειμμάτων, λόγω του παλαιόχαρτου που περιέχει. Μερικές φορές το test-liner παράγεται από υψηλής ποιότητας παλαιόχαρτο και χρωματίζεται, ώστε να αποκτήσει την εμφάνιση του kraft-liner. Το ενδιάμεσο κυματοειδές (ή, αλλιώς, αυλακωτό) στρώμα χαρτιού ονομάζεται medium και διακρίνεται στο fluting medium, που αποτελείται παρθένες ίνες, και στο corrugating medium (ή wellenstoff, όπως αναφέρεται από την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία των Κατασκευαστών Κυματοειδών Χαρτοκιβωτίων-FEFCO) που αποτελείται από ανακυκλωμένες ίνες¹⁹. Τα επίπεδα χαρτιά έχουν επιφανειακή πυκνότητα από 115 έως 140 g/m² ενώ τα κυματοειδή από 80 έως 200 g/m². Στην Ευρώπη ένα χαρτόνι μονού επιπέδου έχει μάζα ανά μονάδα επιφάνειας περίπου 500 g/m², ενώ ένα χαρτόνι διπλού επιπέδου περίπου 750 g/m² (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007, Καρακασίδης 1999, Kirwan 2005, Urbani 2001, Hernandez & Selke 2007, Liljenwall 2004, Markström 1999).

¹⁹ Πρέπει να σημειωθεί πως πολλές φορές το ενδιάμεσο κυματοειδές μέσο ονομάζεται ως fluting medium, χωρίς διάκριση αυτού αναλόγως των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του (παρθένες ή ανακτημένες ίνες). Επίσης, άλλες φορές, το κυματοειδές χαρτί που παράγεται από παλαιόχαρτο αναφέρεται ως bogus («κάλπικο»). Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως, σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κατάλογο ποιοτήτων των χαρτιών που αποτελούν βάση για την παραγωγή κυματοειδών χαρτονιών, αυτά ομαδοποιούνται στις εξής 6 κατηγορίες: kraft-liners, test-liners (εκτός των λευκών), κυματοειδή χαρτιά (ημιχημικά και ανακυκλωμένα), ελαφρού βάρους χαρτιά από ανακυκλωμένες ίνες, και λοιπά χαρτιά από ανακυκλωμένες ίνες.



Εικόνα 2: Κατηγορίες κυματοειδών χαρτονιών (Τσάτσης 2008)

Μία άλλη βασική πρώτη ύλη του κυματοειδούς χαρτονιού είναι η κόλλα που συνδέει τα προαναφερθέντα χαρτιά. Σήμερα οι κόλλες αυτές παράγονται από άμυλο, κυρίως καλαμποκιού. Σε αυτές μπορούν να προστεθούν διάφορες ουσίες, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (π.χ. μεγαλύτερη αντοχή σε συνθήκες υψηλής υγρασίας). Σημειώνεται πως η ελαττωματική απόθεση κόλλας αποτελεί μία εκ των συνηθέστερων αιτιών αστοχίας των χαρτοκιβωτίων (Καρακασίδης 1999).

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά κυματοειδών χαρτιών (Kirwan 2005)

Χαρακτηριστικά κυματοειδών χαρτιών			
Τύπος Αυλάκωσης	Μέσος αριθμός αυλακώσεων ανά μέτρο	Ύψος αυλάκωσης (mm)	Παράγοντας συρρίκνωσης (take-up factor) (*)
D	75	14,96	1,48
K	95	11,70	1,50
A	110	8,66	1,53
C	129	7,95	1,42
B	154	6,50	1,31
E	295	3,50	1,24
F	310	2,40	1,22
G	350	1,80	1,21
O	360	1,25	1,14

(*) Ως παράγοντας συρρίκνωσης ορίζεται το πηλίκο του μήκους του κυματοειδούς χαρτιού προς το μήκος του επιπέδου χαρτιού με το οποίο επικολλάται.

Τα χαρτιά των κυματοειδών χαρτοκιβωτίων που παράγονται εξ ολοκλήρου (ή, τουλάχιστον, κατά το μεγαλύτερο μέρος) από παλιόχαρτο παρουσιάζουν, όπως ήδη σημειώθηκε, μειωμένες μηχανικές αντοχές εν συγκρίσει προς αυτά που προέρχονται από παρθένες ίνες. Για το λόγο αυτό προστίθενται υλικά (που, φυσικά, πρέπει να είναι χαμηλής οικονομικής αξίας) που έχουν ως στόχο τη βελτίωση των συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα αμυλούχα υλικά. Στην πράξη, λοιπόν, η παραγωγή χαρτιών κυματοειδών χαρτοκιβωτίων από παλιόχαρτο συνοδεύεται από υψηλή κατανάλωση αμύλου, περίπου 40 kg/tn προϊόντος. Αν σ' αυτή την ποσότητα συνοπολογίσουμε και τα, κατά προσέγγιση, 25 kg αμύλου/tn προϊόντος που χρησιμοποιούνται για τη συγκόλληση των χαρτιών γίνεται αντιληπτό πως το άμυλο αποτελεί το σημαντικότερο πρόσθετο των διεργασιών παραγωγής κυματοειδών χαρτοκιβωτίων. Συνέπεια της σημαντικής χρήσης αμύλου είναι η υψηλή περιεκτικότητα των υγρών αποβλήτων (μίας μονάδας παραγωγής κυματοειδών χαρτιών και χαρτονιών) σε οργανικό φορτίο (Holik 2006).

Τα χαρακτηριστικά των αυλακώσεων του κυματοειδούς χαρτιού, και ειδικότερα το ύψος και το πλήθος των αυλακώσεων, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη μηχανική αντοχή του χαρτονιού. Όσο μεγαλύτερο είναι το ύψος της αυλάκωσης, τόσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του χαρτονιού και η αντοχή του στη θλίψη κατά τη διεύθυνση του ύψους του (compression) και στην κάμψη. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αυλακώσεων ανά μονάδα μήκους, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή στη θλίψη κατά τη διεύθυνση του πάχους του χαρτονιού (crush), με αποτέλεσμα τον περιορισμό των φθορών κατά την μεταποίηση, την εκτύπωση και τη χρήση του. Παράλληλα, το χαρτόνι αποκτά περισσότερο επίπεδη επιφάνεια και καλύτερη συμπεριφορά κατά την εκτύπωση. Τα πρώτα έτη κατασκευής των κυματοειδών χαρτιών οι αυλακώσεις είχαν τέτοια μορφή (σημερινός τύπος αυλάκωσης Α) που τα καθιστούσαν εύκαμπτα και, υπό μία έννοια μαλακά, και, κατ' επέκταση, κατάλληλα για την περιτύλιξη εύθραυστων αντικειμένων. Σήμερα τα χαρτιά του τύπου αυτού χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεγάλων χαρτοκιβωτίων. Αργότερα παρήχθησαν χαρτιά με αυλακώσεις τύπου Β που παρουσίαζαν καλύτερες εκτυπωτικές ιδιότητες και ακολούθησαν εκείνα με αυλακώσεις τύπου C, που συνδύαζαν τα πλεονεκτήματα των δύο προαναφερθέντων. Σήμερα τα κυματοειδή χαρτιά βάσει των τύπων των αυλακώσεων του μετρούνται σε εννιά, με συνηθέστερα του τύπου Β. Τα χαρτιά με αυλακώσεις τύπου F και G χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μικροκυματοειδούς χαρτονιού. Αυτό είναι παρόμοιο με το κυματοειδές χαρτόνι, με τη διαφορά του μικρότερου ύψους των αυλακώσεων και των καλύτερων ιδιοτήτων σε εκτυπωτικές εφαρμογές. Τα μικροκυματοειδή χαρτοκιβώτια θεωρούνται ενδιάμεσα προϊόντα μεταξύ των απλών χαρτόκουτων και των κυματοειδών χαρτοκιβωτίων και έχουν πολύ καλύτερη μηχανική αντοχή από τα απλά χαρτόκουτα. Χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία απορρυπαντικών, φιαλών ποτών, παιχνιδιών, μικρών συσκευών, υαλικών, εργαλείων, τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών κ.ά. Πλεονέκτημά τους είναι η υψηλής ποιότητας και χαμηλού κόστους εκτύπωση της εξωτερικής επιφάνειάς τους, σε σύγκριση με τα συνηθισμένα κυματοειδή χαρτόνια. Σημειώνεται, ακόμη, πως στις περιπτώσεις των χαρτονιών δύο και τριών επιπέδων είναι δυνατός ο συνδυασμός κυματοειδών χαρτονιών διαφορετικών τύπων αυλακώσεων. Το πεντάφυλλο χαρτόνι φέρει συνήθως κυμάτωση Β/С (το ένα κυματοειδές χαρτί έχει αυλάκωση Β, ενώ το άλλο C), E/B ή E/F (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007, Καρακασίδης 1999, Kirwan 2005, Urbani 2001, Hernandez & Selke 2007, Liljenwall 2004).

Γενικεύοντας περί των μηχανικών αντοχών των κυματοειδών χαρτοκιβωτίων πρέπει να αναφερθεί πως αυτά κατασκευάζονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε οι αυλακώσεις να προσανατολίζονται στην κατεύθυνση του φορτίου συμπίεσης της συσκευασίας. Παράλληλα, η ακαμψία ενός κυματοειδούς χαρτονιού εξαρτάται (εκτός από το ύψος των αυλακώσεων και το πλήθος αυτών) από την ελαστική ακαμψία των επιπέδων χαρτονιών και τον προσανατολισμό των ινών του χρησιμοποιούμενου χαρτονιού. Η αντοχή του χαρτοκιβωτίου εξαρτάται από την ποιότητα του χαρτιού, την εσωτερική προστασία (πρόσθετοι πάτοι, κυψέλες, διογκωμένα υλικά, πρόσθετες γωνίες, κ.λπ.), καθώς και από τον τρόπο κατασκευής των διπλώσεων («αυτιών») και τον τρόπο κλεισίματος (χρήση συνδετήρων, κόλλας ή ταινιών) (Καρακασίδης 1999).

Η μηχανή παραγωγής κυματοειδούς χαρτονιού λέγεται κυματοποιητής (corrugator). Το χαρτί που πρόκειται να κυματοποιηθεί, αφού ψεκάσει με νερό και προθερμανθεί, οδηγείται στο τμήμα μορφοποίησης αυλακώσεων (flute former), το οποίο αποτελείται από δύο περιστρεφόμενους μεταλλικούς κυλίνδρους με αυλακώσεις στην επιφάνειά τους. Οι κύλινδροι είναι κατάλληλα τοποθετημένοι, ώστε, κατά την περιστροφή τους, η ράχη κάθε αυλακιού του ενός να εφαρμόζει στην κοιλότητα του αυλακιού του άλλου. Καθώς, λοιπόν, το χαρτί διέρχεται ανάμεσα από τους κυλίνδρους σχηματίζονται σ' αυτό οι επιθυμητές αυλακώσεις. Αμέσως μετά εφαρμόζεται κόλλα στις κορυφές των κυματώσεων της μιας όψης και το κυματοειδές χαρτί συγκολλάται με το επίπεδο χαρτί, οπότε σχηματίζεται το κυματοειδές χαρτόνι απλής όψης. Ακολουθεί η εφαρμογή κόλλας στις κορυφές των κυματώσεων της άλλης όψης και η συγκόλληση με το δεύτερο επίπεδο χαρτί. Το διαμορφωμένο κυματοειδές χαρτόνι διπλής όψης θερμαίνεται (για να πολυμεριστεί η κόλλα), ψύχεται και

διαμορφώνεται σε κομμάτια κατάλληλων διαστάσεων. Η βιομηχανία παραγωγής κυματοειδούς χαρτονιού προσανατολίζεται στην παραγωγή προϊόντων που συνδυάζουν υψηλή αντοχή και χαμηλό βάρος, πράγμα που επιτυγχάνεται με εμποτισμό με πολυμερή υλικά. Όμως η πρακτική αυτή δημιουργεί προβλήματα και δεν εφαρμόζεται ευρέως (Φιλιππακοπούλου 2007).

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με τον Καρακασίδη (1999), η ποσοστιαία κατανομή των εφαρμογών των χαρτοκιβωτίων από κυματοειδές χαρτόνι είναι 30 % για τον τομέα τροφίμων, 16 % για τον τομέα των νωπών αγροτικών προϊόντων, 10 % για τον τομέα των αναψυκτικών και των ποτών, 10 % για τον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας, 8 % για τον τομέα των χημικών, 5 % για τον τομέα των καλλυντικών, 7 % για τους τομείς των ηλεκτρικών ειδών και των επίπλων ενώ το υπόλοιπο 14 % αφορά διάφορες άλλες εφαρμογές (Καρακασίδης 1999). Πρέπει να σημειωθεί πως τα στατιστικά αυτά δεδομένα αφορούν τα μέσα της δεκαετίας του '90 και ως εκ τούτου σήμερα ενδέχεται να είναι μερικώς διαφοροποιημένα.

1.4.3 Χαρτιά υγιεινής-καθαριότητας

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται όλα τα χάρτινα προϊόντα που σχετίζονται με την οικιακή και ατομική υγιεινή: χαρτί υγείας, χαρτί κουζίνας, χαρτομάντηλα, χαρτοπετσέτες, χαρτοβάμβακας, πάνες γυναικών και βρεφών, χάρτινα τραπέζομάντηλα κ.λπ. (Φιλιππακοπούλου 2007). Τα περισσότερα εκ των ανωτέρων προϊόντων συνιστούν τα χαρτιά tissue. Ουσιαστικά στα χαρτιά tissue εντάσσονται όλα τα είδη χαρτιών της συγκεκριμένης κατηγορίας πλην ελαχίστων εξαιρέσεων. Για το λόγο αυτό συνήθως όλη η κατηγορία των χαρτιών υγιεινής-καθαριότητας ταυτίζεται με τα χαρτιά tissue. Τα τελευταία, λοιπόν, αναφέρονται στα προϊόντα που παράγονται από ξηρά κρεπαρισμένα²⁰ χαρτιά (μερικές φορές υγρά κρεπαρισμένα ή κάποιες άλλες καθόλου κρεπαρισμένα) μικρής επιφανειακής πυκνότητας (δηλαδή μικρού βάρους ανά μονάδα επιφάνειας). Συνήθως το χαρτί βάσης πριν τη διεργασία του κρεπαρίσματος έχει επιφανειακή πυκνότητα 10-20 g/m², τιμή η οποία μειώνεται κατά το κρεπάρισμα κατά 10 έως 20 %. Συνήθως τα χαρτιά αυτά αποτελούνται από πολλά στρώματα. Επίσης πρέπει να παρουσιάζουν απαλότητα, υψηλή απορροφητικότητα και ελαστικότητα (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007, Patt et al. 2000). Τα προϊόντα αυτά αποτελούνται είτε από παρθένες ίνες είτε από ανακυκλωμένο παλαιόχαρτο. Αυτά που προέρχονται από παλαιόχαρτο, ως φθηνότερα, χρησιμοποιούνται σε ξενοδοχεία, ιδρύματα, χώρους συνάθροισης, κ.λπ.

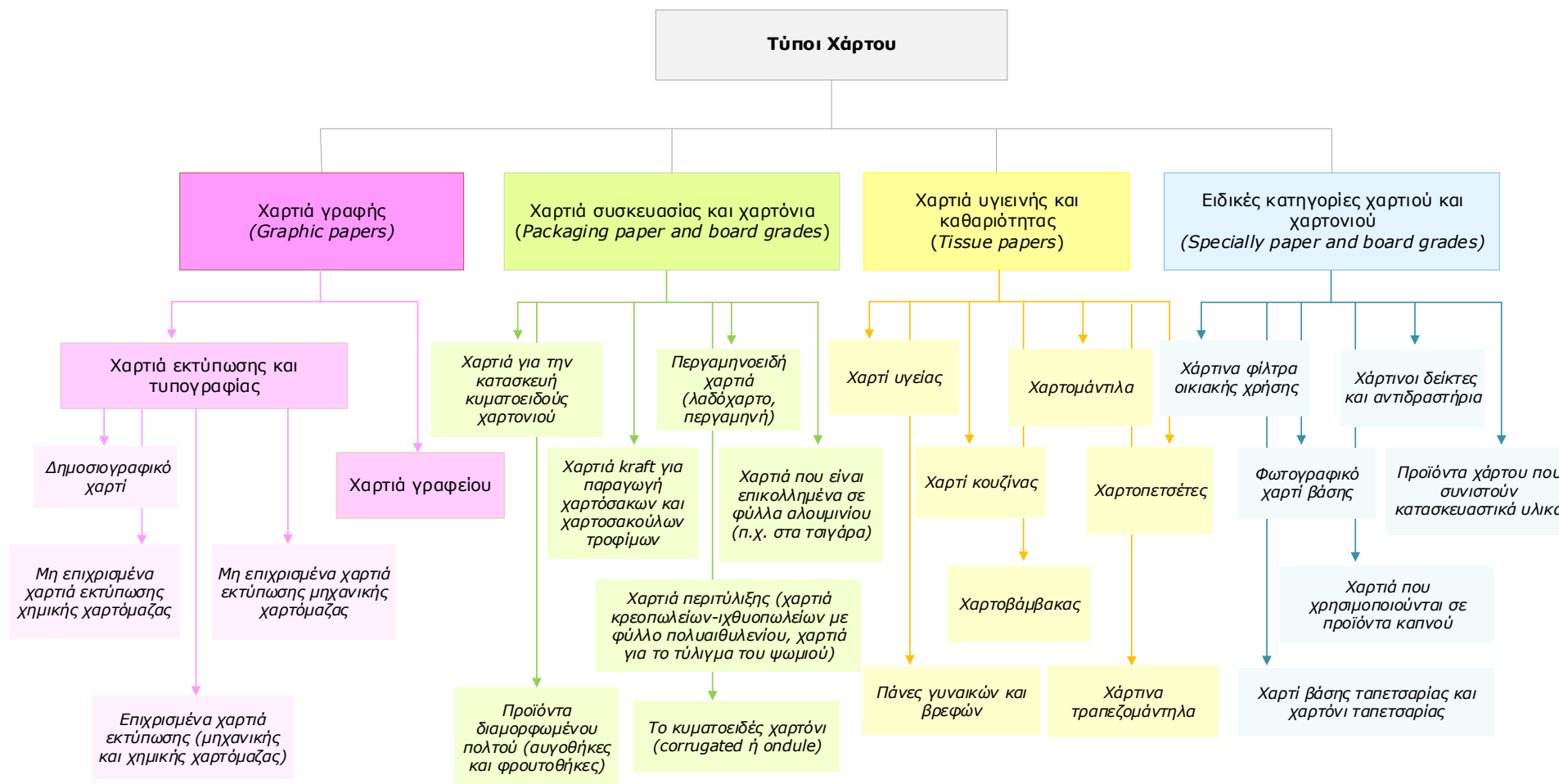
1.4.4 Ειδικές κατηγορίες χαρτιού και χαρτονιού

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται προϊόντα χάρτου που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος ειδικών εφαρμογών. Ο κατάλογος των προϊόντων αυτών είναι μακρύς και, έτσι, χάριν συντομίας, παρατίθενται μόνο μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις (Patt et al. 2000, Holik 2006):

- Χάρτινα φίλτρα οικιακής χρήσης: Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα φίλτρα του καφέ. Η ικανότητα διηθήσεώς τους εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των πόρων τους. Επίσης, θα πρέπει να μη προσβάλουν τα προϊόντα διατροφής με τα οποία έρχονται σε επαφή.
- Χάρτινοι δείκτες και αντιδραστήρια: Χαρτιά που έχουν εμποτιστεί με χημικά αντιδραστήρια και βαφές που συνιστούν δείκτες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα pH-μετρικά χαρτιά.
- Προϊόντα χάρτου που συνιστούν κατασκευαστικά υλικά: Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται προϊόντα που περιέχουν ίνες φυτικής βάσης και χρησιμοποιούνται σε κατασκευαστικές εφαρμογές (στον οικοδομικό κλάδο –π.χ. σε γυψοσανίδες-, στην αυτοκινητοβιομηχανία, κ.ά.)
- Φωτογραφικό χαρτί βάσης: Ένα κατάλληλο χαρτί βάσης για την παραγωγή φωτογραφικών φύλλων είναι ανθεκτικό στην υγρασία, σταθερών διαστάσεων και ελεύθερο από ίχνη σιδήρου και χαλκού. Σήμερα τα χαρτιά αυτά επικαλύπτονται και στις δύο πλευρές από ένα λεπτό φύλλο πολυαιθυλενίου.

²⁰ Το κρεπάρισμα ("creping") συνιστά στάδιο μορφοποίησης του χαρτιού μέσω του οποίου διαταράσσεται η διασύνδεση των ινών μέσα στον ιστό, αυξάνεται ο ειδικός όγκος και η απαλότητα του χαρτιού, μεταβάλλεται η επιφανειακή τοπογραφία του χαρτιού και, ακόμη, αυξάνεται η ικανότητα επιμήκυνσής του (Φιλιππακοπούλου 2007).

- Χαρτιά που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα καπνού: Τα χαρτιά των τσιγάρων έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πληρωτικά υλικά και η επιφανειακή τους πυκνότητα κυμαίνεται από 18 έως 22 g/m². Για τη βελτίωση της ποιότητας (αν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μία τέτοια λέξη για τη συγκεκριμένη συνήθεια) του καπνίσματος το χαρτί έχει πορώδες κατάλληλο για τον εκάστοτε τύπο καπνού. Επίσης, περιέχει και πρόσθετα που ρυθμίζουν το ρυθμό καύσης αυτού.
- Χαρτί βάσης ταπετσαρίας και χαρτόνι ταπετσαρίας: Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται τα χαρτιά που είναι κατάλληλα για την παραγωγή ταπετσαριών. Αυτά μπορεί να είναι μονής ή πολλών στρωμάτων, χημικής ή μηχανικής χαρτόμαζας, επιχρισμένα ή μη. Επίσης, ενδέχεται να περιέχουν και ανακυκλωμένες ίνες (Τσάτσης 2008).



Εικόνα 3: Εποπτική κατηγοριοποίηση παραγόμενων προϊόντων χάρτου

1.5 Στοιχεία παραγωγής και κατανάλωσης χαρτιού

1.5.1 Κατανάλωση προϊόντων χάρτου

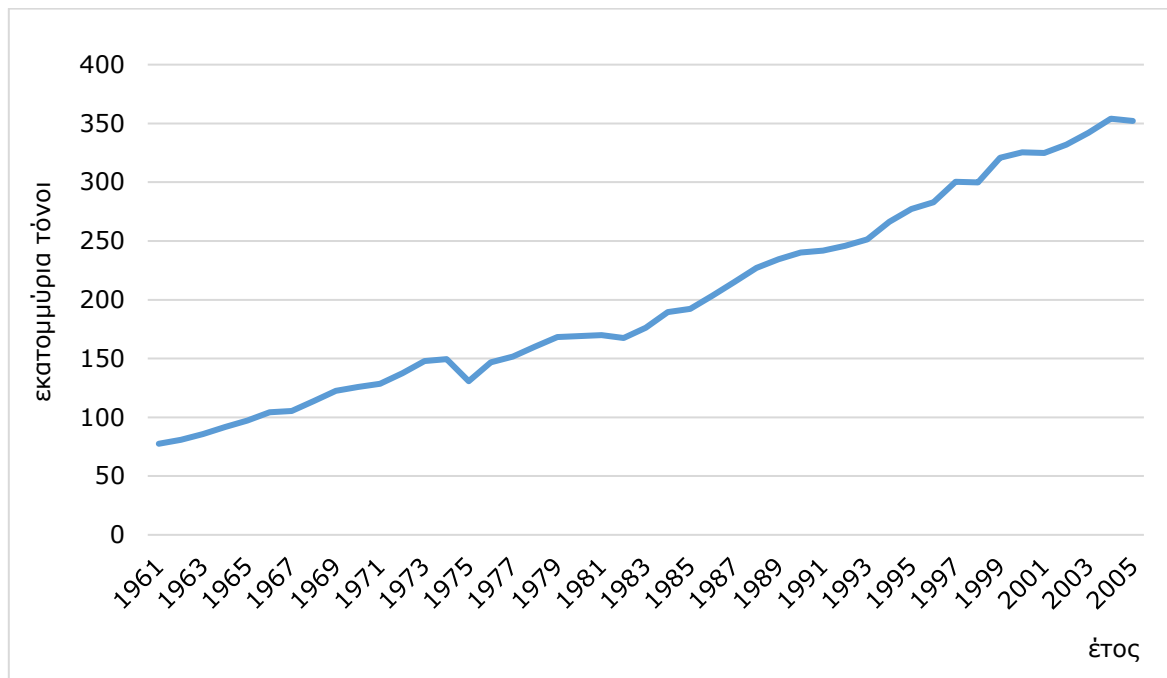
Τα χαρτί είναι άμεσα συνυφασμένο με την πρόοδο της κοινωνίας. Είναι σαφές πως το πολιτισμικό και πολιτιστικό οικοδόμημα της σύγχρονης κοινωνίας υποστηρίχθηκε και εξαρτήθηκε σε τεράστιο βαθμό από το χαρτί και τα προϊόντα του καθώς, εκτός των άλλων, αποτέλεσε (και συνεχίζει να αποτελεί) το κύριο μέσο διατήρησης και διάδοσης της γνώσης. Θα μπορούσε, ακόμη, να υποστηριχθεί πως η χρήση του συνιστά και έναν δείκτη βιοτικού επιπέδου. Δεν είναι τυχαίο πως η κατανάλωση προϊόντων χάρτου διαφέρει σημαντικά μεταξύ των κρατών αναλόγως του επιπέδου ανάπτυξης εκάστου εξ αυτών. Παραδείγματος χάριν και όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 3**) η κατά κεφαλήν κατανάλωση προϊόντων χάρτου στις ΗΠΑ για το έτος 2005 ήταν περίπου 297 kg/άτομο/έτος, ενώ στην περίπτωση του Αφγανιστάν η αντίστοιχη τιμή ήταν 0,02 kg/άτομο/έτος. Ο ακόλουθος πίνακας είναι αρκετά κατατοπιστικός περί των προαναφερθέντων.

Πίνακας 3: Κατά κεφαλή κατανάλωση προϊόντων χάρτου
(World Resources Institute 2007)/ Ιδία επεξεργασία

Κατανάλωση προϊόντων χάρτου (kg/άτομο/έτος)			
	1961	2005	Μεταβολή (%)
Αργεντινή	29,35	55,46	47%
Αφγανιστάν		0,02	
Βουλγαρία	15,35	51,64	70%
Βραζιλία	8,87	39,49	78%
Γαλλία	60,8	178,72	66%
Γερμανία	73,79	231,65	68%
Ελλάδα	14,38	105,29	86%
ΗΠΑ	184,54	297,05	38%
Ιαπωνία	54,29	233,55	77%
Ινδία	1,32	4,59	71%
Καμερούν	0,15	3,68	96%
Κίνα	3,86	44,66	91%
Κούβα	21,12	8,63	-145%
Κύπρος	9,01	76,16	88%
Μ. Βρετανία	102,55	201,2	49%
Νιγηρία	0,44	2,39	82%
Ολλανδία	87,75	227,38	61%
Σουδάν	0,68	1,01	33%
Σουηδία	123,37	219,98	44%
Τουρκία	3,12	27,3	89%
Παγκόσμια	29,35	54,48	46%
Κατανάλωση = [(Παραγωγή + Εισαγωγές)-(Εξαγωγές)]/[Πληθυσμός]			

Το 1864, η παγκόσμια κατανάλωση χαρτιού είχε εκτιμηθεί από το περιοδικό Journal des Fabricants de Papier της Γαλλίας σε 3,1 με 3,2 εκατομμύρια τόνους, εκ των οποίων 1,5 εκατομμύριο τόνοι αφορούσαν

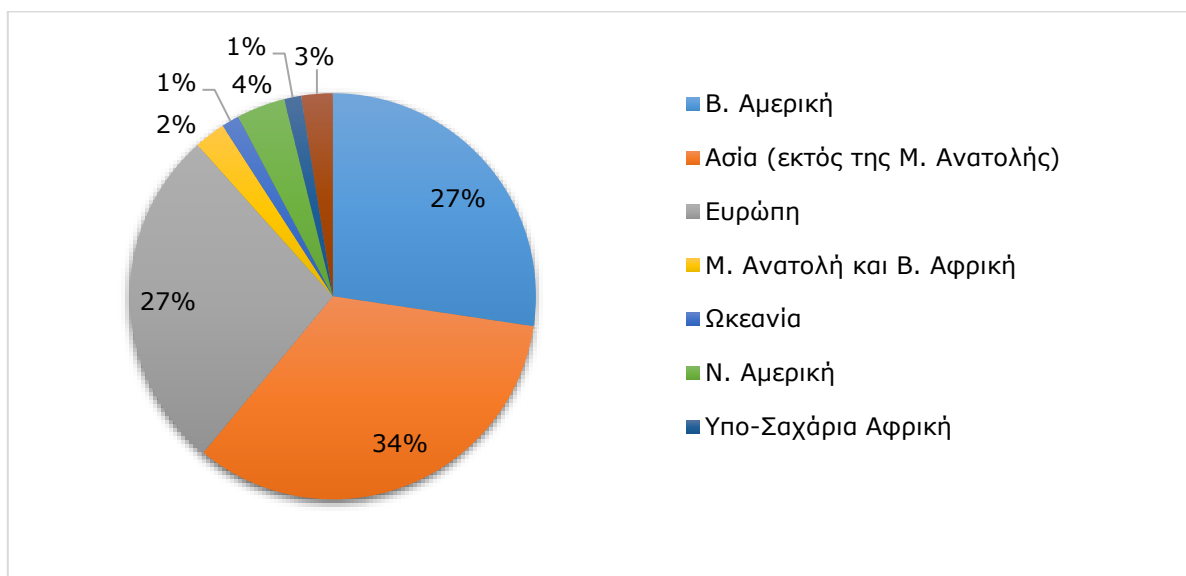
την Αγγλία, 0,5 εκατομμύριο τη Γαλλία, 1 εκατομμύριο τη Γερμανία, 0,05 εκατομμύριο την Αυστρία²¹ (Munsell 1864). Οι προηγούμενες ποσότητες φαίνονται πολύ μικρές αν ληφθεί υπ' όψιν ότι το 2005 η παγκόσμια κατανάλωση προϊόντων χάρτου ανήλθε, περίπου, σε 355 εκατομμύρια τόνους (World Resources Institute n.d., Στατιστική βάση δεδομένων του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργία των Ηνωμένων Εθνών n.d.). Σημειώνεται πως κατά το 2005 μόνο οι ΗΠΑ κατανάλωσαν, περίπου 88,5 εκατομμύρια τόνους χαρτιού (World Resources Institute n.d.).



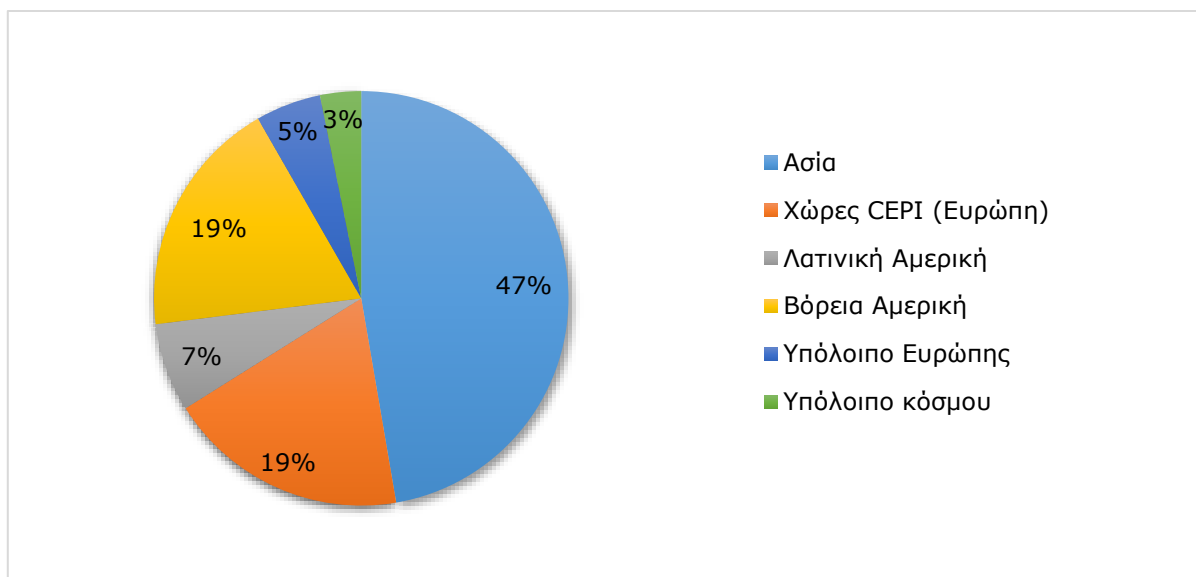
Εικόνα 4: Παγκόσμια κατανάλωση προϊόντων χάρτου (1961-2005)
(World Resources Institute 2007)/ Ιδία επεξεργασία

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4**, το 2005 η παγκόσμια κατανάλωση χαρτιού (και των προϊόντων αυτού) ήταν περίπου 3,5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του 1961, γεγονός που υποδεικνύει μία μέση ετήσια αύξηση της τάξης του 8 %. Η Ευρώπη καταναλώνει το 28 % των παγκόσμια παραγόμενων προϊόντων χάρτου, η Ασία (εκτός της Μέσης Ανατολής) το 35 % και η Β. Αμερική το 28 % (βλ. **Εικόνα 5**).

²¹ Ενδέχεται οι τιμές για την κατανάλωση χαρτιού το 1864 να είναι σχεδόν οι μισές, περίπου, από τις αναφερθείσες. Ο λόγος είναι πως ο J. Munsell (από τον οποίο αντλήθηκαν τα συγκεκριμένα δεδομένα) χρησιμοποιεί ως μονάδα μέτρησης μάζας για τη συγκεκριμένη περίπτωση, το εκατόμετρο (quintal). Πιθανώς, βέβαια, το περιοδικό "Journal des Fabricants de Papier" να χρησιμοποίησε αυτή τη μονάδα μέτρησης για την κατανάλωση χαρτιού και ο Munsell απλά αναπαρήγε τις συγκεκριμένες τιμές. Το εκατόμετρο, λοιπόν, είναι μία παλαιά μονάδα μέτρησης μάζας και ισούται με 100 φορές τη μονάδα βάσης (π.χ. 100 kg, 100 rounds, κ.λπ.). Στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρήθηκε από τον γράφοντα πως το εκατόμετρο αναφέρεται σε κιλά (άρα ισούται με 100 kg). Υπάρχει όμως η πιθανότητα, καθώς το περιοδικό ήταν γαλλικό, να αναφέρεται σε λίβρες. Συνεπώς σ' αυτή την περίπτωση το ένα εκατόμετρο αντιστοιχεί σε 100 λίβρες, ήτοι κάτι λιγότερο από 50 kg.



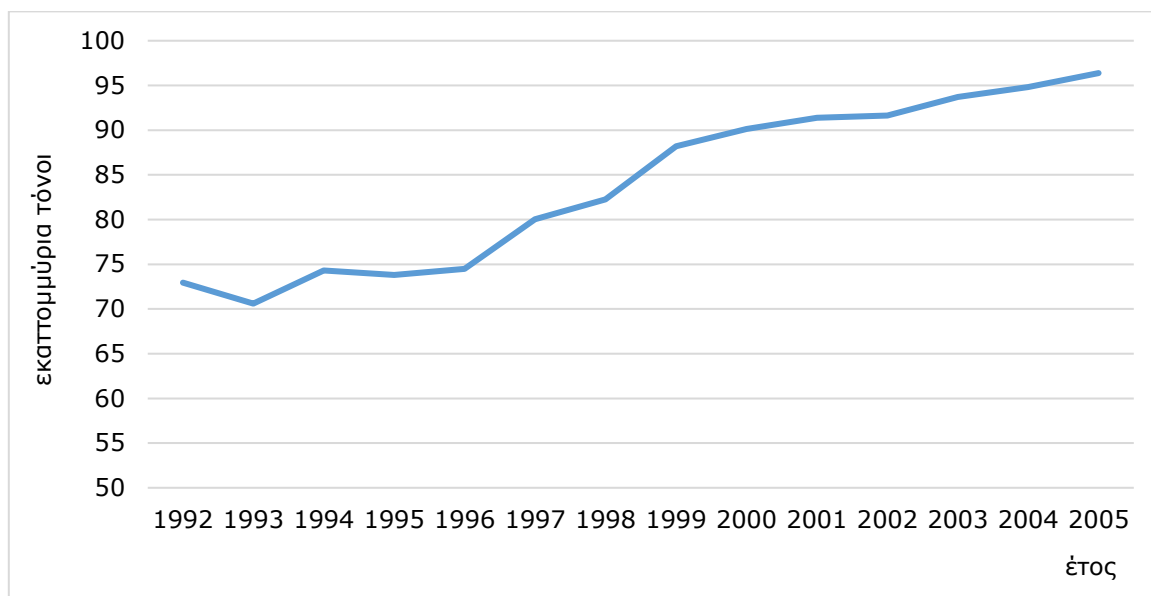
Εικόνα 5: Κατανομή παγκόσμιας κατανάλωσης²² προϊόντων χάρτου (2005)
(World Resources Institute 2007)/ Ιδία επεξεργασία



Εικόνα 6: Παγκόσμια κατανομή κατανάλωσης προϊόντων χάρτου (2015)
(CEPI 2016)/Ιδία επεξεργασία

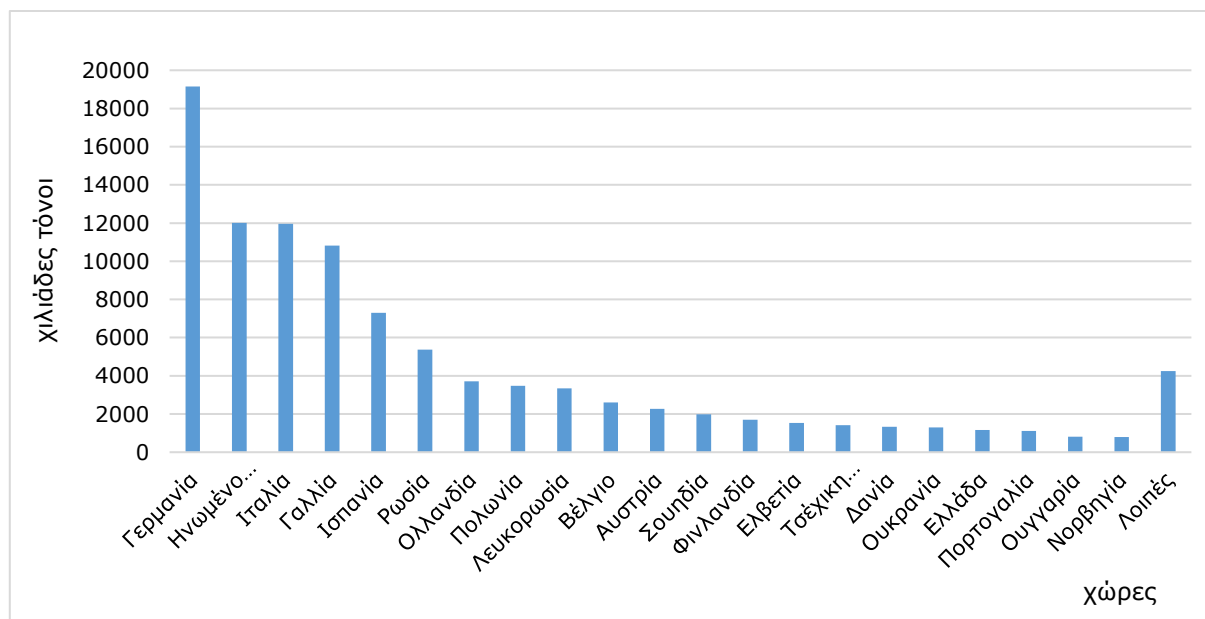
Σε ό,τι αφορά την Ευρώπη η κατανάλωση προϊόντων ανήλθε σε περίπου 73 εκατομμύρια τόνους το 1992 και σε 96 εκατομμύρια τόνους το 2005 (βλ. **Εικόνα 7**). Δηλαδή, από το 1992 μέχρι το 2005 η κατανάλωση προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη αυξήθηκε κατά 32 % περίπου.

²² Σημειώνεται πως, στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, η κατανάλωση υπολογίζεται ως εξής:
[Κατανάλωση]=[Παραγωγή+Εισαγωγές]-[Εξαγωγές].



Εικόνα 7: Κατανάλωση προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (1992-2005)
(World Resources Institute 2007)/Ιδία επεξεργασία

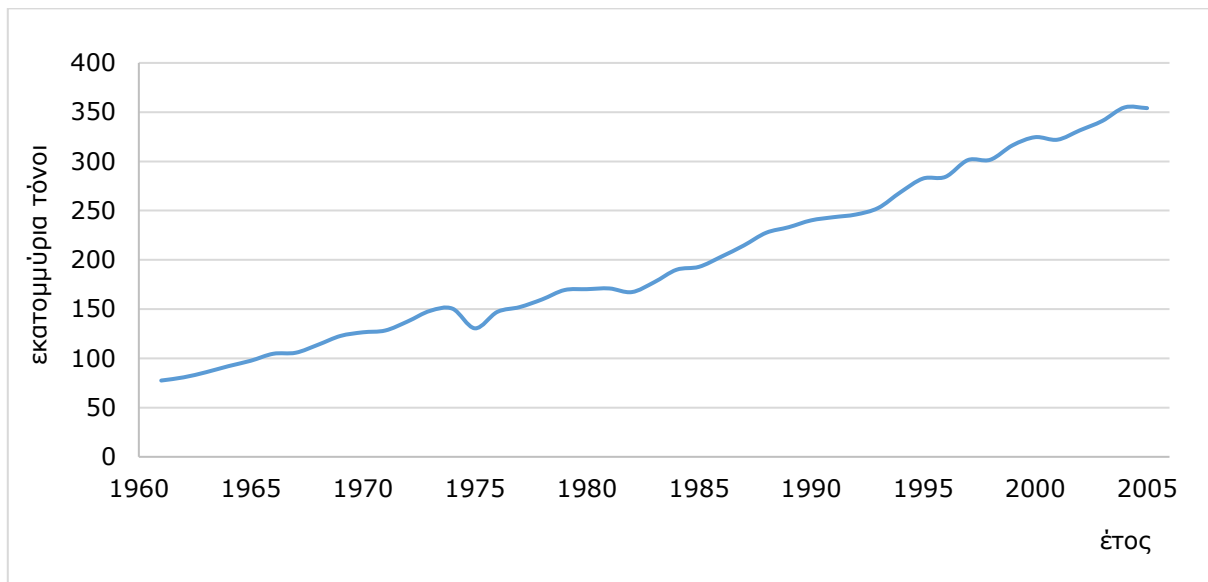
Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 8**, η Γερμανία είναι η χώρα που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κατανάλωση (σε απόλυτους αριθμούς) προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη και ακολουθείται από το Ηνωμένο Βασίλειο, την Ιταλία, τη Γαλλία και την Ισπανία.



Εικόνα 8: Κατανάλωση προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (2005)
(World Resources Institute 2007)/Ιδία επεξεργασία

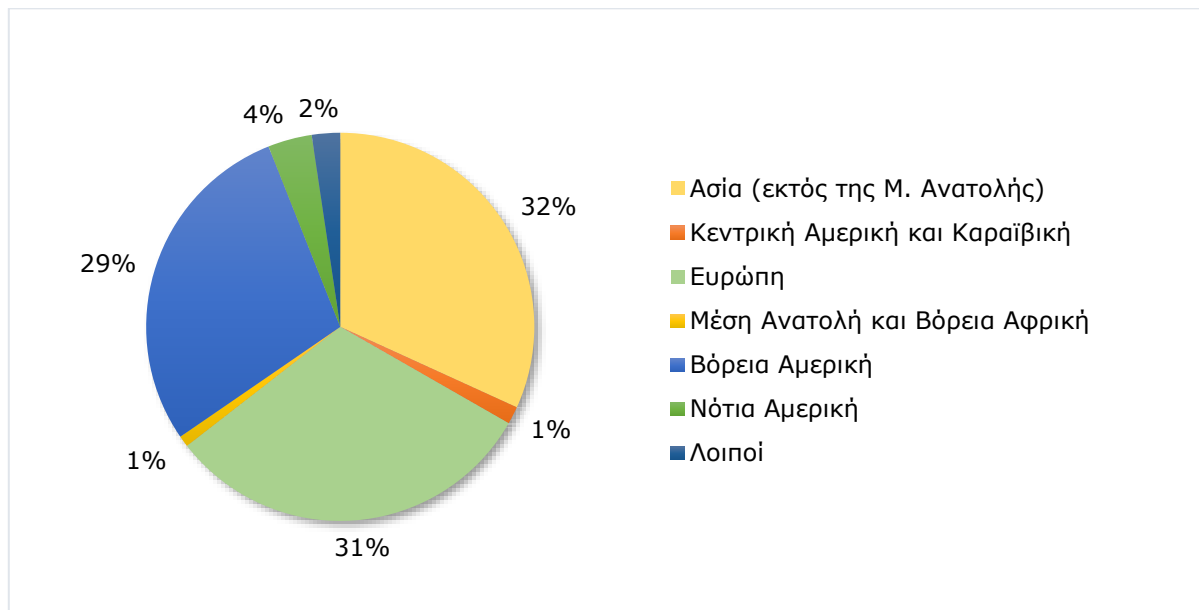
1.5.2 Παραγωγή προϊόντων χάρτου

Σε ό,τι αφορά στην παγκόσμια παραγωγή προϊόντων χάρτου ισχύουν τα αντίστοιχα που αναφέρθηκαν στην περίπτωση της παγκόσμιας κατανάλωσης αυτών.



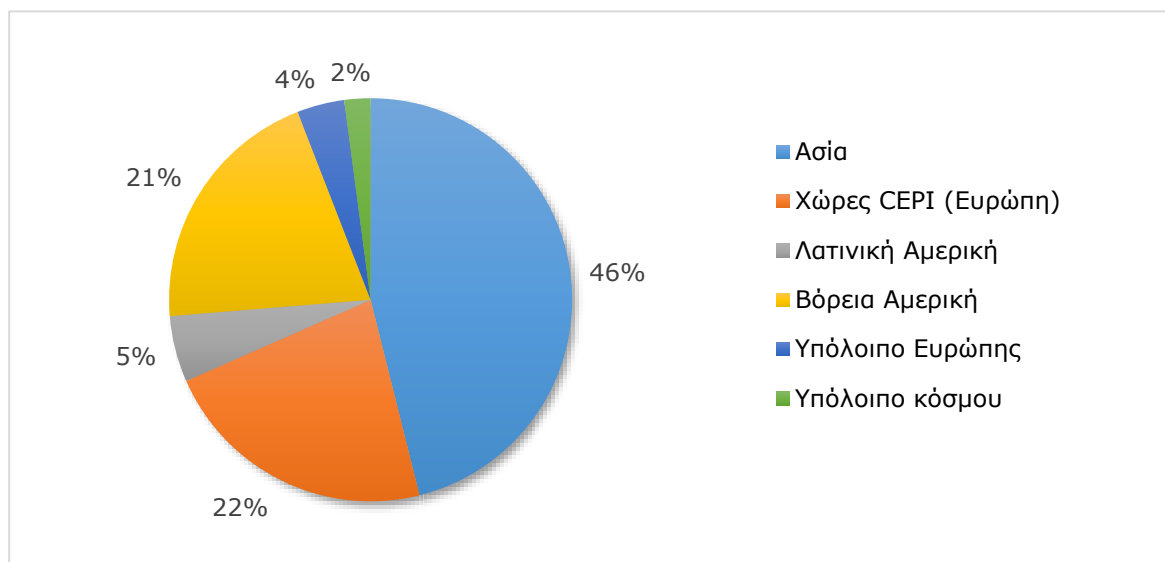
Εικόνα 9: Παγκόσμια παραγωγή προϊόντων χάρτου (1961-2005)
(World Resources Institute 2007)/Ιδία επεξεργασία

Στην Ευρώπη παράγεται το 31 % της παγκόσμιας ποσότητας προϊόντων χάρτου, στη Β. Αμερική το 29 % και στην Ασία (εκτός της Μ. Ανατολής) το 32 % (βλ. **Εικόνα 10**). Το ποσοστά της κατανομής αυτής διαφέρουν μερικώς από τα αντίστοιχα που αφορούσαν στην κατανάλωση προϊόντων χάρτου.



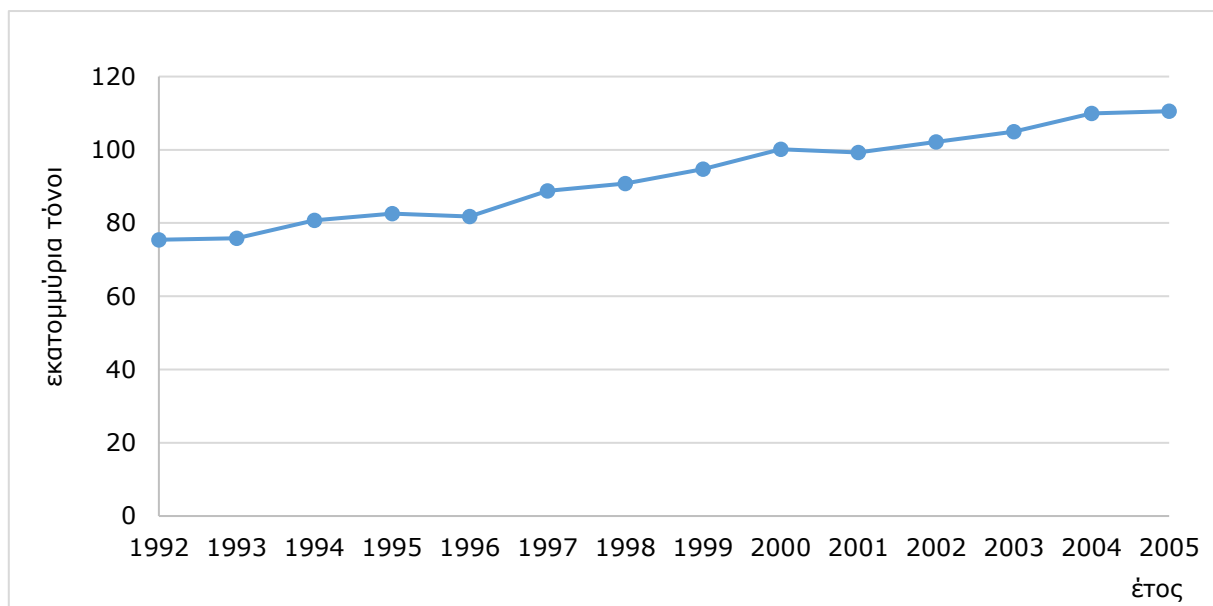
Εικόνα 10: Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής προϊόντων χάρτου (2005)
(World Resources Institute 2007)/Ιδία επεξεργασία

Το 2015, παγκοσμίως, παρήχθησαν 407,6 εκατομμύρια τόνοι προϊόντων χάρτου (ετήσια αύξηση 0,4%) με την Ασία να κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό (CEPI 2016). Από την ποσότητα αυτή οι 231,2 εκατομμύρια τόνοι αποτελούν τα χαρτιά συσκευασίας (Packaging paper) και οι 157,4 εκατομμύρια τόνοι τα χαρτιά γραφής (Graphic paper) (Statista n.d.).



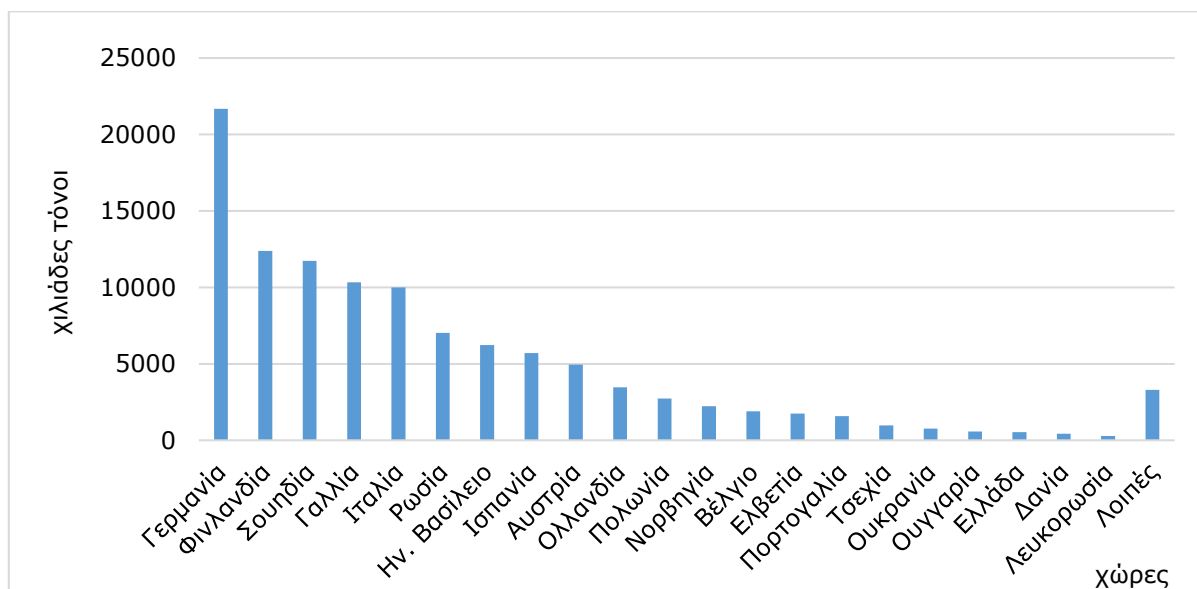
Εικόνα 11: Παγκόσμια κατανομή παραγωγής προϊόντων χάρτου (2015)
(CEPI 2016)/Ιδία επεξεργασία

Στην Ευρώπη, η παραγωγή προϊόντων χάρτου ανήλθε περίπου σε 75 εκατομμύρια τόνους το 1992 και σε 111 εκατομμύρια τόνους το 2005 (βλ. **Εικόνα 12**). Δηλαδή, από το 1992 μέχρι το 2005 η παραγωγή προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη αυξήθηκε κατά 48 % περίπου.



Εικόνα 12: Παραγωγή προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (1992-2005)
(World Resources Institute 2007)/Ιδία επεξεργασία

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 13**, η Γερμανία εμφανίζεται ως η μεγαλύτερη ευρωπαϊκή παραγωγός χώρα προϊόντων χάρτου και ακολουθείται από τη Φινλανδία, τη Σουηδία, τη Γαλλία, την Ιταλία και τη Ρωσία. Αξίζει να επισημανθεί πως ενώ η Φινλανδία και η Σουηδία κατέχουν τη 13^η και 12^η θέση αντίστοιχα, στην κατανάλωση προϊόντων χάρτου, αποτελούν τα σημαντικότερα ευρωπαϊκά κράτη, σε ό,τι αφορά την παραγωγή προϊόντων χάρτου, μετά τη Γερμανία.



Εικόνα 13: Παραγωγή προϊόντων χάρτου στην Ευρώπη (2005)
(World Resources Institute 2007)/Ιδία επεξεργασία

Το 1996 στην Ευρώπη, από το σύνολο της παραγόμενης ποσότητας προϊόντων χάρτου, το 40 % αποτελούσαν χαρτιά συσκευασίας, το 13 % δημοσιογραφικό χαρτί, το 38 % χαρτιά γραφής και εκτύπωσης και το 6% χαρτιά υγιεινής-καθαριότητας. Τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης από μηχανική χαρτόμαζα παράγονταν κυρίως στη Φινλανδία και στη Γερμανία, στις οποίες αντιστοιχούσε το 60% της συνολικής ευρωπαϊκής παραγωγής. Ως προς την παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης από χημική χαρτόμαζα σημαντική δραστηριότητα κατά την ίδια χρονική περίοδο παρουσιάζει η Γερμανία, η Γαλλία, η Φινλανδία, η Ιταλία, η Σουηδία και η Αυστρία. Περίπου η μισή ποσότητα των χαρτιών γραφής και εκτύπωσης ήταν επιχρισμένα (12,8 Mtn). Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης ήταν η Γερμανία και η Φινλανδία, ακολουθούμενες από τη Σουηδία, τη Γαλλία, την Ιταλία και το Ην. Βασίλειο. Το δημοσιογραφικό χαρτί παράγεται παραδοσιακά κυρίως στη Φινλανδία και στη Σουηδία. Η αύξηση της χρήσης ανακυκλωμένων ινών είχε ως αποτέλεσμα την κατασκευή μονάδων παραγωγής δημοσιογραφικού χαρτιού σε χώρες που παρουσιάζουν υψηλή κατανάλωση προϊόντων χάρτου, όπως η Γερμανία. Γενικά, οι μονάδες παραγωγής δημοσιογραφικού χαρτιού είναι μεγάλης δυναμικότητας. Στη Δ. Ευρώπη η μέση δυναμικότητα των μονάδων αυτών κυμαίνεται περί τους 145.000 τόνους το έτος. Η παραγωγή χαρτιών συσκευασίας (liner και fluting) πραγματοποιήθηκε κυρίως στη Γερμανία και στη Γαλλία. Το άθροισμα των ποσοτήτων οι οποίες παρήχθησαν από αυτές τις δύο χώρες αντιστοιχούσε περίπου στο 35% του συνόλου της παραγωγής. Τέλος, κατά την ίδια χρονική περίοδο, η παραγωγή των χαρτιών υγιεινής-καθαριότητας συγκεντρώνεται σε τέσσερις χώρες (τη Γαλλία, τη Γερμανία, την Ιταλία και το Ην. Βασίλειο), οι οποίες αθροιστικά παρήγαγαν περίπου το 70 % της συνολικά παραγόμενης παραχθείσας ποσότητας των χαρτιών αυτών στην Ευρώπη (IPPC 2001).

Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως, στο πλαίσιο της παγκοσμιοποιημένης αγοράς, παρουσιάζεται η τάση συγχώνευσης των εταιρειών που δραστηριοποιούνται στον κλάδο της χαρτοβιομηχανίας. Αυτό έχει οδηγήσει σε σημαντική μείωση του αριθμού των εγκατεστημένων μονάδων. Στη διάρκεια των τελευταίων 25-30 ετών ο αριθμός των χαρτοποιητικών μηχανών στην Ευρώπη έχει μειωθεί περίπου κατά 60%, ενώ η συνολική δυναμικότητα αυτών έχει σχεδόν διπλασιασθεί. Πολλές εταιρείες έχουν αυξήσει τη δραστηριότητά τους επενδύοντας στην αύξηση της δυναμικότητάς τους και εξαγοράζοντας μικρότερες εταιρείες του κλάδου. Έτσι, σήμερα η ευρωπαϊκή βιομηχανία χάρτου περιλαμβάνει αφενός λίγες αλλά πολύ μεγάλες πολυεθνικές εταιρείες και αφετέρου πολλές μικρές επιχειρήσεις (κυρίως επιχειρήσεις μεταποίησης) (IPPC 2001).

Αργότερα, το 2007, τα χαρτιά γραφής αποτελούσαν το 40 % της παγκόσμιας παραγωγής προϊόντων χάρτου ενώ τα χαρτιά συσκευασίας το 50,5 % εμφανίζοντας μία σημαντική αύξηση από το 1996 (Statista n.d.). Η αύξηση αυτή συνεχίστηκε και παράλληλα παρατηρήθηκε μείωση της παραγωγής των χαρτιών γραφής με αποτέλεσμα, το 2015, τα χαρτιά γραφής να αποτελούν το 30,1 % της παγκόσμιας παραγωγής προϊόντων χάρτου ενώ τα χαρτιά συσκευασίας το 56,7 % (Statista n.d.).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Η ανακύκλωση του χαρτιού

2.1 Εισαγωγή

Η ανακύκλωση υλικών, ειδικά με την οργανωμένη της μορφή, προέκυψε ως αναγκαιότητα τον 20^ο αιώνα. Αυτή αναπτύχθηκε παράλληλα με την συσσώρευση του πληθυσμού σε αστικά κέντρα και με την αύξηση των καταναλωτικών συνηθειών. Στην αρχή της ανθρώπινης ιστορίας, όπου ο μικρός πληθυσμός των πρώτων κοινωνιών ήταν κυρίως νομαδικός, η χωρική συσσώρευση των απορριμμάτων ήταν μηδαμινή και, ως εκ τούτου, μία τέτοια επιλογή ήταν εντελώς περιττή. Αντίθετα, στις περιπτώσεις όπου παρατηρούνταν οργανωμένες και αναπτυγμένες κοινωνίες, η διαχείριση των απορριμμάτων αναδυόταν ως ένα σημαντικό ζήτημα. Παραδείγματος χάρη, περίπου το 500 π.Χ., στην αρχαία Αθήνα οργανώθηκε ο πρώτος χώρος απόθεσης αστικών απορριμμάτων του δυτικού κόσμου. Η απόθεση αυτών επιβάλλονταν να πραγματοποιείται τουλάχιστον 1,5 km μακριά από τα τείχη της πόλης (Lund 2001). Με το πέρασμα από τη φεουδαρχία στην καπιταλιστική οικονομία και με την επακόλουθη βιομηχανική επανάσταση δημιουργήθηκαν προβλήματα υπερβολικής χωρικής συσσώρευσης χρησιμοποιημένων υλικών αγαθών. Με στόχο τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας, η κύρια λύση που προτεινόταν ήταν η απόθεση αυτών σε ασφαλή απόσταση από τον αστικό ιστό ή, αργότερα -κατά τον 19^ο αιώνα-, η καύση αυτών. Μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, καθώς τα σχετικά προβλήματα εντεινόταν ραγδαίως και η επιστημονική κοινότητα άρχιζε να κατανοεί τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προέκυπταν από την ελεύθερη διάθεση των απορριμμάτων και το πεπερασμένο των πρώτων υλών, δόθηκε η ευκαιρία για την εκ νέου εξέταση των συγκεκριμένων ζητημάτων. Από τη δεκαετία του '70²³ και ύστερα, τα ζητήματα αυτά αναδύθηκαν στην επιφάνεια των κοινωνικών προτεραιοτήτων. Σήμερα, παρότι έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές προσπάθειες προς μία εναλλακτική και περιβαλλοντικά ήπια διαχείριση των αστικών απορριμμάτων, τα σχετικά προβλήματα φαντάζουν πιο σημαντικά από ποτέ. Βάσει των αρχών της σύγχρονης περιβαλλοντικής πολιτικής και νομοθεσίας προτείνεται (κατά φθίνουσα σειρά προτεραιότητας) η πρόληψη παραγωγής απορριμμάτων, η μείωση της παραγόμενης ποσότητας ή/και του ρυπαντικού φορτίου, η ανάκτηση των υλικών με σκοπό την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίησή τους, η αποτελεσματική επεξεργασία των αποβλήτων μετά την εφαρμογή διαδικασιών ανάκτησης και η υγειονομική ταφή των υπολειμμάτων που προκύπτουν από τις προαναφερθείσες διεργασίες. Η ανακύκλωση, λοιπόν, προτάσσεται ως αναγκαιότητα στο πλαίσιο μίας ολιστικής και περιβαλλοντικά ορθής διαχείρισης των αστικών απορριμμάτων.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναλύονται τα βασικά ζητήματα που αφορούν στην ανακύκλωση των προϊόντων χάρτου. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι πρώτες ύλες της ανακύκλωσης των προϊόντων χάρτου, δείκτες και στατιστικά στοιχεία για επιτυγχανόμενο ποσοστό ανακύκλωσης και οι βασικότερες διεργασίες που εφαρμόζονται στις μονάδες του κλάδου. Στόχος του εν λόγω κεφαλαίου είναι να αποτελέσει μία βάση για όσα θα συζητηθούν στα επόμενα εδάφια της εργασίας και να αναδείξει τον πολυδιάστατο χαρακτήρα των ζητημάτων που σχετίζονται με την ανακύκλωση των προϊόντων χάρτου.

2.2 Οι πρώτες ύλες της βιομηχανίας ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου

Τα προϊόντα χάρτου που ανακυκλώνονται μπορούν να διακριθούν σε αυτά που συνιστούν προκαταναλωτικά προϊόντα και σε αυτά που συνιστούν μετακαταναλωτικά προϊόντα. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα χαρτιά που δεν πέρασαν από το στάδιο της κατανάλωσης. Τέτοια είναι τα χαρτιά που αποτελούν παραπροϊόντα των διεργασιών παραγωγής και μεταποίησης, όπως τα ξακρίδια²⁴, οι απούλητες εφημερίδες, τα ελαττωματικά χαρτιά που προέκυψαν στο πλαίσιο της αστοχίας μίας

²³ Η 22^η Απριλίου του 1970, Παγκόσμια Ημέρα της Γης, αποτελεί μία ημερομηνία σημαδιακή για την αλλαγή της προσέγγισης των περιβαλλοντικών ζητημάτων σε παγκόσμια κλίμακα.

²⁴ Τα ξακρίδια είναι μικρά τεμαχίδια χαρτιού τα οποία προκύπτουν κατά την βιβλιοδεσία. Ειδικό «ξυράφι» αποκόπτει τα τρία άδετα άκρα των σελίδων των βιβλίων ούτως ώστε, όταν τα βιβλία είναι κλειστά, κάθε σελίδα να καλύπτει ακριβώς την επομένη.

διεργασίας κ.ά. Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται τα χαρτιά που πέρασαν από το στάδιο της κατανάλωσης. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι εφημερίδες και τα περιοδικά, τα χαρτόνια, τα χάρτινα υλικά συσκευασίας, τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης και αρκετά ακόμη (με την προϋπόθεση, ως είναι φυσικό, ότι χρησιμοποιήθηκαν).

Γενικά, τα παραδοσιακά είδη παλαιόχαρτου που ανακτώνται και ανακυκλώνονται (εφημερίδες, χαρτοκιβώτια, χάρτινες συσκευασίες και προκαταναλωτικά προϊόντα χάρτου) είναι αυτά που εύκολα μπορούν να συλλεχθούν και εύκολα μπορούν να επεξεργαστούν για την παραγωγή νέων προϊόντων, συνήθως χαμηλότερης ποιότητας και αξίας από την αντίστοιχη των αρχικών προϊόντων. Τα τελευταία χρόνια, καθίσταται αναγκαία η αξιοποίηση και των υπολοίπων κλασμάτων των προϊόντων χάρτου²⁵ (π.χ. των χαρτιών γραφής και εκτύπωσης). Αυτά συνιστούν μία σημαντική ποσότητα, αλλά η αποτελεσματικότητα συλλογής τους είναι αμφίβολη. Ακόμη, αρκετές φορές, παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα κατά την ανακύκλωσή τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου τα οποία είναι πολύ δύσκολο να απομελανωθούν, με αποτέλεσμα, παρά το γεγονός ότι αποτελούνται από υψηλής ποιότητας ίνες, να υποβαθμίζουν, όταν χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη παραγωγής ανακυκλωμένων χαρτιών, τις οπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Από τα ανωτέρω φαίνεται πως, με στόχο ένα ολοκληρωμένο και αποτελεσματικό σύστημα ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων προϊόντων χάρτου, απαιτείται μία συστηματική κατηγοριοποίηση των διαφορετικών προϊόντων χάρτου και ένα άρτια οργανωμένο σύστημα συλλογής.

Για το σκοπό αυτό, το 2001 διαρθρώθηκε το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 643 ("The European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board"), το οποίο αποτελεί μία βελτιωμένη έκδοση του EN 643 που δημοσιεύθηκε το 1994. Σε αυτό ομαδοποιούνται τα προϊόντα χάρτου σε ένα μεγάλο αριθμό κατηγοριών, βάσει των κοινών ιδιοτήτων τους αλλά και της ποιότητας αυτών ως πρώτων υλών για τη βιομηχανία ανακύκλωσης (CEPI & ERPA 2002). Το 2013 δημιουργήθηκε άλλη μία αναθεωρημένη έκδοση του προτύπου αυτού στην οποία περιλαμβάνονται μερικές ακόμη βελτιώσεις (CEPI 2013).

Στο εν λόγω Πρότυπο, μεταξύ άλλων, υποδεικνύονται τα χρησιμοποιηθέντα προϊόντα χάρτου που καθίστανται ακατάλληλα υλικά για την παραγωγή χαρτιού ή χαρτονιού. Ως ακατάλληλα νοούνται τα υλικά εκείνα που δεν συνιστούν χάρτινο προϊόν ή, ακόμη, τα χάρτινα προϊόντα που δύναται να είναι επιζήμια κατά την παραγωγή νέων προϊόντων χάρτου. Τα ανακτημένα χαρτιά και χαρτόνια θα πρέπει να διακινούνται στην αγορά χωρίς να περιέχουν ακατάλληλα υλικά. Ακόμη, όταν κατόπιν συμφωνίας προμηθευτή και αγοραστή το παλαιόχαρτο περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα ακατάλληλων χάρτινων υλικών, τότε αυτά θα πρέπει να αναφέρονται και να χαρακτηρίζονται ως «χαρτιά και χαρτόνια επιζήμια για την παραγωγή». Όσον αφορά στα μη χάρτινα υλικά, θα πρέπει να αναφερθεί πως ως τέτοια νοούνται τα ξένα υλικά που περιέχονται στο παλαιόχαρτο και που μπορούν να προκαλέσουν ζημιές στις μηχανές της μονάδας, διακοπή της παραγωγής ή σημαντική υποβάθμιση του τελικού προϊόντος. Σε αυτά περιλαμβάνονται μεταλλικά, γυάλινα και πλαστικά υλικά, υφάσματα, ξύλο, οικοδομικά υλικά, συνθετικά χαρτιά και λοιπά συνθετικά προϊόντα. Από την άλλη ως χαρτιά και χαρτόνια επιζήμια για ένα εργοστάσιο ανακύκλωσης χαρτιών με συνηθισμένο μηχανολογικό εξοπλισμό, καθίστανται ακατάλληλα υλικά για την παραγωγή νέων προϊόντων χάρτου. Βέβαια η τεχνολογική πρόοδος έχει οδηγήσει στην παραγωγή συστημάτων αποτελεσματικής επεξεργασίας τέτοιων ποιοτήτων χαρτιού. Ως εκ τούτου ο αριθμός των μονάδων που μπορεί να αξιοποιήσει τα συγκεκριμένα κλάσματα χαρτιού αυξάνει διαρκώς. Έτσι τα κριτήρια καθορισμού του επιτρεπτού ποσοστού των ποιοτήτων αυτών στο παλαιόχαρτο αποτελεί θέμα της εκάστοτε βιομηχανίας (CEPI & ERPA 2002).

Ακόμη, σύμφωνα με το EN 643, η υγρασία που περιέχεται στα ανακτημένα προϊόντα χάρτου δεν πρέπει να υπερβαίνει τα φυσιολογικά επίπεδα. Όταν το ποσοστό υγρασίας του παλαιόχαρτου ξεπερνά το 10 %

²⁵ Αυτή η αναγκαιότητα αναφέρεται στην αγγλική γλώσσα ως "go deeper into the waste stream" (Lund 2001).

τότε δε θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν (στην αγοροπωλησία του προϊόντος) η μάζα που αντιστοιχεί στο πλεονάζον (του 10 %) ποσοστό (CEPI & ERPA 2002).

Ακολουθως παρατίθενται οι κατηγορίες (στο Πρότυπο αυτό αναφέρονται ως Τάξεις) των ποιοτήτων των προϊόντων χάρτου.

Τάξη 1: Συνήθεις ποιότητες (Ordinary grades)

Τάξη 2: Μέσες ποιότητες (Medium grades)

Τάξη 3: Υψηλές ποιότητες (High grades)

Τάξη 4: Ποιότητες Kraft (Kraft grades)

Τάξη 5: Ειδικές ποιότητες (Special grades)

Κάθε μία από τις τάξεις αυτές περιέχει αρκετές υποκατηγορίες, οι οποίες και παρατίθενται ακολούθως. Επειδή το συγκεκριμένο Πρότυπο δεν έχει μεταφρασθεί στην ελληνική γλώσσα και επειδή οι σχετικές ορολογίες, γενικότερα, δεν έχουν έως τώρα αποδοθεί με συστηματικό τρόπο στην ελληνική, παρατίθενται ακολούθως και οι πρωτότυπες ονομασίες των υποκατηγοριών.

Τάξη 1: Συνήθεις ποιότητες

1.01 Μικτά χαρτιά και χαρτόνια, μη ταξινομημένα που δεν περιέχουν ακατάλληλα υλικά (Mixed paper and board, unsorted, but unusable materials removed): Μίγμα διαφόρων ποιοτήτων χαρτιού και χαρτονιού χωρίς περιορισμούς στο είδος των περιεχόμενων ινών.

1.02 Ταξινομημένα χαρτιά και χαρτόνια (Mixed papers and boards (sorted)): Μίγμα ποιοτήτων χαρτιού και χαρτονιού στο οποίο το ποσοστό των περιεχομένων εφημερίδων και περιοδικών δεν υπερβαίνει το 40%.

1.03 Γκρι χαρτόνια (Grey board): Τυπωμένα και ατύπωτα (επικαλυμμένα και μη) γκρι χαρτόνια ή μικτά χαρτόνια που δεν περιέχουν κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια.

1.04 Κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια από υπεραγορές (Supermarket corrugated paper and board): Χρησιμοποιημένα χαρτιά και χαρτόνια συσκευασίας, εκ των οποίων τουλάχιστον το 70 % είναι κυματοειδές χαρτόνι, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό αποτελείται από χαρτιά περιτύλιξης και χαρτόνια.

1.05 Παλαιά κυματοειδή χαρτοκιβώτια (OCC – Old Corrugated Containers): Κουτιά και φύλλα κυματοειδών χαρτονιών διαφόρων ποιοτήτων

1.06 Απούλητα περιοδικά (Unsold magazines): Απούλητα περιοδικά με ή χωρίς κόλλα.

1.06.01 Απούλητα περιοδικά χωρίς κόλλα (Unsold magazines without glue): Απούλητα περιοδικά χωρίς κόλλα.

1.07 Τηλεφωνικοί κατάλογοι (Telephone books): Καινούριοι ή χρησιμοποιημένοι τηλεφωνικοί κατάλογοι, χωρίς όριο περιεχομένων εγχρώμων σελίδων, με ή χωρίς κόλλα. Είναι δυνατόν να περιέχονται και ξακρίδια.

1.08 Μίγμα εφημερίδων και περιοδικών (1) (Mixed newspapers and magazines (1)): Μίγμα εφημερίδων και περιοδικών, με ή χωρίς κόλλα, στο οποίο το ποσοστό των εφημερίδων είναι άνω του 50 %.

1.09 Μίγμα εφημερίδων και περιοδικών (2) (Mixed newspapers and magazines (2)): Μίγμα εφημερίδων και περιοδικών, με ή χωρίς κόλλα, στο οποίο το ποσοστό των εφημερίδων είναι άνω του 60 %.

1.10 Μίγμα περιοδικών και εφημερίδων (Mixed magazines and Newspapers): Μίγμα εφημερίδων και περιοδικών, με ή χωρίς κόλλα, στο οποίο το ποσοστό των περιοδικών είναι άνω του 60 %.

1.11 Ταξινομημένα χαρτιά γραφής κατάλληλα για απομελάνωση (Sorted graphic paper for deinking): Γραφικά χαρτιά νοικοκυριών, εφημερίδες και περιοδικά. Το ποσοστό αυτών θα πρέπει να είναι άνω του 40%. Επίσης το ποσοστό των μη απομελανώσιμων χαρτιών και χαρτονιών δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 1,5%. Το ακριβές ποσοστό αποτελεί θέμα διαπραγμάτευσης μεταξύ προμηθευτή και αγοραστή.

Τάξη 2: Μέσες ποιότητες

2.01 Εφημερίδες (Newspapers): Κλάσμα εφημερίδων, που περιέχει λιγότερο από 5% έγχρωμες κατά τη μάζα εφημερίδες ή διαφημιστικά ένθετα.

2.02 Απούλητες εφημερίδες (Unsold newspapers): Απούλητες ημερήσιες εφημερίδες, στις οποίες δεν περιέχονται, έγχρωμα κατά τη μάζα, πρόσθετα ένθετα.

2.02.01 Απούλητες εφημερίδες που δεν τυπώθηκαν με φλεξογραφικά μελάνια (Unsold newspapers, no flexo-graphic printing allowed): Απούλητες εφημερίδες που δεν περιέχουν έγχρωμα κατά τη μάζα, πρόσθετα ένθετα και φλεξογραφικά μελάνια.

2.03 Ελαφρώς τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού (Lightly printed white shavings): Ελαφρώς τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού, κυρίως μηχανικής χαρτόμαζας.

2.04 Ελαφρώς τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού χωρίς κόλλα (Lightly printed white shavings without glue): Ελαφρώς τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού, κυρίως μηχανικής χαρτόμαζας που δεν περιέχουν κόλλα.

2.05 Εντόνως τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού (Heavily printed white shavings): Εντόνως τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού, κυρίως μηχανικής χαρτόμαζας.

2.06 Εντόνως τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού χωρίς κόλλα (Heavily printed white shavings without glue): Εντόνως τυπωμένα λευκά ξακρίδια χαρτιού, κυρίως μηχανικής χαρτόμαζας, που δεν περιέχουν κόλλα.

2.07 Ταξινομημένα χαρτιά γραφείου (Sorted office paper): Ταξινομημένα χαρτιά γραφείου.

2.08 Χρωματισμένα έγγραφα (Coloured letters): Αυτή η υποκατηγορία περιλαμβάνει χαρτιά γραφής και εκτύπωσης έγχρωμα κατά τη μάζα, τυπωμένα ή μη. Δεν συμπεριλαμβάνονται σκληρά εξώφυλλα και χαρτιά τύπου καρμπόν (carbon papers).

2.09 Βιβλία από λευκή χημική χαρτόμαζα (White woodfree books): Βιβλία, συμπεριλαμβανομένων των εσφαλμένων εκτυπώσεων, χωρίς σκληρά εξώφυλλα που αποτελούνται κυρίως από λευκή χημική χαρτόμαζα και είναι τυπωμένα αποκλειστικά με μαύρα μελάνια. Επιτρέπεται να περιέχονται επιχρισμένα χαρτιά σε ποσοστό μέχρι 10%.

2.10 Χρωματισμένα περιοδικά από χημική χαρτόμαζα (Coloured woodfree magazines): Επιχρισμένα ή μη περιοδικά, λευκά ή έγχρωμα κατά τη μάζα που δεν περιέχουν σκληρά εξώφυλλα, υλικά βιβλιοδεσίας, μη διασπάρσιμα μελάνια και συγκολλητικά υλικά, ή αυτοκόλλητα. Δύναται να περιέχουν εντόνως τυπωμένες σελίδες και έγχρωμα κατά τη μάζα ξακρίδια. Η περιεκτικότητα των χαρτιών που προέρχονται από μηχανική χαρτόμαζα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10 %.

2.11 Αντιγραφικό χαρτί που δεν περιέχει επιχρίσεις άνθρακα (Carbonless copy paper): Αντιγραφικό χαρτί που δεν περιέχει επιχρίσεις άνθρακα. Δηλαδή, στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται όλα τα αντιγραφικά χαρτιά εκτός τα τύπου καρμπόν.

2.12 Χαρτόνι λευκασμένης χημικής χαρτόμαζας επικαλυπτόμενο από φύλλο πολυαιθυλενίου (Bleached woodfree PE-coated board): Χαρτόνι λευκασμένης χημικής χαρτόμαζας επικαλυπτόμενο από φύλλο πολυαιθυλενίου, που συνιστά πλεονάζον υλικό (π.χ. ξακρίδια) μονάδων παραγωγής χαρτονιών ή σχετικών μονάδων μεταποίησης.

2.13 Άλλα χαρτόνια επικαλυπτόμενα από φύλλα πολυαιθυλενίου (Other PE-coated board): Άλλα χαρτόνια επικαλυπτόμενα από φύλλα πολυαιθυλενίου. Μπορεί να περιέχουν μη λευκασμένα χαρτόνια και χαρτιά από μονάδες παραγωγής χαρτονιού και σχετικές μονάδες μεταποίησης.

2.14 Χαρτιά μηχανικής χαρτόμαζας από εκτυπώσεις Η/Υ (Mechanical pulp-based computer print-out): Χαρτιά μηχανικής χαρτόμαζας τύπου ρόλου που χρησιμοποιούνται σε εκτυπώσεις Η/Υ, ταξινομημένα κατά χρώμα. Μπορεί να περιέχουν και ανακυκλωμένες ίνες.

Τάξη 3: Υψηλές ποιότητες

3.01 Μικτά ελαφρώς χρωματισμένα ξακρίδια χαρτιών γραφής και εκτύπωσης (Mixed lightly coloured printer shavings): Μικτά ξακρίδια χαρτιών γραφής και εκτύπωσης, ελαφρώς χρωματισμένα κατά τη μάζα, που περιέχουν τουλάχιστον κατά 50% χημική χαρτόμαζα.

3.02 Μικτά ελαφρώς χρωματισμένα ξακρίδια χαρτιών γραφής και εκτύπωσης χημικής χαρτόμαζας (Mixed lightly coloured woodfree printer shavings): Μικτά ξακρίδια χαρτιών γραφής και εκτύπωσης, ελαφρώς χρωματισμένα κατά τη μάζα, που περιέχουν χημική χαρτόμαζα τουλάχιστον κατά το 90%.

3.03 Χαρτιά χημικής χαρτόμαζας που περιέχουν κόλλες (Woodfree binders): Λευκά χημικής χαρτόμαζας και ελαφρώς τυπωμένα ξακρίδια με κόλλα. Μπορεί να περιέχουν χαρτιά μηχανικής χαρτόμαζας μέχρι 10%. Δεν πρέπει να περιέχονται χαρτιά χρωματισμένα κατά τη μάζα.

3.04 Λευκά ξακρίδια (Tear white shavings): Λευκά, χημικής χαρτόμαζας και ελαφρώς τυπωμένα ξακρίδια χωρίς κόλλα, ελεύθερα από χαρτιά χρωματισμένα κατά τη μάζα και από χαρτιά τα οποία εμφανίζουν υψηλές μηχανικές αντοχές υπό συνθήκες εφύγρανσής τους.

3.05 Λευκά έγγραφα χημικής χαρτόμαζας (White woodfree letters): Ταξινομημένα λευκά, χημικής χαρτόμαζας, χαρτιά γραφής, που προέρχονται από εφαρμογές γραφείου. Δεν συμπεριλαμβάνονται χαρτιά τύπου καρμπόν, αποδείξεις και μη υδατοδιαλυτά συγκολλητικά υλικά.

3.06 Λευκά, επαγγελματικά έντυπα (White business forms): Λευκά, χημικής χαρτόμαζας, τυπωμένα, επαγγελματικά έντυπα.

3.07 Λευκά χαρτιά χημικής χαρτόμαζας εκτυπώσεων Η/Υ (White woodfree computer print-out): Λευκές, χημικής χαρτόμαζας, εκτυπώσεις Η/Υ, χωρίς αντιγραφικά χαρτιά τύπου καρμπόν και κόλλες.

3.08 Τυπωμένα, λευκασμένα χαρτόνια kraft (Printed bleached sulphate board): Εντόνως τυπωμένα φύλλα λευκασμένων χαρτονιών kraft, χωρίς κόλλες, υλικά επίχρισής και κηρώδη υλικά.

3.09 Ελαφρώς τυπωμένα λευκασμένα, χαρτόνια kraft (Lightly printed bleached sulphate board): Ελαφρώς τυπωμένα φύλλα λευκασμένων kraft χαρτονιών, χωρίς κόλλες, υλικά επίχρισής και κηρώδη υλικά.

3.10 Πολυεκτυπώσεις (Multi printing): Χημικής χαρτόμαζας, επιχρισμένα, ελαφρώς τυπωμένα, χαρτιά. Δεν συμπεριλαμβάνονται χαρτιά έγχρωμα κατά τη μάζα και χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους.

3.11 Λευκά, εντόνως τυπωμένα πολυστρωματικά χαρτόνια (White heavily printed multiply board): Αχρησιμοποίητα, εντόνως τυπωμένα, λευκά, πολυστρωματικά χαρτόνια που περιέχουν στρώματα χημικής, μηχανικής ή θερμομηχανικής χαρτόμαζας. Δεν επιτρέπεται, όμως, να περιέχονται γκρι στρώματα.

3.12 Λευκά, ελαφρώς τυπωμένα, πολυστρωματικά χαρτόνια (White lightly printed multiply board): Αχρησιμοποίητα, ελαφρώς τυπωμένα, λευκά, πολυστρωματικά χαρτόνια που περιέχουν στρώματα χημικής, μηχανικής ή θερμομηχανικής χαρτόμαζας. Δεν επιτρέπεται, όμως, να περιέχονται στρώματα φαιού χρώματος.

3.13 Λευκά, ατύπωτα, πολυστρωματικά χαρτόνια (White unprinted multiply board): Αχρησιμοποίητα, ατύπωτα, λευκά, πολυστρωματικά χαρτόνια που περιέχουν στρώματα χημικής, μηχανικής ή θερμομηχανικής χαρτόμαζας. Δεν επιτρέπεται, όμως, να περιέχονται στρώματα φαιού χρώματος.

3.14 Λευκές εφημερίδες (White newsprint): Ξακρίδια και φύλλα λευκών ατύπων εφημερίδων. Δεν συμπεριλαμβάνονται χαρτιά περιοδικών.

3.15 Λευκά, επιχρισμένα και μη, χαρτιά μηχανικής χαρτόμαζας (White mechanical pulp-based coated and uncoated paper): Ξακρίδια και φύλλα από λευκά ατύπωτα, επιχρισμένα και μη, χαρτιά από μηχανική χαρτόμαζα.

3.15.01 Λευκά επιχρισμένα χαρτιά μηχανικής χαρτόμαζας (White pulp-based paper containing coated paper): Ξακρίδια και φύλλα από λευκά ατύπωτα, επιχρισμένα και μη, χαρτιά από μηχανική χαρτόμαζα.

3.16 Λευκά, επιχρισμένα χαρτιά χημικής χαρτόμαζας που δεν περιέχουν κόλλες (White woodfree coated paper, without glue): Ξακρίδια και φύλλα λευκών, ατύπων, επιχρισμένων χαρτιών χημικής χαρτόμαζας που δεν περιέχουν κόλλες.

3.17 Λευκά ξακρίδια (White shavings): Ξακρίδια και φύλλα λευκών, ατύπων χαρτιών. Σε αυτά δεν συμπεριλαμβάνονται εφημερίδες και περιοδικά. Επίσης πρέπει να περιέχονται χαρτιά χημικής χαρτόμαζας σε ποσοστό τουλάχιστον 60 %. Δεν θα πρέπει να περιέχονται κόλλες.

Τάξη 4: Ποιότητες kraft

4.01 Ξακρίδια από κυματοειδή χαρτόνια (New shavings of corrugated board): Ξακρίδια κυματοειδών χαρτονιών, με επίπεδα στρώματα είτε τύπου kraftliner είτε τύπου testliner.

4.01.01 Αχρησιμοποίητο κυματοειδές kraft (Unused corrugated kraft): Αχρησιμοποίητα κουτιά, φύλλα και ξακρίδια κυματοειδών χαρτονιών, των οποίων τα επίπεδα στρώματα είναι αποκλειστικά τύπου kraft (kraft-liners) και το στρώμα των αυλακώσεων είναι από χημική ή θερμοχημική χαρτόμαζα.

4.01.02 Αχρησιμοποίητο κυματοειδές υλικό (Unused corrugated material): Αχρησιμοποίητα κουτιά, φύλλα και ξακρίδια κυματοειδών χαρτονιών με επίπεδα στρώματα είτε τύπου testliner είτε τύπου kraftliner.

4.02 Χρησιμοποιημένα κυματοειδή kraft (1) (Used corrugated kraft [1]): Χρησιμοποιημένα κυματοειδή χαρτοκιβώτια, των οποίων τα επίπεδα στρώματα είναι αποκλειστικά τύπου kraftliner και το στρώμα των αυλακώσεων είναι από χημική ή θερμοχημική χαρτόμαζα.

4.03 Χρησιμοποιημένα κυματοειδή kraft (2) (Used corrugated kraft [2]): Χρησιμοποιημένα κυματοειδή χαρτοκιβώτια με επίπεδα στρώματα είτε τύπου testliner είτε τύπου kraftliner που όμως τουλάχιστον ένα επίπεδο στρώμα είναι τύπου kraftliner.

4.04 Χρησιμοποιημένες σακούλες kraft (Used kraft sacks): Καθαρές χρησιμοποιημένες σακούλες kraft, είτε από χαρτί υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής του είτε όχι.

4.04.01 Χρησιμοποιούμενες σακούλες kraft με πολυεπιχρισμένα χαρτιά (Used kraft sacks with polycoated papers): Καθαρές χρησιμοποιημένες σακούλες kraft, είτε από χαρτί υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής του είτε όχι. Είναι δυνατόν να περιέχονται και πολυεπιχρισμένα χαρτιά.

4.05 Αχρησιμοποίητες σακούλες kraft (Unused kraft sacks): Αχρησιμοποίητες σακούλες kraft, είτε από χαρτί υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους είτε όχι.

4.05.01 Αχρησιμοποίητες σακούλες kraft με πολυεπιχρισμένα χαρτιά (Unused kraft sacks with polycoated papers): Αχρησιμοποίητες σακούλες kraft είτε από χαρτί υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους είτε όχι. Είναι δυνατόν να περιέχονται και πολυεπιχρισμένα χαρτιά.

4.06 Χρησιμοποιημένα χαρτιά kraft (Used kraft): Χρησιμοποιημένα χαρτιά και χαρτόνια kraft φυσικής ή λευκής απόχρωσης.

4.07 Αχρησιμοποίητα χαρτιά kraft (New kraft): Ξακρίδια και άλλα φρέσκα χαρτιά και χαρτόνια kraft φυσικής απόχρωσης.

4.08 Αχρησιμοποίητα, kraft, χαρτοκιβώτια μεταφοράς (New carrier kraft): Αχρησιμοποίητα, kraft, χαρτοκιβώτια μεταφοράς. Είναι δυνατόν να περιέχονται χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους.

Τάξη 5: Ειδικές ποιότητες

5.01 Μικτά ανακτημένα χαρτιά και χαρτόνια (Mixed recovered paper and board): Μη ταξινομημένα χαρτιά και χαρτόνια που η διαλογή τους έχει γίνει στην πηγή.

5.02 Μικτές συσκευασίες (Mixed packaging): Μίγμα διαφόρων ποιοτήτων χρησιμοποιημένων χαρτιών και χαρτονιών συσκευασίας, στο οποίο δεν περιέχονται εφημερίδες και περιοδικά.

5.03 Χαρτόνια συσκευασίας υγρών προϊόντων (Liquid board packaging): Χρησιμοποιημένα χαρτόνια συσκευασίας υγρών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που είναι επικαλυμμένα με φύλλα πολυαιθυλενίου (είτε περιέχουν αλουμίνιο είτε όχι). Η περιεκτικότητα σε ίνες θα πρέπει να είναι άνω του 50% κατά βάρος

5.04 Χαρτί kraft περιτύλιξης (Wrapper kraft): Πολυεπικαλυμμένα, χρησιμοποιημένα, kraft χαρτιά περιτύλιξης. Δεν πρέπει να περιέχονται επιχρίσεις βιτουμενίου και κηρώδεις επιχρίσεις.

5.05 Υγρές ετικέτες (Wet labels): Χρησιμοποιημένες, υγρές ετικέτες από χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε υαλώδη υλικά θα πρέπει να είναι 1% και σε υγρασία 50 %. Δε θα πρέπει να περιέχονται άλλα άχρηστα υλικά.

5.06 Ατύπωτα, λευκά, χημικής χαρτόμαζας χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους (Unprinted white wet-strength woodfree papers): Ατύπωτα, λευκά, χημικής χαρτόμαζας χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους

5.07 Τυπωμένα, λευκά, χημικής χαρτόμαζας χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους (Printed white wet-strength woodfree papers): Τυπωμένα, λευκά, χημικής χαρτόμαζας χαρτιά υψηλών μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρανσής τους.

Η παραπάνω ταξινόμηση είναι πολύ λεπτομερής και πιθανόν παρουσιάζει πολλές δυσχέρειες στην πράξη. Το Υπουργείο Εμπορίου και οι χαρτοβιομηχανίες των ΗΠΑ προσπάθησαν να περιορίσουν, κατά κάποιο τρόπο, το πλήθος των υποκατηγοριών που είχαν δημοσιευθεί στη λίστα του ISRI (Institute for Scrap Recycling Industries), η οποία ήταν λεπτομερής σχεδόν όσο και αυτή του EN 643. Έτσι ομαδοποίησαν την πλειάδα των διαφορετικών ποιοτήτων του παλαιόχαρτου σε πέντε βασικές κατηγορίες. Κάθε κατηγορία αποτελείται από είδη παλαιόχαρτου με παρόμοια χαρακτηριστικά και διαφοροποιείται από τις υπόλοιπες κατηγορίες ως προς την καταλληλότητά της για την παραγωγή προϊόντων χάρτου συγκεκριμένων χαρακτηριστικών (Thompson 1992). Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η αναφορά σε βασικά χαρακτηριστικά των πέντε αυτών κατηγοριών, καθώς η συγκεκριμένη ταξινόμηση παρουσιάζει λειτουργικά πλεονέκτημα (κυρίως απλότητα) έναντι της προηγούμενης ταξινόμησης.

Υποκατάστατα πολτού (Pulp Substitutes): Το υψηλότερης ποιότητας διαθέσιμο παλαιόχαρτο, το γνωστό (βάσει της εν λόγω ταξινόμησης) ως υποκατάστατο πολτού, αποτελείται αποκλειστικά από ατύπωτα αποκόμματα χαρτιού (συνήθως από λευκασμένα χαρτιά). Τα χαρτιά αυτά συνιστούν συνήθως απορρίμματα των ίδιων των χαρτοβιομηχανιών, όπως είναι οι κατεστραμμένοι ρόλοι, τα απούλητα (και άχρηστα πια) προϊόντα, τα ξακρίδια κ.ά. Τα χαρτιά μπορούν επίσης να προέρχονται από μονάδες μεταποίησης, εκτυπωτικές μονάδες και λοιπές μονάδες που οι δραστηριότητες αφορούν στο τελικό στάδιο επεξεργασίας των προϊόντων χάρτου. Τα χαρτιά αυτά χαρακτηρίζονται από την υψηλή ποιότητά τους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως είναι (δηλαδή, χωρίς να απαιτείται ο καθαρισμός τους ή η γενικότερη βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους) για την παραγωγή νέων προϊόντων. Αποτελούν το ακριβότερο είδος παλαιόχαρτου και μερικές φορές η τιμή του πλησιάζει την τιμή του λευκασμένου πολτού από παρθένες ίνες (Thompson 1992).

Παλαιόχαρτο υψηλής ποιότητας κατάλληλο για απομελάνωση (High-Grade Deinking): Η συγκεκριμένη κατηγορία αποτελεί τη δεύτερη κατηγορία από άποψη ποιοτικών χαρακτηριστικών κατάλληλων για ανακύκλωση. Τα χαρτιά της συγκεκριμένης κατηγορίας συνήθως χρησιμοποιούνται από τις μονάδες απομελάνωσης. Κύριοι αντιπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα χαρτιά που είναι ελαφρώς τυπωμένα. Τα απορρίμματα αυτού του είδους προέρχονται κυρίως από εκτυπωτικές μονάδες offset και από μεταποιητικές μονάδες που επεξεργάζονται φακέλους, κουτιά, και άλλα παρόμοια υλικά. Μερικές φορές στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται και μερικές εκτυπώσεις από ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί πως σπάνια στην κατηγορία αυτή εντάσσονται χαρτιά που συνιστούν απορρίμματα γραφείου, ειδικά στην περίπτωση που περιέχονται χαρτιά τυπωμένα σε φωτοαντιγραφικά μηχάνημα και σε εκτυπωτές laser (Thompson 1992).

Μικτό παλαιόχαρτο (Mixed): Τα απορρίμματα αυτά αποτελούνται από χαρτιά με σημαντικές διαφορές ως προς τα χαρακτηριστικά τους και που δεν είναι δυνατή η ένταξή τους σε καμία από τις υπόλοιπες κατηγορίες. Τα χαρτιά αυτά προέρχονται από γραφεία, καταστήματα και οικίες. Στη κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται και χαρτιά που προέρχονται από διάφορες εκτυπώσεις, αλλά που δεν μπορούν να χαρακτηρισθούν ως χαρτιά κατάλληλης ποιότητας για απομελάνωση (βλ. την προηγούμενη κατηγορία). Συμπεριλαμβάνονται λευκά και χρωματισμένα χαρτιά, επιχρισμένα χαρτιά και περιοδικά (Thompson 1992).

Δημοσιογραφικό χαρτί (News): Τα χαρτιά αυτής της κατηγορίας μπορούν πολύ εύκολα να αναγνωρισθούν και να ταξινομηθούν. Τα συνηθέστερα εξ αυτών είναι οι παλαιές εφημερίδες που συλλέγονται από οικίες και από γραφεία, τα τυπωμένα και ατύπωτα ξακρίδια εφημερίδων και τα οι πλεονάζουσες εφημερίδες που προέρχονται από σχετικές μονάδες εκτύπωσης. Στη βιομηχανία οι ποιότητες αυτές αναφέρονται ως ONP (old newsprint). Τα τελευταία έτη η αγορά των συγκεκριμένων ειδών παλαιόχαρτου βρίσκεται σε σημαντική κρίση, καθώς η ποσότητα αυτών των συλλεχθέντων χαρτιών έχει ξεπεράσει τη δυναμικότητα αξιοποίησης τους από τη βιομηχανία ανακύκλωσης. Οι μονάδες απομελάνωσης οι οποίες συνεχώς αυξάνονται, πιστεύεται πως θα είναι ικανές να αξιοποιήσουν την εν λόγω πλεονάζουσα ποσότητα (προς υψηλής ποιότητας και αξίας προϊόντα) και, ως εκ τούτου, να αμβλύνουν το προαναφερθέν πρόβλημα (Thompson 1992).

Κυματοειδή προϊόντα χάρτου (Corrugated): Και αυτή η κατηγορία αποτελείται από προϊόντα χάρτου που εύκολα μπορούν να αναγνωρισθούν και να ταξινομηθούν. Τα κυματοειδή προϊόντα χάρτου αποτελούνται από χρησιμοποιημένα κυματοειδή χαρτοκιβώτια που συλλέγονται από καταστήματα, οικίες και γραφεία και από ξακρίδια που παράγονται κατά την κατασκευή αυτών των κιβωτίων. Επίσης συμπεριλαμβάνονται kraft σακούλες μαναβικής και παρόμοια υλικά. Το ακρωνύμιο που συνήθως χρησιμοποιείται για τα χαρτιά της κατηγορίας αυτής είναι OCC (Old Corrugated Cardboards ή Containers) (Thompson 1992).

Γενικά, τα απορρίμματα χάρτου ανακυκλώνονται προς προϊόντα ισοδύναμων ποιοτικών χαρακτηριστικών ή προς προϊόντα χαμηλότερης ποιότητας, γεγονός που είναι και ευκολότερο να πραγματοποιηθεί. Το παλαιόχαρτο που συνιστά υποκατάστατο του πολτού και το παλαιόχαρτο που καθίσταται κατάλληλο για απομελάνωση είναι τα κύρια είδη παλαιόχαρτου που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης. Αυτά τα δύο είδη παλαιόχαρτου χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή και άλλων ειδών χαρτιού, όπως τα χαρτιά καθαριότητας και υγιεινής, τα χαρτόνια, τα χαρτοκιβώτια, τα χαρτιά συσκευασίας κ.ά. (Thompson 1992).

Επίσης για την παραγωγή ανακυκλωμένου χαρτιού γραφής και εκτύπωσης χρησιμοποιούνται και μερικά είδη μικτού παλαιόχαρτου. Αυτά όμως συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κυματοειδών χαρτοκιβωτίων. Σπανίως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαρτιών υγιεινής και καθαριότητας. Ακόμη το μικτό παλαιόχαρτο αλλά και το παλαιό δημοσιογραφικό χαρτί χρησιμοποιούνται για την παραγωγή θηκών αυγών και παρόμοιων διαμορφωμένων προϊόντων συσκευασίας. Το παλαιό δημοσιογραφικό χαρτί συνήθως χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανακυκλωμένων εφημερίδων και, επιπλέον, για χαρτόνια και αναδιπλούμενα χαρτόκουτα. Καθώς η τεχνολογία της απομελάνωσης βελτιώνεται συνεχώς, τα παλαιά περιοδικά εντάσσονται σε συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό στο ρεύμα του παλαιόχαρτου εκ του οποίου παράγεται δημοσιογραφικό χαρτί. Το κυματοειδές χαρτί αξιοποιείται κυρίως για την παραγωγή ανακυκλωμένων κυματοειδών χαρτοκιβωτίων (Thompson 1992).

Η χρήση παλαιόχαρτου χαμηλής ποιότητας για την παραγωγή χαρτιών υψηλότερης ποιότητας ονομάζεται «ανωκύκλωση» και, ως είναι αναμενόμενο, λαμβάνει χώρα σπάνια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι παλαιές εφημερίδες και τα παλαιά περιοδικά που αρκετές φορές ανακυκλώνονται για την παραγωγή μερικών χαρτιών γραφής και εκτύπωσης (Thompson 1992).

Τα απορρίμματα χάρτινων προϊόντων υγιεινής και καθαριότητας καθίστανται μη ανακτήσιμα. Για το λόγο αυτό, ουσιαστικά, δεν χρησιμοποιούνται καθόλου αυτά τα είδη παλαιόχαρτου για την παραγωγή νέων προϊόντων. Αντιθέτως ανακτημένες ίνες αξιοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό για την παραγωγή χαρτιών υγιεινής και καθαριότητας. Περίπου η μίση ποσότητα ινών που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό προέρχεται από παλαιόχαρτο. Το μεγαλύτερο μέρος των χαρτιών υγιεινής και καθαριότητας τα οποία προέρχονται από ανακτημένες ίνες απορροφώνται κυρίως από μεγάλους αγοραστές, όπως ξενοδοχεία και ιδρύματα, ενώ απευθύνονται λιγότερο στον μέσο καταναλωτή. Η πλειονότητα των παλαιόχαρτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των προϊόντων αυτών αποτελείται από παλαιόχαρτο που συνιστά υποκατάστατο πολτού και από παλαιόχαρτο κατάλληλο για απομελάνωση. Σημειώνεται, ακόμη, πως και το παλιό δημοσιογραφικό χαρτί και το μικτό παλαιόχαρτο ανακυκλώνονται ικανοποιητικά προς χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας (Thompson 1992).

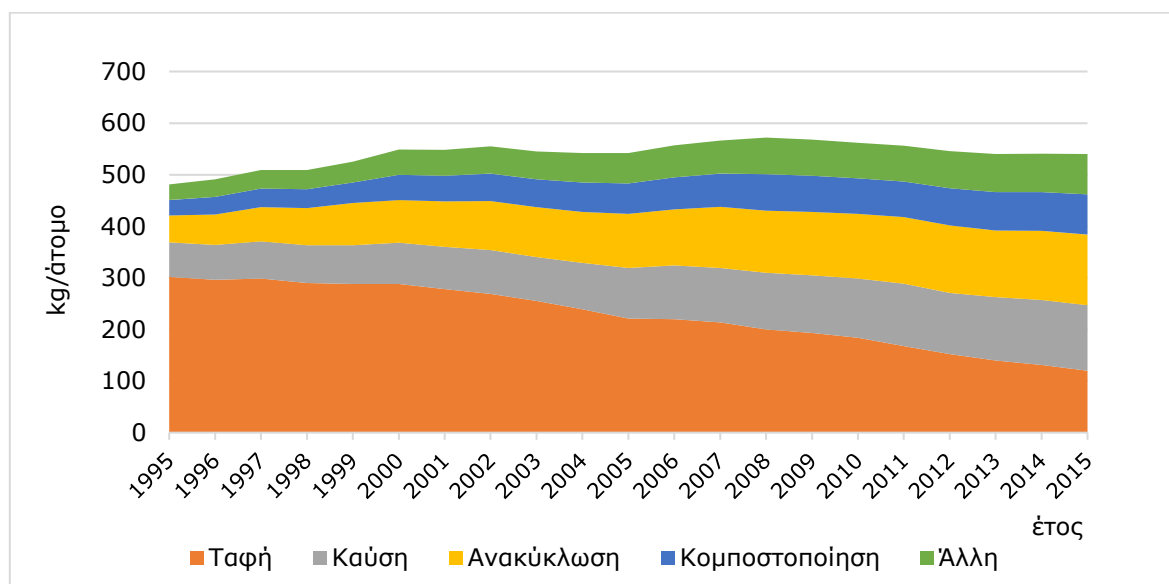
2.3 Η ανακύκλωση προϊόντων χάρτου

2.3.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή

Η πρώτη γνωστή χρήση ανακτημένου χαρτιού για την παραγωγή νέου πραγματοποιήθηκε το 1071 μ.Χ. στην Ιαπωνία. Τότε δεν είχαν εφευρεθεί τεχνολογίες λεύκανσης και, έτσι, το ανακυκλωμένο χαρτί είχε φαιά απόχρωση. Οι πρώτες μεγάλες προσπάθειες ανακύκλωσης έλαβαν χώρα κατά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, όταν οι τεχνολογίες απομελάνωσης εφαρμόστηκαν σε μεγάλη εμπορική κλίμακα. Η χρήση των ανακτημένων προϊόντων χάρτου αυξήθηκε ξανά κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Τη δεκαετία του '50, η χρήση ανακυκλωμένων προϊόντων στην παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης ανήλθε σε ποσοστό περίπου 20 %. Σήμερα εντυπωσιακά πολύ μεγαλύτερες ποσότητες παλαιόχαρτου συνιστούν τις πρώτες ύλες για την παραγωγή εφημερίδων, κυματοειδών χαρτοκιβωτίων και συσκευασίας (Lund 2001).

2.3.2 Η ευρωπαϊκή κατάσταση

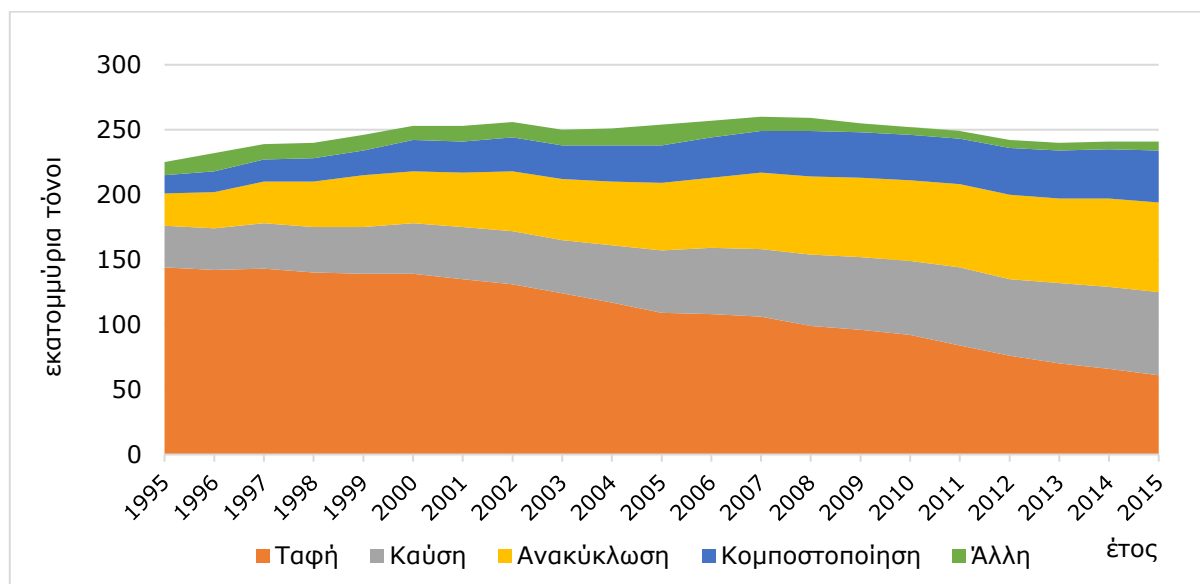
Από το 1995 έως το 2015, η παραγωγή στερεών αστικών απορριμμάτων στην Ε.Ε. αυξήθηκε κατά 12%, αφού από τα 481 kg ανά άτομο το 1995 έφτασε στα 540 kg το 2015 (Eurostat 2017). Στην **Εικόνα 14** φαίνεται η αύξηση αυτή, καθώς και οι τάσεις διαχείρισης (ταφής, ανακύκλωσης, καύσης, κομποστοποίησης) των στερεών απορριμμάτων στην ΕΕ.



Εικόνα 14: Διαχείριση στερεών απορριμμάτων ανά kg/άτομο παραγόμενης ποσότητας στην ΕΕ (Eurostat 2017)/Ιδία επεξεργασία

Σε απόλυτους αριθμούς η παραγωγή στερεών απορριμμάτων στην ΕΕ αυξήθηκε από τους 225 εκατομμύρια τόνους το 1995 στους 244 εκ. τόνους το 2015 (βλ. **Εικόνα 15**). Το 1995 το 64 % της

συνολικά παραγόμενης ποσότητας οδηγούνταν σε ταφή, το 11 % ανακυκλώνονταν, το 14 % οδηγούνταν σε μονάδες καύσης και το 6 % σε μονάδες κομποστοποίησης. Κατά τη διάρκεια της επόμενης εικοσαετίας η συμμετοχή της ταφής στη διαχείριση των απορριμμάτων μειώθηκε δραματικά φτάνοντας στο 25 % το 2015. Αντίθετα, η αξιόποιηση των άλλων μεθόδων διαχείρισης απορριμμάτων αυξήθηκε, με αποτέλεσμα η ανακύκλωση να αποτελεί το 29 %, η καύση το 27 % και η κομποστοποίηση το 17 % (Eurostat 2017).



Εικόνα 15: Παραγωγή και διαχείριση στερών απορριμμάτων στην ΕΕ (Eurostat 2017)/Ιδία επεξεργασία

Οι τιμές αυτές προκύπτουν ως αποτελέσματα πολύ αντίρροπων τάσεων μεταξύ των κρατών-μελών της Ε.Ε. Για παράδειγμα, υπάρχουν μερικά κράτη-μέλη που παρουσιάζουν πολύ χαμηλά ποσοστά ανακύκλωσης (90 % ταφή απορριμμάτων, 10 % ανάκτηση ενέργειας και ανακύκλωση) και άλλα στα οποία η ανακύκλωση είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα (10% ταφή απορριμμάτων, 25 % ανάκτηση ενέργειας και 65 % ανακύκλωση) (Commission of the European Communities 2005). Ενδεικτικός ως προς τα προαναφερθέντα είναι ο **Πίνακας 4**, όπου φαίνονται παλαιότερα στοιχεία για την κατανομή των απορριμμάτων που οδηγούνται για καύση και ταφή (RDC, Pira 2003). Γενικά, πάντως, οι περισσότερες προσπάθειες για την περιβαλλοντικά ορθότερη διαχείριση των απορριμμάτων εστιάζονται στην ανακύκλωση και στην καύση αυτών, με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντική αύξηση των εν λόγω εφαρμογών (Commission of the European Communities 2005).

Πίνακας 4: Κατανομή απορριμμάτων που διατίθενται για καύση και ταφή (Ε.Ε.-Εκτίμηση για το 2000) (RDC & Pira 2003)

Κράτος-Μέλος	Κλάσμα απορριμμάτων που οδηγούνται προς καύση	Κλάσμα απορριμμάτων που οδηγούνται προς ταφή
Αυστρία	30%	70%
Βέλγιο	50%	50%
Δανία	100%	0%
Φινλανδία	5%	95%
Γαλλία	47%	53%
Γερμανία	40%	60%
Ελλάδα	0%	100%
Ιρλανδία	3%	97%
Ιταλία	8%	92%
Λουξεμβούργο	70%	30%

Κράτος-Μέλος	Κλάσμα απορριμμάτων που οδηγούνται προς καύση	Κλάσμα απορριμμάτων που οδηγούνται προς ταφή
Ολλανδία	50%	50%
Πορτογαλία	9%	91%
Ισπανία	7%	93%
Σουηδία	65%	35%
Ηνωμένο Βασίλειο	7%	93%

Τα ποσοστά αναφέρονται για το κλάσμα εκείνων των απορριμμάτων που οδηγείται είτε προς καύση είτε προς ταφή (δεν συμπεριλαμβάνεται, επομένως, το κλάσμα εκείνο που οδηγείται για ανακύκλωση).

Η περιβαλλοντική νομοθεσία, παραδοσιακά, επικεντρώνεται στα αρχικά και στα τελικά στάδια του κύκλου ζωής των προϊόντων χάρτου: εξαγωγή πρώτων υλών, διεργασία παραγωγής, κατασκευής κ.λπ. στο ένα άκρο και διαχείριση απορριμμάτων στο άλλο. Σήμερα, όμως, αναγνωρίζεται πως και η χρήση διαφόρων προϊόντων συνοδεύεται από σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Έτσι όλες οι φάσεις του κύκλου ζωής ενός προϊόντος θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπ' όψιν. Σε αυτό συνηγορούν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της κάθε φάσης του κύκλου ζωής των προϊόντων. Συχνά η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε μία φάση του κύκλου ζωής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των επιπτώσεων σε μία άλλη. Συνεπώς, κατά τη λήψη αποφάσεων περί της μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος θα πρέπει να διασφαλίζεται πως η μείωση αυτή αφορά όλα τα στάδια της ζωής αυτού. Λαμβανομένου υπ' όψιν λοιπόν, ολοκλήρου του κύκλου ζωής ενός προϊόντος είναι δυνατός ο σαφέστερος και ευκολότερος καθορισμός των προτεραιοτήτων της σχετικής περιβαλλοντικής πολιτικής (Commission of the European Communities 2005).

Το ποσοστό ανακύκλωσης αρκετών υλικών ανέρχεται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Το χαρτί συνιστά ένα εξ αυτών. Για παράδειγμα, στην Ευρώπη, η αξιοποίηση παλαιόχαρτου για την παραγωγή νέου χαρτιού διπλασιάστηκε από το 1991 (25 %) μέχρι το 2004 (50 %) (Commission of the European Communities 2005, CEPI 2005, Stawicki & Read 2010) και σήμερα έχει ξεπεράσει το 70 % (CEPI 2016). Για μερικά υλικά έχουν παρουσιαστεί δυσχέρειες οι οποίες απέτρεψαν την ανάπτυξη της αγοράς της ανακύκλωσης.

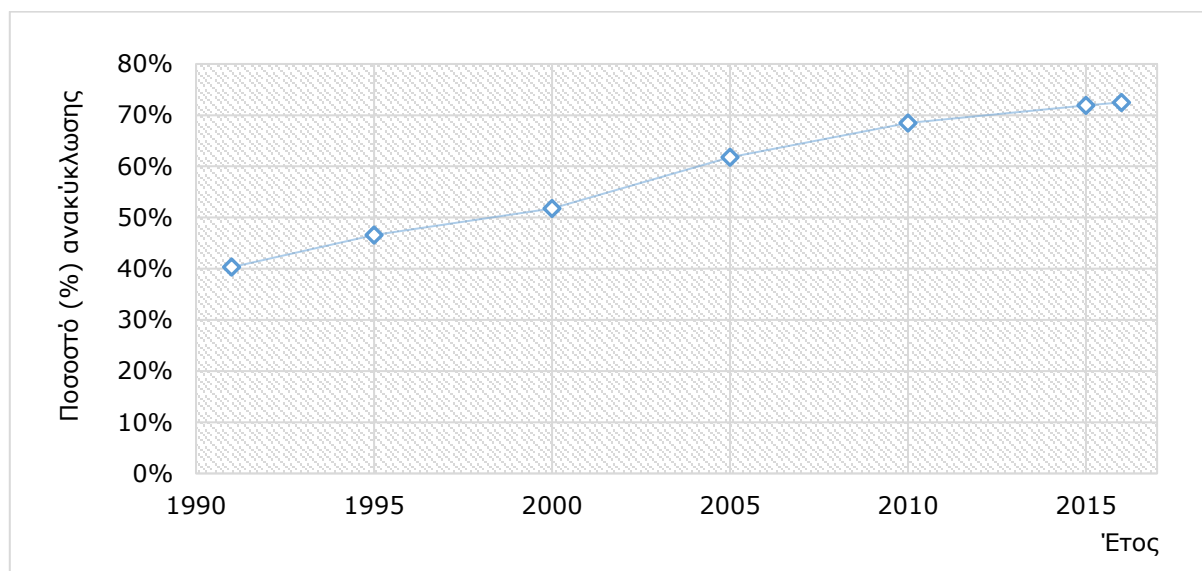
Σε παγκόσμιο επίπεδο δεν υπάρχουν δεδομένα διαθέσιμα ως προς το ποσοστό συμμετοχής των διαφορετικών πηγών από τις οποίες συλλέγεται το παλαιόχαρτο στο συνολικά συλλεχθέν παλαιόχαρτο. Στην Ευρώπη, σύμφωνα με την Συνομοσπονδία Ευρωπαϊκών Βιομηχανιών Χάρτου²⁶, για το έτος 2002 υπολογίστηκε το ποσοστό συμμετοχής πέντε πηγών ανακτημένου παλαιόχαρτου ως εξής (Holik 2006):

- Ανακτημένο παλαιόχαρτο από οικίες: 38 %
- Ανακτημένο παλαιόχαρτο από εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες: 33 %
- Ανακτημένο παλαιόχαρτο από δραστηριότητες μεταποίησης και εκτυπώσεων: 15 %
- Ανακτημένο παλαιόχαρτο από γραφεία: 10 %

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Διακήρυξη Ανακύκλωσης Χάρτου (European Declaration on Paper Recycling), η οποία αφορά τα 25 κράτη-μέλη της Ε.Ε. καθώς και τη Βουλγαρία, την Νορβηγία και την Ελβετία, είχε τεθεί ως στόχος για το 2010, η ανακύκλωση των προϊόντων χάρτου να ανέλθει στο 66 %, με περιθώριο απόκλισης το 1,5 % (CEPI 2005, Stawicki & Read 2010). Ο στόχος αυτός επετεύχθη, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 16**, αφού το 68,5 % του παραγόμενου χαρτιού προήλθε από ανακυκλωμένο

²⁶ Η Συνομοσπονδία Ευρωπαϊκών Βιομηχανιών Χάρτου (CEPI—Confederation of European Paper Industries-) αντιπροσωπεύει σήμερα 903 ευρωπαϊκές χαρτοβιομηχανίες (ενώ πριν 10 χρόνια αντιπροσώπευε 1200) και 495 ευρωπαϊκές εταιρείες (800 προ δεκαετίας) που δραστηριοποιούνται στον τομέα της παραγωγής χαρτοπολτού, χαρτιού και χαρτονιού. Το σύνολο αυτών παράγει προϊόντα που αντιστοιχούν στο 22 % της παγκόσμιας παραγωγής (το αντίστοιχο ποσοστό πριν από δέκα έτη ήταν 27 %). Τα κράτη-μέλη της συνομοσπονδίας αυτής είναι τα εξής: η Αυστρία, το Βέλγιο, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία, η Νορβηγία, η Ολλανδία, η Σλοβακία, η Πορτογαλία, η Σουηδία, η Πολωνία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Φινλανδία, η Τσεχία, η Γερμανία, η Ουγγαρία, η Ρουμανία και η Σλοβενία.

(CEPI 2016). Σημειώνεται πως η συγκεκριμένη διακήρυξη συνυπεγράφη από τους μεγαλύτερους οργανισμούς του κλάδου του χαρτιού: CEPI, CITPA, ERPA, ETS, INGEDE, INTERGRAF. Επίσης στηρίζεται και από τους ακόλουθους οργανισμούς: ENPA, EuPIA, FAEP, FEICA, FINAT, RadTech Europe. Οι περισσότερες προσπάθειες για την επίτευξη της αύξησης της ανακύκλωσης εστιάζονται στη βελτίωση του επιπέδου συλλογής και διαχωρισμού των χρησιμοποιηθέντων προϊόντων χάρτου (CEPI 2005, CEPI 2016, European Recovered Paper Council 2007).



Εικόνα 16: Ποσοστό (%) ανακύκλωσης παλαιόχαρτου στην Ευρώπη (CEPI 2016)/ Ιδία επεξεργασία

Αξίζει να αναφερθεί πως για την πληρέστερη εκτίμηση της ποσοτικής διάστασης της ανακύκλωσης χρησιμοποιούνται τα εξής τρία μεγέθη:

1. Ο δείκτης ανάκτησης C (collection rate), ο οποίος εκφράζει το λόγο του παλαιόχαρτου που συλλέγεται προς τη φαινόμενη κατανάλωση χαρτιού-χαρτονιού. Η τελευταία ισοδυναμεί με το άθροισμα της εγχώριας παραγωγής και των εισαγωγών χαρτιού, μείον τις εξαγωγές (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007).
2. Ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης U (utilization rate), ο οποίος εκφράζει το λόγο του παλαιόχαρτου που χρησιμοποιείται (είναι το άθροισμα της ποσότητας του παλαιόχαρτου που συλλέγεται στη χώρα και της ποσότητας του εισαγόμενου παλαιόχαρτου μείον την ποσότητα του παλαιόχαρτου που εξάγεται) προς την εγχώρια παραγωγή χαρτιού-χαρτονιού. Υψηλές τιμές του δείκτη U υποδηλώνουν τη δυνατότητα της εγχώριας παραγωγής να απορροφήσει υψηλά ποσοστά παλαιόχαρτου. Ο δείκτης U όμως δεν μας πληροφορεί σε ποιο βαθμό αξιοποιείται το συνολικό δυναμικό της χώρας σε παλαιόχαρτο. Αυτή την πληροφορία παρέχει ο δείκτης C, υψηλές τιμές του οποίου υποδηλώνουν την ύπαρξη οργανωμένου συστήματος συλλογής του παλαιόχαρτου, το οποίο μπορεί είτε να αξιοποιείται μέσα στη χώρα είτε να εξάγεται (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007, Τσάτσης 2008). Έτσι, ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα περί του επιπέδου ανακύκλωσης διαφόρων χωρών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η Φινλανδία και η Σουηδία, οι οποίες παρουσιάζουν τους χαμηλότερους δείκτες επαναχρησιμοποίησης μεταξύ των 12 μεγαλύτερων παραγωγών χωρών σε προϊόντα χάρτου. Αυτό οφείλεται, όμως, στο ό,τι περισσότερο από το 80% της εγχώριας παραγωγής τους σε προϊόντα χάρτου εξάγεται (Holik 2006).
3. Ο δείκτης ανακύκλωσης R (recycling rate), ο οποίος εκφράζει το λόγο του παλαιόχαρτου που χρησιμοποιείται προς τη φαινομενική κατανάλωση χαρτιού-χαρτονιού (Holik 2006, Φιλιππακοπούλου 2007, Τσάτσης 2008).

Χώρες που εισάγουν χαρτόμαζα (όπως η Ελλάδα) παρουσιάζουν την τάση να την υποκαταστήσουν με παλαιόχαρτο που είναι φθηνότερο, μεγιστοποιώντας το δείκτη U, ακόμη κι αν δεν διαθέτουν ένα αποτελεσματικό σύστημα συλλογής ($U > C$). Αντίθετα χώρες που ανήκουν στους μεγαλύτερους παραγωγούς χαρτόμαζας (όπως ο Καναδάς και οι Σκανδιναβικές χώρες), συλλέγουν περισσότερο παλαιόχαρτο από όσο χρησιμοποιούν στην παραγωγή τους, το οποίο και εξαγάουν ($C > U$) (Holik 2006, Τσάτσης 2008). Ο **Πίνακας 5** παρουσιάζει στοιχεία για την επαναχρησιμοποίηση του παλαιόχαρτου στις χαρτοβιομηχανίες των χωρών του CEPI κατά το 2005. Κατά το έτος αυτό επαναχρησιμοποιήθηκαν περίπου 46,8 εκατομμύρια τόνοι παλαιόχαρτου σε σύνολο παραγωγής 99,3 εκατομμυρίων τόνων, δηλαδή ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης ήταν περίπου 47 %. Το παλαιόχαρτο συσκευασίας αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό του επαναχρησιμοποιούμενου παλαιόχαρτου.

Πίνακας 5: Αξιοποίηση ανακτημένων χαρτιών στα κράτη CEPI το έτος 2005
(CEPI 2005)/ Ιδία επεξεργασία

Ποιότητες Ανακτημένων Χαρτιών								
Είδος παραγόμενου χαρτιού	A	B	C	D	E	F	G	E:G
.000 τόνοι	Μικτές ποιότητες	Κυματοειδή χαρτόνια και χαρτιά Kraft	Εφημερίδες και περιοδικά	Υψηλής ποιότητας χαρτιά	Ολική χρήση ανακτημένων χαρτιών	(%) χρήση είδος παραγόμενου χαρτιού	Σύνολο παραγωγής χαρτιού	Δείκτης επαναχρησιμοποίησης παλαιόχαρτου (%)
Εφημερίδες	317	0	8.626	98	9.041	19,3%	10.972	82,4%
Χαρτιά γραφής - εκτύπωσης	144	83	2.433	948	3.068	6,6%	38.058	8,1%
Σύνολο εφημερίδων & χαρτιών γραφής	461	83	11.059	1.046	12.109	25,9%	49.030	24,7%
Κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια (υλικά συσκευασίας)	4.747	16.031	310	676	21.764	46,5%	23.721	91,7%
Χαρτοκιβώτια	1.623	419	420	763	3.225	62,6%	8.018	40,2%
Χαρτιά περιτύλιξης και άλλα χαρτιά συσκευασίας	2.155	1.386	473	564	4.578	9,8%	7.993	57,3%
Σύνολο χαρτιών συσκευασίας	8.525	17.836	1.203	2003	29.567	63,2%	39.732	74,4%
Χαρτιά οικιακής χρήσης και χαρτιά υγιεινής	297	39	883	1.915	3.131	6,7%	6.288	49,8%
Άλλα χαρτιά	399	1.289	112	185	1.985	4,2%	4.294	46,2%
Σύνολο	9.682	19.247	13.257	5.149	46.792	100,0%	99.344	47,1%

Ο μεγαλύτερος δείκτης επαναχρησιμοποίησης σημειώθηκε στις βιομηχανίες παραγωγής κυματοειδών χαρτοκιβωτίων και ακολούθησε η παραγωγή χαρτιού εφημερίδων (βλ. και **Εικόνα 17**:). Το 91,7 % των κυματοειδών χαρτιών και χαρτονιών που παράχθηκε στις ευρωπαϊκές χώρες το 2005 προερχόταν από παλαιόχαρτο και μάλιστα το 73,6 % αυτού του παλαιόχαρτου ήταν παλαιά κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια. Άρα κατά προσέγγιση τα ευρωπαϊκά κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια προέρχονται κατά 68 % από ανακυκλωμένα κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια. Σε ό,τι αφορά το χαρτί των εφημερίδων, το 82,4 %

αυτού, που παράχθηκε στις ευρωπαϊκές χώρες το 2005, προερχόταν από παλιόχαρτο και μάλιστα το 95,4 % αυτού του παλιόχαρτου ήταν παλαιές εφημερίδες. Άρα κατά προσέγγιση το χαρτί των ευρωπαϊκών εφημερίδων προέρχεται κατά 79 % από ανακυκλωμένες εφημερίδες. Η μικρότερη τιμή του δείκτη επαναχρησιμοποίησης σημειώθηκε στην παραγωγή χαρτιού γραφής-εκτύπωσης (παρά το γεγονός ότι η παραγωγή αυτού του χαρτιού αποτελεί το 38,3 % της συνολικής παραγωγής), λόγω της υψηλής ποιότητας χαρτόμαζας που απαιτείται και των δυσκολιών στην απομελάνωση του παλιόχαρτου εκτύπωσης.

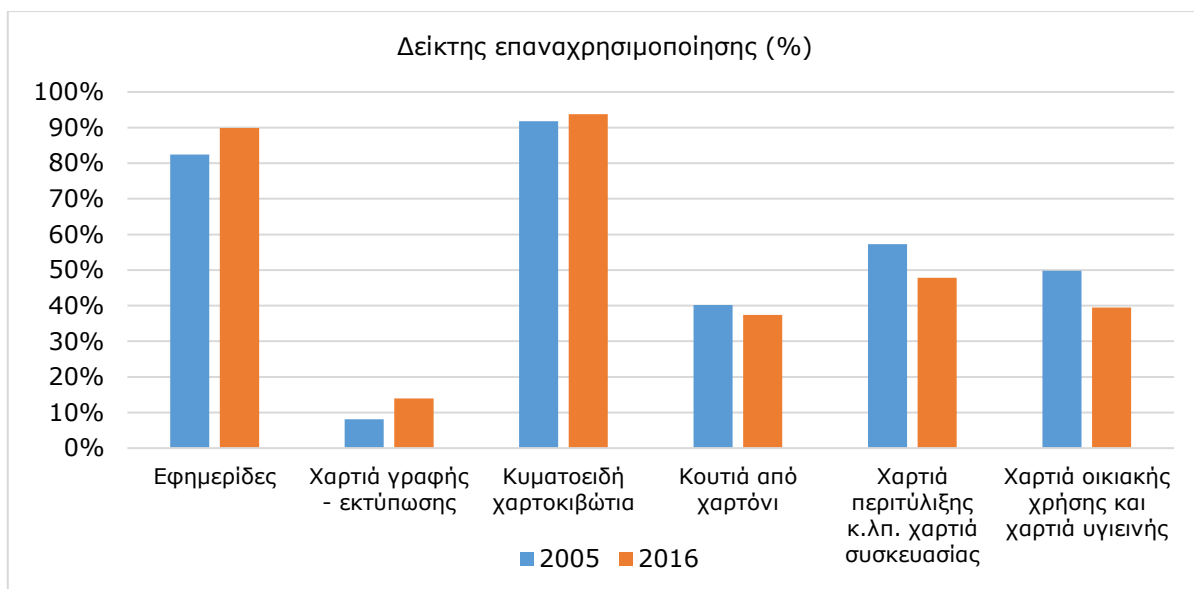
Ο **Πίνακας 6** παρουσιάζει στοιχεία για την επαναχρησιμοποίηση του παλιόχαρτου στις χαρτοβιομηχανίες των χωρών του CEPI για το έτος 2016. Κατά το έτος αυτό επαναχρησιμοποιήθηκαν περίπου 47,7 εκατομμύρια τόνοι παλιόχαρτου σε σύνολο παραγωγής 90,3 εκατομμυρίων τόνων, δηλαδή ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης ήταν περίπου 52,5 %. Το παλιόχαρτο συσκευασίας αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό του επαναχρησιμοποιούμενου παλιόχαρτου. Ο μεγαλύτερος δείκτης επαναχρησιμοποίησης σημειώθηκε και πάλι στις βιομηχανίες παραγωγής κυματοειδών χαρτοκιβωτίων και ακολούθησε η παραγωγή χαρτιού εφημερίδων (βλ. και **Εικόνα 17**:). Η μικρότερη τιμή του δείκτη επαναχρησιμοποίησης σημειώθηκε και πάλι στην παραγωγή χαρτιού γραφής-εκτύπωσης 13,9 % αυξημένο, βέβαια, από το 8,1 % του 2005.

Πίνακας 6: Αξιοποίηση ανακτημένων χαρτιών στα κράτη CEPI το έτος 2016
(CEPI 2016)/ Ιδία επεξεργασία

Ποιότητες Ανακτημένων Χαρτιών								
Είδος παραγόμενου χαρτιού	A	B	C	D	E	F	G	E : G
.000 τόνοι	Μικτές ποιότητες	Κυματοειδή χαρτόνια και χαρτιά Kraft	Εφημερίδες και περιοδικά	Υψηλής ποιότητας χαρτιά	Ολική χρήση ανακτημένων χαρτιών	(%) χρήση είδος παραγόμενου χαρτιού	Σύνολο παραγωγής χαρτιού	Δείκτης επαναχρησιμοποίησης παλιόχαρτου (%)
Εφημερίδες	22	0	5.732	131	5.885	12,3	6.549	89,9
Χαρτιά γραφής - εκτύπωσης	129	27	2.986	667	3.809	8,0	27.360	13,9
Σύνολο εφημερίδων & χαρτιών γραφής	151	27	8.719	797	9.694	20,3	33.909	28,6
Κυματοειδή χαρτιά και χαρτόνια (υλικά συσκευασίας)	4.571	20.254	231	944	26.000	54,5	27.733	93,8
Χαρτοκιβώτια	1.865	581	90	850	3.386	7,1	9.049	37,4
Χαρτιά περιτύλιξης και άλλα χαρτιά συσκευασίας	1.914	1.707	170	454	4.246	8,9	8.888	47,8
Σύνολο χαρτιών συσκευασίας	8.351	22.541	492	2.248	33.632	70,4	45.671	73,6
Χαρτιά οικιακής χρήσης και χαρτιά υγιεινής	269	126	535	1.882	2.813	5,9	7.301	38,5
Άλλα χαρτιά	245	1.044	190	132	1.611	3,4	4.050	39,8
Σύνολο	9.016	23.738	9.936	5.060	47.751	100,0	90.931	52,5

Σε ό,τι αφορά την Ελλάδα θα πρέπει να αναφέρουμε πως οι ελλείψεις σε χαρτομάζα από παρθένες ίνες έχουν οδηγήσει την ελληνική χαρτοβιομηχανία στην ανάπτυξη του κλάδου αξιοποίησης παλαιόχαρτου. Το παλαιόχαρτο προέρχεται κυρίως από την εσωτερική αγορά. Το ποσοστό ανάκτησης χρησιμοποιημένου χάρτου στη χώρα μας θεωρείται από τα χαμηλότερα στην Ευρώπη.

Είναι σημαντικό, τέλος, να επισημανθεί πως, περίπου, το 20-25 % των χρησιμοποιηθέντων χαρτιών δεν μπορεί να ανακυκλωθεί. Σε αυτά τα χαρτιά περιλαμβάνονται τα χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας, τα χαρτιά και τα έντυπα που αρχειοθετούνται και τα χαρτιά περιτύλιξης τροφίμων. Επιπρόσθετα, υπάρχουν και μερικοί περιορισμοί τεχνικής φύσεως που δεν επιτρέπουν η ανακύκλωση του χαρτιού να ξεπεράσει το 75-80 %. Παραδείγματος χάριν, με κάθε ανακύκλωση συντελείται μία υποβάθμιση των ιδιοτήτων των ινών, με συνθηθέστερη τη μείωση του μήκους αυτών. Για το λόγο αυτό ο αριθμός των ανακυκλώσεων των ινών δεν υπερβαίνει τις πέντε. Η εν λόγω υποβάθμιση των ινών εξαρτάται από μία πλειάδα παραμέτρων, μεταξύ των οποίων είναι το είδος των ινών και παράμετροι που αφορούν στις διεργασίες παραγωγής των νέων προϊόντων χάρτου (MacGuire 1997, Masters & Ela 2008). Ακόμη τα συστατικά εκείνα που περιήλθαν στο παλαιόχαρτο κατά τη χρήση του ή κατά τα στάδια της μεταποίησης του, συχνά, δυσχεραίνουν την ανακύκλωσή του και υποβαθμίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Δηλαδή, από την ανακύκλωση του παλαιόχαρτου προκύπτουν συνήθως προϊόντα υποβαθμισμένων χαρακτηριστικών (σε σχέση με τα αρχικά προϊόντα) και, ως εκ τούτου, καθίσταται αναγκαία η εισαγωγή παρθένων ινών στον κύκλο ζωής των προϊόντων χάρτου.



Εικόνα 17: Αξιοποίηση ειδών παλαιόχαρτου στην παραγωγή διαφόρων ποιοτήτων προϊόντων χάρτου στα κράτη-μέλη του CEPI το 2005 και το 2016 (CEPI 2005, CEPI 2016)/ Ίδια επεξεργασία

Η γνώση της σύνθεσης και των χαρακτηριστικών του παλαιόχαρτου βοηθά σημαντικά στη σωστή εκτίμηση των δυνατοτήτων ανακύκλωσής του και των ιδιοτήτων των προϊόντων που θα προκύψουν από αυτό. Για παράδειγμα, όταν το παλαιόχαρτο περιέχει χαρτόμαζα από μαλακά ξύλα, η δευτερογενής χαρτόμαζα θα παρουσιάζει ικανοποιητική αντοχή στον εφελκυσμό και στο σχίσιμο, ενώ όταν περιέχει χαρτόμαζα από σκληρά ξύλα θα παρουσιάζει καλή συμπεριφορά κατά την εκτύπωση (Φιλιππακοπούλου 2007).

2.4 Τιμές παλαιόχαρτου

Οι τιμές του παλαιόχαρτου εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, με αποτέλεσμα μερικές φορές να παρατηρούνται σημαντικές χρονικές διαφοροποιήσεις (Masters & Ela 2008). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεταβολή των τιμών του παλαιόχαρτου που έλαβε χώρα στις Η.Π.Α. στα μέσα της δεκαετίας του '90. Συγκεκριμένα, τον Ιούλιο του '94, λόγω συνδυασμού διαφορετικών αιτιών

(εποχιακή –καλοκαιρινή- μείωση του ποσοστού ανακύκλωσης, αύξηση των εξαγωγών παλαιόχαρτου, μείωση αποθεμάτων και αυξημένη απαίτηση για ανακυκλωμένα προϊόντα χάρτου), η τιμή των παλαιών κυματοειδών χαρτοκιβωτίων ανήλθε στα 110 \$/tn, από τα 18 \$/tn που κυμαινόταν τον Ιανουάριο του ίδιου έτους. Μετά από τέσσερις μήνες, η τιμή μειώθηκε στα 80 \$/tn. Εν συνεχεία, τον Ιούλιο του 1995, η τιμή έφθασε στα 200 \$/tn για να μειωθεί και πάλι στα 25 \$/tn στα τέλη του ίδιου έτους. Οι βιομηχανίες αντέδρασαν στις αυξήσεις των τιμών αυξάνοντας τα αποθέματά τους, όποτε αυτό ήταν δυνατό, και αξιοποιώντας φθηνότερες ποιότητες παλαιόχαρτου (Forstall 2002).

Το 2008 η τιμή των παλαιών κυματοειδών χαρτοκιβωτίων κυμαίνεται περί τα 81 €/tn. Για τις παλαιές εφημερίδες και τα παλαιά περιοδικά οι αντίστοιχες τιμές είναι 106 €/tn και 24 €/tn. Τα χρησιμοποιημένα χαρτιά γραφείου και τα λευκά επιστολόχαρτα πωλούνταν προς 77 €/tn και 274 €/tn, αντίστοιχα²⁷ (Τσάτσης 2008) .

2.5 Ελληνική Βιομηχανία Παραγωγής Χάρτου

2.5.1 Παρουσίαση Κλάδου Χαρτοποιίας και Κατασκευής Χάρτινων Προϊόντων

Σύμφωνα με την ΣΤΑΚΟΔ 2008, η βιομηχανία παραγωγής χάρτου και προϊόντων χάρτου αποτελεί τον κλάδο 17 και ανήκει στον Τομέα Γ της Μεταποίησης. Οι βιομηχανίες του κλάδου 17 «Χαρτοποιία και κατασκευή χάρτινων προϊόντων» δραστηριοποιούνται στην παραγωγή χαρτοπολτού και στην κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού (17.1) καθώς και στην κατασκευή ειδών από χαρτί και χαρτόνι (17.2). Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει την κατηγοριοποίηση κατά ΣΤΑΚΟΔ 2008 του κλάδου 17.

Πίνακας 7: Κατηγοριοποίηση ΣΤΑΚΟΔ 2008: Τμήμα 17 - Χαρτοποιία και κατασκευή χάρτινων προϊόντων (Βαλτά 2015, ΕΛΣΤΑΤ 2016)

Τομείς Κλάδοι NACE	Τάξεις NACE	Κατηγορίες CPA	Υποκατηγορίες CPA	Εθνικές Δραστηριότητες	Περιγραφή δραστηριότητας
17					Χαρτοποιία και κατασκευή χάρτινων προϊόντων
17.1					Παραγωγή χαρτοπολτού· κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού
	17.11				Παραγωγή χαρτοπολτού
		17.11.1			Παραγωγή χαρτοπολτών από ξύλο ή άλλες ινώδεις και κυτταρινικές ύλες
			17.11.11		Παραγωγή χημικού ξυλοπολτού, για διάλυση
			17.11.12		Παραγωγή χημικού ξυλοπολτού, σόδας ή θειικού άλατος, εκτός από πολτό για διάλυση
			17.11.13		Παραγωγή χημικού ξυλοπολτού, θειώδους άλατος, εκτός από πολτό για διάλυση
			17.11.14		Παραγωγή μηχανικού ξυλοπολτού· ημιχημικού ξυλοπολτού· πολτών από ινώδεις κυτταρινικές ύλες, εκτός από ξύλο
		17.11.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής χαρτοπολτού
			17.11.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής χαρτοπολτού
	17.12				Κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού
		17.12.1			Κατασκευή δημοσιογραφικού χαρτιού, χειροποίητου χαρτιού και άλλου μη επιχρισμένου χαρτιού ή χαρτονιού για γραφική χρήση

²⁷ Σημειώνεται πως οι τιμές αυτές αφορούν στις περιπτώσεις που έχει προηγηθεί διαλογή, ταξινόμηση και δεματοποίηση των διαφορετικών ποιοτήτων του παλαιόχαρτου. Επίσης αφορούν στις περιπτώσεις που η ποσότητα που πωλείται αντιστοιχεί στην ποσότητα που μπορεί να μεταφέρει ένα σύνθετος (γί' αυτές τις χρήσεις) φορτηγό.

Τομείς Κλάδοι NACE	Τάξεις NACE	Κατηγορίες CPA	Υποκατηγορίες CPA	Εθνικές Δραστηριότητες	Περιγραφή δραστηριότητας
			17.12.11		Κατασκευή δημοσιογραφικού χαρτιού σε κυλίνδρους ή σε φύλλα
			17.12.12		Κατασκευή χειροποίητου χαρτιού και χαρτονιού
			17.12.13		Κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού που χρησιμοποιείται ως βάση για φωτοευαίσθητο, θερμοευαίσθητο ή ηλεκτροευαίσθητο χαρτί· χαρτιού αποτυπωτικής βάσης· βάσης χαρτιού ταπετσαρίας
			17.12.14		Κατασκευή άλλου χαρτιού και χαρτονιού για γραφική χρήση
		17.12.2			Κατασκευή υλικού χαρτοποιίας για χαρτί υγείας ή χαρτί καθαρισμού προσώπου, χαρτοπετσετών κάθε είδους, χαρτοβάμβακα και επίπεδων επιφανειών από ίνες κυτταρίνης
			17.12.20		Κατασκευή υλικού χαρτοποιίας για χαρτί υγείας ή χαρτί καθαρισμού προσώπου, χαρτοπετσετών κάθε είδους, χαρτοβάμβακα και επίπεδων επιφανειών από ίνες κυτταρίνης
		17.12.3			Κατασκευή χαρτονιού για κιβώτια
			17.12.31		Κατασκευή χονδρού χαρτιού περιτυλίγματος (kraftliner), μη λευκασμένου, μη επιχρισμένου
			17.12.32		Κατασκευή χονδρού χαρτιού περιτυλίγματος του τύπου white top kraftliner· επιχρισμένου χονδρού χαρτιού περιτυλίγματος (kraftliner)
			17.12.33		Κατασκευή ημιχημικού αυλακωτού χαρτιού
			17.12.34		Κατασκευή ανακυκλωμένου αυλακωτού χαρτιού και άλλου αυλακωτού χαρτιού
			17.12.35		Κατασκευή πολύπτυχου χαρτιού testliner (ανακυκλωμένων ινών)
		17.12.4			Κατασκευή μη επιχρισμένου χαρτιού
			17.12.41		Κατασκευή μη επιχρισμένου χαρτιού κραφτ· χαρτιού κραφτ για σάκους, τύπου παπιέ γκοφρέ ή κυματοειδούς
			17.12.42		Κατασκευή χαρτιού θειωμένου συσκευασίας και άλλου μη επιχρισμένου χαρτιού (άλλου από εκείνο που χρησιμοποιείται για τη γραφή, την εκτύπωση ή άλλους γραφικούς σκοπούς)
			17.12.43		Κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού για διηθήσεις· πιληματοειδούς (τσόχινου) χαρτιού
			17.12.44		Κατασκευή τσιγαρόχαρτου, που δεν έχει κοπή στις κανονικές διαστάσεις ή σε μορφή φυλλαδίων ή σωλήνων
		17.12.5			Κατασκευή μη επιχρισμένου χαρτονιού (άλλου από εκείνο που χρησιμοποιείται για τη γραφή, την εκτύπωση ή άλλους γραφικούς σκοπούς)
			17.12.51		Κατασκευή μη επιχρισμένου, εσωτερικού γκριζού χαρτονιού
			17.12.59		Κατασκευή άλλου μη επιχρισμένου χαρτονιού
		17.12.6			Κατασκευή περγαμνοειδούς χαρτιού, αδιάβροχου χαρτιού (λαδόχαρτου), διαφανούς χαρτιού αντιγραφής και χαρτιού γκλασέ και άλλων στιλπνών διαφανών ή ημιδιαφανών χαρτιών
			17.12.60		Κατασκευή περγαμνοειδούς χαρτιού, αδιάβροχου χαρτιού (λαδόχαρτου), διαφανούς χαρτιού αντιγραφής και χαρτιού γκλασέ και άλλων στιλπνών διαφανών ή ημιδιαφανών χαρτιών
		17.12.7			Κατασκευή επεξεργασμένου χαρτιού και χαρτονιού

Τομείς Κλάδοι NACE	Τάξεις NACE	Κατηγορίες CPA	Υποκατηγορίες CPA	Εθνικές Δραστηριότητες	Περιγραφή δραστηριότητας
			17.12.71		Κατασκευή σύνθετου χαρτιού και χαρτονιού μη επιχρισμένου επιφανειακά ή εμποτισμένου
			17.12.72		Κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού τύπου παπιέ γκοφρέ κυματοειδούς, ανάγλυφου ή διάτρητου κ.ά.
			17.12.73		Κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή άλλες γραφικές τέχνες, επιχρισμένου με καολίνη ή με άλλες ανόργανες ουσίες
			17.12.74		Κατασκευή χονδρού χαρτιού κραφτ (εκτός από το είδος που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή άλλες γραφικές τέχνες), επιχρισμένου με καολίνη ή με άλλες ανόργανες ουσίες
			17.12.75		Κατασκευή χονδρού χαρτονιού κραφτ (εκτός από το είδος που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή σε άλλες γραφικές τέχνες), επιχρισμένου με καολίνη ή με άλλες ανόργανες ουσίες
			17.12.76		Κατασκευή αποτυπωτικού χαρτιού (καρμπόν), αυτοαντιγραφικού χαρτιού και άλλων χαρτιών για αντιγραφή ή μεταφορά κειμένων, σε κυλίνδρους ή σε φύλλα, πλάτους > 36 cm
			17.12.77		Κατασκευή χαρτιού, χαρτονιού, χαρτοβάμβακα και ρολών από ίνες κυτταρίνης, επιχρισμένων, εμποτισμένων, επενδυμένων, με έγχρωμη ή τυπωμένη επιφάνεια, σε κυλίνδρους ή σε φύλλα
				17.12.77.01	<i>Κατασκευή παραφινόχαρτου και γομμαρισμένου χαρτιού</i>
				17.12.77.02	<i>Κατασκευή χαρτιού κατάλληλου για μονωτικό υλικό</i>
			17.12.78		Κατασκευή χονδρού χαρτιού και χαρτονιού (εκτός από το είδος που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή άλλους γραφικούς σκοπούς), επιχρισμένου με καολίνη ή με άλλες ανόργανες ουσίες
			17.12.79		Κατασκευή άλλου χαρτονιού (εκτός από το είδος που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή άλλους γραφικούς σκοπούς), επιχρισμένου με καολίνη ή με άλλες ανόργανες ουσίες
		17.12.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής χαρτιού και χαρτονιού
			17.12.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής χαρτιού και χαρτονιού
17.2					Κατασκευή ειδών από χαρτί και χαρτόνι
	17.21				Κατασκευή κυματοειδούς χαρτιού και χαρτονιού και εμπορευματοκιβώτιων από χαρτί και χαρτόνι
		17.21.1			Κατασκευή κυματοειδούς χαρτιού και χαρτονιού και κιβωτίων από χαρτί και χαρτόνι
			17.21.11		Κατασκευή κυματοειδούς χαρτιού σε κυλίνδρους ή φύλλα
			17.21.12		Κατασκευή σάκων και τσαντών από χαρτί
				17.21.12.01	<i>Κατασκευή αλευρόσακων από χαρτί</i>
			17.21.13		Κατασκευή χαρτοκιβωτίων, κουτιών και κιβωτίων, από κυματοειδές χαρτί ή χαρτόνι
			17.21.14		Κατασκευή πτυσσόμενων χαρτοκιβωτίων, κουτιών και κιβωτίων από μη κυματοειδές χαρτί ή χαρτόνι
				17.21.14.02	<i>Κατασκευή άλλων κουτιών από χαρτί ή χαρτόνι</i>
				17.21.14.01	<i>Κατασκευή πτυσσόμενων κιβωτίων από χαρτόνι</i>
			17.21.15		Κατασκευή κουτιών ταξινόμησης εγγράφων, επιστολοθηκών, κουτιών αρχειοθέτησης και παρόμοιων

Τομείς Κλάδοι NACE	Τάξεις NACE	Κατηγορίες CPA	Υποκατηγορίες CPA	Εθνικές Δραστηριότητες	Περιγραφή δραστηριότητας
					ειδών που χρησιμοποιούνται σε γραφεία, καταστήματα κλπ από χαρτί
		17.21.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής κυματοειδούς χαρτιού και χαρτονιού και κιβωτίων από χαρτί και χαρτόνι
			17.21.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής κυματοειδούς χαρτιού και χαρτονιού και κιβωτίων από χαρτί και χαρτόνι
	17.22				Κατασκευή χάρτινων ειδών οικιακής χρήσης, ειδών υγιεινής και ειδών τουαλέτας
		17.22.1			Κατασκευή χαρτιού οικιακής χρήσης και χαρτιού υγείας και προϊόντων από χαρτί
			17.22.11		Κατασκευή χαρτιού υγείας, χαρτομάντιλων, μαντιλιών και πετσετών καθαρισμού προσώπου, τραπεζομάντιλων και πετσετών φαγητού από χαρτοπολτό, χαρτί, χαρτοβάμβακα ή επίπεδες επιφάνειες ινών κυτταρίνης
			17.22.12		Κατασκευή πετσετών (σερβιετών) και ταμπόν υγείας, απορροφητικών πανών για βρέφη και παρόμοιων υγειονομικά ειδών, ενδυμάτων και εξαρτημάτων ένδυσης, από χαρτοπολτό, χαρτί, χαρτοβάμβακα ή επίπεδες επιφάνειες ινών κυτταρίνης
			17.22.13		Κατασκευή δίσκων, πιάτων κάθε είδους και φλιτζανιών και παρόμοιων ειδών, από χαρτί ή χαρτόνι
		17.22.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής ειδών οικιακής χρήσης, υγειονομικών ειδών και ειδών τουαλέτας
			17.22.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής ειδών οικιακής χρήσης, υγειονομικών ειδών και ειδών τουαλέτας
	17.23				Κατασκευή ειδών χαρτοπωλείου (χαρτικών)
		17.23.1			Κατασκευή ειδών χαρτοπωλείου (χαρτικών)
			17.23.11		Κατασκευή αποτυπωτικού χαρτιού (καρμπόν), αυτοαντιγραφικού χαρτιού και άλλων χαρτιών για αντιγραφή ή μεταφορά κειμένων· μεμβρανών πολυγράφων και πλακών όφσεντ από χαρτί· χαρτιού με γόμα ή αυτοκόλλητου
			17.23.12		Κατασκευή φακέλων, επιστολικών δελταρίων, ταχυδρομικών δελταρίων και δελταρίων αλληλογραφίας από χαρτί ή χαρτόνι· κουτιών, θηκών και παρόμοιων μορφών από χαρτί ή χαρτόνι, που περιέχουν συλλογή ειδών αλληλογραφίας
				17.23.12.01	<i>Κατασκευή φακέλων</i>
			17.23.13		Κατασκευή βιβλίων μητρώων, λογιστικών βιβλίων, κλασέρ, εντύπων προς συμπλήρωση και άλλων ειδών γραφικής ύλης, από χαρτί ή χαρτόνι
			17.23.14		Κατασκευή άλλου χαρτιού και χαρτονιού που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή άλλους γραφικούς σκοπούς, τυπωμένο, ανάγλυφο ή διάτρητο
				17.23.14.01	<i>Υπηρεσίες γραμμογράφησης χάρτου</i>
		17.23.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής ειδών χαρτοπωλείου (χαρτικών)
			17.23.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής ειδών χαρτοπωλείου (χαρτικών)
	17.24				Κατασκευή χαρτιού για επενδύσεις τοίχων (ταπετσαρίας)

Τομείς Κλάδοι NACE	Τάξεις NACE	Κατηγορίες CPA	Υποκατηγορίες CPA	Εθνικές Δραστηριότητες	Περιγραφή δραστηριότητας
		17.24.1			Κατασκευή χαρτιού για επενδύσεις τοίχων (ταπετσαρίας)
			17.24.11		Κατασκευή χαρτιού για επενδύσεις τοίχων (ταπετσαρίας) και παρόμοιες επενδύσεις τοίχων· διαφανών διακοσμήσεων παράθυρων από χαρτί
			17.24.12		Κατασκευή επενδύσεων τοίχων από υφαντικές ύλες
		17.24.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής χαρτιού ταπετσαρίας
			17.24.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής χαρτιού ταπετσαρίας
	17.29				Κατασκευή άλλων ειδών από χαρτί και χαρτόνι
		17.29.1			Κατασκευή άλλων ειδών από χαρτί και χαρτόνι
			17.29.11		Κατασκευή ετικετών από χαρτί ή χαρτόνι
			17.29.12		Κατασκευή διηθητικών δεσμών, πλακών και φύλλων, από χαρτοπολτό
			17.29.19		Κατασκευή τσιγαρόχαρτου· μασουριών, καρουλιών και παρόμοιων ειδών· διηθητικού χαρτιού και χαρτονιού· άλλων ειδών από χαρτί και χαρτόνι π.δ.κ.ά.
		17.29.9			Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής άλλων ειδών από χαρτί και χαρτόνι
			17.29.99		Εργασίες υπεργολαβίας στο πλαίσιο της διαδικασίας παραγωγής άλλων ειδών από χαρτί και χαρτόνι

2.5.2 Στοιχεία ΕΛΣΤΑΤ αναφορικά με την Παραγωγή, τις Πωλήσεις και τον Αριθμό Επιχειρήσεων του Κλάδου Χαρτοποιίας και Κατασκευής Χάρτινων Προϊόντων (2008-2012)

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα διαθέσιμα στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ σχετικά με τις παραγόμενες ποσότητες, τις πωλήσεις και τον αριθμό των επιχειρήσεων που δραστηριοποιούνται στην παραγωγή χάρτου και κατασκευή προϊόντων χάρτου. Αρχικά, ο **Πίνακας 8** παρουσιάζει το σύνολο των επιχειρήσεων που δραστηριοποιούνται ανά κωδικό προϊόντος και χρονολογία (2008 - 2012) βάσει των στοιχείων της ΕΛΣΤΑΤ. Στη συνέχεια, ο **Πίνακας 9** παρουσιάζει την παραγόμενη ποσότητα προϊόντων του κλάδου της χαρτοποιίας και της κατασκευής χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα ανά κωδικό προϊόντος και χρονολογία (2008 - 2012) βάσει των στοιχείων της ΕΣΥΕ (Βαλτά 2015, ΕΛΣΤΑΤ 2016).

Πίνακας 8: Αριθμός επιχειρήσεων που δραστηριοποιούνται στην χαρτοποιία και στην κατασκευή χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα σύμφωνα με την ΕΛΣΤΑΤ για τα έτη 2008 - 2012 (Βαλτά 2015, ΕΛΣΤΑΤ 2016)

Τάξη NACE	Αναλυτικός κωδικός προϊόντος		2008	2009	2010	2011	2012	
17.12	Κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού	17122030	Χαρτί οικιακής χρήσης, υγιεινής ή καθαριότητας				3	3
		17122055	Χαρτί οικιακής χρήσης: συρρικνωμένο, από ίνες κυτταρίνης "tissue" βάρους ≤ 25 g/m ²	4	4			
		17123520	Πολύπτυχο χαρτί (Testliner) χωρίς επίχριση ή επάλειψη (ανακυκλωμένες ίνες) βάρους ≤ 150 g/m ² , σε κυλίνδρους ή φύλλα	4	4	3	3	3
		17124240	Άλλο χαρτί και χαρτόνι χωρίς επίχριση ή επάλειψη σε κυλίνδρους ή φύλλα, βάρους ≤ 150 g/m ² (εκτός των προϊόντων της 4802 του ΕΣ· χαρτί αυλακωτό, πολύπτυχο, συσκευασίας λαμβανόμενο με θειώδες άλας· διηθητικό ή πιληματοειδές χαρτί και χαρτόνι)	6	7	4	4	4
		17127759	Χαρτί και χαρτόνια με επάλειψη από πλαστική ύλη, που δεν αναφέρονται αλλού	3				

Τάξη NACE		Αναλυτικός κωδικός προϊόντος		2008	2009	2010	2011	2012
17.21	Κατασκευή κυματοειδούς χαρτιού και χαρτονιού και εμπορευματοκιβωτίων από χαρτί και χαρτόνι	17211100	Χαρτί και χαρτόνια κυματοειδή, έστω και διάτρητα	4	4			3
		17211230	Σάκοι, σακούλες και τσάντες με πλάτος στη βάση ≥ 40 cm	10	9	9	8	10
		17211250	Σάκοι, σακούλες και τσάντες περιλαμβανομένων και των χωνιών που δεν αναφέρονται αλλού	4				
		17211300	Κουτιά και κιβώτια από κυματοειδές χαρτί ή χαρτόνι	29	27	23	26	29
		17211400	Κουτιά και είδη από χαρτόνι, πτυσσόμενα, από μη κυματοειδές χαρτί ή χαρτόνι	13	15	13	14	15
17.22	Κατασκευή χάρτινων ειδών οικιακής χρήσης, ειδών υγιεινής και ειδών τουαλέτας	17221120	Χαρτί υγείας	6	5	6	8	8
		17221160	Πετσέτες χεριών από χαρτί, χαρτοβάμβακα	6	6	5	6	6
		17221180	Τραπεζομάντηλα και πετσέτες τραπεζιού, από χαρτί, χαρτοβάμβακα	3		3	3	
		17221230	Απορροφητικές πάνες για βρέφη και παρόμοια είδη υγιεινής, από χαρτί			3	3	3
		17221240	Βάτες. Άλλα είδη από βάτες	3	3	3	3	4
		17221300	Δίσκοι, πιατέλες, πιάτα, φλυτζάνια, κύπελλα κ.λπ., από χαρτί ή χαρτόνι	3	3		3	3
17.23	Κατασκευή ειδών χαρτοπωλείου (χαρτικών)	17231230	Φάκελοι (περιλαμβανομένων και των φακέλων σχήματος θυλακίου)	6	6	5	4	6
		17231313	Κατάστιχα, λογιστικά βιβλία, βιβλία παραγγελιών και αποδείξεων, από χαρτί, χαρτόνι	5	5	3	3	5
		17231319	Άλλα προϊόντα, που δεν αναφέρονται αλλού, όπως βιβλία διευθύνσεων		3		3	3
		17231330	Τετράδια	4	4	4	7	7
		17231400	Άλλο χαρτί και χαρτόνι που χρησιμοποιείται για γραφή, εκτύπωση ή άλλους γραφικούς σκοπούς, τυπωμένο, ανάγλυφο ή διάτρητο		3	6	3	4
17.29	Κατασκευή άλλων ειδών από χαρτί και χαρτόνι	17291120	Τυπωμένες ετικέτες από χαρτί ή χαρτόνι, αυτοκόλλητες	5	3	3	3	5
		17291160	Ετικέτες κάθε είδους (με εξαίρεση τις τυπωμένες) από χαρτί ή χαρτόνι, αυτοκόλλητες	4	4	3	4	4
		17291985	Άλλα είδη από χαρτί και χαρτόνι	9	9	5	7	9
Σύνολο				131	124	101	118	134

Πίνακας 9: Παραγόμενη ποσότητα (kg) προϊόντων του κλάδου της χαρτοποιίας και της κατασκευής χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα σύμφωνα με την ΕΛΣΤΑΤ για τα έτη 2008 - 2012 (Βαλτά 2015, ΕΛΣΤΑΤ 2016)

Τάξη NACE		Αναλυτικός κωδικός προϊόντος		Παραγόμενη ποσότητα σε kg				
				2008	2009	2010	2011	2012
17.12	Κατασκευή χαρτιού και χαρτόνι	17122030	Χαρτί οικιακής χρήσης, υγιεινής ή καθαριότητας				24.060.755	25.105.374

Τάξη NACE	Αναλυτικός κωδικός προϊόντος	Παραγόμενη ποσότητα σε kg						
		2008	2009	2010	2011	2012		
	17122055	Χαρτί οικιακής χρήσης : συρρικνωμένο, από ίνες κυτταρίνης "tissue" βάρους ≤ 25 g/m ²	50.824.662	46.608.835				
	17123520	Πολύπτυχο χαρτί (Testliner) χωρίς επίχριση ή επάλειψη (ανακυκλωμένες ίνες) βάρους ≤ 150 g/m ² , σε κυλίνδρους ή φύλλα	40.588.996	37.824.329	50.163.104	52.185.515	38.620.721	
	17124240	Άλλο χαρτί και χαρτόνι χωρίς επίχριση ή επάλειψη σε κυλίνδρους ή φύλλα, βάρους ≤ 150 g/m ² (εκτός των προϊόντων της 4802 του ΕΣ·κτλ)	167.051.091	162.657.616	119.797.977	126.222.410	134.648.502	
	17127759	Χαρτί και χαρτόνια με επάλειψη από πλαστική ύλη, που δεν αναφέρονται αλλού	226.799					
17.21	Κατασκευή κυματοειδούς χαρτού και χαρτονιού και εμπορευματοκιβωτίων από χαρτί και χαρτόνι	17211100	Χαρτί και χαρτόνια κυματοειδή, έστω και διάτρητα	31.955.245	32.486.747			33.870.727
		17211230	Σάκοι, σακούλες και τσάντες με πλάτος στη βάση ≥ 40 cm	20.307.772	18.592.014	24.743.559	19.144.153	16.284.693
		17211250	Σάκοι, σακούλες και τσάντες περιλαμβανομένων και των χωνιών που δεν αναφέρονται αλλού	5.156.128				
		17211300	Κουτιά και κιβώτια από κυματοειδές χαρτί ή χαρτόνι	231.374.071	217.966.212	198.182.113	234.979.747	242.095.188
		17211400	Κουτιά και είδη από χαρτόνι, πτυσσόμενα, από μη κυματοειδές χαρτί ή χαρτόνι	38.560.785	50.424.798	32.347.215	37.219.910	46.915.545
17.22	Κατασκευή χάρτινων ειδών οικιακής χρήσης, ειδών υγιεινής και ειδών τουαλέτας	17221120	Χαρτί υγείας	18.335.693	19.817.953	31.947.205	40.227.117	36.622.688
		17221160	Πετσέτες χεριών από χαρτί, χαρτοβάμβακα	9.494.726	9.799.615	5.772.380	8.095.313	8.710.031
		17221180	Τραπεζομάντηλα και πετσέτες τραπεζιού, από χαρτί, χαρτοβάμβακα	3.121.564		737.298	857.351	

Τάξη NACE	Αναλυτικός κωδικός προϊόντος	Παραγόμενη ποσότητα σε kg					
		2008	2009	2010	2011	2012	
	17221230	Απορροφητικές πάνες για βρέφη και παρόμοια είδη υγιεινής, από χαρτί			6.591.255	5.528.444	4.985.846
	17221240	Βάτες. Άλλα είδη από βάτες	450.334	374.978	3.840.288	5.566.891	6.591.340
	17221300	Δίσκοι, πιατέλες, πιάτα, φλυτζάνια, κύπελλα κ.λπ., από χαρτί ή χαρτόνι	3.936.636	3.496.269		2.115.927	2.900.852
17.23	17231230.	Φάκελοι	4.155.944	4.347.966	2.125.041	2.925.752	3.880.651
	17231313	Κατάστιχα, λογιστικά βιβλία, βιβλία παραγγελιών και αποδείξεων, από χαρτί, χαρτόνι	2.033.323	1.968.316	3.011.946	1.666.820	1.885.529
	17231319	Άλλα προϊόντα, που δεν αναφέρονται αλλού, όπως βιβλία διευθύνσεων					
	17231330	Τετράδια	2.004.721	1.905.599	5.317.565	6.355.350	4.590.902
	17231400	Άλλο χαρτί		1.105.305	961.410	2.020.585	1.997.964
17.29	17291120	Τυπωμένες ετικέτες από χαρτί ή χαρτόνι, αυτοκόλλητες	4.932.263	660.452	3.028.457	3.634.182	3.856.379
	17291160	Ετικέτες κάθε είδους (με εξαίρεση τις τυπωμένες) από χαρτί ή χαρτόνι, αυτοκόλλητες	638.067	3.050.782		1.642.605	3.044.363
	17291985	Άλλα είδη από χαρτί και χαρτόνι	13.369.855	9.708.545	5.612.433	6.642.693	10.250.847
Σύνολο			648.518.675	622.796.331	494.179.246	581.091.520	626.858.142

5.3.1.3 Εταιρείες σχετικές με τον Κλάδο της Χαρτοποιίας και Κατασκευής Χάρτινων Προϊόντων στην Ελλάδα

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά στοιχεία αναφορικά με τις εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον κλάδο 17 σε εθνικό επίπεδο όπως προέκυψαν ύστερα από εκτενή αναζήτηση, καταγραφή και αξιολόγηση των παραγωγών προϊόντων χάρτου μέσω του διαδικτύου, των καταλόγων της ICAP κ.ά. Συνολικά εντοπίστηκαν 131 επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στον κλάδο της χαρτοποιίας και της κατασκευής χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα. Στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 10**) συνοψίζονται τα ευρήματα ανά τάξη NACE (Βαλτά 2015).

Πίνακας 10: Επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στον κλάδο της χαρτοποιίας και κατασκευής χάρτινων προϊόντων στην Ελλάδα ανά τάξη NACE (Βαλτά 2015)

Τάξη NACE	Αριθμός	Επωνυμίες
17.12	16	<p>ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ ΚΟΜΟΤΗΝΗΣ Α.Ε. ΒΙΟΧΑΡΤΙΚΗ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ Α.Β.Ε.Ε. ΠΑΠΥΡΟΣ Α.Β.Ε.Ε. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΙΟΥ ΕΛΛΗΝΟΧΑΡΤΙΚΗ Ε.Π.Ε. ΥΛΙΚΟ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑΣ SONOCO ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ & ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ Α.Ε. ΡΕΠΡΟΧΑΡΤΙΚΗ Α.Ε.Β.Ε. ΑΠΟΤΥΠΩΤΙΚΑ ΧΑΡΤΙΑ ΧΗΜΕΙΟΧΑΡΤ Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΚΟΣΜΟΣ ΚΟΠΥ ΧΑΡΤΕΜΠΟΡΙΚΗ Α.Ε.Β.Ε. ΤΕΧΝΟΧΑΡΤ Α.Ε. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΗΧΑΝΟΓΡΑΦΙΚΟΥ ΧΑΡΤΟΥ ΜΕΛ Α.Ε. ΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΧΑΡΤΟΥ SER.PA.M. Α.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΤΕΧΝΟΧΑΡΤ ΑΡΚΑΔΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΧΑΡΤΟΥ Α.Β.Ε.Ε. ΠΑΚΟ Α. Β. ΚΟΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ Α.Ε. ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΑΡΤΟΥ Α.Β.Ε.Ε. ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ ΦΘΙΩΤΙΔΟΣ Α.Ε. ΑΘΗΝΑΪΚΗ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ - SOFTEX Α.Ε.</p>
17.21	73	<p>ΣΙΓΜΑ ΠΑΚ Α.Ε.Β.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΑΛΕΞΙΟΥ Ι. Κ. Α.Ε. ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΙΝΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑΤΣΗΣ ΡΑΚΚ Α.Β.Ε.Ε. ΧΑΡΤΙΝΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ ΔΕΡΜΑΝΗΣ Κ. Α.Β.Ε.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΚΑΡΥΩΤΗΣ Γ. & ΣΙΑ - ΟΙΚΟΧΑΡΤΙΚΗ Ε.Π.Ε. ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΟΥ ΝΑΚΟΣ ΧΑΡΤΙΝΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ - ΤΕΧΝΟΚΥΤ Α.Ε. ΝΕΟΦΩΤΙΣΤΟΣ Ι. - Χ. ΚΑΡΑΛΗΣ Α.Β.Ε.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΧΑΡΤΟΠΑΚ - ΚΟΥΣΙΑΔΗΣ Α. Α.Β.Ε.Ε. ΧΑΡΤΟΣΑΚΚΟΥΛΕΣ ΧΡΥΣΑΝΘΑΚΟΠΟΥΛΟΙ ΑΦΟΙ Α.Ε.Β.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ UNIBAG Ε.Π.Ε. ΜΕΤΑΠΟΙΗΣΗ & ΕΜΠΟΡΙΑ ΧΑΡΤΟΥ ΚΕΦΑΚΗ Γ. Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΜΙΝΩΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ Α.Ε. ΧΑΡΤΙΝΑ ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ Δ. ALDIRACK Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΚΑΡΤΑΜΠΙΑΝΚΑ ΕΛΛΑΣ Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΙΝΟΙ ΣΑΚΟΙ - ΤΣΑΝΤΕΣ ΞΕΝΟΣ PACKAGING Α.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΤΡΙΧΑΚΗΣ Α. ΚΥΒΟΣ Α.Ε. ΒΙΟΤΕΧΝΙΑ ΕΙΔΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ MONDI PACKAGING ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ Α.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΠΕΪΠΕΡΛΑΝΤ ΓΙΟΥΡΟΠ Α.Ε. ΧΑΡΤΙΝΕΣ ΤΣΑΝΤΕΣ ΑΙΓΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΙΔΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ Α.Ε. ΣΤΑΡΦΛΕΞ Α.Ε.Β.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΑΜΠΑΚΗ ΑΦΟΙ Α.Ε.Β.Ε. ΧΑΡΤΙΚΑ - ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΒΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΩΝ Α.Ε. ΒΕΛΛΕ PRINT Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΙΝΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ ΒΙΟΚΥΤ ΜΑΚΕΔΟΝΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ Α.Ε.Β.Ε. ΚΙΤΣΙΟΥ Θ. & ΥΙΟΙ Α.Ε. ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑ ΒΙΟΚΥΤ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ Α.Ε.Β.Ε. ΜΑΝΤΑΛΟΒΑΣ ΣΤ. ΧΑΡΤΟΚΙΒΩΤΙΑ Α.Ε.Β.Ε. QUALITY PACKAGING MATERIALS Ε.Π.Ε. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ Μ - ΡΑΚΚ Α.Ε. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΞΥΛΟΥ - ΧΑΡΤΟΥ N.G.P. ΡΑΚΚ Α.Β.Ε.Ε. ΥΛΙΚΑ - ΜΗΧΑΝΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ SP - CRETAN PACKAGING HELLAS Α.Β.Ε.Ε. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ UNIPAK ΕΛΛΑΣ Α.Ε. ΧΑΡΤΟΚΙΒΩΤΙΑ ΕΛΒΙΟΠΑΚ - ΣΤΑΜΑΤΕΛΟΥ Ε. Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΧΑΤΖΗΙΩΑΝΝΟΥ Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ</p>

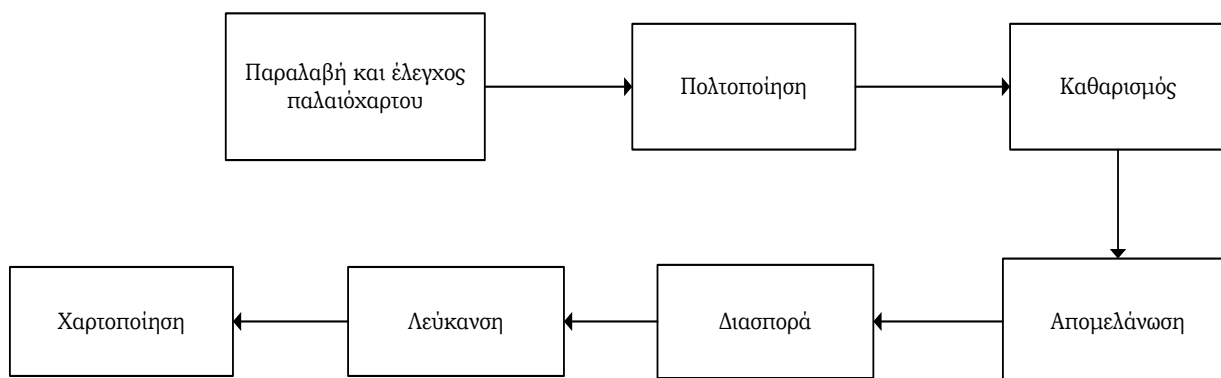
Τάξη NACE	Αριθμός	Επωνυμίες
		<p>MANOSPACK A.E.B.E. ΧΑΡΤΙΝΑ ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΑΡΑΒΙΔΗΣ Α. Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΙΝΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ COM PACK Ε.Π.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΧΑΡΤΟΣΥΚ Α.Ε.Β.Ε. ΧΑΡΤΙ - ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΚΟΣΚΙΝΙΔΗΣ ΣΤ. Σ. ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑ - ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ Α.Β.Ε.Ε. ΛΕΜΠΕΣΗ Χ. Ε. ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑ - ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ Ε.Π.Ε. ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΗ Α.Β.Ε.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΜΕΤΡΟΝ Α.Β.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΜΙΧΑΗΛΟΒΙΤΣ Α.Ε.Β.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΚΑΚΗΣ Κ. Π. Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΙΝΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ADAM PACK Κ. Δ. ΑΔΑΜ ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ Α.Β.Ε.Ε. PAPERPACK Ι. ΤΣΟΥΚΑΡΙΔΗΣ Α.Β.Ε. ΧΑΡΤΙΝΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΧΑΪΤΟΓΛΟΥ - ΧΑΡΤΕΛ Α.Ε. ΧΑΡΤΙ - ΧΑΡΤΟΚΙΒΩΤΙΑ ΑΘΗΝΑΪΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ - ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑ ΜΟΡΦΗ Ε.Π.Ε. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑΣ - ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑΣ Α.Β.Ε.Ε. ΜΑΡΚΟΓΛΟΥ Ε. ΑΒΕΧΑΡΤ Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΟΚΙΒΩΤΙΑ ΜΑΥΡΟΓΙΑΝΝΗΣ Α.Β.Ε.Ε. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΑΡΤΟΥ ΜΠΙΜΠΑΣ Σ. Ε.Π.Ε. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΑΡΤΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΙ ΑΦΟΙ - ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑ ΦΗΜΗ 1892 Α.Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΣ PACK Α.Ε. ΧΑΡΤΙΝΑ ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΕΧΝΟΧΑΡΤΙΚΗ - ΤΕΧΝΟΣΥΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ Α.Ε. ΦΩΚΑ ΑΦΟΙ Α.Β.Ε.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΒΟΧΡΑΚ Ε.Π.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ CENTRAL PACK Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΙΝΑ ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ EVELEN PACK Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΙΝΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ TOTTIS PACK Α.Ε. ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΙΝΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΖΑΒΑΛΟΣ Α. ΧΑΡΤΟΤΕΧΝΙΚΗ Α.Ε. ΟΙΚΟΠΑΚ Α.Ε. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΒΑΚΩ ΥΛΙΚΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ Α.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΓΕΩΡΓΑΚΟΥΔΗ MULTI PACK Α.Β.Ε.Ε. ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΟΥ ΗΡΑΚΛΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ Α.Ε. ΧΑΡΤΙΝΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ ΤΥΠΟΠΑΚ Α.Β.Ε.Ε. ΧΑΡΤΟΚΙΒΩΤΙΑ - ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ SP - CARTONPACK HELLAS Α.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ EL - PACK Α.Ε. ΕΙΔΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΕΩΡΓΟΥΛΗΣ Α.Ε. ΧΑΡΤΙΝΑ - ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΜΟΥΡΟΥΤΣΟΣ Γ. - Χ. ΣΤΑΜΑΤΟΠΟΥΛΟΣ Α.Ε. ΧΑΡΤΙΚΑ ΠΑΚΟ ΒΕΛΟΥ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ Α.Ε. ΓΕΝΙΚΗ ΧΑΡΤΟΥ Α.Β.Ε.Ε.</p>
17.22	Κατασκευή χάρτινων ειδών οικιακής χρήσης, ειδών υγιεινής και ειδών τουαλέτας	25 <p>INTERTRADE HELLAS Α.Β.Ε.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ MEDIFORM Α.Ε. ΕΙΔΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ SANTE ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ - ΑΦΟΙ ΜΑΡΣΕΛΟΙ Α.Ε. ΜΑΝΕΞ Ε.Π.Ε. ΕΙΔΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ - ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΜΑΡΚΟΥ Ι. & Μ. Α.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ - ΕΙΔΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΜΕΓΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ Α.Ε. ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ - ΠΛΑΣΤΙΚΑ FINEZZA Α.Ε. ΕΙΔΗ ΧΑΡΤΟΥ & ΚΑΘΑΡΙΟΤΗΤΑΣ MASTER ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ Α.Ε. UNIPACK Γ. ΣΙΜΙΤΣΗΣ Ε.Π.Ε. ΧΑΡΤΟΠΕΤΣΕΤΕΣ ΠΙΛΟΤΟΣ Α.Ε. ΧΑΡΤΙ ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΧΡΗΣΕΩΣ ΜΑΞΙ Α.Β.Ε.Ε. ΕΙΔΗ ΚΑΘΑΡΙΟΤΗΤΑΣ & ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΕΛΛΑΣ ΧΑΡΤ Ε.Π.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ Α.Β.Ε.Ε. ΜΕΪΜΑΡΗ - ΚΟΥΝΤΟΥΡΑΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΑΡΤΟΥ Α.Ε. ΤΡΑΪΚΟΣ Α. ΛΗΜΝΙΑΚΗ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ Α.Ε. ΠΑΤΡΑΪΚΗ ΧΑΡΤΟΠΟΙΙΑ Α.Ε. SCA HYGIENE ΕΛΛΑΣ Α.Ε.Β.Ε.ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΓΛΑΡΟΣ Α.Ε. ΕΥΡΩΧΑΡΤΙΚΗ Α.Ε.Β.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΡΟΝΤΙΔΑ Α.Β.Ε.Ε. ΓΕΡΟΝΤΙΚΕΣ ΠΑΝΕΣ ΛΙΝΕΤ ΕΛΛΑΣ Α.Ε. ΒΡΕΦΙΚΕΣ ΠΑΝΕΣ ΒΙΟΧΑΡΤΕΛ - ΒΙΟΤΕΧΝΙΑ ΧΑΡΤΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.</p>

Τάξη NACE	Αριθμός	Επωνυμίες
		ΕΒΙΤΑ PLUS ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ Ε.Π.Ε. ΕΝΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΧΑΡΤΟΥ - ΕΒΕΧ Ε.Π.Ε.
17.23	5	ΦΑΚΕΛΛΟΠΟΙΙΑ ΒΡΪΛΗΣΣΙΩΝ Α.Β.Ε.Ε. ΒΙΟΧΑΡΤ Θ. ΜΟΥΓΚΑΣΗΣ Α.Β.Ε.Ε. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΑΡΤΟΥ ΣΚΑΓΙΑΣ Θ. Κ. ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ Α.Β.Ε.Ε. ΕΤΠΑ - PACKAGING ΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗ Α.Ε. ΚΟΤΣΩΝΗΣ Ι. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΑΡΤΟΥ Α.Ε.Β.Ε.
17.29	12	ΚΑΜΠΑΣ Ν. Α.Ε.Β.Ε. ΕΤΙΚΕΤΟΠΟΙΙΑ ΡΟΜΒΟΣ ΠΑΚ Α.Β.Ε.Ε. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΑΡΤΟΥ ΕΤΕΛ ΕΤΙΚΕΤΟΠΟΙΕΙΑ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Β.Ε.Ε. LABEL PRESS Α.Ε. ΕΤΙΚΕΤΟΠΟΙΙΑ - ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Ε. - Α. ΝΤΙΝΟΣ D&A LABEL Α.Ε. ΕΤΙΚΕΤΕΣ ΑΡΜΟΣ ΧΑΡΤΙΚΑ Α.Β.Ε.Ε. ΑΝΤΟΡΑΚ - ΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε. ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ - ΚΥΤΙΟΠΟΙΙΑ ΣΑΒΒΙΔΗΣ Α. - ΕΤΙΚΕΤΕΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Α.Ε. ΚΟΥΤΣΟΥΒΑΣ Δ. - Δ. ΤΣΟΥΡΑΜΑΝΗΣ Α.Ε. ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ ΑΡΒΑΝΙΤΗΣ Μ. Α.Ε.Β.Ε. ΕΤΙΚΕΤΕΣ - ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΧΑΤΖΗΧΡΥΣΟΣ Α. & Β. ΕΤΙΚΕΤΟΠΟΙΙΑ FORLABELS Α.Ε. DIDOR ΕΛΛΑΣ ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΟΙ ΧΑΡΤΟΤΥΠΟΙ Α.Ε.
Σύνολο	131	

Βάσει των στοιχείων που συλλέχθηκαν τόσο από την ΕΛΣΤΑΤ όσο και από το διαδίκτυο είναι φανερό ότι στην Ελλάδα δεν πραγματοποιείται παραγωγή χαρτοπολτού (17.11) και οι εταιρίες που δραστηριοποιούνται στην κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού (17.12) είναι περιορισμένες σε αριθμό (7%). Οι περισσότερες εταιρίες του κλάδου δραστηριοποιούνται στην κατασκευή ειδών από χαρτί και χαρτόνι (17.2) και κυρίως στην κατασκευή χαρτιού και χαρτονιού και εμπορευματοκιβωτίων από χαρτί και χαρτόνι (κυματοειδή χαρτοκιβώτια) (17.21) αλλά και στην κατασκευή χάρτινων ειδών οικιακής χρήσης, ειδών υγιεινής και ειδών τουαλέτας (17.22).

2.6 Διεργασίες ανακύκλωσης παλαιόχαρτου

Τα πλεονεκτήματα της χρησιμοποίησης παλαιόχαρτου στη χαρτοβιομηχανία είναι: (α) το πολύ μικρότερο κόστος επένδυσης σε σύγκριση με την παραγωγή πρωτογενούς χαρτόμαζας (ιδίως στην περίπτωση της χημικής χαρτόμαζας), (β) το μικρότερο κόστος της πρώτης ύλης και λειτουργικό κόστος της μονάδας, (γ) η μη απαίτηση εγκατάστασης της μονάδας κοντά σε δασώδεις περιοχές για την προμήθεια της πρώτης ύλης. Μονάδες παραγωγής δευτερογενούς χαρτόμαζας μπορούν να εγκατασταθούν σε οποιαδήποτε χώρα, ενώ μονάδες παραγωγής πρωτογενούς κυρίως σε χώρες που διαθέτουν δασικό πλούτο ή εκτεταμένες πηγές μη ξυλωδών ινών (Φιλιππακοπούλου 2007). Η διαδικασία ανακύκλωσης του παλαιόχαρτου περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και μηχανικών διεργασιών που αποσκοπούν στην παραγωγή ενός αιωρήματος ινών, απαλλαγμένων από ανεπιθύμητες ακαθαρσίες και προσμίξεις, το οποίο θα επαναχρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χαρτιού. Η ποιότητα του παραγόμενου δευτερογενούς χαρτιού εξαρτάται από το βαθμό απομάκρυνσης των ακαθαρσιών και από την εφαρμογή διεργασιών βελτίωσης των ιδιοτήτων της δευτερογενούς χαρτόμαζας. Η διαδικασία ανακύκλωσης αποτελείται από επτά βασικά στάδια, τα οποία απεικονίζονται συνοπτικά στην εικόνα που ακολουθεί και αναλύονται στις επόμενες παραγράφους. Όσο μεγαλύτερη είναι η απαιτούμενη καθαρότητα του τελικού προϊόντος, τόσο μεγαλύτερο αριθμό σταδίων περιλαμβάνει η διαδικασία ανακύκλωσης.



Εικόνα 18: Συνοπτικό διάγραμμα διεργασιών ανακύκλωσης του παλαιόχαρτου

Αρχικά, γίνεται παραλαβή και μακροσκοπικός έλεγχος της χαρτόμαζας, ώστε να απορριφθούν ανεπιθύμητα υλικά και ορισμένα είδη παλαιόχαρτου, τα οποία εκτιμάται ότι θα προκαλέσουν προβλήματα στη λειτουργία της μονάδας. Τα είδη του παλαιόχαρτου που απορρίπτονται εξαρτώνται από τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος, τον εξοπλισμό και τις διεργασίες καθαρισμού που διαθέτει η μονάδα. Μπορεί να περιλαμβάνουν χαρτιά που περιέχουν άσφαλτο, ρητίνες αύξησης της αντοχής έναντι της υγρασίας, κόλλες, σωματίδια θερμοπλαστικά, κηρούς, μεταλλικά μελάνια, βαφές, κ.ά. (Φιλιππακοπούλου 2007, Οικονομίδης 2005, Τσάτσης 2008).

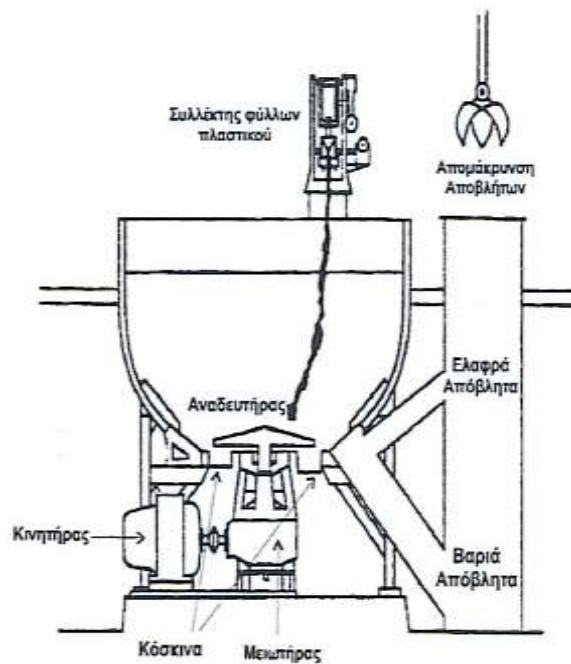
2.6.1 Πολτοποίηση

Η πρώτη και, σε κάθε περίπτωση, απαραίτητη διαδικασία που υφίσταται κάθε είδους παλαιόχαρτο κατά την ανακύκλωσή του είναι η πολτοποίησή²⁸ του (ή, αλλιώς, ινοποίησή του), δηλαδή η μετατροπή του σε ένα υδατικό αιώρημα ελεύθερων ινών. Αυτό το αιώρημα μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί και πάλι σε χαρτί, είτε αμέσως, είτε αφού υποστεί κάποια άλλη διαδικασία (π.χ. καθαρισμό, απομελάνωση, λεύκανση, κ.λπ.). Αν η επίπλευση συχνά χαρακτηρίζεται ως η «καρδιά» μίας μονάδας απομελάνωσης τότε η πολτοποίηση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως το «μυαλό» μίας τέτοιας μονάδας. Αν το στάδιο της πολτοποίησης δεν λειτουργεί ικανοποιητικά τότε η επίπλευση θα είναι δύσκολο να επιτύχει την απομάκρυνση των μελανιών (Ferguson 1992a).

Κατά την πολτοποίηση αξιοποιείται η μηχανική και η θερμική ενέργεια, καθώς και η δράση διαφόρων αντιδραστηρίων. Σε γενικές γραμμές είναι μία απλή διαδικασία κατά την οποία προστίθεται μεγάλη ποσότητα νερού και εφαρμόζεται ανάδευση. Κατά τη διαβροχή του χαρτιού αίρονται οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ινών και δημιουργούνται νέοι μεταξύ κάθε ίνας και των μορίων του νερού. Οι ίνες ενυδατούνται με αποτέλεσμα να προκαλείται αύξηση της ευκαμψίας τους και διόγκωσή τους σε ποσοστό που φθάνει το 56 %. Οι ενυδατωμένες ίνες περιβάλλονται πλέον από μόρια νερού και η εφαρμογή της μηχανικής ενέργειας προκαλεί την απελευθέρωσή τους από τον επίπεδο ιστό του χαρτιού και την μετατροπή τους σε ένα υδατικό αιώρημα ελεύθερων ινών, χωρίς την μηχανική καταπόνησή τους (Οικονομίδης 2005). Για χαρτιά που δεν περιέχουν πρόσθετα αύξησης των μηχανικών αντοχών υπό συνθήκες εφύγρασής τους, η ενυδάτωση των ινών προκαλεί μείωση των δυνάμεων συνοχής αυτών κατά 85-98 % (Holik 2006). Όταν όμως στο χαρτί υπάρχουν πρόσθετα για βελτίωση της συνοχής των ινών ή επικαλύψεις, οι οποίες περιέχουν ρητίνες ή κόλλες, τότε η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται αρκετά δύσκολα (και συνήθως συνοδεύεται από έντονη μηχανική καταπόνηση των ινών), γιατί οι ουσίες αυτές παρεμποδίζουν τη διαβροχή των ινών και αυξάνουν την συνοχή τους (Οικονομίδης 2005). Αυτό αιτιολογείται απ' το ότι στην περίπτωση αυτή η ενυδάτωση των ινών προκαλεί μείωση των δυνάμεων συνοχής τους σε ποσοστό μικρότερο από 60-80 % (Holik 2006).

²⁸ Συχνά, στην αγγλική ορολογία αποδίδονται με διαφορετικούς όρους η πολτοποίηση της πρωτογενούς χαρτόμαζας και η πολτοποίηση της δευτερογενούς χαρτόμαζας. Στην πρώτη, λοιπόν, περίπτωση χρησιμοποιείται ο όρος "pulping" ενώ στη δεύτερη ο όρος "repulping".

Οι πολτοποιητές, οι διατάξεις, δηλαδή, στις οποίες πραγματοποιείται το συγκεκριμένο στάδιο επεξεργασίας, συνήθως είναι ανοικτοί και ομαδοποιούνται αναλόγως της περιεκτικότητας λειτουργίας τους και αναλόγως του αν είναι συνεχούς λειτουργίας ή όχι (Cathie & Guest 1991). Έτσι διακρίνουμε τους πολτοποιητές χαμηλής περιεκτικότητας (3-6 % κ.β. στερεών), τους πολτοποιητές μέσης περιεκτικότητας (6-12 % κ.β. στερεών) και τους πολτοποιητές υψηλής περιεκτικότητας (12-18 % κ.β. στερεών) (Holík 2006, Borchardt 2006). Οι πολτοποιητές υψηλής περιεκτικότητας μπορούν να συνεισφέρουν στην εξοικονόμηση χημικών και θερμικής ενέργειας (Woodward 1991). Οι πρώτοι χρησιμοποιούνται, συνήθως, κατά την παραγωγή ανακυκλωμένου δημοσιογραφικού χαρτιού, καθώς και χαρτιού υγιεινής και καθαριότητας, ενώ οι υπόλοιποι σε μονάδες απομελάνωσης χαρτιών γραφής και εκτύπωσης (Borchardt & 2006). Οι υψηλής περιεκτικότητας πολτοποιητές προκαλούν επί πλέον την κατάτμηση των περιεχόμενων, στο χαρτί, ξένων σωμάτων, γεγονός που, γενικά, διευκολύνει την απομάκρυνσή τους μέσω των επακόλουθων διεργασιών καθαρισμού. Σημειώνεται πως τελευταία (από τις αρχές τις δεκαετίας του '90) έχουν εισαχθεί και τα εκρηκτικά συστήματα πολτοποίησης ("explosion pulping systems"), τα οποία αποτελούν υψηλής απόδοσης συστήματα τα οποία λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (180-210 °C) και πιέσεις. Η απότομη εκτόνωση που λαμβάνει χώρα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ατμού υψηλής ενθαλπίας ο οποίος επιφέρει την αποϊνώση του χαρτιού (Kokta & Ahmed 1998).

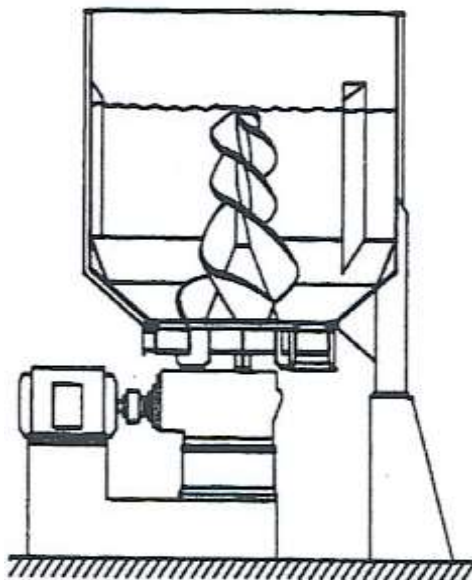


Εικόνα 19: Σκαρίφημα πολτοποιητή χαμηλής περιεκτικότητας (Οικονομίδης 2005)

Επειδή η ρευστότητα και η συνεκτικότητα του μίγματος μεταβάλλονται πολύ όταν η περιεκτικότητα αυξάνεται από 3 έως 18 %, ο τρόπος ανάδευσης των πολτοποιητών που λειτουργούν σε χαμηλή περιεκτικότητα διαφέρει ριζικά από αυτόν των πολτοποιητών που λειτουργούν σε υψηλή περιεκτικότητα. Στην πρώτη περίπτωση ο αναδευτήρας έχει τη μορφή οριζόντιου δίσκου με επιφανειακές ανωμαλίες ο οποίος βρίσκεται στον πυθμένα του πολτοποιητή (βλ. **Εικόνα 19**). Στη δεύτερη περίπτωση έχει τη μορφή κοχλίας με μεγάλα πτερύγια, που περιστρέφεται γύρω από σταθερό κατακόρυφο άξονα (βλ. **Εικόνα 20**) (Οικονομίδης 2005).

Παραδοσιακά, οι πολτοποιητές ασυνεχούς λειτουργίας (ή, διαφορετικά, κατά παρτίδες) χρησιμοποιούνται για περιεκτικότητα αιωρήματος κοντά στο 6 %. Το πλεονέκτημα της ασυνεχούς λειτουργίας είναι ότι ο χρόνος πολτοποίησης μπορεί να επιμηκυνθεί, έως ότου εξασφαλισθεί ολοκληρωτικά ο διαχωρισμός των ινών. Επιπλέον, ο βαθμός ινοποίησης είναι περισσότερο ομοιόμορφος και το μίγμα που λαμβάνεται στο τέλος της διεργασίας ομοιογενές. Το κύριο μειονέκτημα είναι το

μεγαλύτερο κόστος εγκατάστασης, επειδή οι πολτοποιητές ασυνεχούς λειτουργίας απαιτούν μεγαλύτερη επιφάνεια από τους πολτοποιητές συνεχούς λειτουργίας για την ίδια ποσότητα τροφοδοσίας (Cathie & Guest 1991). Συγκεκριμένα οι πολτοποιητές συνεχούς λειτουργίας έχουν λιγότερο από το μισό όγκο από τους πολτοποιητές ασυνεχούς λειτουργίας. Αυτό κυρίως οφείλεται στο μικρότερο χρόνο παραμονής του αιωρήματος στον πολτοποιητή συνεχούς λειτουργίας. Επίσης, οι πολτοποιητές συνεχούς λειτουργίας παρουσιάζουν μικρότερες απαιτήσεις σε εξοπλισμό σωληνώσεων, αντλιών και βοηθητικών δεξαμενών (Hamilton 1987).



Εικόνα 20: Σκαρίφημα πολτοποιητή υψηλής περιεκτικότητα (Οικονομίδης 2005)

Ορισμένοι πολτοποιητές (όπως αυτός που φαίνεται στην **Εικόνα 19**), και κυρίως αυτοί που λειτουργούν ασυνεχώς, είναι εφοδιασμένοι με συστήματα απομάκρυνσης των ογκωδών ακαθαρσιών και ξένων σωμάτων (π.χ. φύλλων πλαστικών, καρφιών, συρμάτων, κ.λπ.), καθώς και χαρτιών που δεν μπορούν να ινοποιηθούν (π.χ. πλαστικοποιημένου χαρτιού, χαρτιών και χαρτονιών τα οποία έχουν υποστεί κατεργασία με ρητίνες που δεν επιτρέπουν την ινοποίησή τους κ.ά.) (Οικονομίδης 2005). Τα εν λόγω συστήματα αποτελούνται, συνήθως, από μακρά αλυσίδα (ή σύρμα σχετικά μεγάλης διαμέτρου) η οποία βρίσκεται εντός του αιωρήματος και συλλέγει τα μεγάλα ξένα σώματα. Η αλυσίδα αυτή σηκώνεται με αργό ρυθμό (περίπου κατά ένα μέτρο ανά μερικές ώρες) από το αιώρημα ινών ούτως ώστε να παρέλθει το κατάλληλο χρονικό διάστημα για την αποτελεσματική συλλογή των ξένων σωμάτων (Biermann 1996).

Σε μερικές περιπτώσεις η λειτουργία του αναδευτήρα του πολτοποιητή δεν αρχίζει αμέσως μετά την προσθήκη του παλαιόχαρτου. Το παλαιόχαρτο αφήνεται να διαβραχεί και να «μαλακώσει» μέσα στο θερμό νερό για χρονικό διάστημα από 15 λεπτά έως μερικές ώρες. Το προηγούμενο χρονικό διάστημα εξαρτάται από το είδος του παλαιόχαρτου, τις ακολουθούμενες μεθόδους επεξεργασίας και την επιθυμητή ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η έναρξη της ανάδευσης ενώ τα παλιόχαρτα δεν έχουν ακόμη διαβραχεί, μπορεί σε μερικές περιπτώσεις να προκαλέσει έντονη μηχανική καταπόνηση και θραύση των φυτικών ινών και κατ' επέκταση τη μείωση της μηχανικής αντοχής του προϊόντος. Στη σημερινή πρακτική, η προαναφερθείσα χρονοβόρος διαδικασία είναι μάλλον σπάνια (Hamilton 1987, Οικονομίδης 2005).

Η διόγκωση των ινών, η οποία αποτελεί αναγκαία συνθήκη για μία αποτελεσματική πολτοποίηση, υποβοηθείται με την αύξηση της τιμής του pH. Για το λόγο αυτό, πολύ συχνά η πολτοποίηση πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Τυπικά προστίθεται καυστικό νάτριο σε ποσοστό 0,8-1,5 % (κ.β. επί ξηρού παλαιόχαρτου). Η πολτοποίηση των εφημερίδων και των περιοδικών πραγματοποιείται

σε τιμές pH από 8 έως 10. Η πολτοποίηση των χαρτιών γραφής και εκτύπωσης πραγματοποιείται είτε σε υψηλότερες τιμές pH (10-11) είτε σε χαμηλότερες (7-8). Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλη σημασία στην ανάπτυξη συστημάτων ουδέτερης πολτοποίησης, η οποία παρουσιάζει το πλεονέκτημα της μείωσης του κόστους των χημικών αντιδραστηρίων (περίπου κατά 2-5 \$ ανά τόνο χαρτιού) μέσω της ελαχιστοποίησης της χρήσης καυστικού νατρίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, χηλικών αντιδραστηρίων, βιοκτόνων και μεταπυριτικού νατρίου (υδρύαλου), τα οποία συχνά χρησιμοποιούνται κατά την αλκαλική πολτοποίηση (Borchardt 2006).

Οι υψηλές τιμές του pH επιφέρουν το κιτρίνισμα του πολτού που περιέχει λιγνίνη (αυτού δηλαδή που προέρχεται από μηχανική ή θερμομηχανική χαρτόμαζα). Για την άμβλυση του φαινομένου αυτού προστίθενται λευκαντικές ενώσεις, συνηθέστερη εκ των οποίων αποτελεί το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Το τελευταίο προστίθεται σε ποσοστό μέχρι 2 % κ.β. επί ξηρού παλαιόχαρτου. Χηλικά αντιδραστήρια προστίθενται με στόχο την παρεμπόδιση της πρόωρης αποδόμησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου από την καταλυτική δράση των μεταλλικών ιόντων μεταβλητού σθένους (Fe, Cu, Cr κ.λπ.). Τα περισσότερο συνήθη είναι το μεταπυριτικό νάτριο, το EDTA και το DTPA. Αμφότερες οι δύο τελευταίες ενώσεις προστίθενται σε ποσοστό από 0,15 έως 0,4 % κ.β. επί ξηρού παλαιόχαρτου. Το μεταπυριτικό νάτριο, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της τιμής του pH, προστίθεται σε ποσοστό 1 έως 3 % κ.β. επί ξηρού παλαιόχαρτου (Borchardt 2006).

Ενεργές επιφανειακά ουσίες (αλλιώς, τασιενεργές ουσίες ή επιφανειοδραστικές ουσίες) προστίθενται στον πολτοποιητή με στόχο την αποκόλληση των μελανιών από τις ίνες και τη διατήρησή τους σε διασπορά μέσα στο αιώρημα ινών. Η προστιθέμενη ποσότητα αυτών κυμαίνεται από 0,25 έως 1,5 % κ.β. επί ξηρού παλαιόχαρτου. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται σημαντική έρευνα για την αξιοποίηση ενζύμων για το συγκεκριμένο σκοπό (Borchardt 2006). Περισσότερα για τη δράση των χημικών αντιδραστηρίων που αφορούν στην απομελάνωση του παλαιόχαρτου παρατίθενται ακολούθως στο σχετικό εδάφιο.

Η θερμοκρασία της πολτοποίησης κυμαίνεται συνήθως από 40 έως 55 °C και ο χρονική διάρκεια αυτής από 4 έως 60 min (Borchardt 2006). Κατά κανόνα η διαδικασία της πολτοποίησης διευκολύνεται και επιταχύνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Στους 21 °C ο πλήρης διαχωρισμός των ινών, μέσω της πολτοποίησης, πραγματοποιείται σε 40 min, ενώ στους 66 °C σε 12 min (Hamilton 1987). Επειδή τα δοχεία όπου διεξάγεται η ινοποίηση είναι συνήθως ανοικτά, η θερμοκρασία λειτουργίας τους δεν μπορεί να ξεπεράσει τους 100 °C. Η χημική σύσταση του παλαιόχαρτου είναι αυτή που συνήθως καθορίζει τη θερμοκρασία πολτοποίησης. Όταν το παλαιόχαρτο δεν περιέχει μηχανική χαρτόμαζα, τότε η θερμοκρασία μπορεί να φθάσει στους 80 °C. Η πολτοποίηση της μηχανικής χαρτόμαζας γίνεται συνήθως σε χαμηλότερη θερμοκρασία, 30 έως 40 °C, γιατί σε υψηλότερη έχει την τάση να αποκτά γρήγορα καστανό χρώμα (Οικονομίδης 2005).

Η πολτοποίηση που πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες διατηρεί τα κολλώδη ξένα σώματα σε σχετικά μεγάλο μέγεθος, γεγονός που επιτρέπει την μετέπειτα απομάκρυνση τους μέσω κοσκίνων και υδροκυκλώνων. Παραδείγματος χάριν, οι κηροί συνιστούν συνήθεις ανεπιθύμητες ξένες ύλες που πρέπει να απομακρυνθούν σε μία μονάδα που ανακυκλώνει παλαιά κυματοειδή χαρτοκιβώτια. Η πολτοποίηση αυτών σε θερμοκρασία μικρότερη από τους 50 °C διασφαλίζει την μη τήξη αυτών, γεγονός που θα δυσχέραινε την μετέπειτα απομάκρυνσή τους με τις διατάξεις που προαναφέρθηκαν (Borchardt 2006).

Μία άλλη τεχνική για την μείωση των προβλημάτων που προκαλούνται από τα κολλώδη υλικά είναι η χρήση προσθέτων που μειώνουν την ικανότητά των υλικών αυτών να κολλούν. Μέσω αυτών αποτρέπεται η μετέπειτα συσσωμάτωσή τους και η προσκόλλησή τους στην επιφάνεια της χαρτοποιητικής μηχανής. Το συνηθέστερο πρόσθετο που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό είναι ο τάλκης. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται και μερικά συμπολυμερή.

Χημικά αντιδραστήρια, γνωστά ως διασπορείς, προστίθενται στον πολτοποιητή με σκοπό τη σταθεροποίηση των κολλωδών υλικών σε κολλοειδή διασπορά. Διατηρώντας, λοιπόν, τα υλικά αυτά σε μικρό μέγεθος μειώνονται τα προβλήματα από την απόθεσή τους στη χαρτοποιητική μηχανή. Επίσης ελαχιστοποιείται η υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Μεταξύ των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι οι αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες (Borchardt 2006, Ferguson 1992a).

2.6.2 Καθαρισμός δευτερογενούς χαρτόμαζας

Στην τροφοδοσία κάθε μονάδας ανακύκλωσης χαρτιού περιέχονται εκτός από τα χαρτιά πολλές ανεπιθύμητες προσμίξεις (contaminants) και ξένα σώματα, όπως άμμος, χρώματα, μέταλλα, πλαστικά, κόλλες κ.ά. Τα άχρηστα υλικά που περιέχει το παλαιόχαρτο κατά την παραλαβή του από τη χαρτοβιομηχανία είναι κατά μέσο όρο 1,5-2,5 % κ.β. (σύμφωνα με στοιχεία της INGEDE²⁹ που αφορούσαν στην περίοδο από τον Ιανουάριο του 2001 έως τον Ιούλιο του 2002), ενώ η μέγιστες τιμές κυμαίνονται από 5 έως 9 % (Φιλιππακοπούλου 2007, CEPI et al. 2007). Επειδή τα υλικά αυτά δημιουργούν σημαντικά προβλήματα κατά τη χαρτοποίηση, πρέπει να απομακρυνθούν από το αιώρημα των ινών. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι οργανικά ή ανόργανα, αδιάλυτα ή μέτρια διαλυτά στο νερό. Το μέγεθος, η πυκνότητα, το σχήμα και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά (π.χ. υδροφιλικότητα), τους (τα οποία καθορίζουν και τις μεθόδους απομάκρυνσής τους) παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις (Holík 2006, Φιλιππακοπούλου 2007). Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται το ειδικό βάρος και το μέγεθος σωματιδίων των κυριότερων ακαθαρσιών που μπορεί περιέχει το παλαιόχαρτο. Ανάλογα με τη φύση του παλαιόχαρτου και τις συνθήκες της πολτοποίησης, το πολτοποιημένο υλικό μπορεί επίσης να περιέχει απολτοποίητα κομμάτια δύσκολα πολτοποιήσιμου χαρτιού (π.χ. όταν περιέχονται κιτρινωμένες από τον ήλιο εφημερίδες, χαρτιά που περιέχουν ρητίνες κ.ά.). Η παρουσία των ακαθαρσιών στην ανακυκλωμένη χαρτόμαζα και η αλληλεπίδρασή τους με τις ίνες κατά τη διάρκεια των διεργασιών (πολτοποίησης, χαρτοποίησης κ.ά.), δημιουργεί προβλήματα στη λειτουργία του μηχανολογικού εξοπλισμού (φθορές, διαβρώσεις, δυσοσμίες, αφρισμό κ.ά.), μειώνει το ρυθμό παραγωγής της χαρτοποιητικής μηχανής, αυξάνει την ανομοιογένεια της χαρτόμαζας, δημιουργεί αποφράξεις και εναποθέσεις σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης, υποβαθμίζει την εμφάνιση και τις ιδιότητες του παραγόμενου χαρτιού (Φιλιππακοπούλου 2007).

Πίνακας 11: Οι κυριότερες ακαθαρσίες που περιέχονται στο παλαιόχαρτο (Holík 2006)

Είδος ακαθαρσίας	Πυκνότητα (g/cm ³)	Μέγεθος σωματιδίων (μm)
Άμμος	1,8-2,2	1-1.000
Μέταλλα	2,7-9	>1.000
Αργιλοपुरιτικά ορυκτά	1,8-2,6	<1-1.000
Κηροί	0,9-1,0	<1-10
Πολυμερή	0,9-1,1	>100
Αφρώδες πολυστυρένιο	0,3-0,5	>100
Κόλλες	0,9-1,1	1-1.000
Μελάνια	1,2-1,6	1-1.000

Οι συνηθέστερες διατάξεις απομάκρυνσης των σωμάτων αυτών είναι οι υδροκυκλώνες υψηλής πυκνότητας και τα κόσκινα. Η χρησιμοποίηση υδροκυκλώνων υψηλής πυκνότητας αποτελεί συνήθως το πρώτο στάδιο καθαρισμού μετά την πολτοποίηση. Η λειτουργία αυτών στηρίζεται στην περιστροφική

²⁹ Παγκόσμιος Σύλλογος της Βιομηχανίας Απομελάνωσης

κίνηση του αιωρήματος και στο διαχωρισμό των ανεπιθύμητων σωμάτων εξ αιτίας των διαφορετικών φυγόκεντρων δυνάμεων που ασκούνται στα σωματίδια του αιωρήματος. Μέσω των διατάξεων αυτών απομακρύνονται τα σωματίδια που έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος και παρουσιάζουν μεγάλες τιμές πυκνότητας, όπως οι πέτρες, τα μεταλλικά σώματα (καρφιά, συνδετήρες) και αρκετά ακόμη υλικά που περιέχονται στο παλαιόχαρτο. Έτσι, οι φυγόκεντρες δυνάμεις διαχωρίζουν τις μικρότερης πυκνότητας ίνες από τα εν λόγω βαρύτερα σώματα. Οι υδροκυκλώνες αυτού του τύπου λειτουργούν με αιώρημα περιεκτικότητας σε ξηρό παλαιόχαρτο από 2 έως 5 % κ.β. Υπάρχουν και υδροκυκλώνες μέσης πυκνότητας (με περιεκτικότητα αιωρήματος σε ξηρό παλαιόχαρτο μέχρι 2 % κ.β.) και χαμηλής πυκνότητας (με περιεκτικότητα αιωρήματος σε ξηρό παλαιόχαρτο από 0,5 έως 1,5 % κ.β.). Αυτοί προτιμώνται για την απομάκρυνση ελαφρύτερων ανεπιθύμητων συστατικών όπως είναι οι κηροί και τα πολυμερή υλικά (Holik 2006, Borchardt 2006).

Το κοσκίνισμα αποτελεί μία μέθοδο απομάκρυνσης των στερεών σωμάτων που διαφέρουν από τις ίνες ως προς το μέγεθος και το σχήμα τους αλλά και την ικανότητα μεταβολής των εν λόγω χαρακτηριστικών. Σε αυτά τα σώματα περιλαμβάνονται στερεά ξένα υλικά και συσσωματώματα ινών που δεν έχουν ινοποιηθεί έως το πέρας της πολτοποίησης. Βάσει της συγκεκριμένης μεθόδου το αιώρημα ινών (μαζί με τις προσμίξεις που περιέχει) διέρχεται από κόσκινα που αποτελούνται είτε από μικρές οπές είτε από επιμήκη ανοίγματα (σχισμές). Συχνά, οι εν λόγω διατάξεις είναι εφοδιασμένες με περιστρεφόμενο στροφέιο (το οποίο είναι εγκαταστημένο σε μικρή απόσταση από το κόσκινο), το οποίο έχει ως στόχο τη διευκόλυνση της διέλευσης του αιωρήματος από το κόσκινο. Η διάμετρος των οπών ή το μήκος της μικρότερης διάστασης των επιμηκών ανοιγμάτων θα πρέπει να είναι κατάλληλου μεγέθους ούτως ώστε μόνο οι ίνες να μπορούν να διέλθουν διαμέσου αυτών. Συνήθως η διάμετρος των οπών κυμαίνεται από 6 έως 20 mm και μερικές φορές αρκετά χαμηλότερα (2-4 mm), ενώ η μικρότερη διάσταση των επιμηκών ανοιγμάτων από 0,15 έως 0,3 mm. Τα τριδιάστατα σωματίδια συγκρατούνται αποτελεσματικότερα από τις οπές ενώ τα μονοδιάστατα και τα δισδιάστατα από τα επιμήκη ανοίγματα. Στο μίγμα των ακαθαρσιών που συγκρατούνται από τα κόσκινα περιέχονται συχνά μεγάλες ποσότητες ινών. Για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο μίγμα υπόκειται σε δευτερεύον κοσκίνισμα, ούτως ώστε τμήμα των περιεχόμενων ινών να ανακτάται (Holik 2006, Borchardt 2006).

2.6.3 Απομελάνωση

Όταν μέσω της ανακύκλωσης στόχος είναι η παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας, άρα και υψηλής αξίας, θα πρέπει, όπως ήδη αναφέρθηκε, να λάβουν χώρα διεργασίες που θα αναβαθμίσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παλαιόχαρτου. Σημαντικό τμήμα των διεργασιών αυτών συνιστούν εκείνες που εστιάζουν στην απομάκρυνση των συστατικών εκείνων που χαρακτηρίζονται ως ρύποι (λαμβάνοντας υπ' όψιν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος³⁰) του παλαιόχαρτου. Μεταξύ των συστατικών αυτών την κυρία θέση κατέχουν τα μελάνια και οι μέθοδοι απομάκρυνσής τους είναι γνωστές ως μέθοδοι απομελάνωσης (deinking).

Παγκοσμίως αλλά και στην Ευρώπη η απομελάνωση χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ανακυκλωμένου δημοσιογραφικού χαρτιού, καθώς άνω του 55-65 % αυτού προέρχεται από απομελανωμένο πολτό. Ακολουθούν τα χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας τα οποία παράγονται κατά 15 έως 20 % από απομελανωμένες ίνες, και μετά τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης που το αντίστοιχο

³⁰ Τα μελάνια των εφημερίδων, για παράδειγμα, αποτελούν ρύπους του παλαιόχαρτου όταν το προϊόν που επιθυμείται να παραχθεί μετά την ανακύκλωση είναι δημοσιογραφικό χαρτί. Αντίθετα αν επιθυμείται η παραγωγή χαρτονιού χαμηλής ποιότητας τότε τα συγκεκριμένα μελάνια δε χαρακτηρίζονται ως ρύποι και, φυσικά, δε χρειάζεται να απομακρυνθούν. Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως σύμφωνα με μερικούς ως «ανακύκλωση» ("recycling") νοείται το σύνολο των διαδικασιών που οδηγεί στην παραγωγή προϊόντος παρόμοιων ιδιοτήτων και ποιότητας με το ανακτημένο προϊόν που αποτέλεσε την πρώτη ύλη των εν λόγω διαδικασιών. Στην περίπτωση, όμως, που το τελικό προϊόν παρουσιάζει μειωμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά εν συγκρίσει με τα υλικά που απετέλεσαν την πρώτη ύλη για την παραγωγή του, τότε θα ήταν προτιμότερο να χρησιμοποιείται ο όρος «υποκύκλιση» ("downcycling"). Βέβαια, όπως είναι κατανοητό, στην πράξη συνήθως χρησιμοποιείται μόνο ο όρος «ανακύκλωση», περιλαμβάνοντας έτσι και τις δύο περιπτώσεις.

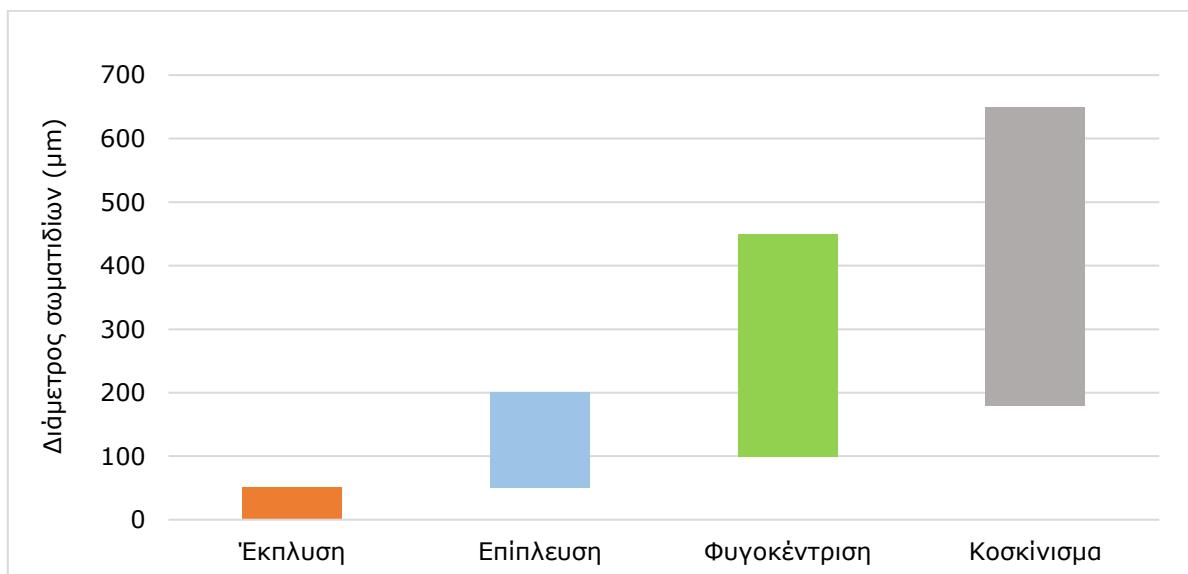
ποσοστό ανέρχεται περίπου στο 12 %. Στην Ευρώπη υπάρχει ένα ακόμη είδος χαρτιών που συχνά, απομελάνονται, εκείνο που συνήθως αποκαλείται «γραφικά χαρτιά κατάλληλα για απομελάνωση»³¹. Αυτά περιέχουν μηχανική χαρτόμαζα και συνήθως αποτελούν οικιακά απορρίμματα (Holík 2006). Το μελάνι, συνήθως, αποτελεί το 0,5 με 2 % της μάζας του παλαιοχάρτου που οδηγείται για απομελάνωση (Biermann 1996).

Στην Αμερική, σύμφωνα με τον Biermann (1996), ποσοστό μικρότερο από το 20 % των ανακτημένων ινών υπέκειτο σε απομελάνωση κατά τα μέσα της δεκαετίας του '90. Αλλά το υψηλό κόστος των παρθένων πρώτων υλών παράλληλα με τις νομοθεσίες πολλών πολιτειών, σύμφωνα με τις οποίες επιβάλλεται η υποχρεωτική χρήση ανακυκλωμένων ινών στην παραγωγή δημοσιογραφικού χαρτιού (κυρίως με στόχο τη μείωση της ποσότητας των αστικών στερεών απορριμμάτων που οδηγούνται στους χώρους ταφής απορριμμάτων), οδήγησε σε αλλαγή αυτής της κατάστασης (Biermann 1996).

Η απομελάνωση είναι μία διεργασία δύο βασικών σταδίων: στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η αποκόλληση των μελανιών από τις ίνες και τα πληρωτικά υλικά του χαρτιού και στο δεύτερο στάδιο ο διαχωρισμός των μελανιών από τις ίνες και τα πληρωτικά (Moe & Røring 2001). Κατά τους Borchardt et al. (1995) η απομελάνωση συνίσταται στα ακόλουθα κρίσιμα στάδια (Borchardt et al. 1995):

- α.** στην αποκόλληση μελανιού από τις ίνες,
- β.** στην κατάλληλη ρύθμιση του μεγέθους και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων των μελανιών έτσι ώστε αυτά να καταστούν ευκόλως διαχωρίσιμα από το αιώρημα ινών βάσει των υφιστάμενων, διαθέσιμων διεργασιών απομελάνωσης,
- γ.** στον διαχωρισμό των διασκορπισμένων σωματιδίων μελανιού από τις ίνες, και
- δ.** στον καθαρισμό και στην ανακύκλωση του νερού των διεργασιών απομελάνωσης.

Οι κυριότερες μέθοδοι απομελάνωσης είναι η έκπλυση, η επίπλευση, η φυγοκέντριση και το κοσκίνισμα (Borchardt 1997, Ferguson 1992). Διαφοροποιούνται ως προς τις αρχές λειτουργίας τους και, συνεπώς, ως προς την αποτελεσματικότητά τους να απομακρύνουν μελάνια συγκεκριμένων χαρακτηριστικών (βλ. **Εικόνα 21** όπου φαίνεται σε ποιο εύρος μεγέθους σωματιδίων η κάθε μέθοδος είναι αποτελεσματικότερη στο να απομακρύνει τα εν λόγω σωματίδια).



Εικόνα 21: Καταλληλότητα μεθόδων απομελάνωσης αναλόγως του μεγέθους των σωματιδίων μελανιού.

³¹ "Sorted graphic paper for deinking"

2.6.3.1 Η έκπλυση

Η έκπλυση είναι η παλαιότερη μέθοδος απομάκρυνσης μελανιού. Είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση σωματιδίων μεγέθους από 3 έως 25 μm , με βέλτιστο εύρος 5 έως 15 μm (Borchardt, 1997, Ferguson 1992) ή κατά άλλους 1 έως 10 μm (Harrison 1989). Για να γίνει πιο κατανοητό το συγκεκριμένο μέγεθος, αρκεί να αναφέρουμε πως ο άνθρωπος δια γυμνού οφθαλμού μπορεί να διακρίνει οντότητες (στην περίπτωση μας, σωματίδια μελανιού) μεγαλύτερες από 40-60 μm , αναλόγως, φυσικά, και της ικανότητας όρασης. Όταν, λοιπόν, τα μελάνια έχουν μέγεθος μικρότερο από το προαναφερθέν καθίστανται αόρατα και αν υπάρχουν πάνω σε ένα φύλλο χαρτιού τότε του προσδίδουν μία γκριζα απόχρωση. Όταν όμως είναι μεγαλύτερα από αυτό το μέγεθος (40-60 μm) διακρίνονται ως κηλίδες πάνω στο χαρτί. Συνεπώς και στις δύο περιπτώσεις έχουμε υποβάθμιση (όμως διαφορετικού είδους) των οπτικών χαρακτηριστικών του χαρτιού.

Η έκπλυση, λοιπόν, είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση πολύ μικρών σωματιδίων, όπως, για παράδειγμα, τα μελάνια offset που περιέχονται στις εφημερίδες. Οι διατάξεις των συγκεκριμένων μεθόδων αποτελούνται από ένα κελί που στην περιφέρειά του έχει πλέγμα συγκεκριμένης διαμέτρου οπών. Το αιώρημα των ινών τίθεται στο κελί της έκπλυσης και με συνεχή τροφοδοσία νερού τα μελάνια απομακρύνονται μέσω των οπών του πλέγματος, ενώ οι ίνες παραμένουν εντός του κελιού. Είναι λογικό πως η διάμετρος των οπών καθορίζει το κλάσμα των σωμάτων που θα απομακρυνθεί. Αν αυτή είναι πολύ μεγάλη τότε αυξάνει η ποσότητα των ινών που απομακρύνεται³² (γεγονός που είναι ανεπιθύμητο) ενώ αν είναι πολύ μικρή τότε μειώνεται η αντίστοιχη ποσότητα των μελανιών. Και στις δύο περιπτώσεις, όμως, θα απομακρυνθούν σημαντικές ποσότητες τέφρας (γεγονός που είναι επιθυμητό κατά περίπτωση). Τα χημικά αντιδραστήρια που προστίθενται στην έκπλυση έχουν ως κύριο στόχο να αυξήσουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα των μελανιών, ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνσή τους. Οι επιφανειακά ενεργές ουσίες προστίθενται για να επιτελέσουν κυρίως αυτή τη συγκεκριμένη λειτουργία. Στις απλούστερες εξ αυτών περιλαμβάνονται οι σάπωνες. Βέβαια υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος αντιδραστηρίων που συμβάλλουν θετικά και ποικιλοτρόπως στην αποτελεσματικότητα της έκπλυσης. Μεταξύ αυτών τα κυριότερα είναι το καυστικό νάτριο, η υδρύαλος και το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Πλήθος ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τον ρόλο και τη δράση των συγκεκριμένων ουσιών. Μία τέτοια περιγραφή στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας θα ήταν, κατά κάποιον τρόπο, περιττή και σίγουρα ελλιπής. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί (με στόχο να κατανοηθεί πληρέστερα η λειτουργία της συγκεκριμένης μεθόδου) πως η έκπλυση παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες, ως προς τις αρχές της λειτουργίας της, με το πλύσιμο των ρούχων, ειδικότερα αν ληφθεί υπ' όψιν η περίπτωση του πλυντηρίου ρούχων. Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων εστιάζεται στο ό,τι στην περίπτωση των ρούχων διατηρείται το πλέγμα (ή, αλλιώς ο ιστός) των ινών χωρίς να πραγματοποιείται διαχωρισμός τους.

2.6.3.2 Η επίπλυση

Η επίπλυση χαρακτηρίζεται ως η «καρδιά» ενός συστήματος απομελάνωσης (Ferguson 1992a) και γι' αυτό αποτελεί την μέθοδο που εφαρμόζεται πιο συχνά παγκοσμίως. Λόγω της επί του παρόντος μεγάλης σημασίας της στον κλάδο της ανακύκλωσης χαρτιού και λόγω του ότι στο πλαίσιο της ανά χείρας διατριβής χρησιμοποιείται πειραματικά θα εξετασθεί λεπτομερέστερα.

2.6.3.2.1 Μία σύντομη ιστορική αναδρομή

Αρχικώς, η διεργασία της επίπλυσης (flotation) χρησιμοποιήθηκε ευρέως στον τομέα της μεταλλουργίας ως μέθοδος εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων³³ (Leach & Pierce 1999, Thompson 1992, Turvey 1991, Xing et al. 2017, Forester 1987). Η εν λόγω διεργασία θεωρείται πολύ παλιά αφού υπάρχουν αναφορές

³² Οι ίνες που προέρχονται από κωνοφόρα δέντρα έχουν μέγεθος περίπου 1.000 μm , ενώ των φυλλοβόλων έχουν μέγεθος 2.000-4.000 μm (Bliss και Ostojja-Starzewski 1997).

³³ Ήταν γνωστή και ως μέθοδος εμπλουτισμού μεταλλευμάτων (ore dressing ή mineral beneficiation).

της σε κείμενα του Ηροδότου που χρονολογούνται τον 5^ο αιώνα π.Χ. (Eriksson & McCool 1997). Στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα δεν έχουν βρεθεί αναφορές που να υποδεικνύουν την εφαρμογή της (Eriksson & McCool 1997). Επανεμφανίστηκε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, και συγκεκριμένα το 1860, όταν ο Haynes παρατήρησε και κατέγραψε την ιδιότητα των μεταλλευμάτων να διαβρέχονται διαφορετικά από το νερό και από το λάδι (Eriksson & McCool 1997). Ακολούθως οι βασικές αρχές της επίπλευσης διατυπώθηκαν για πρώτη φορά από τους αδερφούς Bessel (Eriksson & McCool 1997, Linck & Britz 1990), οι οποίοι τον Ιούλιο του 1877 κατοχύρωσαν την εφεύρεσή τους για τη «Μέθοδο Καθαρισμού του Γραφίτη» με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [German Reichs patent No. 42] (Eriksson & McCool 1997). Σήμερα, περίπου 1 δις τόνοι μεταλλευμάτων επεξεργάζονται κάθε χρόνο παγκοσμίως με τη μέθοδο αυτή (Leach & Pierce 1999). Τα ορυκτά που επεξεργάζονται συνήθως με τη μέθοδο της επίπλευσης είναι τα φωσφορικά πετρώματα και μεταλλεύματα που περιέχουν μόλυβδο, ψευδάργυρο, χαλκό, μολυβδένιο και κασσίτερο. Ενδεικτικά, ακόμη, αναφέρεται πως η δυναμικότητα μερικών μονάδων επίπλευσης ανέρχεται στους 200.000 τόνους την ημέρα (Leach & Pierce 1999).

Η επίπλευση ως μέθοδος απομάκρυνσης σωματιδίων μελανιού αλλά και λοιπών συστατικών που συνιστούν ρύπους του παλαιόχαρτου εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα αρκετά χρόνια αργότερα, στα μέσα της δεκαετίας του '50 (Thompson 1992, Eriksson & McCool 1997, Bloom & Heindel 1997, Finch & Hardie 1999, Labidi et al. 2007, Linck & Britz 1990, Sauvé 1999, Larsson et al. 1984). Νωρίτερα κατά τη δεκαετία του '30 πραγματοποιήθηκαν δύο σημαντικές έρευνες που άνοιξαν το δρόμο για την ένταξη της επίπλευσης στην απομελάνωση του παλαιόχαρτου. Ο Hynes, το 1932, υπέβαλε αίτημα κατοχύρωσης της εφεύρεσής του, για την εφαρμογή της επίπλευσης στην απομελάνωση παλαιόχαρτου, ως διπλώματος ευρεσιτεχνίας, γεγονός που πραγματοποιήθηκε τρία χρόνια αργότερα, την 25^η Ιουνίου του 1935 (Thompson 1992, Eriksson & McCool 1997, Finch & Hardie 1999). Στο εν λόγω δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (U.S. Patent No. 2,005,742) περιγράφεται αναλυτικώς η απομελάνωση με τη μέθοδο της επίπλευσης και υποδεικνύονται οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά τους, όπως η περιεκτικότητα του αιωρήματος, ο χρόνος επίπλευσης, οι τιμές του pH, κ.λπ. (Eriksson & McCool 1997). Σχεδόν ταυτόχρονα ο Kowalewski σε εργασία που δημοσιεύθηκε σε γερμανικό περιοδικό ανέλυσε την απομάκρυνση τυπογραφικών μελανιών από τις δευτερογενείς κυτταρινούχες ίνες με τη μέθοδο της επίπλευσης, περιέγραψε τη διάταξη ενός κελιού επίπλευσης και ανέφερε πληροφορίες σχετικές με τα απαιτούμενα χημικά αντιδραστήρια (Thompson 1992, Eriksson & McCool 1997, Finch & Hardie 1999).

Στα μέσα τη δεκαετίας του '50 μία χαρτοβιομηχανία της Β. Αμερικής εφοδιάστηκε με ένα κελί επίπλευσης της εταιρείας Denver που αρχικώς είχε σχεδιασθεί για τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων. Στα τέλη της ίδιας δεκαετίας η ιδέα της απομελάνωσης παλαιόχαρτου με τη μέθοδο της επίπλευσης υιοθετήθηκε και στην Ευρώπη σε βιομηχανική κλίμακα (Biermann 1996, Thompson 1992, Eriksson & McCool 1997, Finch & Hardie 1999, Linck & Britz 1990, Sauvé 1999), όταν η εταιρεία Voith εγκατέστησε κελιά επίπλευσης, ειδικά σχεδιασμένα για απομελάνωση παλαιόχαρτου, σε γερμανικές βιομηχανίες (Larsson et al. 1984, Finch & Hardie 1999).

Μέχρι τη δεκαετία του 1970 η ανάπτυξη και διάδοση της απομελάνωσης με τη μέθοδο της επίπλευσης ήταν σχετικώς περιορισμένη και ως εκ τούτου παρέμενε κυρίαρχη η μέθοδος της έκπλυσης. Από τότε, εντούτοις, η ανάπτυξή της μεθόδου της επίπλευσης ήταν ραγδαία. Αρχικώς διαδόθηκε κυρίως στην Ευρώπη και στην Ιαπωνία και ακολούθως απέκτησε σημαντική αποδοχή και στη Β. Αμερική. Από το 1972 έως το 1981 η παραγωγή απομελανωμένου πολτού τετραπλασιάστηκε, από 1,5 εκατομ. tn/έτος σε 5,9 εκατομ. tn/έτος και στο τέλος της επόμενης δεκαετίας (1991) ανήλθε 17,6 εκατομ. tn/έτος (Thompson 1992, Finch & Hardie 1999). Το 1997 η παραγωγή αυτή εκτιμήθηκε σε 28 εκατομ. tn/έτος (Thompson 1992). Επίσης, το 1978 είχαν καταμετρηθεί περίπου 125 μονάδες απομελάνωσης που χρησιμοποιούσαν τη διεργασία της επίπλευσης, ενώ ο αντίστοιχος αριθμός για το 1985 υπολογίζονταν σε 230 μονάδες (Eriksson & McCool 1997). Το 1997 ο αριθμός μονάδων απομελάνωσης κυμαίνονταν περί τις 600, εκ των οποίων το 80% περίπου ήταν εξοπλισμένο με γραμμή επίπλευσης (Finch & Hardie

1999). Αξίζει, στο σημείο αυτό, να σημειωθεί πως στην Ελλάδα το πρώτο κελί επίπλευσης εγκαταστάθηκε στη χαρτοποιία Λαδόπουλου το 1966. Το συγκεκριμένο κελί ήταν της εταιρείας Voith, είχε δυναμικότητα περί τους 20 tn/ημέρα χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη εφημερίδες και περιοδικά με ποσοστό εκάστου κλάσματος περίπου 50 % (Μανσούρ 2008).

Τα σύγχρονα κελιά επίπλευσης παρουσιάζουν πολλές διαφορές συγκρινόμενα με το πρώτο κελί της εταιρείας Denver. Κατά την περίοδο από το 1972 έως το 1983 έλαβαν χώρα πολλές βελτιώσεις στα σχετικά κελιά από τις, τουλάχιστον, 10 εταιρείες που δραστηριοποιούνταν στον κλάδο αυτό (Sauvé 1999). Παρόλα αυτά η αποτελεσματικότητα της διεργασίας δεν αυξήθηκε ιδιαιτέρως. Για παράδειγμα, στο Ηνωμένο Βασίλειο, τα κελιά επίπλευσης που χρησιμοποιήθηκαν αρχικώς, στα μέσα της δεκαετίας του '70, επιτύγχαναν αύξηση της λευκότητας του παλαιόχαρτου κατά 10-12 μονάδες της κλίμακας ISO, ενώ στα τέλη της δεκαετίας του '80 η αντίστοιχη αύξηση κυμαίνονταν από 12 έως 14 μονάδες, για παρόμοιας ποιότητας παλαιόχαρτο (εφημερίδες και περιοδικά) (Sauvé 1999). Αντίθετα οι θετικές συνέπειες των βελτιώσεων αυτών εστιάζονταν στη μείωση της συνολικής επιφάνειας εγκατάστασης των κελιών και της ενέργειας που αυτά καταναλώνουν. Παραδείγματος χάριν, το 1966 η λειτουργία ενός κελιού επίπλευσης απαιτούσε 84 kWh/tn, ενώ τα κελιά επίπλευσης που σχεδιάστηκαν στα μέσα της δεκαετίας του '90 κατανάλωναν 40-65 kWh/tn (Sauvé 1999).

2.6.3.2.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά και αποτελεσματικότητα μεθόδου

Παρόλο που η επίπλευση ως διεργασία απομελάνωσης στηρίχθηκε στη μέθοδο της επίπλευσης που χρησιμοποιούταν στη μεταλλουργία, παρουσιάζει θεμελιώδεις διαφορές από την τελευταία, στην οποία το υλικό που απομακρύνεται μέσω της επίπλευσης είναι το μέταλλευμα που επιθυμείται η αξιοποίησή του. Οι διαφορές συνοπτικά εστιάζονται στα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που απομακρύνονται με την επίπλευση: τα σωματίδια των μεταλλευμάτων είναι συνήθως μεγαλύτερα (100-300 μm) από τα σωματίδια των μελανιών, εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα (1,6-4,0 g/cm³) και συχνά είναι υδρόφιλα. Επίσης, στην περίπτωση η περιεκτικότητα του αιωρήματος σε στερεά είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι στην περίπτωση της επίπλευσης για την απομελάνωση χαρτιών (Drelich et al. 2001).

Αναλυτικότερα, στην επίπλευση που συνιστά διεργασία απομελάνωσης (Kemper 1999, Saint Amand 1999), το υλικό τροφοδοσίας της είναι ένα αιώρημα που αποτελείται κυρίως από τα ακόλουθα συστατικά: νερό ως φέρον μέσο (περίπου 98-99 %), ίνες, που συνιστούν το υλικό που θα πρέπει να συλληχθεί ως καθαρό κλάσμα (1-2 %), πληρωτικά (<0,6 %), μελάνια και άλλα συστατικά που συνιστούν τους προς απομάκρυνση ρύπους (<0,15 %), και πρόσθετα συστατικά που η χρήση τους απαιτείται κατά τις συμπληρωματικές διεργασίες απομελάνωσης (<0,1 %) (Kemper 1999).

Επιπροσθέτως, υπάρχουν και άλλα διαλυτά ή αδιάλυτα συστατικά στο αιώρημα, τα οποία αν και βρίσκονται σε αμελητέες ποσότητες δύνανται, ενδεχομένως, να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης. Εν αντιθέσει προς την επίπλευση που χρησιμοποιείται στον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων, στην επίπλευση που συνιστά μέθοδο απομελάνωσης το κλάσμα που λαμβάνεται μετά τον καθαρισμό είναι το εναπομείναν αιώρημα και όχι ο αφρός (Kemper 1999).

Η περιεκτικότητα του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης κυμαίνεται, συνήθως, από 0,7 έως 1,2 % κ.β. ξ.μ. (Borchardt 2006). Έχουν, όμως, αναφερθεί και τιμές που κυμαίνονται από 0,5 έως 2,0 % (Van de Ven et al. 2001, Behin & Vahed 2007). Κατά την επίπλευση, τα σωματίδια μελανιού πρέπει να παρουσιάζουν υδρόφοβο χαρακτήρα και να έχουν κατάλληλο μέγεθος και σχήμα. Για το σκοπό αυτό προστίθενται τασιενεργές ουσίες (ως επί το πλείστον κατά το στάδιο της πολτοποίησης) και, εφόσον το νερό της διεργασίας χαρακτηρίζεται ως μαλακό, ιόντα ασβεστίου³⁴, συνήθως με τη μορφή διαλύματος Ca(OH)₂ (Moe & Røring 2001) ή/και CaCl₂ (Borchardt 2006). Αυτό ήταν απαραίτητο ειδικά κατά τη χρήση των πρώτων τασιενεργών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στην επίπλευση, τα οποία ήταν

³⁴ Το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται, ως πληρωτικό υλικό, σε πολλά είδη χαρτιών αποτελεί άλλη μία πηγή ιόντων ασβεστίου για το αιώρημα του κελιού επίπλευσης (Borchardt 2006).

προϊόντα των λιπαρών οξέων. Σ' αυτή την περίπτωση η ελάχιστη απαιτούμενη τιμή της σκληρότητας του νερού ήταν 90 ppm (ως CaCO_3) (Borchardt 2006). Στην περίπτωση βέβαια των μη ιονικών τασιενεργών η προσθήκη ιόντων ασβεστίου είναι περιττή. Θα πρέπει όμως να αναφερθεί πως οι τασιενεργές ουσίες μπορεί να επιφέρουν σταθεροποίηση των σωματιδίων μελανιού, αύξηση του αφρισμού κατά την επίπλευση και, ως εκ τούτου, αύξηση των απωλειών των ινών, εξ αιτίας της συμπαρασύρσής τους από τον αφρό (Moe & Røring 2001). Πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως, σε γενικές γραμμές, οι επιφανειοδραστικές ουσίες διαδραματίζουν τρεις ρόλους στην απομελάνωση με τη μέθοδο της επίπλευσης: α) ως μέσο διασποράς για τον διαχωρισμό των σωματιδίων μελάνης από την επιφάνεια των ινών και για την αποτροπή της επανατοποθέτησης διαχωρισμένων σωματιδίων στις ίνες κατά τη διάρκεια της επίπλευσης, β) ως συλλέκτης για τη συσσωμάτωση μικρών σωματιδίων μελάνης σε μεγάλα και για τη μετατροπή της επιφάνειας των σωματιδίων από υδρόφιλη σε υδρόφοβη, και γ) ως αφροποιήτης για τη δημιουργία στρώματος αφρού στην κορυφή του κελιού επίπλευσης με την απομάκρυνση του οποίου επιτυγχάνεται ταυτόχρονα και η απομάκρυνση των μελανιών (Zhao et al. 2004).

Η επίπλευση είναι αποτελεσματική για απομάκρυνση σωματιδίων με μέγεθος 10 έως 100 μm , με βέλτιστο εύρος μεγέθους από 30 έως 80 μm (Borchardt 1997, Saint Amand 1999, Moon & Nagarajan 1998, Beneventi et al. 2003, Ferguson 1992b). Κατά άλλους μελετητές το εύρος μεγέθους των σωματιδίων που είναι κατάλληλα να απομακρυνθούν μέσω της επίπλευσης κυμαίνεται από 50 έως 150 μm . Θα πρέπει όμως να σημειωθεί πως οι τιμές αυτές εξαρτώνται και από το μέγεθος των φυσαλίδων αέρα που εισάγονται στο κελί επίπλευσης (Fricker et al. 1987, Harrison 1989).

Τα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου, στο κελί επίπλευσης, αέρα συνιστούν έναν σημαντικό παράγοντα απομελάνωσιμότητας του αιωρήματος (Saint Amand 1999, Fricker et al. 1997, Bloom & Heindel 1997). Γενικά θα μπορούσε να υποστηριχθεί πως όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος του αέρα που εισέρχεται στο κελί τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων φυσαλίδων αέρα και μελανιού, άρα η αύξηση του όγκου του τροφοδοτούμενου αέρα προκαλεί την αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των μελανιών (Saint Amand 1999, Fricker et al. 2007). Εντούτοις είναι σημαντικό να αποφεύγονται φαινόμενα τυρβώδους ροής τα οποία προκαλούν ανάμιξη των μελανιών με τις ίνες. Η πιο συνήθης εφαρμογή είναι η διοχέτευση μικρού όγκου αέρα στο κελί επίπλευσης (περίπου 20 % κ.ό.) και η αύξηση του αριθμού των κελιών. Συχνά, οι παλαιότερες μονάδες απομελάνωσης περιλάμβαναν περισσότερα από έξι κελιά. Πιο πρόσφατες εφαρμογές στηρίζονται στη διοχέτευση μεγάλης ποσότητας αέρα, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματική επίπλευση σε ένα και μοναδικό κελί (Fricker et al. 2007). Η συνήθης παροχή εισόδου του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης κυμαίνεται στα 20 m^3/min και ο αριθμός Reynolds στο σωλήνα εισαγωγής είναι περίπου $6 \cdot 10^4$, υποδεικνύοντας πως το αιώρημα υπόκειται σε τυρβώδη ροή (Van de Ven et al. 2001).

Οι μικρότερου μεγέθους φυσαλίδες αέρα φαίνεται πως οδηγούν σε αυξημένη απομάκρυνση σωματιδίων μελανιού. Όμως, ταυτόχρονα, οδηγούν και σε μεγαλύτερη απομάκρυνση ινών χαρτιού γεγονός που δεν είναι επιθυμητό (Saint Amand 1999).

Έχει, επίσης, διαπιστωθεί πως η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε πληρωτικά υλικά υποβοηθά την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης, με βέλτιστη συγκέντρωση αργίλου (clay) να κυμαίνεται από 12 έως 14 %. Η ποσότητα αυτή μπορεί να ρυθμιστεί με την προσθήκη επιχρισμένων χαρτιών στην πρώτη ύλη της επίπλευσης. Σημειώνεται, ακόμη, πως το 25-30 % της ποσότητας των αργιλωδών υλικών απομακρύνεται μαζί με τον σχηματιζόμενο αφρό (Van de Ven et al. 2001). Η προσθήκη αργίλου φαίνεται πως μπορεί υποβοηθήσει να απομακρυνθούν τα μικρά σωματίδια μελανιού (π.χ. αυτά που παράγονται κατά την πολτοποίηση εφημερίδων) με τη μέθοδο της επίπλευσης καθώς τα τελευταία προσροφούνται στην επιφάνεια του αργίλου και, ως εκ τούτου, σχηματίζονται μεγαλύτερα σωματίδια που η επίπλευση μπορεί να τα απομακρύνει ευκολότερα (Woodward 1991).

Με τη μέθοδο της επίπλευσης έχει επιτευχθεί αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ορατών σωματιδίων μελανιού από 75 έως 97 % (McCool & Silveri 1987). Επίσης, μία τυπική μείωση εναπομεινάντων σωματιδίων μελανιού εκτιμάται σε 75 % (ERIC), ενώ σε όρους λευκότητας η επίπλευση εκτιμάται αυξάνει την τιμή αυτής κατά 10% (ISO) (Zhu 2005). Όμως, η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης για σωματίδια μελανιού μεγέθους 1-2 μm (τα οποία είναι αόρατα από τον ανθρώπινο οφθαλμό, αλλά προσδίδουν φαιά απόχρωση στο απομελανωμένο χαρτί) είναι αρκετά περιορισμένη, ακόμα και αν επιμηκυνθεί ο χρόνος επίπλευσης. Σημειώνεται πως η επιμήκυνση του χρόνου επίπλευσης θα επιφέρει αύξηση απώλειας ινών. Η περιεκτικότητα, η θερμοκρασία και η τιμή του pH έχουν πολύ μικρή επίδραση στην άμβλυση της περιορισμένης αποτελεσματικότητας της επίπλευσης να απομακρύνει μικρά σωματίδια μελανιού (Larsson et al. 1984). Σημαντική, όμως, παράμετρο αποτελεί η προσθήκη σάπωνα και ιόντων ασβεστίου στον πολτοποιητή. Η ύπαρξη των συστατικών αυτών οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων μελανιού λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων μεταξύ αυτών και των σχηματιζόμενων σαπώνων ασβεστίου (Oliveira & Torem 1996).

Η επίπλευση μπορεί, επίσης, να μελετηθεί και από πλευράς πιθανοτήτων. Η εξίσωση της πιθανότητας της επίπλευσης (P_f) δίνεται από τον ακόλουθο τύπο (Pan et al. 1992, Heindel 1997, Yarar 2000):

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_s$$

όπου, P_c : η πιθανότητα σύγκρουσης σωματιδίου και φυσαλίδας αέρα,

P_a : η πιθανότητα προσκόλλησης του σωματιδίου στη φυσαλίδα αέρα,

P_s : η πιθανότητα σχηματισμού ενός σταθερού συσσωματώματος σωματιδίου και φυσαλίδας αέρα.

Πολλές παράμετροι επηρεάζουν τις τιμές των ανωτέρω πιθανοτήτων, όπως για παράδειγμα: 1) τα μεγέθη του σωματιδίου και της φυσαλίδας αέρα, η πυκνότητα του αιωρήματος, ο αριθμός των φυσαλίδων στο αιώρημα, αλλά και η ένταση της ανάδευσης του αιωρήματος αποτελούν τις βασικές παραμέτρους που επηρεάζουν την πιθανότητα σύγκρουσης σωματιδίου και φυσαλίδας, 2) η πιθανότητα προσκόλλησης του σωματιδίου στη φυσαλίδα αέρα, δηλαδή, η πιθανότητα σχηματισμού δεσμού ή δεσμών μεταξύ του σωματιδίου και της φυσαλίδας, εξαρτάται από την τιμή της γωνίας επαφής, την ταχύτητα της σύγκρουσης, την παρουσία αφροποιοτή (frother) κ.ά., 3) η πιθανότητα δημιουργίας σχηματισμού συσσωματώματος σωματιδίου και φυσαλίδας που να είναι ικανό να διατηρήσει τους σχηματιζόμενους δεσμούς εξαρτάται από την αντοχή των δεσμών αυτών στις υδροδυναμικές συνθήκες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο ανακινούμενο αιώρημα (Yarar 2000).

Έχει κατά καιρούς δοκιμαστεί η αντικατάσταση του αέρα με οξυγόνο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα χωρίς, όμως, να παρατηρηθούν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις οπτικές και μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου απομελανωμένου χαρτιού (Marchildon 1992).

2.6.3.2.3 Η φυγοκέντρωση

Όπως αναμένεται, ο στόχος της φυγοκέντρωσης, ως μεθόδου απομελάνωσης των ανακτημένων ινών, είναι η απομάκρυνση των σωματιδίων εκείνων του αιωρήματος που υποβαθμίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου χαρτιού. Επίσης με την φυγοκέντρωση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των σωματιδίων εκείνων που ενδεχομένως μπορούν να προκαλέσουν φθορές στα μηχανήματα ανακύκλωσης. Για να καταστεί αυτή η μέθοδος αποτελεσματική θα πρέπει τα προς απομάκρυνση σωματίδια να παρουσιάζουν διαφορετική πυκνότητα από το νερό και διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά από τις ίνες. Η φυγοκέντρωση καθίσταται συμπληρωματική των άλλων μεθόδων απομελάνωσης, καθώς στηρίζεται σε διαφορετικές αρχές διαχωρισμού. Οι διατάξεις αυτού του είδους είναι αποτελεσματικές στο να απομακρύνουν σωματίδια μελανιού με μέγεθος, περίπου, από 100-400 μm. Τα βαρύτερα σωματίδια συγκεντρώνονται στο κέντρο της διάταξης ενώ το νερό ως ελαφρότερο και οι ίνες κινούνται στο εσωτερικό μέρος της περιφέρειας της διάταξης. Σωματίδια κατάλληλα να

απομακρυνθούν με αυτή την μέθοδο αποτελούν και τα ξηρογραφικά μελάνια. Ως εκ τούτου αποτελεί μία κατάλληλη μέθοδο (συνήθως συμπληρωματική) για την απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου (Holik 2006, Borchardt 2006, Fricker, Thompson & Manning 2007). Συνήθως οι τυπικές διατάξεις φυγοκέντρισης (υδροκυκλώνες) παρουσιάζουν υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σωματιδίων μελανιού υπό περιεκτικότητες 0,5-0,6 %. Έχουν, όμως, παρουσιαστεί και διατάξεις μεσαίας περιεκτικότητας στο ρεύμα τροφοδοσίας (1,2 %) που οδηγούν σε αποτελεσματικότητα απομελάνωσης 93% (Sutman et al. 1994). Βέβαια είναι ευνόητο πως η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, και για την απομάκρυνση και άλλων στερεών σωματιδίων που συχνά περιέχονται ως ακαθαρσίες στο παλαιόχαρτο, όπως κομμάτια γυαλιού και μετάλλου, άμμος κ.λπ. Τέλος, σημειώνεται πως η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυξάνει με αύξηση της φυγοκέντρου επιτάχυνσης, γεγονός που επιτυγχάνεται αυξάνοντας την εφαπτομενική ταχύτητα και μειώνοντας τη διάμετρο της διάταξης φυγοκέντρισης (Holik 2006, Borchardt 2006, Fricker et al. 2007).

2.6.3.2.4 Το κοσκίνισμα

Η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων μελανιού (και των λοιπών μεγάλων σωματιδίων, όπως οι κόλλες, που περιέχονται σε μερικά κλάσματα χαρτιού) είναι το κοσκίνισμα (screening). Στην πραγματικότητα μέσω της μεθόδου αυτής καθίσταται δυνατή η απομάκρυνση σωματιδίων που έχουν διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά από τις ίνες. Απομακρύνονται, λοιπόν, σωματίδια που είναι σχετικώς μεγάλα, έχουν σχήμα ομοιόμορφο και εκτείνονται σε τρεις διαστάσεις. Για επίπεδα και ανομοιόμορφα σωματίδια η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται. Τα κόσκινα που χρησιμοποιούνται έχουν, είτε οπές, είτε επιμήκη ανοίγματα. Οι ίνες διέρχονται μέσω αυτών, ενώ τα προς απομάκρυνση σωματίδια συγκρατούνται. Στην περίπτωση των οπών η διάμετρος κυμαίνεται από 6-20 mm, ενώ στην περίπτωση των επιμήκων ανοιγμάτων η μικρή τους διάσταση κυμαίνεται από 0,15 έως 0,30 mm. Τα τελευταία (fine screens) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση πιο μικρών (~ 250 μm) σωματιδίων και, ως εκ τούτου είναι αυτά που εφαρμόζονται πιο συχνά στην απομελάνωση (π.χ. για την απομάκρυνση σωματιδίων ξηρογραφικών μελανιών) (Holik 2006, Patt et al. 2000, Seifert 1997, Borchardt 2006).

2.6.4 Χρήση προσθέτων

Στις μονάδες παραγωγής προϊόντων χάρτου χρησιμοποιείται και μία πλειάδα πρόσθετων υλικών. Η ποσότητα και το είδος των εν λόγω προσθέτων διαφέρει ανάλογα με την ποιότητα του τελικού προϊόντος και τον εγκατεστημένο εξοπλισμό. Τα πρόσθετα αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα αντιδραστήρια τελικού προϊόντος ("product aids"), που χρησιμοποιούνται με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων του χαρτιού, και στα αντιδραστήρια διεργασιών ("process aids"). Τα τελευταία διευκολύνουν την αποτελεσματικότητα των διεργασιών. Στον ακόλουθο πίνακα δίδονται παραδείγματα των βασικότερων προσθέτων που χρησιμοποιούνται από τις μονάδες ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου.

Πίνακας 12: Πρόσθετα μονάδων ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου (IPPC 2001)

Αντιδραστήρια προϊόντος (product aids)	Λειτουργικός σκοπός	Παραδείγματα	Παρατηρήσεις
Πληρωτικά	- Αυξάνουν τις εκτυπωτικές ιδιότητες, τη λευκότητα, την αδιαφάνεια και μειώνουν την επιφανειακή τραχύτητα. - Αντικαθιστούν (εξοικονομούν) ίνες	Καολίνης ή άργιλος, τάλκης, γύψος, διοξειδίο του τιτανίου	---
Αντιδραστήρια αδιαβροχοποίησης (Sizing agents)	Βελτιώνουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας	Τροποποιημένο άμυλο, τροποποιημένες	Μερικά εξ αυτών μπορεί να είναι τοξικά

Αντιδραστήρια προϊόντος (product aids)	Λειτουργικός σκοπός	Παραδείγματα	Παρατηρήσεις
	Καθιστούν το χαρτί υδρόφοβο	φυσικές ρητίνες, γαλακτώματα κηρών, συνθετικά προϊόντα	για τα βακτήρια, όταν είναι κατιονικά
Στερεωτικά (Fixing agents)	Βελτιώνουν την προσρόφηση των προσθέτων από τις ίνες	Θειικό αργίλιο	Τα περισσότερα κατιονικά είναι τοξικά για τα βακτήρια
Αντιδραστήρια αύξησης της ξηρής αντοχής (Dry strength agents)	Βελτιώνουν τις μηχανικές αντοχές του χαρτιού υπό ξηρές συνθήκες	Τροποποιημένο άμυλο	Μερικά εξ αυτών μπορεί να είναι τοξικά για τα βακτήρια, όταν είναι κατιονικά
Αντιδραστήρια αύξησης της υγρής αντοχής (Wet strength agents)	Βελτιώνουν τις μηχανικές αντοχές του χαρτιού υπό συνθήκες υψηλής υγρασίας	Πολυμερές ουρίας φορμαλδεΐδης, πολυμερές μελαμίνης φορμαλδεΐδης, συμπυκνώματα επιχλωρυδρίνης	Συνήθως τοξικά για τα βακτήρια, μερικά αυξάνουν τα ΑΟΧ (οργανοαλογονομένες ενώσεις)
Βαφές	Προσδίδουν χρωματισμούς ή/και λευκότητα στο χαρτί	Ενώσεις αζώτου, αμμωνιακά συστατικά	Δύσκολα απομακρύνονται. Μερικές είναι τοξικές (περιέχουν μέταλλα)
Οπτικά λευκαντικά	Αυξάνουν τη λευκότητα του χαρτιού	Χημικά που έχουν ως βάση το 4,4-διαμινοστυλβένιο-2,2-δισουλφονικό οξύ	Μερικά κατιονικά συστατικά μπορεί να είναι τοξικά
Χημικά επίχρσης	Προσδίδουν στο χαρτί ιδιαίτερα επιφανειακά χαρακτηριστικά	Χρωστικές, συγκολλητικές ενώσεις, αντιαφριστικές ενώσεις, διασπартικά, κ.ά.	Οι συγκολλητικές ενώσεις θα πρέπει να αποσταθεροποιηθούν προτού αναμιχθούν με υπόλοιπα υγρά απόβλητα. Ειδήλλως θα είναι δύσκολος ο καθαρισμός των τελευταίων
Αντιδραστήρια συνοχής (Retention aids)	- Συνοχή ινών, πληρωτικών κ.ά. Αύξηση παραγωγής μέσω της βελτίωσης της απομάκρυνσης του νερού - Μείωση της εκπομπής ουσιών που συνιστούν ρύπους	Αλουμίτης, αργιλικό νάτριο, αμυλούχα υλικά, κόλλες, ανιονικά πολυακρυλαμίδια, μη ιονικά πολυακρυλαμίδια, κατιονικά πολυμερή	Κυρίως κατιονικά προϊόντα
Αντιδραστήρια απομελάνωσης και λεύκανσης	- Απομάκρυνση μελανιών από τις ίνες - Λεύκανση	Τασιενεργές ουσίες, καυστικό νάτριο, λιπαρά οξέα, υπεροξειδίο του υδρογόνου, FAS, σύμπλοκες ενώσεις, υδρύαλος, κ.ά.	Παρεμπόδιση της σταθεροποίησης της λάσπης στη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων
Σύμπλοκα αντιδραστήρια	Αδρανοποιούν τα μεταλλικά ιόντα με σύμπλοκοποίηση	DTPA ή EDTA	Βιοπαδομούνται δύσκολα (ή καθόλου)

Αντιδραστήρια προϊόντος (product aids)	Λειτουργικός σκοπός	Παραδείγματα	Παρατηρήσεις
	ώστε να μη προσβάλλουν τις λευκαντικές ενώσεις		
Αντιδραστήρια καθαρισμού εξοπλισμού (Tensides)	- Καθαρισμός μηχανημάτων, σωληνώσεων, κ.λπ. - Καθαρισμός δικτύου νερού - Διασπορά ενώσεων	Όξινες και αλκαλικές τασιενεργές ουσίες	Μερικές φορές δύναται η επίπλευση της λάσπης
Αντιαφριστικά	Παρεμποδίζουν τον αφρισμό	Αιθοξυλικά λιπαρά οξέα, πολυοξυαιθυλένιο, παράγωγα λιπαρών οξέων, αλκοόλες μακριάς αλυσίδας, εστέρες φωσφορικού οξέος, προϊόντα φυτικών ελαίων	Ενδεχόμενη μείωση οξυγόνου στη μονάδα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων
Βιοκτόνα	Παρεμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών	Οργανικές ενώσεις βρωμίου, θειούχα ή αζωτούχα συστατικά, αμμωνιακές ενώσεις	Μερικά περιέχουν ΑΟΧ (οργανοαλογονομένες ενώσεις), είναι τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις

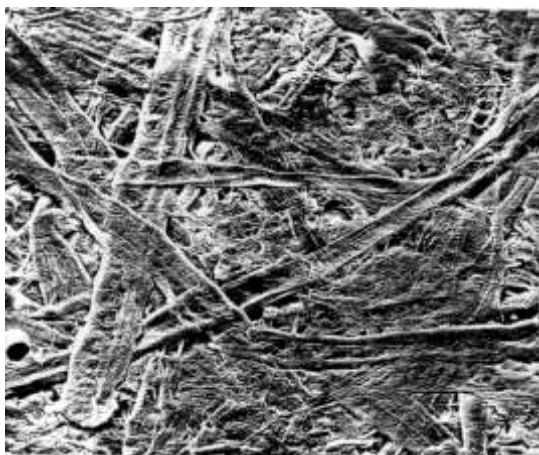
2.6.4.1 Πληρωτικά και Επικαλυπτικά Υλικά κατά την Παραγωγή Χαρτόμαζας και Χαρτιού

Τα τελευταία 50 χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά η χρησιμοποίηση βιομηχανικών ορυκτών στη χαρτοποιία, με στόχο τη μείωση του κόστους παραγωγής του χαρτιού. Ο ρόλος των εν λόγω υλικών είναι είτε να υποκαθιστούν μέρος των ινών της κυτταρίνης που απαιτούνται για την παρασκευή του χαρτοπολλτού, είτε να συμμετέχουν με ένα ποσοστό στο υλικό που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη του χαρτιού, στην περίπτωση παραγωγής τέτοιου τύπου χαρτιού (Χαλκιοπούλου 2008). Στη δεύτερη περίπτωση της επικάλυψης του χαρτιού χρησιμοποιείται ο όρος επικαλυπτικά υλικά (coatings). Στην **Εικόνα 22** δίνονται αποτυπώσεις, από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χαρτιού χωρίς πληρωτικά, χαρτιού με πληρωτικά και επιχρισμένου χαρτιού.



(α) Χαρτί χωρίς πληρωτικά

Οι χαμηλότερες ποιότητες χαρτιού μπορούν να παραχθούν χωρίς τη χρήση ορυκτών πληρωτικών. Στην περίπτωση αυτή, το χαρτί μπορεί να έχει αρκετά χαμηλή τιμή λαμπρότητας (brightness ~60%), χαμηλή αδιαφάνεια και να εμφανίζει προβλήματα κατά την εκτύπωση. Όπως φαίνεται στην εικόνα αριστερά, στο χαρτί αυτό είναι ορατές μόνον οι ίνες κυτταρίνης.



(β) Χαρτί με Πληρωτικά

Με τη χρήση των πληρωτικών, επιτυγχάνεται μια περισσότερο ομοιογενής εμφάνιση. Το χαρτί αυτού του τύπου χρησιμοποιείται για τις συνήθεις εργασίες γραφείου (εκτύπωση καθημερινών εκθέσεων), την εκτύπωση βιβλίων και την αναπαραγωγή περιοδικού τύπου ευρείας κυκλοφορίας. Αυτός είναι ο πλέον συνηθισμένος τύπος χαρτιού στη Δυτική Ευρώπη και για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται όλα τα είδη των ορυκτών πληρωτικών.



(γ) Επιχρισμένο χαρτί

Ο τρίτος κυριότερος τύπος χαρτιού είναι το επικαλυμμένο χαρτί. Η συγκεκριμένη ποιότητα χαρτιού δίνει τις καλύτερες προοπτικές εκτύπωσης.

Εικόνα 22: Εικόνες από (α) χαρτί χωρίς πληρωτικά, (β) χαρτί με πληρωτικά και (γ) επιχρισμένο χαρτί (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλά 2015)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά και το είδος της χαρτόμαζας που περιέχει, το χαρτί γραφής-εκτύπωσης διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες: (1) Μη επιχρισμένο μηχανικό χαρτί, (2) Μη επιχρισμένο χημικό χαρτί (Woodfree Uncoated paper-WFU), (3) Επιχρισμένο μηχανικό χαρτί (Machine Finished Coated paper-MFC) και (4) Επιχρισμένο χημικό χαρτί (Woodfree Coated paper-MFC) με περιεκτικότητα σε πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά έως 30 % (Φιλιππακοπούλου 2007).

Η επιλογή των πληρωτικών και επικαλυπτικών υλικών που χρησιμοποιούνται καθορίζεται από τις ιδιότητές τους, το κόστος τους, τις επιθυμητές ιδιότητες του χαρτιού και τις συνθήκες της χαρτοποίησης. Για την παραγωγή του χαρτιού χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση διάφορες ορυκτές πρώτες ύλες, όμως ο *καολίνης*, τα *ανθρακικά άλατα* (*GCC: ανθρακικό ασβέστιο σε σκόνη* και *PCC: ιζηματοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο*) και ο *τάλκης* συνιστούν το 95 % περίπου της σχετικής παγκόσμιας κατανάλωσης από τη χαρτοβιομηχανία (Χαλκιοπούλου 2008).

Τα αδρανή υλικά που παίζουν το ρόλο των πληρωτικών υλικών προστίθενται στη χαρτόμαζα για να πληρώσουν τα διάκενα μεταξύ των ινών της κυτταρίνης. Το μέγεθος των σωματιδίων τους είναι πολύ μικρό σε σύγκριση με το μήκος και τη διάμετρο των ινών και προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια των ινών. Βελτιώνουν τις οπτικές ιδιότητες του χαρτιού, αυξάνοντας το βαθμό ανάκλασης και την αδιαφάνεια. Αυξάνουν την πυκνότητα του χαρτιού, ενισχύουν τη διαστασιακή σταθερότητά του, βελτιώνουν την ομαλότητα, την εμφάνιση και τη συμπεριφορά κατά την εκτύπωση (*printability*). Το ανώτατο όριο προσθήκης τους καθορίζεται από τις επιθυμητές ιδιότητες του χαρτιού, καθώς τα υλικά αυτά δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ίνες, αλλά αντίθετα τους παρεμποδίζουν με την παρεμβολή τους μεταξύ των ινών, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι μηχανικές αντοχές. Όταν το ποσοστό προσθήκης τους είναι πολύ υψηλό, δεν μπορούν να ενσωματωθούν (Φιλιππακοπούλου 2007).

Πίνακας 13: Σύγκριση Καολίνη, GCC και PCC, (ως προς τις τιμές των ιδιοτήτων, που ενδιαφέρουν τη χαρτοβιομηχανία) (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλτά 2015)

Ιδιότητα	Καολίνης	GCC	PCC
<i>Brightness</i>	80-85%, σπανίως 90% (μετά την αποφύλλωση και την πύρωση υψηλότερη)	90% +	90-95%
<i>Μέγεθος κόκκου</i>	Από τη φύση του <2μ	Απαιτείται άλεση	Εκ κατασκευής λεπτομερές
<i>Σχήμα κόκκου</i>	Φυλλάρια: ενισχύει την αδιαφάνεια και παίζει θετικό ρόλο στα ρεολογικά χαρακτηριστικά	Συνήθως σκαληνοεδρικό ή ρομβοεδρικό	Σκαληνοεδρικό ή ρομβοεδρικό
<i>Αδιαφάνεια</i>	Εξαιρετη, ιδίως στην αποφυλλωμένη του μορφή (delaminated)	Μέτρια αδιαφάνεια και μάλιστα σε υψηλά επίπεδα συμμετοχής	Υψηλή αδιαφάνεια, σε χαμηλά επίπεδα συμμετοχής
<i>Επίπεδα συμμετοχής στο χαρτί</i>	20-30%	20-30%	Ως 20%
<i>Αντοχή του φύλλου του χαρτιού</i>	Καλή	Εξαιρετη	Μέτρια
<i>Προσθήκη όγκου στο τελικό προϊόν (bulking)</i>	Μέτρια	Καλή	Καλή
<i>Απορροφητικότητα (internal porosity)</i>	Χαμηλή	Χαμηλή	Υψηλή
<i>Χημική δραστικότητα</i>	Αδρανές	Ασταθές σε όξινο περιβάλλον	Ασταθές σε όξινο περιβάλλον
<i>Ευελιξία</i>	Σε όλες τις φάσεις παραγωγής χάρτου – filler & coater	Σε αλκαλικό περιβάλλον – filler & coater	Κυρίως σε αλκαλικό περιβάλλον – filler & coater
<i>Απαιτούμενη κατεργασία</i>	Εκτενής: πλύσιμο, επίπλευση, Μαγνητικός Διαχωρισμός Υψηλής Έντασης κ.λπ.	Άλεση, Ταξινόμηση	Ενεργοβόρα
<i>Διαθεσιμότητα</i>	Περιορισμένη	Γεωγραφικά σε αφθονία – τοπικές αγορές, πηγές από παραπροϊόντα	Μονάδες δορυφορικές στις μονάδες κατανάλωσης
<i>Τιμή</i>	Φθηνό στη Β. Αμερική	Φθηνό στην Ευρώπη	Εξαρτάται

Τα *επικαλυπτικά υλικά* καλύπτουν την επιφάνεια του χαρτιού, περιορίζουν τις επιφανειακές ανωμαλίες (πληρώνοντας τα κενά και τους πόρους), αυξάνουν την αδιαφάνεια, τη στιλπνότητα και το βαθμό ανάκλασης και βελτιώνουν τη συμπεριφορά του χαρτιού κατά την εκτύπωση και τη γραφή, καθώς επιτυγχάνουν ομοιόμορφη εφαρμογή του μελανιού στην επιφάνειά του. Επιτρέπουν την αύξηση του ποσοστού της αλεύκαστης, μηχανικής ή δευτερογενούς χαρτόμαζας που περιέχει το χαρτί. Συνήθως πριν την επικάλυψη εφαρμόζεται αδιαβροχοποίηση, ώστε να προετοιμαστεί κατάλληλα η επιφάνεια του χαρτιού (Φιλιππακοπούλου 2007).

Λαμβάνοντας υπ' όψιν και τα ανωτέρω μερικά από τα τεχνικά χαρακτηριστικά, τα οποία βελτιώνονται με την προσθήκη ορυκτών πληρωτικών είναι (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλτά 2015):

- Αύξηση της αδιαφάνειας του χαρτιού (*opacity*) λόγω και μόνον της προσθήκης αυτού καθαυτού του πληρωτικού, αλλά και λόγω της επίδρασης που αυτό έχει στον καλύτερο διαχωρισμό (διασπορά) των ινών της κυτταρίνης.
- Βελτίωση στην υφή των τελικών προϊόντων, λόγω της ενιαίας και απαλής επιφάνειας που δημιουργείται από την προσθήκη των πληρωτικών.
- Βελτίωση της εκτυπωσιμότητας του χαρτιού, λόγω της καλύτερης ρόφησης μελανιού που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του πληρωτικού.
- Αύξηση της *λευκότητας* και της *λαμπρότητας* του χαρτιού με την προσθήκη ορυκτού πληρωτικού, με υψηλές τιμές για τις εν λόγω ιδιότητες.
- Η μορφοποίηση του χαρτοπολτού σε φύλλα γίνεται ευκολότερα, λόγω της καλύτερης διασποράς των ινών της κυτταρίνης (μετά την προσθήκη του πληρωτικού) και της πλήρωσης των κενών.
- Αύξηση του όγκου και εξοικονόμηση κόστους με την προσθήκη του αδρανούς, λευκού και κατά πολύ φθηνότερου (σε σχέση με τις ίνες της κυτταρίνης), ορυκτού πληρωτικού.

Ο **Πίνακας 13** παραθέτει συγκριτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τριών κύριων χρησιμοποιούμενων πληρωτικών από τη χαρτοβιομηχανία, ήτοι του *καολίνη*, του *GCC* και του *PCC*. Ο **Πίνακας 14** παρέχει ενδεικτικές τιμές των σημαντικότερων παραμέτρων που εξετάζονται από τη χαρτοβιομηχανία για τους δύο διαφορετικούς τύπους ΑΑ, που χρησιμοποιούνται από αυτή, ήτοι του *PCC* και του *GCC*.

Πίνακας 14: Ενδεικτικές Τιμές Χαρακτηριστικών Ιδιοτήτων *Ασβεστιτικών Αθρακικών Πληρωτικών* της Χαρτοβιομηχανίας (Χαλκιοπούλου 2008, Βαλτά 2015)

Ιδιότητα	PCC (εκ καταβυθίσεως CaCO ₃)			GCC (Ασβεστόλιθος)	
	Ρομβοεδρικός Ασβεστίτης	Σκαληνοεδρικός Ασβεστίτης	Ορθορομβικός Αραγωνίτης	Λεπτομερής	Υπέρλεπτος
<i>Δείκτης Διάθλασης</i>	1.58	1.58	1.63	1.58	1.58
<i>Ειδικό Βάρος, g/cm³</i>	2,71	2,71	2,92	2,71	2,71
<i>TAPPI Brightness (%)</i>	99	99	99	95	95
<i>Ειδική Επιφάνεια, m²/g</i>	6-8	9-15	9-13	5-7	10-12
<i>Αποξεστικότητα, Einlehner (mg)</i>	3	3-5	4-8	8	4
<i>Μέγεθος κόκκου, Sedigraph</i>					
<i>+5μm (%)</i>		2	3	20	3
<i>-2μm (%)</i>	99	45	75	70	90
<i>Mean, μm</i>	0,7	1,0-3,0	0,5-1,0	2,0	0,8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την ανακύκλωση προϊόντων του χάρτου

3.1 Εισαγωγή

Ο κλάδος της βιομηχανίας παραγωγής χαρτοπολτού και χαρτιού, πρωτογενούς ή ανακυκλωμένου, προκαλούσε παραδοσιακά, σημαντικά προβλήματα επιβαρύνσεως του περιβάλλοντος, τόσο από την άποψη της κατανάλωσης φυσικών πόρων (ξύλειας –στην περίπτωση παραγωγής χαρτιού από παρθένες ίνες-, ορυκτών καυσίμων και νερού) και ενέργειας όσο και από την άποψη των εκλυόμενων ρύπων. Τα τελευταία χρόνια, ειδικά σε περιοχές που έχουν επιδείξει σημαντική ανάπτυξη και εκσυγχρονισμό του συγκεκριμένου κλάδου της βιομηχανίας, έχει επιτευχθεί ο έλεγχος και η σημαντική μείωση των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων. Εκτιμάται πως σε αυτές τις περιπτώσεις οι εκπομπές ρύπων έχουν μειωθεί σε ποσοστό 80-90% σε σχέση με τα επίπεδα του 1980 (IPPC 2001, Asghar et al. 2008).

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο, αρχικώς, εστιάζει στη σύγκριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταξύ της ανακύκλωσης των προϊόντων χάρτου και της παραγωγής αυτών από παρθένες ίνες. Εν συνεχεία, αναλύονται, λεπτομερέστερα, τα βασικότερα ζητήματα που σχετίζονται με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ανακύκλωσης των προϊόντων χάρτου. Σε αυτά κυρίως περιλαμβάνονται η κατανάλωση νερού και ενέργειας, η αέρια και η υδατική ρύπανση.

3.2 Σύντομη συγκριτική περιβαλλοντική αποτίμηση από τη λειτουργία μονάδων παραγωγής πρωτογενών και ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου

3.2.1 Χρήση πρώτων υλών και κατανάλωση δέντρων

Ο κύκλος ζωής του χαρτιού ξεκινάει από την παραγωγή βιομάζας³⁵ από τα δέντρα. Το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και το νερό των εδαφών ενώνονται μέσω της φωτοσύνθεσης για την παραγωγή γλυκόζης, της πρωταρχικής ουσίας για την ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών. Ο άνθρακας παραμένει στη βιομάζα, ενώ απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα οξυγόνο. Για την παραγωγή ενός τόνου βιομάζας δεσμεύονται, περίπου, 0,7-0,9 τόνοι διοξειδίου του άνθρακα. Αξίζει ακόμη να αναφερθεί πως, σε ό,τι αφορά στην παραγωγή χαρτιού, είναι δυνατή η αξιοποίηση του 65% της βιομάζας των δέντρων. Η υπόλοιπη βιομάζα (ρίζες, φλοιοί, κλαδιά, κ.λπ.) παραμένει, συνήθως, στα δάση, όπου αποδομείται σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, σε χρονικό διάστημα 5 έως 10 ετών (Virtanen & Nilsson 1993) ή αξιοποιείται (ένα μέρος αυτής) από τις χαρτοβιομηχανίες για την παραγωγή ενέργειας.

Έχει ευρέως υποστηριχθεί από την επιστημονική κοινότητα πως κατά την παραγωγή ενός τόνου ανακυκλωμένων χαρτιών διασώζονται περίπου 17 δέντρα. Στην πραγματικότητα, ο αριθμός των δέντρων που διασώζεται από την ανακύκλωση προϊόντων χάρτου εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων όπως το μέγεθος του δέντρου, το είδος αυτού και το είδος πολτού ή χαρτιού που παράγεται (Thompson 1992). Γενικά, το ξύλο περιέχει περίπου 50 % υγρασία και το στερεό κλάσμα αυτού αποτελείται κατά 45 % από κυτταρίνη, κατά 25 % από ημικυτταρίνη, κατά 25 % από λιγνίνη και κατά 5 % από λοιπά οργανικά και ανόργανα συστατικά (IPPC 2001). Κατά τη παραγωγή προϊόντων χάρτου από μηχανικό πολτό, επειδή δεν απομακρύνεται η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη, απαιτείται μικρότερη ποσότητα ξύλου απ' ό,τι στην περίπτωση παραγωγής χαρτιών από χημικό πολτό. Στα τελευταία, όπως ήδη έχει αναφερθεί, περιλαμβάνονται, κυρίως, τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης. Επειδή λοιπόν αυτά

³⁵ Ετησίως, παράγονται, μέσω της φωτοσύνθεσης, 170 Gtn βιομάζας (που ισοδυναμούν σε ενέργεια 2350 EJ), εκ της οποίας μόνο το 3,5% (6 Gtn –θεωρητικά, δηλαδή, αντιστοιχεί, περίπου, ένας τόνος βιομάζας για κάθε άτομο στη γη) καλλιεργείται, αποκομίζεται και χρησιμοποιείται. Από την ποσότητα αυτή, το 62% (περίπου 3,7 Gtn) αξιοποιείται για τις διατροφικές ανάγκες του πληθυσμού της γης και περίπου 0,3 Gtn χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία (εκτός αυτής των τροφίμων). Το μεγαλύτερο ποσοστό της βιομάζας, που δεν χρησιμοποιείται για την κάλυψη των διατροφικών αναγκών, εφοδιάζει τη βιομηχανία χάρτου και τη βιομηχανία του κατασκευαστικού κλάδου. Σημαντικά, ακόμη, ποσά βιομάζας χρησιμοποιούνται ως καύσιμα (Lens et al. 2005).

περιέχουν αποκλειστικά κυτταρίνη (και όχι άλλα ξυλώδη συστατικά, όπως η λιγνίνη), συνεπάγεται πως απαιτείται μεγαλύτερη κατανάλωση ξύλων ανά μονάδα μάζας παραγόμενου προϊόντος. Όμως τα χαρτιά αυτά, λόγω της προαναφερθείσας συστάσεώς τους, δύνανται να ανακυκλωθούν προς ένα πολύ μεγαλύτερο εύρος προϊόντων (Thompson 1992).

Σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις για την παραγωγή ενός τόνου χαρτιών γραφής και εκτύπωσης χρειάζονται 17 έως 31 δένδρα. Οι υπολογισμοί αυτοί έχουν στηριχθεί στην παραδοχή ότι για την παραγωγή του χαρτιού χρησιμοποιήθηκε μίγμα ξυλείας από αειθαλή (κωνοφόρα) και φυλλοβόλα δέντρα, ύψους 12 m και διαμέτρου 15-20 cm (μεγέθους, δηλαδή, που αντιστοιχεί στην κατάλληλη περίοδο ανάπτυξης των δέντρων για να αξιοποιηθούν από τις χαρτοβιομηχανίες) και πως υπεβλήθησαν σε χημική πολτοποίηση (Thompson 1992). Σύμφωνα με άλλες πηγές για την παραγωγή 1tn χαρτιού απαιτούνται 24 δέντρα (Kinsella 2012) και, συγκεκριμένα, για 1 tn κυματοειδούς χαρτοκιβωτίου, δημοσιογραφικού χαρτιού και χαρτιού γραφής και εκτύπωσης απαιτούνται αντιστοίχως 3,03, 2,09 και 3,95 tn ξύλου (υγρασίας 50%) (Environmental Defence 2002). Ανεξαρτήτως, όμως, από τον ακριβή υπολογισμό των δέντρων που καταναλώνονται για την παραγωγή πρωτογενούς χαρτόμαζας, είναι σαφές πως η ανακύκλωση προϊόντων χάρτου, και ειδικότερα χαρτιών χημικής χαρτόμαζας, συνεισφέρει σημαντικά στη διατήρηση του δασικού πλούτου. Επ' αυτού, ας ληφθεί υπ' όψιν πως στις Η.Π.Α., για παράδειγμα, κόβονται κάθε χρόνο 100.000.000 δέντρα που αξιοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων χάρτου (Thompson 1992).

3.2.2 Ζητήματα περί της διαχείρισης στερεών απορριμμάτων

Η απόθεση ενός τόνου παλαιόχαρτου σε χώρους διάθεσης απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) απαιτεί περίπου 2,3 m³. Συνεπώς, η παραγωγή ενός τόνου χαρτιού από ανακτημένες ίνες συνεπάγεται την εξοικονόμηση πολύτιμου χώρου διάθεσης απορριμμάτων. Η επιλογή της καύσης του παλαιόχαρτου οδηγεί και αυτή στην εξοικονόμηση χώρου διάθεσης απορριμμάτων, αλλά σε μικρότερο ποσοστό απ' ό,τι συμβαίνει με την ανακύκλωση, καθώς στην περίπτωση αυτή απαιτείται η διαχείριση των σημαντικών ποσοτήτων τέφρας που παράγονται (Thompson 1992).

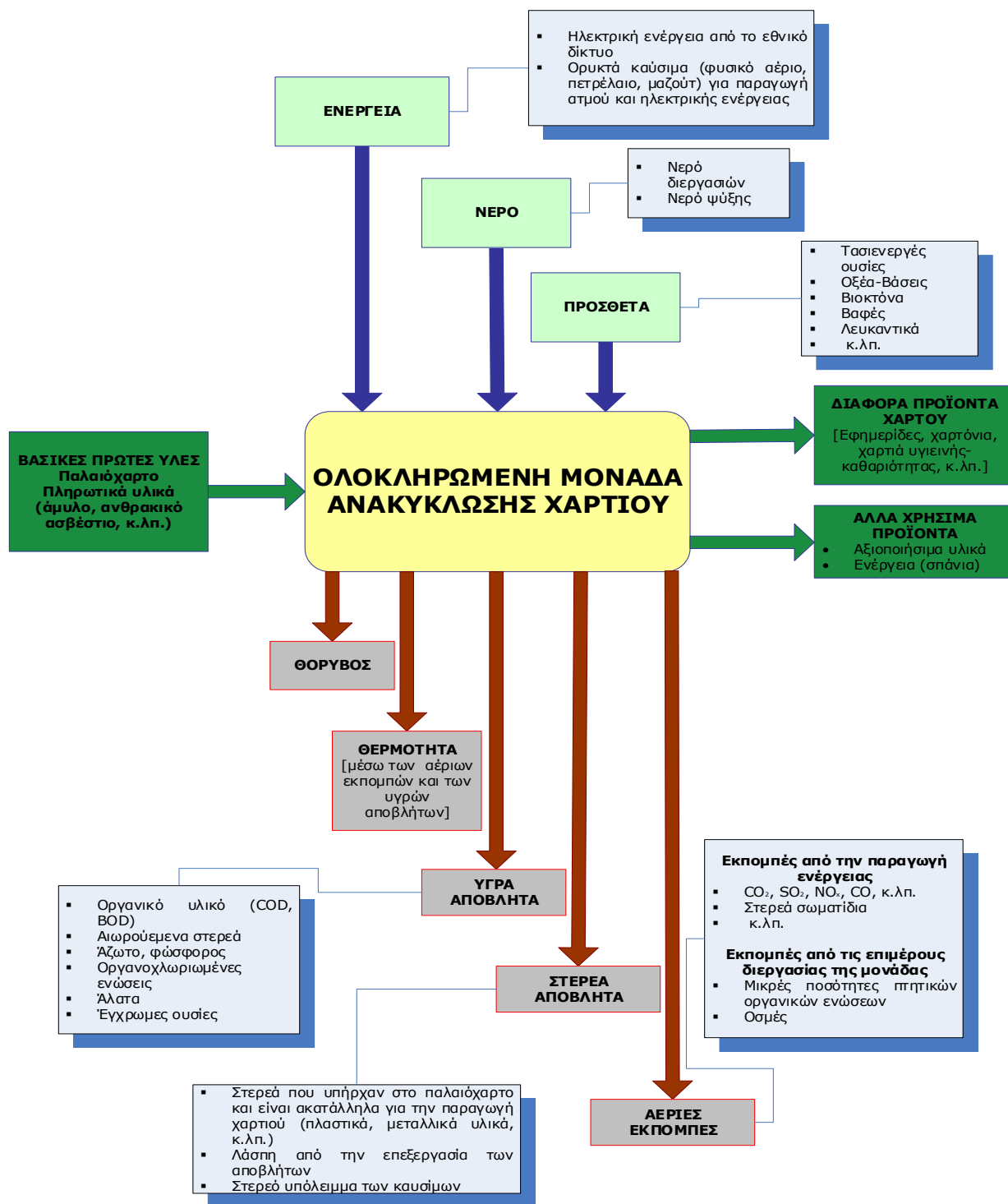
3.2.3 Κατανάλωση ενέργειας

Κατά την παραγωγή ανακυκλωμένου χαρτιού καταναλώνονται σημαντικά μικρότερα ποσά ενέργειας απ' ό,τι στην περίπτωση παραγωγής χαρτιού από παρθένες ίνες. Συγκεκριμένα, για την παραγωγή ενός τόνου πολτού από παλαιόχαρτο που υπόκειται σε απομελάνωση και λεύκανση απαιτείται 60 % λιγότερη ενέργεια απ' ό,τι στην περίπτωση παραγωγής ενός τόνου λευκασμένου πολτού kraft. Η εν λόγω εξοικονόμηση ενέργειας αντιστοιχεί σε 4.100 kWh ή, αλλιώς, στα ¾ της ενέργειας που καταναλώνει ένα αστικό νοικοκυριό σε ένα έτος για το φωτισμό και λοιπές χρήσεις (δεν συμπεριλαμβάνονται, σ' αυτές, χρήσεις που αφορούν συστήματα θέρμανσης και ψύξης της οικίας). Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί πως σήμερα οι μονάδες παραγωγής πρωτογενούς χαρτόμαζας αξιοποιούν, για την παραγωγή ενέργειας, σε μεγάλο βαθμό τα παραπροϊόντα του ξύλου. Έτσι, το 1989 στη Β. Αμερική, οι σχετικές μονάδες βασιζόνταν στην ηλεκτρική ενέργεια του εθνικού δικτύου διανομής σε ποσοστό 42 % της συνολικής ενέργειας που καταναλώναν. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να μη παρατηρούνται σημαντικές διαφορές ως προς τις ποσότητες της ηλεκτρικής ενέργειας που λαμβάνονται από το εθνικό δίκτυο διανομής στις δύο περιπτώσεις (μονάδες παράγωγης χαρτιών από παρθένες ίνες και από παλαιόχαρτο) αξιοσημείωτες διαφορές. Παρόλα αυτά η συνολική κατανάλωση ενέργειας συνιστά έναν πολύ σημαντικό παράγοντα από άποψη περιβαλλοντικών κριτηρίων (εκπομπές αέριων του θερμοκηπίου, διασπάθιση ορυκτών καυσίμων πόρων, κ.λπ.) (Thompson 1992).

3.2.4 Αέριες εκπομπές

Έχει διαπιστωθεί πως η ανακύκλωση χαρτιού παράγει πολύ λιγότερες αέριες εκπομπές από την πρωτογενή παραγωγή του. Σύμφωνα με αναφορά της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency) των ΗΠΑ, το 1974, για κάθε τόνο απομελανωμένου και λευκασμένου

ανακυκλωμένου πολτού προέκυπταν αέριες εκπομπές οι οποίες ήταν λιγότερες κατά 26 κιλά από αυτές οι οποίες προέκυπταν κατά την παραγωγή ισοδύναμης ποσότητας λευκασμένου kraft πολτού από παρθένες ίνες. Σήμερα, η υιοθέτηση τεχνολογιών προστασίας του περιβάλλοντος από τις κλασικές χαρτοβιομηχανίες έχει αμβλύνει την προαναφερθείσα διαφορά (Thompson 1992).



Εικόνα 23: Συνοπτική αναπαράσταση των ροών ύλης και ενέργειας σε μονάδα ανακύκλωσης παλιόχαρτου

3.2.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από το στάδιο της λεύκανσης

Ο μηχανικός πολτός, αν δεν υποβληθεί σε λεύκανση, έχει βαθύ καστανό χρώμα. Αντιθέτως ο απομελανωμένος πολτός που παράγεται από την ανακύκλωση παλιόχαρτου παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη λευκότητα. Η λευκότητα αυτή εξαρτάται από το είδος των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ανακυκλωμένου χαρτιού. Παραδείγματος χάριν, ο πολτός από

ανακυκλωμένα χαρτιά υψηλότερης ποιότητας (όπως αυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης) παρουσιάζει πολύ υψηλή λευκότητα. Έτσι, οι απομελανωμένοι πολτοί απαιτούν σημαντικά λιγότερα ποσά λευκαντικών μέσων απ' ό,τι οι πολτοί από παρθένες ίνες. Μερικές φορές η μείωση της ποσότητας των εν λόγω αντιδραστηρίων ανέρχεται σε ποσοστό, περίπου, 90 % (Thompson 1992).

Η λεύκανση με χλώριο έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή χλωριωμένων υδρογονανθράκων, και ιδιαίτερα φουρανίων. Κατά τη δεκαετία του '70 και του '80 το συγκεκριμένο περιβαλλοντικό ζήτημα ήταν πολύ έντονο και ξεκίνησαν οι πρώτες προσπάθειες για την άμβλυσή του. Έτσι, τα τελευταία χρόνια αυτή η μέθοδος λεύκανσης έχει αντικατασταθεί από άλλες που χρησιμοποιούν λιγότερο επιβλαβή λευκαντικά μέσα, όπως το όζον και το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Αυτές, όμως, οι μέθοδοι παρουσιάζουν ελαφρά μικρότερη αποτελεσματικότητα (Thompson 1992, Thompson & Forster 2003).

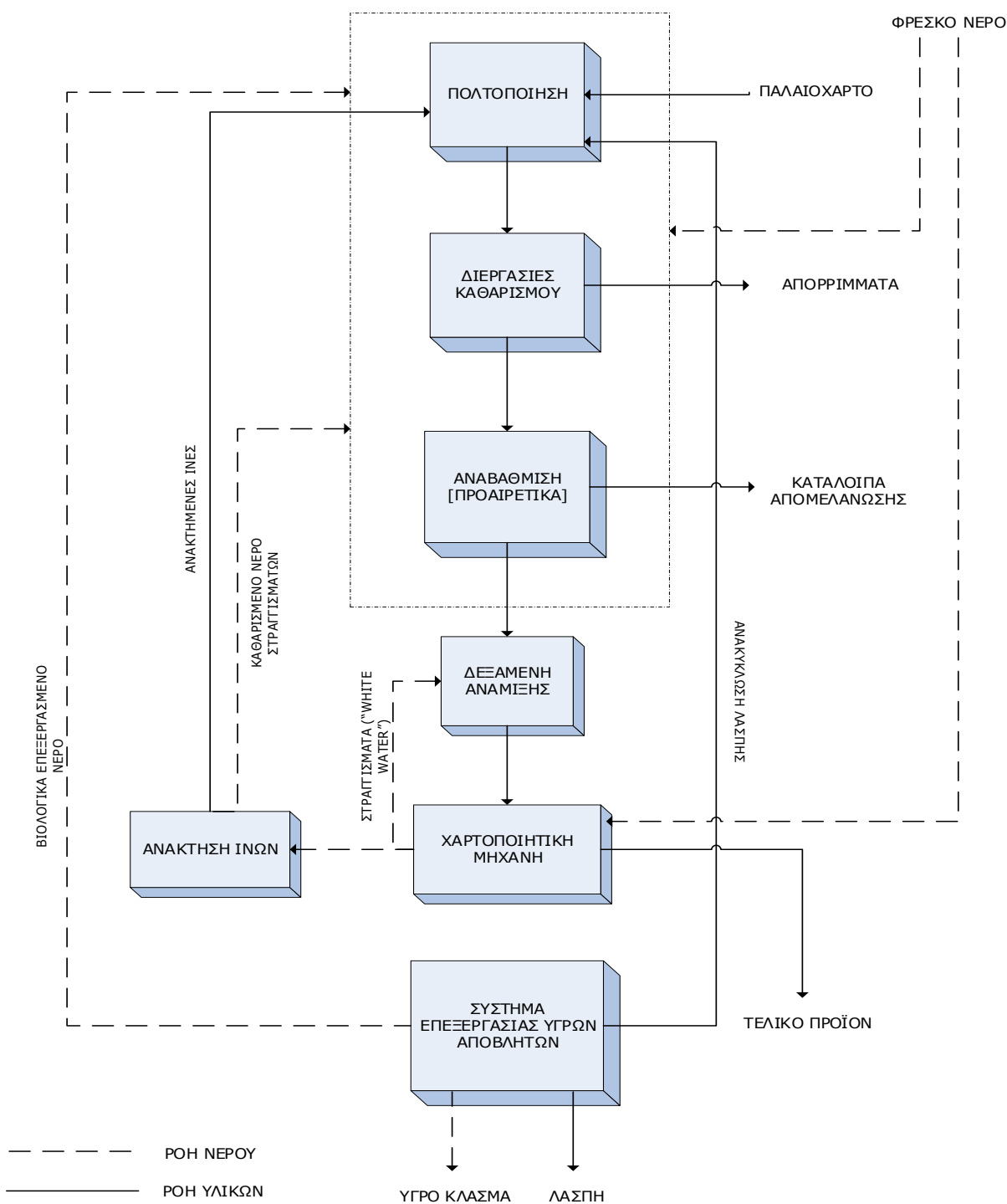
3.3 Περιβαλλοντικά ζητήματα κατά την παραγωγή ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου

Μία μονάδα ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου συνιστά ένα πολύπλοκο σύστημα όπου εισρέει και εκρέει μία πλειάδα υλικών, που τις περισσότερες φορές είναι πολύ δύσκολο να καταγραφούν πλήρως. Επίσης, η λειτουργία μίας τέτοιας μονάδας σχετίζεται σχεδόν με όλες τις κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων (κατανάλωση φυσικών πόρων, αέρια ρύπανση, υδατική ρύπανση, παραγωγή στερεών απορριμμάτων, κ.λπ.). Στην **Εικόνα 23** αναπαριστώνται, συνοπτικά, οι ροές που αφορούν μία μονάδα ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου.

3.3.1 Κατανάλωση νερού

Σε γενικές γραμμές οι χαρτοβιομηχανίες καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, για την παραγωγή ενός τόνου χαρτιού απαιτούνταν 500 έως 1.000 m³ νερού. Σήμερα η μεγαλύτερη ποσότητα αυτού ανακυκλώνεται και έτσι η «καθαρή» καταναλισκόμενη ποσότητα νερού είναι περιορισμένη (βλ. **Εικόνα 24**). Ειδικότερα τα τελευταία 20 έτη έχει παρατηρηθεί μία σημαντική τάση εξοικονόμησης του νερού που χρησιμοποιείται από τις μονάδες του κλάδου (είτε μονάδες παραγωγής πρωτογενών χαρτιών είτε μονάδες ανακύκλωσης). Για παράδειγμα, σε ό,τι αφορά τη γερμανική χαρτοβιομηχανία αναφέρονται καταναλώσεις (φρέσκου) νερού που κυμαίνονται περί των 13 m³ ανά τόνο προϊόντος (Holik 2006).

Στην Ευρώπη, οι μονάδες παραγωγής ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου αξιοποιούν είτε τα επιφανειακά είτε τα υπόγεια ύδατα. Αναλόγως του είδους του χαρτιού που παράγει η εκάστοτε μονάδα, το νερό θα πρέπει να υποστεί μία προεπεξεργασία, ούτως ώστε να καταστεί κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί στις επακόλουθες διεργασίες. Εφ' όσον κριθεί αναγκαίο, απομακρύνονται τα ιόντα σιδήρου και μαγγανίου μερικές φορές τα άλγη και τα συστατικά εκείνα που αυξάνουν τη θολερότητα του νερού με κροκιδωτικά μέσα ή με διήθηση (με τη διέλευση του νερού από στρώμα άμμου ή άλλων μικρόκοκκων υλικών). Σε μία χαρτοβιομηχανία, το νερό χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών: στις διεργασίες παραγωγής χαρτιού ως μέσο αραίωσης, στα συστήματα ψύξης ως το κυκλοφορούν μέσο ανταλλαγής θερμότητας και στην παραγωγή ατμού (IPPC 2001).



Εικόνα 24: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μονάδων παραγωγής προϊόντων χάρτου (IPPC 2001) /Ιδία επεξεργασία

Όλες οι μονάδες παραγωγής ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου ανακυκλώνουν το νερό που αποστραγγίζει από τα συστήματα φυλλοποίησης ("white water"). Το νερό αυτό ανακυκλώνεται, χωρίς να υποστεί επεξεργασία, ως μέσο διάλυσης στη δεξαμενή ανάμιξης ή επαναχρησιμοποιείται, μετά από τον καθαρισμό (κατά των οποίο απομακρύνονται, κυρίως, οι περιεχόμενες ίνες) του στην μονάδα ανάκτησης ινών, σε διεργασίες όπου απαιτείται νερό υψηλών ποιοτικών χαρακτηριστικών. Το ποσοστό ανακύκλωσης του νερού εξαρτάται από την ποιότητα των τελικών προϊόντων και από τον βαθμό καθαρισμού αυτού, που επιτυγχάνεται στη μονάδα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (IPPC 2001). Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται οι «καθαρές» καταναλώσεις νερού αναλόγως του είδους των παραγόμενων προϊόντων από ανακυκλωμένες ίνες.

Πίνακας 15: Κατανάλωση νερού κατά την παραγωγή διαφόρων δευτερογενών προϊόντων χάρτου (IPPC 2001)

Προϊόν	«Καθαρή» κατανάλωση νερού (m ³ /tn προϊόντος)*
Κυματοειδή χαρτοκιβώτια και χαρτιά συσκευασίας	1,5-10
Δημοσιογραφικό χαρτί	10-20
Χαρτιά υγιεινής/καθαριότητας	5-100
Χαρτιά γραφής και εκτύπωσης	7-20

*1,5 m³ νερού/tn παραγόμενου χαρτιού εξατμίζεται στο στάδιο ξήρανσης και έτσι δεν λογίζεται ως απόβλητο

Στις περιπτώσεις των μονάδων παραγωγής ανακυκλωμένων κυματοειδών χαρτιών όπου δεν πραγματοποιείται το στάδιο της απομελάνωσης απαιτείται απομελάνωση, το φρέσκο νερό χρησιμοποιείται μόνο στη μηχανή χαρτοποίησης και για την προετοιμασία των αντιδραστηρίων. Τα στραγγίσματα ανακυκλώνονται και οδηγούνται στα στάδια προετοιμασίας των πρώτων υλών και στα στάδια καθαρισμού του αιωρήματος των ινών. Ένα τμήμα του νερού οδηγείται στη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων. Σημειώνεται πως περίπου 1,5 m³ νερού ανά τόνο παραγόμενου προϊόντος εξατμίζεται κατά τα στάδια ξήρανσης του χαρτιού. Εκτιμάται πως το νερό ανακυκλώνεται περίπου 33 φορές (IPPC 2001).

3.3.2 Κατανάλωση ενέργειας

Οι μονάδες παραγωγής προϊόντων χάρτου απαιτούν τη χρήση σημαντικών ποσοτήτων ατμού για τη θέρμανση νερού, πολτού, αέρα και χημικών αντιδραστηρίων στις επιθυμητές, για κάθε διεργασία, θερμοκρασίες και, πρωτίστως, για τη ξήρανση του χαρτιού. Παράλληλα, απαιτείται η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας για τη λειτουργία διαφόρων διατάξεων. Στις συγκεκριμένες μονάδες, η κατανάλωση ενέργειας συνιστά την κύρια παράμετρο αύξησης του λειτουργικού κόστους. Στην περίπτωση της ανακύκλωσης του χαρτιού, το στάδιο της πολτοποίησης απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας από το αντίστοιχο στάδιο κατά την (πρωτογενή) παραγωγή χημικού και, ειδικότερα, μηχανικού πολτού. Παραδείγματος χάριν, στην Ολλανδία μία μέση κατανάλωση ενέργειας κατά την πολτοποίηση, για την περίπτωση της ανακύκλωσης, εκτιμάται σε 322 kWh/tn (1,2 GJ/tn) χαρτιού. Η ολική κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται σε 10,9 GJ/tn χαρτιού, στην περίπτωση των μονάδων στις οποίες δεν εφαρμόζεται απομελάνωση, και 12,1 GJ/tn χαρτιού, στην περίπτωση των μονάδων που εφαρμόζεται απομελάνωση (IPPC 2001).

Στις μονάδες ανακύκλωσης χάρτου, ο ατμός, σχεδόν στο σύνολο των περιπτώσεων, παράγεται στην ίδια τη μονάδα. Η ηλεκτρική ενέργεια λαμβάνεται, εφ' όσον είναι αναγκαίο, από το εθνικό δίκτυο διανομής ηλεκτρισμού. Οι χαρτοβιομηχανίες καταναλώνουν ατμό και ηλεκτρική ενέργεια σε αναλογία που καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική την εγκατάσταση συστημάτων συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (Σ.Η.Θ.). Τα συστήματα αυτά αξιοποιούν και την εκλυόμενη θερμότητα της καύσης και, ως εκ τούτου, παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη απόδοση, που κυμαίνεται από 80 έως 95 %, έναντι των συμβατικών συστημάτων αποκλειστικής παραγωγής ηλεκτρισμού (απόδοση περίπου 40 %) ή αποκλειστικής παραγωγής θερμότητας. Στην περίπτωση των χαρτοβιομηχανιών, τα συστήματα αυτά παράγουν, συχνά, περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια απ' αυτή που απαιτείται για την αντίστοιχη κατανάλωση ατμού. Η πλεονάζουσα αυτή ενέργεια συνήθως διατίθεται στο εθνικό δίκτυο διανομής ηλεκτρισμού. Ο **Πίνακας 16** παραθέτει στοιχεία για την κατανάλωση ενέργειας και την κατανομή της στις διαφορετικές διεργασίες παραγωγής ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου.

Για την αξιοποίηση των στοιχείων του πίνακα αυτού και τη σύγκριση αυτών με άλλα αντίστοιχα θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν τα ακόλουθα:

- Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται κυρίως από το είδος των πρώτων υλών.

- Η αποτελεσματικότητα της συλλογής και της διαλογής απορριμμάτων, η οποία διαφέρει αναλόγως του κράτους αλλά και των επιμέρους περιοχών, επηρεάζει την ποιότητα των πρώτων υλών.
- Στις περιπτώσεις χαμηλής ποιότητας ανακτημένου παλιοχάρτου, η μονάδα παραγωγής ανακυκλωμένων χάρτινων προϊόντων οδηγείται στην εφαρμογή επιπρόσθετων διεργασιών που αφορούν στο στάδιο προετοιμασίας των πρώτων υλών.
- Συνήθως, σε αναφορές περί της καταναλισκόμενης ενέργειας τέτοιων μονάδων δεν περιλαμβάνεται το σύνολο του εγκαταστημένου εξοπλισμού (π.χ. οι αντλίες και οι αναδευτήρες δεν λαμβάνονται υπ' όψιν). Αυτά τα στοιχεία παρόλο που δεν επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος, είναι σημαντικά από ενεργειακής πλευράς.
- Η συνεισφορά των αντλιών και των αναδευτήρων στη συνολική εγκατεστημένη ισχύ κυμαίνεται από 20 έως 30%. Υπό μία, λοιπόν, ενεργειακή προσέγγιση, τα συστήματα διεργασιών που παρουσιάζουν μειωμένο αριθμό αντλιών και αναδευτήρων καθίστανται ιδιαίτερα ελκυστικά.
- Τα περιφερειακά υποσυστήματα για τη διαχείριση του νερού, της λάσπης και των απορριπτόμενων υλικών δεν περιλαμβάνονται στον ανωτέρω πίνακα, καθώς δεν θεωρούνται ως συστήματα του κύριου εξοπλισμού.
- Σημειώνεται πως υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ της εγκατεστημένης ισχύος (κύριου εξοπλισμού) και της μέσης κατανάλωσης ισχύος που στην πράξη λαμβάνει χώρα. Θα μπορούσε να θεωρηθεί πως η πραγματικά καταναλισκόμενη ισχύς είναι περίπου το 70-75 % της εγκατεστημένης ισχύος. Το ποσοστό αυτό ποικίλει αναλόγως των επιμέρους διεργασιών του αναγκαίου για αυτές εξοπλισμού.

Πίνακας 16: Κατανάλωση ενέργειας σε βιομηχανίες ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου (IPPC 2001)

	Βιομηχανία παραγωγής χαρτιού tissue, εφοδιασμένη με γραμμή απομελάνωσης (200 tn/ημέρα)	Βιομηχανία παραγωγής εφημερίδων, εφοδιασμένη με γραμμή απομελάνωσης (1000 tn/ημέρα)
Πρώτες ύλες	Παλαιά περιοδικά και μικτά χαρτιά γραφείου	Παλαιές εφημερίδες και παλαιά περιοδικά
Απόδοση	55-60%	80%
Συνολική κατανάλωση ενέργειας	230 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	300 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Συνολική κατανάλωση ατμού χαμηλής πίεσης	0,3 tn ατμού/tn απομελανωμένου πολτού	0,3 tn ατμού/tn απομελανωμένου πολτού
Ενεργειακές καταναλώσεις για τις βασικότερες διεργασίες		
Διάταξη μεταφοράς πρώτων υλών	1 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	0,4 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Πολτοποίηση υψηλής περιεκτικότητας	39 kWh/tn απομελανωμένου πολτού (συνεχούς ροής πολτοποίηση ⁽¹⁾ , εφαρμογή και τυπικής διάταξης κοσκίνισματος)	16 kWh/tn (drum pulper)
Τυπικό κοσκίνισμα	Δεν απαιτείται	18,5 kWh/tn
Καθαρισμός μέσης περιεκτικότητας (MC-Cleaner)	Ενέργεια για την άντληση	Ενέργεια για την άντληση
Απομάκρυνση άμμου (cleaner)	Ενέργεια για την άντληση	Ενέργεια για την άντληση
Κοσκίνισμα (Fine Screening)	17 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	22 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Επίπλευση	18 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	33 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Έκπλυση I	8 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	Δεν εφαρμόζεται

	Βιομηχανία παραγωγής χαρτιού tissue, εφοδιασμένη με γραμμή απομελάνωσης (200 tn/ημέρα)	Βιομηχανία παραγωγής εφημερίδων, εφοδιασμένη με γραμμή απομελάνωσης (1000 tn/ημέρα)
Πάχυνση μέσω δισκοφίλτρων	Δεν απαιτείται	1 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Διασπορά (συμπεριλαμβανομένου σταδίου πάχυνσης)	55 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	67 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Επίπλευση Διαλελυμένου Αέρα (DAF)	Ανεπαρκή δεδομένα για το συγκεκριμένο υπολογισμό	Ανεπαρκή δεδομένα για το συγκεκριμένο υπολογισμό
Επίπλευση II	5 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	19 kWh/tn απομελανωμένου πολτού
Έκπλυση II	10 kWh/tn απομελανωμένου πολτού	Δεν εφαρμόζεται
Σύνολο αντλιών	Δεν συμπεριλαμβάνονται	91 kWh/tn ⁽²⁾ απομελανωμένου πολτού

Επεξηγήσεις: Υπό κανονικές συνθήκες, οι τιμές της κατανάλωσης ενέργειας παρουσιάζονται ως εγκατεστημένες ισχύες. Όταν απαιτείται η μετατροπή αυτών σε κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα μάζας προϊόντος θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μία προσεγγιστική αναγωγή, που να ανταποκρίνεται στις πραγματικές συνθήκες.

- Στις περιπτώσεις των μονάδων που εφαρμόζουν πολτοποίηση κατά παρτίδες απαιτείται επιπλέον ενέργεια.
- Περιλαμβάνονται όλες οι αντλίες και όλοι οι αναδευτήρες, εκτός από εκείνες/εκείνους που αφορούν στο στάδιο της επίπλευσης

Πρέπει να επισημανθεί πως, κατ' αρχήν, η ενεργειακή κατανάλωση μίας βιομηχανίας ανακύκλωσης χάρτου εξαρτάται από τον σχεδιασμό, το είδος και το πλήθος των επιμέρους διεργασιών. Η επιλογή των χαρακτηριστικών των διεργασιών εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Ειδικά οι διεργασίες που αποσκοπούν στην αύξηση της λευκότητας και στη μείωση των ορατών στιγμάτων του παραγόμενου χαρτιού οδηγούν σε σημαντική αύξηση της καταναλισκόμενης ενέργειας. Για παράδειγμα, στη Γερμανία, μία μονάδα παραγωγής ανακυκλωμένου δημοσιογραφικού χαρτιού, με δυνατότητα να διαχειρίζεται 1.900 τόνους ανακτημένου χαρτιού ανά ημέρα, παρουσίασε σημαντική αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας όταν πρόσθεσε ένα στάδιο λεύκανσης με υπεροξειδίο του υδρογόνου και ένα στάδιο συμπληρωματικής απομελάνωσης με τη μέθοδο της επίπλευσης (υπήρχε ήδη μία διάταξη επίπλευσης), με στόχο την αναβάθμιση των οπτικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος. Πριν την προαναφερθείσα επένδυση απαιτούντο 350 kWh/tn προϊόντος και 250 tn ατμού ανά ημέρα, ενώ ύστερα απ' αυτή, η κατανάλωση ενέργειας ανήλθε στις 420 kWh/tn προϊόντος. Θα πρέπει, ακόμη, να λαμβάνεται υπ' όψιν πως η ενέργεια που λαμβάνεται από το εθνικό ηλεκτρικό δίκτυο διανομής συχνά παράγεται με απόδοση που κυμαίνεται στο 38 %. Έτσι, για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται να καταναλωθεί σε μία μονάδα παραγωγής ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου (0,35-0,45 kWh/kg απομελανωμένου πολτού) απαιτείται ουσιαστικά η κατανάλωση 1-1,3 kWh/kg απομελανωμένου πολτού (IPPC 2001).

3.3.3 Υγρά απόβλητα

Ο όγκος των υγρών αποβλήτων των χαρτοβιομηχανιών κυμαίνεται, σε γενικές γραμμές, από 1,5 m³ έως 60 m³ ανά τόνο παραγόμενων προϊόντων (Asghar et al. 2008). Το ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων (όπως, εξάλλου, και η καταναλισκόμενη ενέργεια και η παραγωγή στερεών απορριμμάτων) μίας μονάδας παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού σχετίζεται με την ποιότητα των πρώτων υλών, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος και τις τεχνολογίες επεξεργασίας που εφαρμόζονται. Τα απόβλητα αυτά παράγονται κυρίως κατά τα στάδια στα οποία απομακρύνονται, από το αιώρημα ινών, εκείνα τα συστατικά που συνιστούν ρύπους, ήτοι υποβαθμίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων σταδίων είναι αυτά του καθαρίσματος (cleaning) και της απομελάνωσης. Σημειώνεται πως συχνή πρακτική αποτελεί η μερική χρήση των υγρών αποβλήτων στα στάδια που το νερό της διεργασίας είναι ιδιαίτερα ρυπασμένο. Δηλαδή, συνηθίζεται η ανακύκλωση

των υγρών αποβλήτων προς τα στάδια εκείνα που δεν απαιτείται η χρήση καθαρού νερού. Εν κατακλείδι, τα απόβλητα μίας τέτοιας βιομηχανίας αποτελούνται από: το υγρό κλάσμα που απομακρύνεται από τα κόσκια και τις διατάξεις φυγοκέντρισης, τα διηθήματα των διατάξεων έκπλυσης, πάχυνσης και διαχείρισης λάσπης και την πλεονάζουσα ποσότητα των στραγγισμάτων των μηχανών φυλλοποίησης (αναλόγως, βέβαια, του ποσοστού ανακύκλωσης του υγρού κλάσματος) (IPPC 2001).

Τα υγρά απόβλητα των ευρωπαϊκών χαρτοβιομηχανιών διοχετεύονται σε επιφανειακούς υδατικούς αποδέκτες μετά από μερικά στάδια επεξεργασίας αυτών (πρωτοβάθμια και βιολογική επεξεργασία) ή οδηγούνται σε μία μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τους, ούτως ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε διαλυμένα στερεά (IPPC 2001). Στη Γερμανία, για παράδειγμα, τα υγρά απόβλητα των χαρτοβιομηχανιών, ως επί το πλείστον, επεξεργάζονται με βιολογικές μεθόδους, είτε σε κεντρικές μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων (18 % του συνολικού όγκου παραγόμενων αποβλήτων) είτε σε αντίστοιχες μονάδες που είναι εγκαταστημένες στις ίδιες τις χαρτοβιομηχανίες (74 % του συνολικού όγκου παραγόμενων αποβλήτων). Αξίζει να αναφερθεί πως το 4 % της ετήσιας ποσότητας παραχθέντων προϊόντων χάρτου παράγεται σε βιομηχανίες με πλήρως κλειστό κύκλωμα νερού, γεγονός που συνεπάγεται την μηδενική παραγωγή υγρών αποβλήτων (Holik 2006).

Στους ακόλουθους πίνακες (**Πίνακας 17** και **Πίνακας 18**) παρατίθενται στοιχεία για το ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού.

Πίνακας 17: Μέσες τιμές ρυπαντικού φορτίου υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού, μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία και πριν διοχετευθούν σε μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων (IPPC 2001)

Παράμετρος	Βιομηχανίες χωρίς απομελάνωση		Βιομηχανίες με απομελάνωση	
	mg/L (ελάχ.-μέγ.)	kg/tn προϊόντος (ελάχ.-μέγ.)	mg/L (ελάχ.-μέγ.)	kg/tn προϊόντος (ελάχ.-μέγ.)
BOD ₅	1.900	4,7	550	10
COD	3.800 (570-9.000)	9,4 (1,2-24)	1.100 (440-1.900)	20 (7-40)
TKN ⁽¹⁾	16 (10-40)	0,05 (0,02-0,1)	20 (13-25)	0,35 (0,19-0,62)
Όγκος αποβλήτων		5,5 (0,4-15,5) m ³ /tn		15 (9-39) m ³ /tn

(1) TKN: Ως άζωτο Kjeldahl ορίζεται το άθροισμα του οργανικού και του αμμωνιακού αζώτου.

3.3.3.1 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Η αύξηση της τιμής της παραμέτρου του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) οφείλεται τόσο στις πρώτες ύλες όσο και στα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται. Οι διεργασίες απομελάνωσης και λεύκανσης ελευθερώνουν από το παλαιόχαρτο σημαντική ποσότητα συστατικών που οδηγούν σε αύξηση του COD. Τα δεδομένα περί της τιμής της παραμέτρου του COD για τις περιπτώσεις των μονάδων που απορρίπτουν τα υγρά απόβλητά τους στο δίκτυο αστικών λυμάτων παρουσιάζουν σημαντικές αυξομειώσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το στάδιο της επεξεργασίας που λαμβάνει χώρα στη βιομηχανία τη χρονική στιγμή της λήψης δειγμάτων. Στην περίπτωση των βιομηχανιών που είναι εφοδιασμένες με μονάδα βιολογικής επεξεργασίας, τα σχετικά δεδομένα παρουσιάζουν εμφανώς μικρότερες αυξομειώσεις. Όταν εφαρμόζονται και διεργασίες απομελάνωσης οι τιμές του COD είναι αρκετά μεγαλύτερες από εκείνες που παρατηρούνται όταν οι προηγούμενες διεργασίες δεν εφαρμόζονται. Στην τελευταία περίπτωση, θα μπορούσε να λεχθεί ότι «το περισσότερο COD παραμένει στο προϊόν» (IPPC 2001).

Πίνακας 18: Μέσες τιμές ρυπαντικού φορτίου υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού, μετά από επιτόπια πρωτοβάθμια και βιολογική επεξεργασία (IPPC 2001)

Παράμετρος	Βιομηχανίες χωρίς απομελάνωση		Βιομηχανίες με απομελάνωση	
	mg/L (ελάχ.-μέγ.)	kg/tn προϊόντος (ελάχ.-μέγ.)	mg/L (ελάχ.-μέγ.)	kg/tn προϊόντος (ελάχ.-μέγ.)
BOD ₅ προ της επεξεργασίας	1.800	12,3	770	8,3
BOD ₅ μετά την επεξεργασία	10 (3-28)	0,06 (0,01-0,13)	9	0,09
COD προ της επεξεργασίας	3.200	22	1.900	21
COD μετά την επεξεργασία	150 (60-720)	0,77 (0,29-1,12)	290	3,1
TKN ⁽¹⁾	5,6 (3-13)	0,03 (0,01-0,04)	7,8	0,08
Φώσφορος	1,5 (0,5-1,8)	0,01	άγνωστο	άγνωστο
Ολικά διαλυμένα στερεά (TSS)	25 (17-40)	0,13 (0,06-0,21)	άγνωστο	άγνωστο
Όγκος αποβλήτων		5,7 (3,1-11) m ³ /tn		11 m ³ /tn

TKN⁽¹⁾: Ως άζωτο Kjeldahl ορίζεται το άθροισμα του οργανικού και του αμμωνιακού αζώτου.

3.3.3.2 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD)

Οι τιμές που αφορούν το BOD των αποβλήτων δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των βιομηχανιών που εφαρμόζουν απομελάνωση και αυτών που δεν περιλαμβάνουν ένα τέτοιο στάδιο στην παραγωγική τους διαδικασία. Σε αρκούντως αποτελεσματικά συστήματα βιολογικής επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών, η τιμή του BOD₅ (μετά την επεξεργασία των αποβλήτων) μειώνεται, περίπου, σε 20 mg/L, ανεξαρτήτως από την αντίστοιχη τιμή στην είσοδο των συστημάτων. Σύμφωνα με μερικές αναφορές, οι τιμές του BOD₅, μετά τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, κυμαίνεται από 0,01 έως 0,13 kg/tn παραγόμενου προϊόντος χάρτου. Ο λόγος BOD₅/COD των υγρών αποβλήτων, που παράγονται από τις χαρτοβιομηχανίες, μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τους κυμαίνεται, περίπου, στο 0,5 υποδεικνύοντας, έτσι, πως το οργανικό φορτίο αυτών είναι ευκόλως βιοαποδομήσιμα (IPPC 2001).

3.3.3.3 Θρεπτικά

Συνήθως τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών ανακύκλωσης χάρτου (όπως και των χαρτοβιομηχανιών) παρουσιάζουν μικρή περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορο). Για το λόγο αυτό θα πρέπει να προστίθενται τέτοια συστατικά, με τη μορφή αλάτων (π.χ. ουρίας και φωσφορικού οξέος), στη μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ούτως ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της τελευταίας. Συνήθως απαιτείται αναλογία BOD₅/N/P ίση με 100/5/1. Ποσότητες οργανικού αζώτου είναι δυνατόν να προέρχονται από μερικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη μονάδα ανακύκλωση χαρτιού. Κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας, ένα μέρος αυτών

υδρολύονται σε αμμωνιακά (ammonium) και, ακολούθως, μετατρέπονται σε νιτρικά συστατικά (IPPC 2001).

3.3.3.4 Ολικά διαλυμένα στερεά

Τα δεδομένα για τα ολικά διαλυμένα στερεά παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις. Αυτές οφείλονται κυρίως στην αποτελεσματικότητα της μονάδας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Εξαιτίας του είδους των οργανικών συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα των χαρτοβιομηχανιών παρουσιάζεται μία τάση δημιουργίας μεγάλων ποσοτήτων λάσπης στο σύστημα επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών. Συνεπώς απαιτείται η λήψη μέτρων ώστε να αποφευχθεί ή να ελεγχθεί το ανεπιθύμητο αυτό φαινόμενο (IPPC 2001).

3.3.3.5 Βαρέα μέταλλα

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στις υγρές εκροές των χαρτοβιομηχανιών είναι συνήθως πολύ μικρή. Επίσης, δεν παρουσιάζεται αξιοσημείωτη αύξηση αυτής στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ανακτημένες ίνες για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Παρόλα αυτά, μερικές σποραδικές μετρήσεις σε ολλανδικές μονάδες ανακύκλωσης χάρτου που ήταν εφοδιασμένες με συστήματα απομελάνωσης έδειξαν πως, σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι πιθανό να περιέχονται στα απόβλητα αυξημένες ποσότητες χαλκού και ψευδάργυρου. Υπεύθυνα για την εν λόγω αύξηση των συγκεντρώσεων είναι κυρίως τα μελάνια που χρησιμοποιούνται στις διάφορες μεθόδους εκτύπωσης. Τα βαρέα μέταλλα που περιστασιακά περιέχονται στα απόβλητα εμφανίζονται, κυρίως, με τη μορφή σταθερών συμπλόκων (IPPC 2001).

3.3.3.6 Οργανοαλογονομένες ενώσεις και λοιπές ρυπαντικές ουσίες

Πηγές των περιεχόμενων οργανικών συστατικών είναι μερικά πρόσθετα (ειδικά αυτά που αφορούν στην αύξηση των αντοχών του χαρτιού σε συνθήκες υψηλής υγρασίας), μερικά ανακτημένα χαρτιά που παρήχθησαν από πολύ λευκασμένο με χλώριο και σπανιότερα μερικά μελάνια. Επειδή σήμερα η λεύκανση με χλώριο έχει πρακτικά εγκαταλειφθεί εξ αιτίας της ρυπάνσεως του περιβάλλοντος που προκαλεί, η συγκέντρωση οργανοαλογονομένων ενώσεων στα απόβλητα των βιομηχανιών ανακύκλωσης χάρτου παρουσιάζει πτωτική τάση τα τελευταία έτη. Περιστασιακές μετρήσεις σε ολλανδικές μονάδες παραγωγής ανακυκλωμένου χάρτου (με ή χωρίς εφαρμογή σταδίου απομελάνωσης) έδειξαν πως η μέση συγκέντρωσή τους είναι περίπου 200 μg/L (IPPC 2001).

Άλλοι οργανικοί ρύποι όπως οι χλωροφαινόλες ή τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια είναι δυνατόν να ανιχνευθούν στα υγρά απόβλητα μερικών βιομηχανιών ανακύκλωσης χάρτου σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και αναλόγως των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται (ανακτημένο χαρτί, μελάνια και πρόσθετα). Σε περιστασιακές σχετικές μετρήσεις σε βιομηχανίες ανακύκλωσης χάρτου στην Ολλανδία, παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις χλωροφαινολών μικρότερες του 1 μg/L (0,1-0,7 μg/L) και ιχνών πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (τιμές κοντά στα όρια ανίχνευσης, 0,11 μg/L) (IPPC 2001).

3.3.3.7 Άλατα

Άλατα, κυρίως θειικά και χλωριούχα, ευρίσκονται στα απόβλητα κυρίως επειδή περιέχονται στο παλαιόχαρτο και σε μερικά πρόσθετα (π.χ. θειικό αργίλιο). Αναλόγως του είδους των χαρτιών που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη της βιομηχανίας και του ποσοστού ανακύκλωσης του νερού της διεργασίας έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις αλάτων μέχρι 1.000 μg/L (IPPC 2001).

3.3.3.8 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Συνήθως για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων επιλέγεται η αερόβια επεξεργασία. Στις Η.Π.Α. η μέθοδος αυτή υιοθετήθηκε από τις χαρτοβιομηχανίες κατά τη δεκαετία του '60 (Biermann 1996). Με αυτή επιτυγχάνεται μείωση του BOD₅ κατά 90-98% και του COD κατά 80-95%. Μερικές φορές εφαρμόζεται και ένα επιπρόσθετο στάδιο καθαρισμού των αποβλήτων, με τη χρήση βιοφίλτρων. Τα τελευταία χρόνια, στις περιπτώσεις αποβλήτων με υψηλό περιεχόμενο οργανικού φορτίου

(COD>2.000 mg/L), εφαρμόζεται και η μέθοδος της αναερόβιας επεξεργασίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως συστήματα UASB. Η παραγόμενη ποσότητα λάσπης, εφ' όσον δεν είναι δυνατή η αξιοποίησή της από την ίδια τη χαρτοβιομηχανία, απομακρύνεται από τη μονάδα. Στις περιπτώσεις των αφυδατωμένων λασπών (δηλαδή αυτών οι οποίες εμφανίζουν περιεκτικότητα σε στερεά 20 έως 60 %) προτιμάται η απόθεση αυτών σε χώρους ταφής απορριμμάτων. Η αξιοποίηση του θερμικού περιεχόμενου αυτών (μέσω της καύσης) αποκτά συνεχώς μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Εναλλακτικά, οι συγκεκριμένες λάσπες μπορούν να κομποστοποιηθούν παράλληλα με γεωργικά υπολείμματα και να αξιοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικό ή να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα δομικών υλικών (Holík 2006). Τα τελευταία χρόνια έχουν θεσπιστεί αυστηροί κανόνες που αφορούν στη χρήση των λασπών αυτών στα γεωργικά εδάφη ως εδαφοβελτιωτικών. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στη συγκέντρωση των διοξινών και φουρανίων που περιέχονται σε αυτές (Biermann 1996).

3.3.4 Στερεά απορρίμματα

Η ευρωπαϊκή χαρτοβιομηχανία παράγει 11 εκατομμύρια τόνους απορριμμάτων ετησίως, με το 70 % αυτών να προέρχονται από μονάδες παραγωγής ανακυκλωμένων προϊόντων χάρτου (IPPC 2001). Τα περισσότερα υλικά που συνιστούν ανεπιθύμητα συστατικά κατά τις διεργασίες που εφαρμόζονται σε μία βιομηχανία ανακύκλωσης χάρτου καταλήγουν να απορρίπτονται ως στερεά. Στα στερεά αυτά απορρίμματα περιλαμβάνονται και οι ποσότητες λάσπης που παράγονται στη μονάδα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και, μερικές φορές, όταν εφαρμόζεται η επιτόπια καύση των απορριμμάτων, οι τέφρες. Διαφορετικής ποιότητας και σύστασης στερεά απορρίμματα παράγονται αναλόγως των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα τόσο στα παραγωγικά τμήματα των βιομηχανιών ανακύκλωσης χαρτιού όσο και στα συστήματα επεξεργασίας των αποβλήτων. Θα πρέπει το στερεό κλάσμα αποβλήτων να υπόκειται σε διεργασίες πάχυνσης και αφυδάτωσης ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της περιεκτικότητάς του σε ξηρή ύλη. Στον **Πίνακα 19** δίνονται τυπικές αποδεκτές τιμές περιεκτικότητας σε ξηρή μάζα των στερεών απορριμμάτων (IPPC 2001, Monte et al. 2009).

Πίνακας 19: Αποδεκτές τιμές περιεκτικότητας σε ξηρή ύλη των στερεών απορριμμάτων των βιομηχανιών παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού (IPPC 2001)

Συστήματα διαχείρισης στερεών απορριμμάτων	Υδραυλική πρέσα	Πρέσα πεπιεσμένου αέρα
Αποδεκτές τιμές ξηρού περιεχομένου για:		
την περίπτωση απορριμμάτων με <70% περιεχόμενο ινών	μέχρι 60%	55-58%
την περίπτωση απορριμμάτων με <30% περιεχόμενο ινών	περίπου 70%	60-63%
Ενεργειακή κατανάλωση (kWh/tn)	15-20	8-12

Θα πρέπει, στο σημείο αυτό, να γίνει ένας διαχωρισμός μεταξύ των διαφόρων κλασμάτων υλικών που συνιστούν τα στερεά απορρίμματα μίας βιομηχανίας παραγωγής ανακυκλωμένου χάρτου. Είναι λοιπόν δυνατόν να κατηγοριοποιηθούν τα στερεά απορρίμματα σ' αυτά που αποτελούν ξένες ύλες (π.χ. μεταλλικά υλικά, πλαστικά υλικά, κόλλες, κ.λπ.) για το παλαιόχαρτο και απομακρύνονται κατά τα πρώτα στάδια (καθαρισμού) της μονάδας, σε αυτά που απομακρύνονται κατά τα στάδια της απομελάνωσης (μελάνια και πληρωτικά υλικά) και στη λάσπη που παράγεται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η διάκριση αυτή γίνεται βάσει τόσο του είδους των στερεών απορριμμάτων (σύσταση, περιεκτικότητα υγρασίας) όσο και των σταδίων της διεργασίας στα οποία παράγονται.

Πίνακας 20: Απορριπτόμενα υλικά από τις βιομηχανίες ανακύκλωσης χάρτου αναλόγως της ποιότητας των τελικών προϊόντων (IPPC 2001, Holik 2006)

Προϊόν	Ποιότητες πρώτων υλών	Ξένες ύλες				Λάσπες	
		Συνολικές ποσότητες απορριπτόμενων υλικών	Μεγάλα και μεγάλης μάζας υλικά	Μικρά και μικρής μάζας υλικά	Από στάδιο απομελάνωσης	Από διεργασίες καθαρισμού νερού	Περιεχόμενες στα απόβλητα
Χαρτιά γραφής και εκτύπωσης	Εφημερίδες, περιοδικά, χαρτιά υψηλότερης ποιότητας	15-20	1-2	3-5	8-13	2-5	~1
		10-25	<1	<3	7-16	1-5	
Χαρτιά υγιεινής/ Καθαριότητας	Χαρτιά γραφείου, φάκελοι, συνήθεις ποιότητες	28-40	1-2	3-5	8-13	15-25	~1
Απομελανωμένος πολτός	Χαρτιά γραφείου	32-40	<1	4-5	12-15	15-25	~1
Κυματοειδή χαρτόνια	Χάρτινα απορρίμματα εμπορικών καταστάσεων και οικιών, kraft ποιότητες, κ.λπ.	4-9	1-2	4-6	-----	0-(1)	~1
		3-6	<1	2-4	-----	0-(1)	
Χαρτόνια	Χάρτινα απορρίμματα εμπορικών καταστάσεων και οικιών	4-9	1-2	3-6	-----	0-(1)	~1

Οι αναγραφόμενες τιμές αποτελούν % ποσοστό επί των πρώτων υλών (παλαιόχαρτου)

Σε ό,τι αφορά στη λάσπη αυτή γενικά, περιέχει μεγάλες ποσότητες στερεών. Η συγκεκριμένη λάσπη είναι μίγμα κυτταρινούχων ινών (40-60% των ξηρών στερεών), μελανιών και ανόργανων συστατικών (40-60% των ξηρών στερεών), όπως καολίνη, ανθρακικού ασβεστίου και τάλκη. Παρουσιάζει υψηλή αναλογία C/N (50 έως 200) και χαμηλά ποσοστά εδαφοβελτιωτικών στοιχείων και μετάλλων (Monte et al. 2009).

Οι λάσπες που προέρχονται από τα στάδια της απομελάνωσης περιέχουν ινίδια, πληρωτικά υλικά, επιχρίσεις, μελάνια και χημικά αντιδραστήρια που βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Γενικά, παρουσιάζουν συγκρίσιμα ρυπαντικά φορτία με τη βιολογική λάσπη με μικρότερες όμως τιμές BOD. Παρουσιάζονται, όμως, σημαντικές διαφοροποιήσεις στο ρυπαντικό περιεχόμενο των ανακτημένων χαρτιών και κατ' επέκταση στις λάσπες από την απομελάνωση (Monte et al. 2009).

Η λάσπη από τον καθαρισμό του νερού των διεργασιών παράγεται στο στάδιο ανάκτησης ινών από το νερό (white water) και στο στάδιο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αποτελείται κυρίως από ινίδια και πληρωτικά (αμφότερα περί το 50 %) σε ακριβές ποσοστό που εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης της μονάδας (Monte et al. 2009).

Πίνακας 21: Τυπική σύσταση ιλύος από τα στάδια καθαρισμού του νερού των διεργασιών μίας βιομηχανίας ανακύκλωσης χάρτου (Monte, et al. 2009, IPPC 2001)

Τυπική σύσταση ιλύος	
Περιεκτικότητα σε ξηρά στερεά (%)	29-53
Πτητικά στερεά (% επί ξ.σ.)	26-76
Μόλυβδος (mg/kg ξ.σ.)	10-210
Κάδμιο (mg/kg ξ.σ.)	0,01-0,98
Χρώμιο (mg/kg ξ.σ.)	9-903
Υδράργυρος (mg/kg ξ.σ.)	0,1-0,9
Χαλκός (mg/kg ξ.σ.)	20-195
Νικέλιο (mg/kg ξ.σ.)	<10-31

Πίνακας 22: Στερεά απορρίμματα από διάφορα στάδια μίας βιομηχανίας ανακύκλωσης χάρτου (Holik 2006)

Στάδια διεργασιών	Σύσταση απορριπτόμενου υλικού
Πολτοποίηση	Μεγάλα αντικείμενα όπως πλαστικές σακούλες, πλαστικά, ράχες βιβλίων, μπουκάλια, υφάσματα, σύρματα, κομμάτια ξύλου, μικροαντικείμενα, κ.λπ.
Καθαρισμός υψηλής πυκνότητας (cleaning)	Γυαλιά, καρφιά, συνδετήρες, υφάσματα, πινέζες, σύρματα συρραφής, κ.λπ.
Προ-κοσκίνισμα	Επιμήκη λεπτά υλικά
Απομελάνωση με τη μέθοδο της επίπλευσης	Πληρωτικά, μελάνια, ίνες, κολλώδεις ουσίες
Καθαρισμός χαμηλής πυκνότητας (cleaning)	Μικρά σωματίδια υψηλής πυκνότητας όπως άμμος, υλικά επίχρισης, σκληρά υλικά από UV χρώματα UV, κ.λπ.
Λεπτό κοσκίνισμα (Fine screening)	Πλαστικά τεμαχίδια, συστατικά μικρής πυκνότητας, κολλώδη υλικά, τήγματα
Διεργασίες καθαρισμού νερού	Κολλοειδή υλικά, πληρωτικά, ίνες, μελάνια

3.3.5 Αέριες εκπομπές

Οι αέριες εκπομπές από τις χαρτοβιομηχανίες οφείλονται κυρίως στις εκπομπές των συστημάτων παραγωγής ενέργειας (ατμός ή ηλεκτρική ενέργεια). Στην περίπτωση που το καύσιμο είναι το φυσικό αέριο, οι κύριοι ρύποι είναι το CO₂ και τα NO_x, ενώ στην περίπτωση της καύσης πετρελαίου και του γαιάνθρακα, είναι το CO₂, τα NO_x, το SO₂, τα σωματίδια και, σε μικρές συγκεντρώσεις, μερικά βαρέα μέταλλα. Πρέπει να σημειωθεί πως οι προηγούμενοι ρύποι δεν εκπέμπονται εξ ολοκλήρου στο χώρο της χαρτοβιομηχανίας. Η κατανάλωση καυσίμου για την παραγωγή ατμού λαμβάνει χώρα, ως επί το πλείστον, στην ίδια τη χαρτοβιομηχανία και ως εκ τούτου οι εκπεμπόμενοι ρύποι αφορούν, αρχικώς, στο συγκεκριμένο χώρο. Αντίθετα, η ηλεκτρική ενέργεια λαμβάνεται από το εθνικό δίκτυο διανομής και έτσι οι σχετικές εκπομπές αφορούν το χώρο των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κατανάλωση ενέργειας (ηλεκτρική και θερμική) των χαρτοβιομηχανιών καθιστά συμφέρουσα την επιλογή εγκατάστασης συστημάτων συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Έτσι

πολλές χαρτοβιομηχανίες έχουν εφαρμόσει τέτοια συστήματα, γεγονός που συνεπάγεται τη χωρική συγκέντρωση των, μειωμένων βέβαια, αέριων εκπομπών.

3.3.5.1 Αέριες εκπομπές από την επιτόπια καύση των στερεών απορριμμάτων

Οι διεργασίες ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου παράγουν αρκετές ποσότητες απορριμμάτων με υψηλό περιεχόμενο σε οργανικό φορτίο. Συνήθως τα απορρίμματα αυτά οδηγούνται σε χώρους ταφής απορριμμάτων. Τα τελευταία, όμως, χρόνια αρκετές βιομηχανίες ανακύκλωσης χάρτου αξιοποιούν τα απορρίμματα αυτά καίοντάς τα στο χώρο τους, με στόχο την παραγωγή ατμού. Η καύση αυτή παράγει αέριους ρύπους, η σύσταση των οποίων διαφέρει από τους αντίστοιχους που παράγονται κατά την καύση συμβατικών καυσίμων (που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ατμού) και εξαρτάται από το είδος και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των απορριμμάτων που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται οι συγκεντρώσεις αέριων ρύπων που μετρήθηκαν σε μονάδες ανακύκλωσης προϊόντων χάρτου και οφείλονται στην καύση των υλικών που απορρίπτονται από τις διεργασίες της μονάδας.

Πίνακας 23: Δεδομένα αέριων εκπομπών από την καύση των στερεών απορριμμάτων (συμπεριλαμβανομένων των λασπών) δύο γερμανικών βιομηχανιών ανακύκλωσης χάρτου (IPPC 2001)

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Μετρούμενες τιμές	Μετρούμενες τιμές
		(μέσες τιμές έτους 1997) Μονάδα παραγωγής χαρτιών συσσκευασίας από ανακτημένα χαρτιά (χωρίς στάδιο απομελάνωσης)	(μέσες τιμές για την 9.1.1997) Μονάδα παραγωγής δημοσιογραφικού χαρτιού από ανακτημένα χαρτιά (με στάδιο απομελάνωσης)
Dust (Στερεά σωματίδια)	mg/Nm ³	3,2	6,6
SO ₂	mg/Nm ³	26,0	1,2
NO _x	mg/Nm ³	195	'94:271/'96:227/'97:176
CO	mg/Nm ³	14,1	14
HCl	mg/Nm ³	1,7	2,6
HF	mg/Nm ³	0,06	άγνωστη
Total-C	mg/Nm ³	1,4	1,1
Cd, TI	μg/Nm ³	<17,0	άγνωστη
Hg	μg/Nm ³	5	άγνωστη
Sb, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	μg/Nm ³	71,0	άγνωστη
Διοξίνες/ φουράνια	ng I- TE/Nm ³	0,097	άγνωστη

Διευκρινίσεις:

- Όλες οι τιμές αναφέρονται σε κανονικές συνθήκες και όταν η περιεκτικότητα οξυγόνου των καυσαερίων είναι 11% κ.ό.
- I-TE: International Toxicity Equivalent σύμφωνα με NATO/CMS

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Απομελάνωση χαρτιών γραφείου

4.1 Εισαγωγή

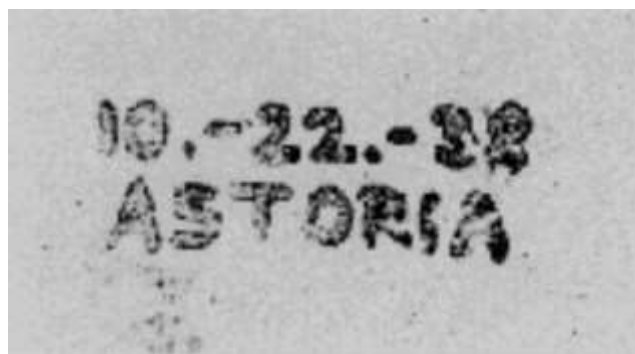
Τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης αποτελούν, περίπου, το 40 % της συνολικής παραγόμενης ποσότητας προϊόντων χάρτου παγκοσμίως και, ως εκ τούτου, συνιστούν μία σημαντική πηγή δευτερογενών ινών. Όμως, το επίπεδο αξιοποίησής τους από τις βιομηχανίες ανακύκλωσης χάρτου είναι ιδιαίτερα χαμηλό (περίπου 12 %). Ένας από τους βασικότερους λόγους στους οποίους οφείλεται το γεγονός αυτό είναι η μικρή απομελανωσιμότητα που παρουσιάζουν τα χαρτιά που έχουν τυπωθεί σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και σε εκτυπωτές laser. Τα ξηρά μελάνια που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες εφαρμογές τύπωσης, γνωστά ως toner, αποτελούνται κυρίως από θερμοπλαστικά πολυμερή (κατά το πλείστον συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού ή στυρενίου-βουταδιενίου και πολυεστερικές ρητίνες), άμορφο άνθρακα και οξείδια σιδήρου. Η διάμετρος των σωματιδίων των συγκεκριμένων μελανιών είναι περίπου 20 μm (ή και μικρότερη των 10 μm σε υψηλής ανάλυσης μηχανήματα) και η πυκνότητά τους 1-1,5 g/cm³. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τύπωσης τα ξηρογραφικά μελάνια θερμαίνονται πάνω από το σημείο μαλάκυσής τους (softening point), ούτως ώστε να επιτευχθεί η αποτελεσματική σύνδεσή τους με τις ίνες (Τσάτσης et al. 2009).

Η δυσχέρεια απομελάνωσης των χαρτιών που είναι τυπωμένα με ξηρογραφικά μελάνια έχει επισημανθεί σε αρκετές μελέτες, οι οποίες όμως δεν έχουν αποσαφηνίσει πλήρως τις παραμέτρους στις οποίες οφείλεται το συγκεκριμένο φαινόμενο.

4.2 Ξηρογραφική μέθοδος και χαρακτηριστικά toner

4.2.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή

Η ηλεκτροφωτογραφία ή ξηρογραφία αποτελεί την κύρια τεχνική ψηφιακής εκτύπωσης. Χρησιμοποιείται σε μικρής κλίμακας εκτυπωτές γραφείου και φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, καθώς και σε υψηλής ταχύτητας εκτυπωτικές μηχανές παραγωγής (Sipi 2002). Εφευρέθηκε από τον Chester Carlson το 1938 και του κατοχυρώθηκε η υπ' αριθμόν 2.297.691 Αμερικανική Πατέντα στις 6 Οκτωβρίου 1942. Ο Carlson αποκαλούσε αρχικά την εφεύρεσή του ηλεκτροφωτογραφία. Αργότερα, όμως, μετονομάστηκε σε ξηρογραφία – από τις ελληνικές ρίζες των λέξεων «ξηρός» και «γράφος»- για να δοθεί έμφαση στο γεγονός πως αντίθετα με τις τεχνικές τύπωσης αντιγράφων που χρησιμοποιήθηκαν μετέπειτα, σε αυτήν τη μέθοδο δε χρησιμοποιούνταν υγρές χημικές ουσίες. Η εφεύρεση αυτή στηρίχθηκε στο συνδυασμό δύο γνωστών φαινομένων στο πεδίο του ηλεκτρομαγνητισμού. Το πρώτο αφορά στην έλξη δύο σωματιδίων με αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο (δυνάμεις Coulomb) και το δεύτερο στην ιδιότητα μερικών υλικών να μετατρέπονται σε καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού όταν προσπέσει πάνω τους φως (Xerox 1999, Cahn 2001).



Εικόνα 25: Το κείμενο του πρώτου ξηρογραφικού ειδώλου (Xerox 1999)

Αξίζει να σημειωθεί πως τα πρώτα χρόνια περισσότερες από 20 εταιρείες στις οποίες απευθύνθηκε για τη χρηματοδότησή της εφεύρεσής του δεν έδειξαν εμπιστοσύνη σε αυτή. Δικαιώθηκε έπειτα από μια αποθαρρυντική δεκαετή αναζήτηση, όταν, στα τέλη της δεκαετίας του 1930, η εταιρεία Haloid (μια μικρή

κατασκευάστρια εταιρεία φωτογραφικού χαρτιού στο Rochester της Νέας Υόρκης) ανέλαβε την χρηματοδότηση της εφεύρεσης αυτής. Σήμερα η εταιρεία αυτή είναι γνωστή με την επωνυμία Xerox (και αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες πολυεθνικές εταιρείες του κλάδου των εκτυπώσεων). Στην **Εικόνα 26** παρουσιάζεται το πρώτο εμπορικό μοντέλο φωτοαντιγραφικού μηχανήματος, το οποίο παρουσιάστηκε το 1948 (Layton 1983).



Εικόνα 26: Το πρώτο εμπορικό μοντέλο φωτοαντιγραφικού μηχανήματος εργαστηριακής χρήσης (Layton 1983)

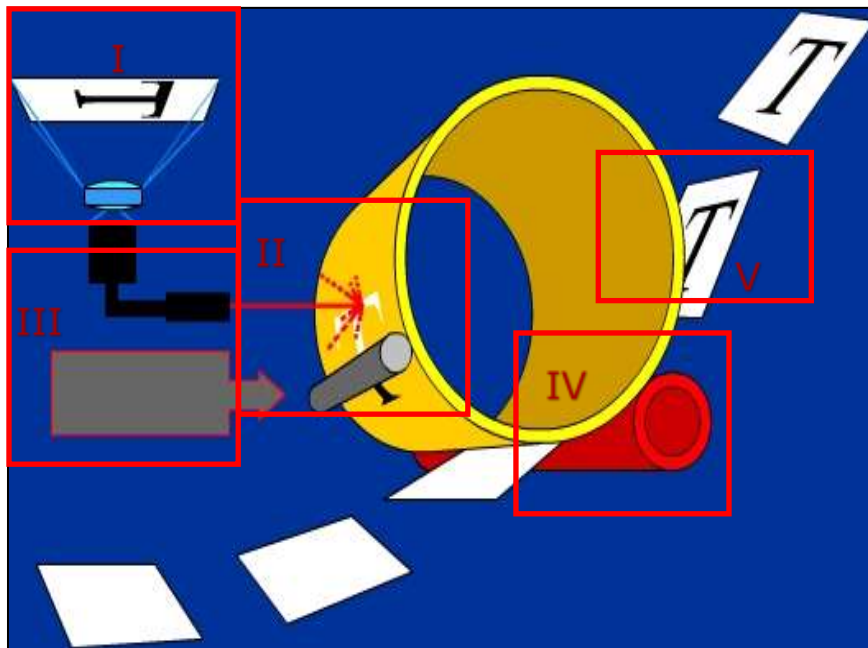
Το μηχάνημα αυτό, με την ονομασία Xerox, ήταν αργό και απαιτούσε έναν αριθμό προσεκτικά εκτελεσμένων χειροκίνητων λειτουργιών προκειμένου να δημιουργηθεί ένα αξιοπρεπές αντίγραφο. Το 1955 ήρθε το μοντέλο Coryflo, το πρώτο πλήρως αυτοματοποιημένο ξηρογραφικό μηχάνημα, το οποίο είχε τη δυνατότητα να παράγει και μεγεθυμένες τυπώσεις και ήταν το πρώτο προϊόν που διέθετε τύμπανο στη φωτογραφική επιφάνεια, αντί για πλάκα. Το φθινόπωρο του 1959 εμφανίστηκε στην αγορά το μοντέλο 914, που είχε μεγάλη εμπορική επιτυχία και από το οποίο κατασκευάστηκαν τρεις γενιές άκρως επικερδών ξηρογραφικών μηχανημάτων. Τέλος, το 1963 παρουσιάστηκε το μοντέλο 813 και το 1964 εισήχθη στην αγορά το μοντέλο 2400 (πήρε το όνομά του από τον αριθμό των αντιτύπων που μπορούσε να παράγει ανά ώρα) (Xerox 1999).

4.2.2 Αρχή λειτουργίας

Η διαδικασία της ξηρογραφίας αποτελείται από πέντε βασικά στάδια (βλέπε **Εικόνα 27**). Αρχικά, **[I]** στα φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, η προς αντιγραφή εικόνα μετατρέπεται σε ακτίνα φωτός (laser). Το στάδιο αυτό δεν υπάρχει στην περίπτωση των εκτυπωτών laser αφού η προς εκτύπωση εικόνα υπάρχει σε ηλεκτρονική μορφή. Στη συνέχεια **[II]** η φωτοαγώγιμη ζώνη ή φωτοευαίσθητο τύμπανο (επικαλυμμένο με υλικό κατάλληλης χημικής συστάσεως, που έχει την ιδιότητα να φορτίζεται όταν προσπίπτει σε αυτό ακτίνα φωτός, όπως είναι το σελήνιο) φορτίζεται όταν προσπίπτει σε αυτό φως και σχηματίζει στην επιφάνειά του (με επιφανειακά σημεία διαφορετικά φορτισμένα) την εικόνα του προς αντιγραφή φύλλου. Ο σχηματισμός αυτός (develop) θα προκαλέσει **[III]** την έλξη των σωματιδίων του toner (τα οποία έχουν φορτιστεί αντίθετα από τα φορτισμένα σημεία της σχηματιζόμενης εικόνας στο τύμπανο), μεταφέροντάς το στο τύμπανο και συνθέτοντας μια εικόνα από πούδρα (powder image of toner). Τα σωματίδια του toner επικάθονται, λοιπόν, στην επιφάνεια του τυμπάνου με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Στη συνέχεια **[IV]** το χαρτί περνά πάνω από την επιφάνεια του τυμπάνου και με συνδυασμό ελαφριάς πίεσης και ηλεκτροστατικών φαινομένων μεταφέρονται τα σωματίδια του toner στην επιφάνειά του. Πρέπει να επισημανθεί πως μετά το πέρας του σταδίου αυτού, τα σωματίδια του toner βρίσκονται σε επαφή με το χαρτί και δεν έχουν προσκολληθεί σε αυτό³⁶. Τελικά, ακολουθεί **[V]** η

³⁶ Στην περίπτωση που λαμβάναμε το χαρτί μετά το στάδιο αυτό θα μπορούσαμε να απομακρύνουμε τα σωματίδια του toner με μεγάλη ευκολία. Παραδείγματος χάριν τινάζοντας το χαρτί ή φυσώντας πάνω του.

θέρμανση (τήξη) και η συμπίεση των σωματιδίων του toner πάνω στο χαρτί με τη βοήθεια κυλίνδρων³⁷ με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η μόνιμη προσκόλλησή τους στο χαρτί. Τα υπολείμματα του toner, τα οποία παραμένουν στη φωτοευαίσθητη ζώνη, απομακρύνονται και μπορούν να συλλεχθούν με σκοπό να επιστραφούν στον παραγωγό του toner προς ανακύκλωση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί (Cahn 2001, Layton 1983, Duke et al. 2001, Lentilucci 1994).



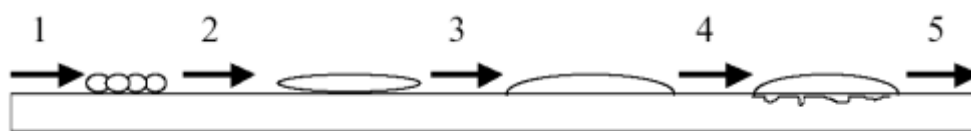
Εικόνα 27: Βασικά στάδια ξηρογραφικής μεθόδου

Τα πιο σημαντικά στάδια της διαδικασίας της ξηρογραφίας είναι αυτά που αφορούν στο σχηματισμό της προς αντιγραφή εικόνας στο τύμπανο και στην προσκόλληση των σωματιδίων toner στο χαρτί. Το στάδιο της τήξης προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τα πολυμερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή των toner, καθώς αυτά πρέπει να τήκονται και να προσκολλώνται στο χαρτί χωρίς να μολύνουν την αντίστοιχη μονάδα του μηχανήματος, όπου συντελείται η τήξη. Παρομοίως, ειδικές απαιτήσεις για το σχεδιασμό του toner έχει και η τεχνική της ψυχρής προσκόλλησης υπό αυξημένη πίεση (Diamond & Weiss 2001).

Συγκεκριμένα, η τεχνική προσκόλλησης του toner στο χαρτί επιτυγχάνεται με τεχνικές επαφής ή μη επαφής. Οι τεχνικές επαφής περιλαμβάνουν την επαφή του χαρτιού με θερμούς κυλίνδρους, οι οποίοι εξασκούν πίεση και σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία το toner προσκολλάται μόνιμα στο φύλλο χαρτιού. Στις τεχνικές μη επαφής, η προσκόλληση του toner πραγματοποιείται μόνο με την εξάσκηση πίεσης μέσω ψυχρών κυλίνδρων. Οι πιο κοινές τεχνικές είναι αυτές του πρώτου είδους, δηλαδή αυτές που προσδίδουν θερμο-μηχανική ενέργεια (Sipi 2002).

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται αναλυτικότερα τα επιμέρους στάδια της προσκόλλησης των σωματιδίων toner στο χαρτί στη συνήθη περίπτωση που εφαρμόζεται έντονη θέρμανση. Αρχικά, μεταφέρεται θερμότητα από το θερμό κύλινδρο στο στρώμα του toner, θερμαίνοντάς το πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού (Στάδιο 1). Οι κόκκοι του toner συγκολλούνται, σχηματίζοντας ένα ενιαίο σύνολο (Στάδιο 2). Στη συνέχεια τα σωματίδια του toner τήκονται και διαβρέχουν την επιφάνεια του χαρτιού (Στάδιο 3), ενώ μερικά διεισδύουν στη μάζα του μέσω τριχοειδών φαινομένων (Στάδιο 4). Μετά την απομάκρυνση του θερμού κυλίνδρου τα σωματίδια του toner ψύχονται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στερεοποιούνται στην επιφάνεια του χαρτιού (Στάδιο 5) (Sipi 2002).

³⁷ Η θερμοκρασία των κυλίνδρων φθάνει τους 200 °C, καθώς απαιτείται η ταχύτερη τήξη του toner (διάρκειας 11 ms ως 1 s) όταν βρίσκεται σε επαφή με τον κύλινδρο (Leach & Pierce 1999).



Εικόνα 28: Προσκόλληση των σωματιδίων του toner στην επιφάνεια του χαρτιού (Sipi 2002)

Η προσκόλληση του toner στο χαρτί μπορεί να εξηγηθεί με μηχανικούς αλλά και με χημικούς μηχανισμούς. Όσον αφορά τη μηχανική προσκόλληση, θεωρείται πως τα σωματίδια του toner εισχωρούν στα κενά της δομής του πλέγματος των ινών, όπου τα μόρια του πολυμερούς αλληλοσυνδέονται τόσο μεταξύ τους όσο και με την επιφάνεια των ινών. Στη χημική προσκόλληση, η πλέον αποδεκτή θεωρία είναι αυτή της προσρόφησης, με κρίσιμες παραμέτρους την εφυγραντική ικανότητα του χαρτιού, την επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος και το ιξώδες του τηγμένου πολυμερούς. Επιπλέον εμφανίζονται θεωρίες για προσκόλληση με χημική αντίδραση, με διάχυση και με δεσμούς ηλεκτροστατικής φύσης (Sipi 2002).

4.2.3 Σύσταση και ιδιότητες toner

Τα ξηρά μελάνια που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες εφαρμογές τύπωσης, γνωστά ως toner, αποτελούνται κυρίως από θερμοπλαστικά πολυμερή (κατά το πλείστον συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού ή στυρενίου-βουταδιενίου και πολυεστερικές ρητίνες), άμορφο άνθρακα (carbon black) και οξειδία σιδήρου. Η διάμετρος των σωματιδίων των συγκεκριμένων μελανιών είναι περίπου 20 μm (ή και μικρότερη των 10 μm σε υψηλής ανάλυσης μηχανήματα), η πυκνότητά τους 1-1,5 g/cm³ (Johnson & Thompson 1995, Dorris & Sayegh 1994, Nie et al. 1998, Τσάτσης et al. 2009) και η ειδική αντίστασή τους έχει τιμές μεγαλύτερες από 10¹³ Ω·cm ενώ φέρουν ηλεκτρικό φορτίο από 10 έως 30 μC/g (Leach & Pierce 1999). Επίσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδροφοβικότητα απ' ό,τι η κυτταρίνη (Olson et al. 1993).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τύπωσης τα ξηρογραφικά μελάνια θερμαίνονται πάνω από το σημείο μαλάκυσής τους (softening point), ούτως ώστε να επιτευχθεί η αποτελεσματική σύνδεσή τους με τις ίνες (Moon & Nagarajan 1998, Li et al. 1995, Τσάτσης et al. 2009).

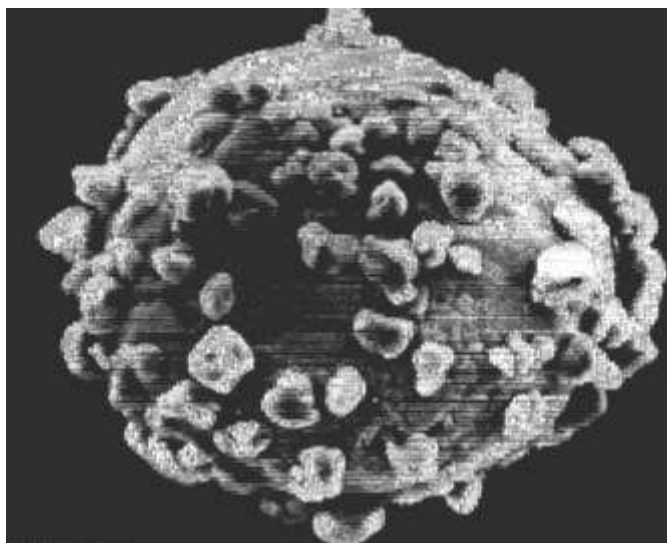
Αναλυτικότερα, το toner αποτελείται από σωματίδια τάξης μεγέθους από 5 έως 20 μm περίπου, και, επομένως έχει τη μορφή πούδρας. Μεγέθη σωματιδίων σημαντικά μεγαλύτερων από αυτά συνήθως παράγουν ακανόνιστες γραμμές και κουκίδες υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα τύπωσης ενώ τα μικρότερα μεγέθη προτιμώνται σε εφαρμογές που απαιτείται μεγαλύτερη ευκρίνεια. Ωστόσο, για δεδομένη ρητίνη τα μικρότερα μεγέθη απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους κονιορτοποίησης, καθιστώντας πιο δαπανηρή την παραγωγή τους (Diamond & Weiss 2001, Layton 1983).

Σε ό,τι αφορά τη σύσταση, το toner αποτελείται κυρίως από **πολυμερική ρητίνη** σε ποσοστό από 70 έως 95 %, ο ρόλος της οποίας είναι να συγκρατεί τη χρωστική στο χαρτί για να σχηματιστεί μια μόνιμη εικόνα. Αυτό επιτυγχάνεται ουσιαστικά με την επιλογή ενός πολυμερούς, το οποίο θα τήκεται σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ή θα μπορεί να συγκολληθεί πάνω στις ίνες του χαρτιού υπό υψηλή πίεση χωρίς επιπρόσθετη θερμότητα. Είναι, συνήθως, ένα συμπολυμερές του στυρενίου και του βουταδιενίου, ένας πολυεστέρας ή ένα εποξειδίο. Καθώς η πολυμερική ρητίνη αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του toner καθορίζει και το κόστος του. Οι πολυεστερικές ρητίνες είναι ουσιαστικά πιο ακριβές από τις ρητίνες ακρυλικού στυρενίου κι έτσι η χρήση τους τείνει να περιορίζεται σε χρωματιστά toner ή σε μαύρα, τα οποία προορίζονται για χρήση μαζί με τα χρωματιστά (Diamond & Weiss 2001, Carr et al. 1998, Layton 1983).

Η πιο διαδεδομένη **χρωστική ουσία** που χρησιμοποιείται στα ξηρογραφικά μελάνια είναι ο άμορφος άνθρακας (carbon black). Δεν έχει συγκεκριμένη χημική συγγένεια με το χαρτί επομένως ο κύριος παράγοντας για την επιφανειακή σύνδεση χαρτιού και toner είναι η πολυμερική ρητίνη. Σημαντικές

ιδιότητες του άμορφου άνθρακα για ξηρογραφικές εφαρμογές αποτελούν η ικανότητά του να διασκορπίζεται στη ρητίνη κατά την τήξη στη θερμή ανάμειξη και η τάση του για θετική ή αρνητική φόρτιση. Η σύσταση του άμορφου άνθρακα στο toner κυμαίνεται μεταξύ 5 έως 15 % κατά βάρος (Diamond & Weiss 2001).

Μερικές φορές χρησιμοποιούνται **μαγνητικά πρόσθετα**. Το συνηθέστερο είναι ο μαγνητίτης (οξειδίο σιδήρου) ο οποίος προσδίδει στο toner μαγνητικές ιδιότητες που απαιτούνται σε μερικά μηχανήματα, στα οποία σε μερικά στάδια της διαδικασίας τύπωσης πραγματοποιείται η μεταφορά του toner με τη βοήθεια του μαγνητισμού. Επίσης, ο μαγνητίτης βοηθάει στον έλεγχο των ακαθαρσιών του μηχανήματος, καθώς έχει διαπιστωθεί πως η απουσία μαγνητίτη σε μερικές περιπτώσεις εγείρει προβλήματα ακαθαρσιών και σκόνης (Diamond & Weiss 2001). Οξειδία του σιδήρου υπάρχουν σε toner που προορίζονται για μηχανήματα που παρουσιάζουν μικρές ταχύτητες τύπωσης (Snyder & Berg 1994). Αντίθετα, τα μηχανήματα ταχύτερης τύπωσης χρησιμοποιούν μη μαγνητικά ξηρογραφικά μελάνια.



Εικόνα 29: Ένας κόκκος toner μεγέθους 100 μm , αποτελούμενος από έναν φορέα πολυμερούς στην περιφέρεια του οποίου φέρονται σωματίδια χρωστικής, όπως φαίνεται από φωτογραφία που ελήφθη από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) (EPPIC n.d.)

Ακόμη, όταν η χρωστική που αναμιγνύεται με το πολυμερές δεν παρέχει επαρκές επίπεδο φόρτισης ή ικανοποιητικό ρυθμό φόρτισης χρησιμοποιούνται πρόσθετα ελέγχου φόρτισης. Αυτό μπορεί να συμβεί είτε σε θετικές είτε σε αρνητικές εφαρμογές φόρτισης. Μια οικογένεια τέτοιων προσθέτων είναι τα τεταρτοταγή άλατα του αμμωνίου. Αυτές οι ενώσεις είναι στην πλειονότητά τους άχρωμες, επιτρέποντας τη χρήση τους στις περισσότερες έγχρωμες εφαρμογές (Diamond & Weiss 2001).

Επίσης, εδώ και χρόνια χρησιμοποιούνται συχνά **επιφανειακά πρόσθετα**, όπως το διοξείδιο του πυριτίου και του τιτανίου καθώς βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες του toner και βελτιώνουν τη μεταφορά του toner από το φωτοευαίσθητο τύμπανο στο χαρτί, μειώνοντας, παράλληλα, την προσκόλληση του toner στην επιφάνεια του τυμπάνου (Diamond & Weiss 2001).

Τέλος, χρησιμοποιούνται και **κηρώδεις ουσίες** για την υποβοήθηση της αποδέσμευσης του toner από τους κυλίνδρους τήξης. Συγκεκριμένα, οι περιστρεφόμενοι κύλινδροι τήξης που υπάρχουν στα μηχανήματα απαιτούν τη χρήση ενός φορέα αποδέσμευσης (π.χ. σιλικονούχο λάδι) για να αποτρέπεται η προσκόλληση του toner στη θερμή επιφάνεια των κυλίνδρων. Έτσι, λοιπόν, είναι διαδεδομένη η ενσωμάτωση στο πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους κηρών πολυαιθυλενίου ή πολυπροπυλενίου, καθώς αυτά ρέουν αμέσως σε θερμοκρασίες επαρκείς για την τήξη του toner και συμπληρώνουν το ρόλο του σιλικονούχου λαδιού (Diamond & Weiss 2001).

Το χαρακτηριστικό που κατ' εξοχήν μετριέται σε ένα πολυμερές είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Τα toner πρέπει να έχουν τιμές T_g πάνω από 50 °C. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του πολυμερούς είναι το ιξώδες, που είναι δείκτης ικανότητας ροής σε δεδομένη θερμοκρασία. Ο ρυθμός με τον οποίο αυτό φθάνει και ξεπερνάει το T_g , προσδιορίζει τη θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία συμπύκνωσης μάζας (blocking temperature), στην οποία το toner ρέει μέσα στο χαρτί και τη θερμοκρασία πάνω από την οποία το toner διασπάται, αφήνοντας υπόλειμμα τόσο στον κύλινδρο τήξης όσο και πάνω στο χαρτί (Diamond & Weiss 2001, Layton 1983). Σημειώνεται πως κατά τη διαδικασία τύπωσης και συγκεκριμένα στο στάδιο τήξης του toner πάνω στο χαρτί λαμβάνουν χώρα θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 150 °C έως 200 °C (Woodward 1991).

Ένα άλλο βασικό χαρακτηριστικό του toner έχει να κάνει με τη φόρτιση των σωματιδίων. Πρέπει να έχει το μέσο επίπεδο φόρτισης στο σωστό φάσμα, αλλά και να φτάνει σ' αυτή την ισορροπία όσο το δυνατόν πιο γρήγορα, όταν προστίθεται στο υπάρχον ανάπτυγμα³⁸ σε μια μηχανή. Ειδάλλως, θα ανακύψουν προβλήματα ελάχιστης ή μηδενικής φόρτισης, όταν η ροή του αναπτύγματος φέρει σε επαφή το toner με το φωτοδέκτη. Οι επικαλυμμένοι με το πολυμερικό υλικό μεταφορείς του αναπτύγματος αποτρέπουν το φαινόμενο του ηλεκτρισμού λόγω τριβής (triboelectric charging) συμβάλλοντας έτσι στη σωστή λειτουργία του μεταφορέα (Diamond & Weiss 2001, Layton 1983, Dewitz 2004).

4.2.3.1 Μέθοδοι παραγωγής toner

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής toner: η μηχανική παραγωγή και η χημική σύνθεση. Η πρώτη παράγει το «συμβατικό» toner και η δεύτερη το «χημικώς επεξεργασμένο» (CPT, Chemically Processed Toner) (Layton 1983). Η μέθοδος της χημικής σύνθεσης χρησιμοποιεί τον πολυμερισμό για τη συγκόλληση των διάφορων πρώτων υλών και χημικών ουσιών που χρειάζονται για να κατασκευαστούν τα ξεχωριστά σωματίδια της πούδρας του toner. Αυτή η μέθοδος είναι νεότερη και φαίνεται ότι είναι ένας τρόπος να μειωθεί το κόστος κατασκευής και να βελτιωθεί η ποιότητα της εικόνας (Diamond & Weiss 2001).



Εικόνα 30: Σύγκριση συμβατικού (εικόνες στα αριστερά) και χημικώς επεξεργασμένου toner (εικόνες στα δεξιά). Τα σωματίδια του χημικώς επεξεργασμένου είναι μικρότερα από αυτά του συμβατικού (Μεγέθυνση της μικροφωτογραφίας x 1.000) (Fluharty 2008, Fluharty 2005).

Η μηχανική μέθοδος παραγωγής αποτελεί την κύρια μέθοδο παραγωγής toner από τότε που άρχισε η ηλεκτροφωτογραφική διαδικασία να χρησιμοποιείται εμπορικά. Η μηχανική μέθοδος δημιουργεί το toner αναμειγνύοντας τα απαραίτητα συστατικά και εκβάλλοντάς τα σε θήκες, οι οποίες στη συνέχεια κονιορτοποιούνται και αλέθονται στο επιθυμητό μέγεθος (Ahmadi et al. 2003, Diamond & Weiss 2001). Έτσι, με αυτόν τον τρόπο, παράγονται σωματίδια ακανόνιστου σχήματος, σε αντίθεση με τη μέθοδο της

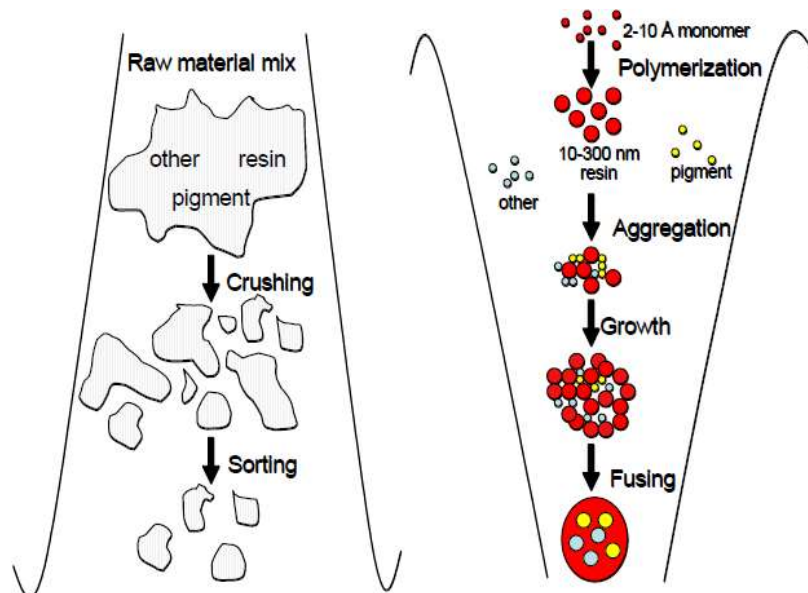
³⁸ Ανάπτυγμα ονομάζεται το μείγμα ενός μεταφορέα (υπεύθυνου για τον έλεγχο της φόρτισης του toner) με το toner.

χημικής σύνθεσης, με την οποία τα σωματίδια του toner έχουν σφαιρικό σχήμα και είναι ομοιόμορφα σε σχήμα και μέγεθος. Η διαδικασία της χημικής σύνθεσης δεν αποφέρει μόνο ομοιόμορφα σωματίδια toner, αλλά δημιουργεί και μικρότερα σε μέγεθος. Το μέγεθος των σωματιδίων του toner και η ομοιομορφία τους διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή υψηλής ποιότητας εικόνων. Τα μη ομοιόμορφα σωματίδια δεν εναπόκεινται εξ ίσου αποτελεσματικά στην επιφάνεια του χαρτιού (Diamond & Weiss 2001, Layton 1983).

Τα toner που παρασκευάζονται μηχανικά χρησιμοποιούνται, ακόμα και σήμερα, ευρύτερα σε σύγκριση με τα χημικά παραγόμενα εξαιτίας του ότι τα περισσότερα μηχανήματα που έχουν διοχετευθεί και χρησιμοποιούνται στην αγορά εδώ και χρόνια, ακόμη λειτουργούν με toner αυτού του είδους (Moore 2007).

Η χημική μέθοδος παραγωγής toner απαιτεί λιγότερη ενέργεια από τη μηχανική μέθοδο, καθώς τα συμβατικά toner χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό για την κονιορτοποίηση σε μικρότερα σωματίδια. Όμως, και η παραγωγή χημικών toner απαιτεί τη χρήση μιας σημαντικής ποσότητας νερού, αλλά και επιπλέον ενέργεια για την ανάκτηση, την επεξεργασία και την απελευθέρωση του νερού πίσω στο περιβάλλον (Moore 2007).

Στην ακόλουθη εικόνα γίνεται μια σύγκριση των δύο προαναφερθέντων μεθόδων παραγωγής toner:



Εικόνα 31: Σύγκριση του σχηματισμού των σωματιδίων ενός συμβατικού (αριστερά) κι ενός χημικά επεξεργασμένου toner (δεξιά) (Fluharty 2005, Fluharty 2008)

4.2.4 Ιδιότητες του χαρτιού κατάλληλες για τη διαδικασία της τύπωσης

Προκειμένου για τη βελτιστοποίηση της τύπωσης, υπάρχουν κάποια φυσικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες του χαρτιού που πρέπει να πληρούνται. Για παράδειγμα, το χαρτί πρέπει να είναι απαλλαγμένο από σκόνη, σκόρπιες ίνες και άλλα θραύσματα σωματιδίων, που μπορούν να προκαλέσουν μόλυνση των μηχανισμών εικονοποίησης του συστήματος τύπωσης, να είναι σχετικά λείο, να μην έχει καμπύλες και κυματοειδείς άκρες, καθώς μπορεί να προκληθεί εμπλοκή του χαρτιού στους κυλίνδρους τροφοδοσίας. Επίσης θα πρέπει να αντέχει στις ηλεκτρικές φορτίσεις, στις θερμοκρασίες και στις πιέσεις των κυλίνδρων.

Αναλυτικότερα, η τραχύτητα της επιφάνειας του χαρτιού παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της τύπωσης, αφού ένα λείο χαρτί έχει λιγότερες κορυφές και αυλακίες. Η απουσία αυτών των ανωμαλιών επιτρέπει στα σωματίδια του toner να προσκολλώνται στην επιφάνεια του χαρτιού πιο ομοιόμορφα, παράγοντας ένα καλύτερο οπτικά αποτέλεσμα. Η διαφοροποίηση του πάχους του χαρτιού μπορεί επίσης

να επηρεάσει τη μεταφορά της εικόνας. Έρευνες έχουν δείξει πως μεταβολή του χώρου μεταξύ των πληρωτικών και των επικαλυπτικών υλικών μπορεί να προκαλέσει μη ομοιόμορφη μεταφορά του toner στο υπόστρωμα, αλλά και να επηρεάσει τις πυκνότητες του μεταφερόμενου ειδώλου. Η περιεχόμενη στο χαρτί υγρασία επηρεάζει την τυπωτική του ικανότητα. Εξαιτίας της χρήσης υψηλών επιπέδων θερμότητας στο στάδιο της τήξης, υψηλά επίπεδα υγρασίας μπορούν να προκαλέσουν το «κατσάρωμα» του χαρτιού, ενώ χαμηλά επίπεδα υγρασίας μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση στατικού ηλεκτρισμού. Η υγρασία του χαρτιού για εφαρμογές ψηφιακής τύπωσης πρέπει να είναι γύρω στο 4,5%. Τέλος, η επιφανειακή ηλεκτροστατική αντίσταση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της παραγόμενης εικόνας. Χαρτί με μεγάλη αντίσταση στην ηλεκτρική φόρτιση παρεμποδίζει τη διαδικασία μεταφοράς του toner και καταλήγει σε χαμηλή ποιότητα εικόνας. Αν το χαρτί έχει ιδιότητες χαμηλής φόρτισης είναι πιθανό να εμφανιστούν προβλήματα προσκόλλησης του toner. Αν, πάλι, έχει υψηλή φόρτιση μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση στατικού ηλεκτρισμού, που με τη σειρά του θα προκαλέσει προβλήματα εμπλοκής στο σύστημα τύπωσης (Dewitz 2004).

Από τη στιγμή της συγκόλλησης του toner στο χαρτί, το παραγόμενο φύλλο ονομάζεται χαρτί γραφείου (office paper). Τα χαρτιά που συνιστούν απορρίμματα γραφείου μπορούν είτε να ανακυκλωθούν είτε να αφεθούν για μελλοντική χρήση είτε τέλος να διατεθούν ως στερεά απόβλητα. Συγκεκριμένα, ένα μέρος των χαρτιών γραφείου ανακυκλώνεται, ένα άλλο φυλάσσεται και το υπόλοιπο διατίθεται ως στερεό απόβλητο. Κατά την ανακύκλωση του χαρτιού, το toner είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί από το χαρτί, προτού παραχθούν καινούργια προϊόντα από τις ανακτημένες ίνες. Η διαδικασία αυτή, όπως έχει αναφερθεί ξανά, ονομάζεται απομελάνωση και περιλαμβάνει την χημική και μηχανική επεξεργασία του χαρτιού.

4.3 Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

Η χρήση ανακτημένων χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου θα αυξηθεί στο κοντινό μέλλον καθώς αυτά συνιστούν τη μοναδική μεγάλη πηγή ανακτημένων χαρτιών που παρουσιάζουν υψηλή δυνατότητα συλλογής. Αυτά τα χαρτιά αφού απομελάνωθούν αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή ανακυκλωμένης χημικής χαρτόμαζας και κατά επέκταση προϊόντων όπως τα χαρτιά υγιεινής, τα χαρτιά γραφής κ.ά. Για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός θα πρέπει να πραγματοποιηθεί, μέσω αποτελεσματικού καθαρισμού, η απομάκρυνση των συστατικών εκείνων που μειώνουν την καθαρότητα και τη λευκότητα των χαρτιών αυτών (Johnson & Thompson 1995). Τα μελάνια, ως είναι φυσικό, αποτελούν τα κύρια συστατικά των χαρτιών γραφείου που θα πρέπει να απομακρυνθούν.

Σε ό,τι αφορά τους εκτυπωτές inkjet, αν και δεν εμπίπτουν στο πεδίο μελέτης του συγκεκριμένου διδακτορικού, πρέπει να αναφερθεί πως δίδουν τυπώσεις με εντελώς διαφορετική συμπεριφορά απομελάνωσης απ' ό,τι οι άλλες δύο περιπτώσεις (φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser). Τα μελάνια inkjet είναι ρευστά χαμηλού ιξώδους, συνήθως 4-30 cP, και αποτελούνται από διαλύτη, χρωστική ουσία, συγκολλητική ουσία και πρόσθετα. Σημαντική ιδιότητα των διαλυτών αποτελεί ο χρόνος εξάτμισής τους. Οι χρωστικές ουσίες αποτελούνται κυρίως από βαφές, οι οποίες θα πρέπει να εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα στον εκάστοτε διαλύτη, υψηλή θερμική σταθερότητα και σταθερότητα στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα πιγμέντα πρέπει να έχουν μέγεθος μικρότερο από 3 μm. Η συγκολλητική ουσία αποτελείται από ένα ή περισσότερα πολυμερή που επιλέγονται με στόχο τον έλεγχο του ιξώδους, το σχηματισμό σταγόνων κατάλληλης μορφοποίησης και τη συγκόλληση του χρώματος στην επιφάνεια τύπωσης (Leach & Pierce 1999).

Τα απομελάνωμένα χαρτιά που προέρχονται από εκτυπωτές inkjet δεν εμφανίζουν ορατά στίγματα αλλά παρουσιάζουν μειωμένη λευκότητα, γεγονός που αιτιολογείται από τα φυσικά χαρακτηριστικά των

μελανιών inkjet. Τα οπτικά χαρακτηριστικά των χαρτιών αυτών μπορούν να βελτιωθούν με τη μέθοδο έκπλυσης ή με το συνδυασμό έκπλυσης και επίπλευσης³⁹.

Σε αντίθεση τα απομελανωμένα χαρτιά που προκύπτουν από εκτυπώσεις φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και εκτυπωτών laser παρουσιάζουν υψηλές σχετικές τιμές λευκότητας αλλά, από την άλλη εμφανίζουν πλήθος ευδιάκριτων στιγμάτων toner⁴⁰. Τα στίγματα αυτά είναι αρκετά μεγάλα ώστε να απομακρυνθούν μέσω της μεθόδου της έκπλυσης ενώ σημαντική δυσχέρεια απομάκρυνσης λόγω του μεγάλου μεγέθους τους παρουσιάζουν και στη μέθοδο της επίπλευσης. Από την άλλη το μέγεθός τους είναι μικρό για να απομακρυνθούν μέσω κοσκίνισης (Horacek & Jarrehult 1991, Cathie & Burdett 1992, Borchardt 1994, Ferguson 1992c). Καθώς τα στίγματα αυτά είναι ορατά δια γυμνού οφθαλμού υποβαθμίζουν σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες του απομελανωμένου χαρτιού ακόμη και σε περιεκτικότητα 5 % (Ferguson 1992c). Έτσι οι σχετικές βιομηχανίες αναγκάζονται να αυξήσουν το κόστος ανακύκλωσης χρησιμοποιώντας ενέργεια ώστε μηχανικά να μειώσουν το μέγεθος των σωματιδίων αυτών σε κατάλληλο μέγεθος (Quick & Hodgson 1986). Παράλληλα, όμως, η μηχανική αυτή καταπόνηση του πολτού υποβαθμίζει την ποιότητα των ινών, και κατ' επέκτασιν την ποιότητα του παραγόμενου χαρτιού (Qian & Goodell 2005). Η δυσχέρεια απομελάνωσης των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου έχει επισημανθεί εδώ και πολλά χρόνια σε πλήθος εργασιών (Carr 1990, Darlington 1991, Cathie & Crow 1991, Vidotti et al. 1992, Woodward 1993, Borchardt 1994, Ferguson 1992c, Zhenying et al. 2009). Στις περισσότερες εργασίες έχουν μελετηθεί ως μικτά χαρτιά γραφείου και έχει επιχειρηθεί η βελτίωση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσής τους μέσω διαφόρων μεθόδων (Pala et al. 2009, Fricker et al. 2007, Viesturs et al. 1999, Olson et al. 1993, Lee et al. 2007, Moon & Nagarajan 1998, Thompson et al. 2000). Όμως, η αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης των χαρτιών αυτών φαίνεται να επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του ίδιου του μηχανήματος, από τη σύσταση του toner και από χαρακτηριστικά του υποστρώματος, όπως η επίχρισή του (Borchardt et al. 1995, Cathie & Crow 1991, Carré et al. 2004, Johnson & Thompson 1995).

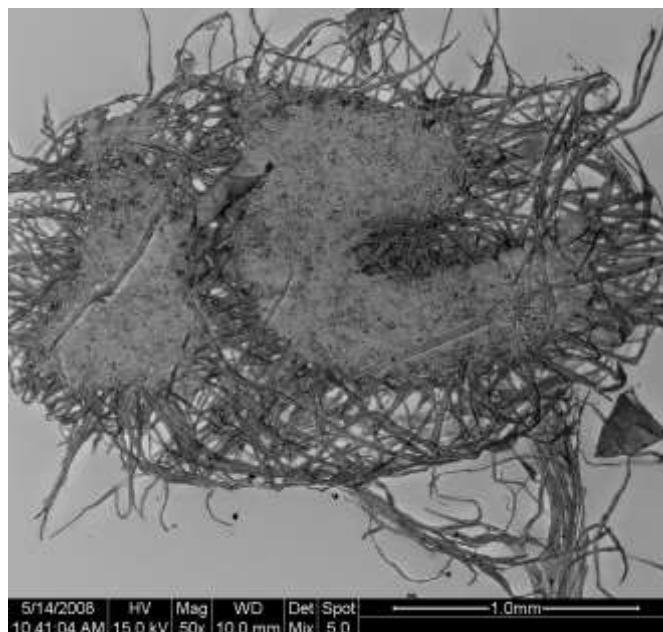
Αναλυτικότερα, τα σωματίδια toner αποκτούν κολλώδη υπόσταση σε θερμοκρασία, περίπου, από 70 έως 120 °C. Μετά την πολτοποιήση σχηματίζονται σωματίδια με μέγεθος αρκετά μεγάλο για να απομακρυνθούν με τη μέθοδο της έκπλυσης. Επιπλέον, στις συνήθεις θερμοκρασίες (80 °C) έκπλυσης τα σωματίδια toner έχουν την τάση να μαλακώνουν και να συσσωματώνονται και έτσι να δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο η απομάκρυνσή τους. Λόγω της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων αυτών, η επίπλευση φαίνεται ως η καλύτερη μέθοδος για την απομάκρυνσή τους. Παρόλα αυτά, δοκιμές έδειξαν πως η επίπλευση ενός σταδίου δε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συστήματα δύο σταδίων, είτε επίπλευσης-έκπλυσης είτε επίπλευσης-επίπλευσης αυξάνουν την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (Shrinath et al. 1991). Η Ιαπωνική πρακτική της ψυχρής διασποράς (cold dispersion), ακολουθούμενη από έκπλυση και επίπλευση έχει διαπιστωθεί πως οδηγεί σε αύξηση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης βάσει δοκιμών που έγιναν σε χαρτιά τυπωμένα σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser (Gilkey et al. 1988, Shrinath et al. 1991). Στην περίπτωση που ακολουθείται η σειρά εφαρμογής: επίπλευση-διασπορά-επίπλευση παρατηρούνται τα καλύτερα αποτελέσματα απομελάνωσης. Η πρώτη επίπλευση απομακρύνει τα σωματίδια μελανιού που έχουν το κατάλληλο μέγεθος. Το στάδιο διασποράς συμβάλλει στη μείωση του μεγέθους των εναπομενόντων σωματιδίων ώστε αυτά να απομακρυνθούν κατά το δεύτερο στάδιο επίπλευσης (Shrinath et al. 1991).

³⁹ Σε δοκιμές απομελάνωσης που πραγματοποιήθηκαν σε χαρτιά του είδους μέσω της μεθόδου της επίπλευσης (πειραματικός εξοπλισμός όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5) διαπιστώθηκε πολύ χαμηλή λευκότητα (περίπου 60% κατά TAPPI) και μηδαμινή ύπαρξη στιγμάτων.

⁴⁰ Τα μικρότερα σωματίδια μελανιού καθίστανται αόρατα με γυμνό μάτι αλλά οδηγούν σε μείωση της λευκότητας. Αντίθετα τα μεγαλύτερα σωματίδια δεν μειώνουν τη λευκότητα των χαρτιών παρόλο που τα οπτικά χαρακτηριστικά του χαρτιού δεν είναι αποδεκτά (McKinney 1988).

Η δυσχέρεια απομελάνωσης των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου έχει επισημανθεί σε πλήθος μελετών αλλά, παρόλα αυτά, τα συμπεράσματα παραμένουν ασαφή. Έχει διαπιστωθεί ότι η αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε εκτυπωτές laser επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του ίδιου του μηχανήματος, από τη σύσταση του toner και από χαρακτηριστικά του υποστρώματος. Για παράδειγμα, σε ό,τι αφορά στους εκτυπωτές, η θερμοκρασία στην οποία τήκεται το toner και ο χρόνος επαφής του χαρτιού με το τύμπανο κρίνονται ως σημαντικοί παράγοντες για την απομελανωσιμότητα των συγκεκριμένων χαρτιών. Επίσης, υπάρχουν ενδείξεις πως τα toner στυρενίου-ακρυλικού που περιέχουν οξειδία σιδήρου παράγουν μεγαλύτερα σωματίδια στον πολτοποιητή απ' ό,τι εκείνα που δεν περιέχουν το συγκεκριμένο συστατικό. Οι ιδιότητες του υποστρώματος, όπως η επίχριση της επιφάνειάς του, έχουν σημαντική επίδραση στην απομελανωσιμότητα διαφόρων ειδών παλαιόχαρτου. Η επίδραση, όμως, αυτή της επίχρισης μειώνεται στην περίπτωση των χαρτιών που έχουν τυπωθεί με toner (Borchardt et al. 1995). Σε άλλες μελέτες η διαφοροποίηση στην απομελανωσιμότητα χαρτιών γραφείου (τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser) έχει πιστωθεί στις διαφορές του πάχους του στρώματος του toner και στην εκτυπωτική πυκνότητα (Borchardt et al. 1995).

Τα αποκολλημένα, κατά την πολτοποίηση, σωματίδια toner σχηματίζουν επίπεδες, δύο διαστάσεων, νιφάδες, συχνά με ίνες, ακόμη, προσκολλημένες σε αυτές. Τα εν λόγω σωματίδια είναι συνήθως αρκετά μεγάλα με ένα μέσο μέγεθος από 150-250 μm (Li et al. 1995). Στην πραγματικότητα, κατά την πολτοποίηση, τα σωματίδια του toner διασπώνται σε μέγεθος με μεγάλος εύρος τιμών, από 10-20 μm μέχρι μερικές εκατοντάδες μm . Μεγάλος αριθμός αυτών είναι ορατά, δηλαδή μεγέθους άνω των 50-75 μm (Vidotti et al. 1997). Σε άλλες μελέτες αναφέρεται πως το μέγεθος των σωματιδίων μελανιού μετά την πολτοποίηση κυμαίνεται από 40 έως 400 μm (Moon & Nagarajan 1998). Αυτές οι νιφάδες είναι δύσκολο να διαχωρισθούν από τις διεσπαρμένες ίνες μέσω των συνήθων διεργασιών απομελάνωσης (Li et al. 1995).



Εικόνα 32: Συσσωμάτωμα toner και ινών (Τσάτσης et al. 2009)

Η προσκόλληση ινών στα σωματίδια του toner ακόμη και μετά το πέρας της πολτοποίησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της υδροφοβικότητας των τελευταίων και, ως εκ τούτου, τη μείωση της πιθανότητας επικόλλησής τους στις φυσαλίδες αέρα και κατά επέκταση τη μείωση της αποτελεσματικότητας της επίπλευσης (Li et al. 1995). Ακόμη, η προσκόλληση των ινών στα σωματίδια του toner οδηγεί σε αύξηση του υδροδυναμικού όγκου των σωματιδίων αυτών και το γεγονός αυτό συνιστά έναν επιπρόσθετο παράγοντα δυσχέρειας απομάκρυνσής αυτών με τη μέθοδο της επίπλευσης

(Li et al. 1995). Στη μελέτη των Vidotti et al. (1995) τα συγκεκριμένα σωματίδια μελανιού αποκαλούνται ως τριχώδη ("hairy"), ούτως ώστε να διαχωρίζονται από τα σωματίδια που είναι απαλλαγμένα από ίνες (Vidotti et al. 1995).

Τα toner στυρενίου-βουταδιενίου σχηματίζουν περισσότερα μικροσκοπικά σωματίδια μελανιού στην πολτοποίηση απ' ό,τι τα toner ακρυλικού στυρενίου και πολυεστέρα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ανεξαρτήτως της παρουσίας τασιενεργών απομελάνωσης. Συνεπώς τα απομελανωμένα χαρτιά που προέχονται από τυπώσεις με toner στυρενίου-βουταδιενίου παρουσιάζουν μικρότερες τιμές λευκότητας εν συγκρίσει με τα άλλα δύο toner. Από την άλλη, όμως, εμφανίζουν λιγότερα ορατά και μεγάλα στίγματα (Borchardt & Lott 1995).

Μελέτη στην οποία διερευνήθηκε η επίπτωση των συνθηκών πολτοποίησης στο μέγεθος των σωματιδίων toner, χρησιμοποίησε ως πρώτη ύλη χαρτιά που τυπώθηκαν σε μηχάνημα Canon NP 6060 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με toner που αποτελούταν από συμπολυμερές ακρυλικού στυρενίου, πολυεστερική ρητίνη, οξειδία σιδήρου και μερικά ακόμη συστατικά που όμως έχουν προστεθεί σε σχετικά αμελητέες ποσότητες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συγκεκριμένου toner ήταν ίση με $66 \pm 2,3$ °C. Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκαν θερμοκρασίες πολτοποίησης παραπλήσιες της προαναφερθείσας τιμής έως και πολύ μικρότερες (60, 40, 20 και 10 °C). Επίσης ελέγχθηκε και η περιεκτικότητα της πολτοποίησης σε ίνες χαρτιού, η οποία κυμάνθηκε από 8 έως 35 %. Οι σχετικές δοκιμές πολτοποίησης πραγματοποιήθηκαν με και χωρίς χημικά αντιδραστήρια, αλλά και με χρήση ενζύμων (Pinder & Carriere 1996).

Για περιεκτικότητες πολτοποίησης σε ίνες χαρτιού από 8 έως 12 %, οι θερμοκρασίες 10, 20 και 60 °C επέφεραν παρόμοια αποτελέσματα στο μέσο μέγεθος των σιγμάτων, ενώ η θερμοκρασία των 40 °C οδήγησε στο σχηματισμό μεγαλύτερων σιγμάτων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της περιεκτικότητας πολτοποίησης 10 % η μέση διάμετρος σιγμάτων για θερμοκρασίες 10, 20 και 60 °C ήταν περίπου 185-190 μm, ενώ για τη θερμοκρασία των 40 °C ήταν περίπου 215 μm. Η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας έως και 35 % (που δοκιμάστηκε μόνο για τις θερμοκρασίες των 20 και 40 °C) επέφερε περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Η συγκεκριμένη επίδραση ήταν εντονότερη στην περίπτωση της θερμοκρασίας των 40 °C, οπότε η μέση διάμετρος των σωματιδίων μειώθηκε σε 155 μm μετά το πέρας της πολτοποίησης (η αντίστοιχη τιμή μετά το πέρας της επίπλευσης ήταν περίπου 185 μm). Σημειώνεται, επίσης, πως η πολτοποίηση χωρίς την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων οδήγησε σε μικρότερο μέγεθος σιγμάτων σε σύγκριση με την πολτοποίηση κατά την οποία προστέθηκαν χημικά αντιδραστήρια (Pinder & Carriere 1996). Η λευκότητα των προς εξέταση χαρτιών μετά την πολτοποίηση ήταν μεγαλύτερη για την περίπτωση της πολτοποίησης με χημικά αντιδραστήρια. Τέλος, επισημαίνεται πως η ενζυμική πολτοποίηση οδήγησε σε ακόμη μικρότερες τιμές μεγέθους σιγμάτων και, ως είναι αναμενόμενο, σε μικρότερες τιμές λευκότητας εν συγκρίσει με την πολτοποίηση χωρίς την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων (Pinder & Carriere 1996).

Οι Nie et al. (1998) μελέτησαν τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης του toner Xerox dry plus 5052/1050, Xerox Corporation που χρησιμοποιείται σε φωτοαντιγραφικό μηχάνημα και του toner EP-S Cartridge, R-64-0001, Canon Inc. που χρησιμοποιείται σε εκτυπωτή laser. Αυτά είχαν πυκνότητα 1,21 και 1,48 g/cm³ και μέσο μέγεθος σωματιδίων 15 και 25 μm, αντίστοιχα, και παρόμοια χημική σύσταση καθώς περιείχαν ως συγκολλητικό μέσο συμπολυμερές ακρυλικού στυρενίου από 85 έως 90 % κ.β. για την πρώτη περίπτωση και από 50 έως 70 % για τη δεύτερη περίπτωση. Η κύρια διαφορά τους έγκειται στο ότι το toner του φωτοαντιγραφικού μηχανήματος περιείχε άμορφο άνθρακα (περίπου 12 % κ.β.) ως πιγμέντο ενώ το toner του εκτυπωτή laser περιείχε, για τον ίδιο σκοπό, οξειδίο σιδήρου (περίπου 35 % κ.β.). Από τα συμφραζόμενα της συγκεκριμένης μελέτης συμπεραίνεται πως η προαναφερθείσα διαφοροποίηση ως προς το πιγμέντο που χρησιμοποιείται διευρύνεται σε όλο το φάσμα των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και των εκτυπωτών laser, αν και υπάρχουν εξαιρέσεις toner φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων που περιέχουν και οξειδίο

σιδήρου ως πιγμέντο (Nie et al. 1998). Επίσης, σημειώνεται ότι κατά το στάδιο της συγκόλλησης των σωματιδίων toner στο χαρτί, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία τύπωσης των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων (με αύξηση της θερμοκρασίας του τυμπάνου έως τους 200 °C και με εφαρμογή πίεσης), οι ομάδες στυρενίου, και ειδικότερα οι ομάδες στυρενίου που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων, υπόκεινται σε οξειδωση και πολυμερισμό μέσω του σχηματισμού υπεροξειδίων. Τα ανωτέρω συμβαίνουν ακόμη και σε μικρό χρονικό διάστημα έκθεσης των εν λόγω σωματιδίων σε θερμότητα, ακτινοβολία και οξυγόνο (Nie & Miller 1995, Nie et al. 1998). Έτσι, η συγκέντρωση σε οξυγόνο στην επιφάνεια των σωματιδίων μελανιού σχεδόν διπλασιάζεται κατόπιν της προσκόλλησης αυτών στην επιφάνεια του χαρτιού, καθώς αυξάνεται από 9,8% σε 18%. Επίσης, διαπιστώθηκε μείωση της γωνίας επαφής του toner με το νερό κατόπιν της τύπωσής του στο χαρτί, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα υδροφιλικότητάς του (Nie et al. 1998). Σε ό,τι αφορά την περίπτωση των toner των εκτυπωτών laser παρατηρήθηκαν παρόμοια φαινόμενα. Συγκεκριμένα, ο πολυμερισμός των σωματιδίων toner κατά τη διεργασία τύπωσης οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των (από 20 μm αρχικώς έως μερικά μm κατόπιν της διαδικασίας τύπωσης). Η συγκεκριμένη διεργασία τύπωσης οδηγεί σε χημικής φύσεως σύνδεση των μεγάλων αυτών σωματιδίων toner με τις ίνες κυτταρίνης ή/και φυσική παγίδευση των ιών κυτταρίνης στα εν λόγω σωματίδια μελανιού. Επίσης, η οξειδωση οδηγεί σε μεγαλύτερη πολικότητα των σωματιδίων toner και έτσι η απομάκρυνσή τους με τη μέθοδο της επίπλευσης φαίνεται δυσκολότερη. Ακόμη, παρατηρήθηκε πως σε σωματίδια μελανιού που απομακρύνονται με την επίπλευση περιέχονται, κατά την μάζα τους, και ίνες κυτταρίνης. Τόσο η αύξηση της πολικότητας των toner όσο και η πρόσμιξη ιών σε αυτά καθιστούν δυσχερέστερη την απομελάνωση με τη μέθοδο της επίπλευσης (Nie et al. 1998).

Οι Snyder et al. (1993) αναφέρουν πως τα toner που περιέχουν οξειδία σιδήρου χρησιμοποιούνται συνήθως σε μηχανήματα που παρουσιάζουν χαμηλές ταχύτητες εκτύπωσης. Αντίθετα, τα μηχανήματα ταχύτερης εκτύπωσης χρησιμοποιούν μη μαγνητικά toner. Όπως είναι φυσικό τα σωματίδια του toner που περιέχουν οξειδία σιδήρου παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη πυκνότητα απ' ό,τι τα σωματίδια των μη μαγνητικών toner. Αυτό είναι φυσικό αν αναλογιστούμε πως η πυκνότητα του καθαρού Fe_3O_4 είναι $5,2 \text{ g/cm}^3$, του πολυστυρενίου $1,04-1,077 \text{ g/cm}^3$ και του άμορφου άνθρακα $1,8-2,1 \text{ g/cm}^3$. Τα συνήθη πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα toner έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και ως εκ τούτου συνεισφέρουν στον υδρόφοβο χαρακτήρα των σωματιδίων των toner. Καθώς μελέτησαν το ηλεκτροστατικό φορτίο των σωματιδίων του toner και διαπίστωσαν πως οι κατιονικοί συλλέκτες (collectors) είναι πιο αποτελεσματικοί για την επίπλευση των συνήθων ανιονικών σωματιδίων toner. Οι μη ιονικοί συλλέκτες είναι λιγότερο αποτελεσματικοί ενώ οι ανιονικοί δίνουν τα χειρότερα αποτελέσματα. Οι ίδιοι επισημαίνουν πως μία πραγματικά αποτελεσματική απομελάνωση με σκοπό την παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης θα πρέπει να απομακρύνει σωματίδια μελανιού σε ποσοστό άνω του 99 % (Snyder et al. 1993). Το ίδιο επισημαίνεται και από τους Borchardt et al. (1994).

Οι Snyder και Berg (1994) διαπίστωσαν σημαντική συσχέτιση μεταξύ της απομάκρυνσης των σωματιδίων του toner και της ταχύτητας εκτύπωσης των φωτοαντιγραφικών/εκτυπωτικών μηχανημάτων. Σύμφωνα με τις δοκιμές που πραγματοποίησαν συμπέραναν πως τα πιο αργής ταχύτητας μηχανήματα οδηγούν σε τήξη των σωματιδίων του toner στα πιο εσωτερικά στρώματα του υποστρώματος (άρα, κατά επέκταση, οδηγούν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων σωματιδίων μέσα στα οποία έχουν παγιδευτεί περισσότερες ίνες), στο σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερης πυκνότητας (λόγω του οξειδίου του σιδήρου που τα toner αυτών των μηχανημάτων συνήθως περιέχουν) και σε παχύτερα στρώματα μελανιού. Οι περιεχόμενες, στα σωματίδια του toner, ίνες δυσχεραίνουν την απομάκρυνση των μελανιών για το λόγο της αύξησης της υδροφιλικότητας αυτών, που αναφέρθηκε και προηγουμένως. Οι Snyder και Berg, όμως, αναφέρουν, επιπρόσθετα, πως όταν τα συσσωματώματα μελανιού και ιών επικάθονται πάνω στις φουσαλίδες αέρα, οι ίνες αυξάνουν την έκθεση του συσσωματώματος στις τυρβώδεις δυνάμεις που υπάρχουν στο κελί επίπλευσης κατά την κίνηση των φουσαλίδων μέσα στο αιώρημα. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει το ποσοστό των μελανιών που αποκολλώνται από τις φουσαλίδες αέρα. Το φαινόμενο αυτό στηρίζεται και από άλλες έρευνες που αναφέρουν πως,

σχεδόν όλα τα μεγάλα σωματίδια μελανιού που έχουν μέγεθος άνω των 500 μm περιέχουν προσκολλημένες ίνες. Επίσης αναφέρουν πως τα μεσαίου μεγέθους σωματίδια (200-500 μm) περιέχουν ίνες σε ποσοστό περίπου 76 %, ενώ τα μικρότερα σωματίδια, κάτω των 200 μm, περιέχουν ίνες σε ποσοστό 30 % (Snyder & Berg 1994).

Οι Okada και Urushibata (2001) σημειώνουν ότι τα toner που περιέχουν πολυεστέρα απομακρύνονται ευκολότερα μέσω επίπλευσης από αυτά που περιέχουν στυρένιο, παρόλο που παρουσίαζαν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το μηδενικό δυναμικό εμφάνισαν παραπλήσιες τιμές, 55-65 °C και 40-55 mV αντίστοιχα, για αμφοτέρους τους δύο τύπους toner. Έτσι η προαναφερθείσα συμπεριφορά αποδόθηκε στη δυνατότητα μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων πολυεστερικής ρητίνης μέσω της υδρόλυσής της σε αλκαλικές συνθήκες, καθώς το στυρένιο δεν υπόκειται σε τέτοιου είδους διάσπαση. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη έρευνα η αύξηση της θερμοκρασίας πολτοποίησης βελτιώνει την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των εν λόγω σωματιδίων, καθώς μειώνει το μέγεθός τους σε κατάλληλο, για απομάκρυνση, εύρος τιμών. Φαίνεται πως το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των συγκεκριμένων toner αλλά και τη μαλακοποίησή τους σε αυξημένες θερμοκρασίες (Okada & Urushibata 1991).

Αξίζει να σημειωθεί πως οι συνήθεις προσεγγίσεις για τη βελτίωση της ποιότητας των απομελανωμένων χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου εστιάζονται σε δύο βασικές κατηγορίες επεξεργασίας: τη μηχανική και τη χημική. Οι περισσότερες μηχανικές προσεγγίσεις απαιτούν σημαντικό κόστος επένδυσης (διασπορές, μονάδες επίπλευσης, κ.λπ.) αλλά και σημαντική ενεργειακή κατανάλωση για τον καθαρισμό του πολτού. Σε ό,τι αφορά τις χημικές εφαρμογές, αυτές συμπεριλαμβάνουν τη χρήση οργανικών διαλυτών οι οποίοι πιστεύεται πως μαλακώνουν ή διαλύουν τα σωματίδια των toner ώστε μέσω ικανοποιητικής έκπλυσης να επιτυγχάνεται ο καθαρισμός των ινών. Αυτές οι εφαρμογές δεν χρησιμοποιούνται πλέον εξαιτίας περιβαλλοντικών, κυρίως, ανησυχιών. Πιο πρόσφατες μέθοδοι επεξεργασίας στηρίζονται στη χρήση χημικών αντιδραστηρίων που συσσωματώνουν τα σωματίδια του toner ώστε να επιτρέπεται η απομάκρυνσή τους με μηχανικά μέσα (π.χ. μέσω πλεγμάτων). Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι η απαίτησή τους για υψηλές θερμοκρασίες πολτοποίησης (65-70 °C) μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η μαλακοποίηση των θερμοπλαστικών πολυμερών (Greer & Cosper 1994).

Σύμφωνα με τους Norman et al. (1994) τα ξηρογραφικά μελάνια διαφέρουν από τα μελάνια των εκτυπωτών laser. Τα ξηρογραφικά μελάνια είναι θερμοπλαστικές ρητίνες (όπως συμπολυμερή ακρυλικού στυρενίου) που έχουν αναμιχθεί με ένα πιγμέντο, συνήθως τον άμορφο άνθρακα. Αυτά καθίστανται κολλώδη σε θερμοκρασία 70-120 °C. Καθώς επηρεάζονται σε μικρό βαθμό όταν υποστούν χημική επεξεργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μηχανικές δυνάμεις ώστε να διασπαστούν σε μικρότερα σωματίδια. Επιπροσθέτως, ένας συνδυασμός έκπλυσης και επίπλευσης μπορεί, υπό συνθήκες, να απομακρύνει σε ικανοποιητικό βαθμό τα εν λόγω μελάνια. Από την άλλη, τα πραγματικά μελάνια laser είναι επίπεδα και περιέχουν συγκολλητικά μέσα (όπως πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο) των οποίων το μέγεθος δεν μειώνεται εύκολα. Η έκπλυση, σε αυτή την περίπτωση, δεν είναι αποτελεσματική στο να τα απομακρύνει από το αιώρημα ινών (Norman et al. 1994).

Οι Chaiarrekij et al. (2000) διενήργησαν δοκιμές απομελάνωσης σε παλαιόχαρτο τυπωμένο σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser, κατά τις οποίες συνέκριναν την αποτελεσματικότητα μίας στήλης επίπλευσης και ενός κελιού επίπλευσης. Η στήλη επίπλευσης είναι μία καινοτόμος τεχνολογία η οποία έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί στη μεταλλουργία. Φαίνεται πως παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλότερη επιλεκτικότητα, η οικονομία χώρου, το μειωμένο κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης. Η καθετοποιημένη κατασκευή της επίπλευσης οδηγεί σε σημαντική οικονομία επιφάνειας και η απουσία κινητών μερών έχει ως αποτέλεσμα το μειωμένο κόστος κατασκευής. Έχει αναφερθεί πως το κόστος λειτουργίας μπορεί να μειωθεί άνω του 80% σε σχέση με ένα συμβατικό κελί επίπλευσης. Επιπλέον, καθώς στην προκειμένη περίπτωση οι απαιτήσεις για

ανάδευση του αιωρήματος είναι περιορισμένες παρατηρείται μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας. Τέλος έχει αναφερθεί πως μέσω αυτής της μεθόδου επιτυγχάνεται μείωση της χρήσης αντιδραστηρίων πάνω από 30 %. Εντούτοις, στην πράξη, η εφαρμογή της έχει παρουσιάσει προβλήματα τα οποία κυρίως εστιάζονται στην ανεπαρκή ανάμιξη του αιωρήματος και στην ανομοιόμορφη κατανομή των φυσαλίδων αέρα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η δυναμικότητα και η αποτελεσματικότητα πολλών διατάξεων που στηρίζονται σε στήλη επίπλευσης. Στη συγκεκριμένη συγκριτική έρευνα των Chaiarrekij et al., όπου χρησιμοποιήθηκε μία στήλη ύψους περίπου 2 m και διαμέτρου περίπου 92 mm, διαπιστώθηκε πως η στήλη επίπλευσης παρουσίασε παρόμοια αποτελέσματα απόδοσης και δυναμικότητας με το συμβατικό σύστημα επίπλευσης. Το γεγονός αυτό, αν και αποτελεί μία αρχική ένδειξη που απαιτεί περαιτέρω διερεύνησης, υποδεικνύει πως η χρήση μίας στήλης επίπλευσης μπορεί να επιφέρει σημαντικά οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα χωρίς να υπολείπεται από άποψη απόδοσης και αποτελεσματικότητας από τις συμβατικές τεχνικές επίπλευσης (Chaiarrekij et al. 2000).

Οι Carré et al. (2004) διεπίστωσαν πως η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει την απομελανωσιμότητα των χαρτιών που τυπώνονται σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα είναι το σύστημα τήξης του toner (Carré et al. 2004).

Στην εργασία των Dorris και Sayegh (1994) διαπιστώθηκε πως στις περιπτώσεις εκείνες που το στρώμα του τυπωμένου toner είναι μεγάλου πάχους δυσχεραίνεται η διάσπασή του σε μικρότερα σωματίδια, κατάλληλου μεγέθους ώστε να απομακρυνθούν κατά το στάδιο της απομελάνωσης, ακόμη και στην περίπτωση εκείνη που χρησιμοποιούνται πολτοποιητές υψηλής περιεκτικότητας. Συγκεκριμένα δοκιμάστηκε πολτοποίηση περιεκτικότητας 5 % και 16 %. Στην πρώτη περίπτωση διαπιστώθηκε μειωμένη διάσπαση των στρωμάτων toner σε μεγέθη κατάλληλων για την απομάκρυνσή τους με τη μέθοδο της επίπλευσης, είτε αν τα στρώματα αυτά είναι μικρού πάχους είτε μεγάλου. Στην περίπτωση όμως της πολτοποίησης περιεκτικότητα 16 % τα λεπτά στρώματα διασπάστηκαν ικανοποιητικά ενώ τα στρώματα μεγάλου πάχους παρουσίασαν και πάλι μικρή κατάρτηση, αφήνοντας έτσι μεγάλα σωματίδια toner στον προς απομελάνωση χαρτοπολτό. Το μέγεθος αυτών φάνηκε ακατάλληλο για την απομάκρυνσή τους μέσω επίπλευσης. Ακόμη, καθώς τα σωματίδια αυτά έχουν αυξημένο βάρος και συχνά αυξημένη πυκνότητα, ειδικά στις περιπτώσεις που περιέχονται οξειδία σιδήρου, είναι δύσκολο να επιπλεύσουν όπως απαιτείται στη μέθοδο της επίπλευσης (Dorris & Sayegh 1994) .

Σύμφωνα με τους Behin και Vahed (2007) η προσθήκη αλκοολών κατά την πολτοποίηση μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης. Συγκεκριμένα, μελέτησαν την απομελανωσιμότητα εφημερίδων τυπωμένων με φλεξογραφικά μελάνια και διεπίστωσαν πως ακόμη και η χρήση μόνο αλκοολών στην πολτοποίηση οδηγεί σε αυξημένες τιμές λευκότητας του απομελανωμένου πολτού εν συγκρίσει με τη χρήση σαπουνιού και υπεροξειδίου του υδρογόνου ή σαπουνιού και αλκοόλης. Τα καλύτερα αποτελέσματα έλαβαν χώρα όταν χρησιμοποιήθηκαν αλκοόλες μακριάς αλυσίδας, με 6 έως 7 άτομα άνθρακα. Η αύξηση του μήκους της αλυσίδας συνεπάγεται τη μείωση της διαλυτότητας της αλκοόλης στο νερό και παράλληλα την αύξηση της αφριστικής της ικανότητας (Behin & Vahed 2007).

Η επίπλευση φαίνεται πως δε μεταβάλλει το μήκος των ινών ούτε τα γενικότερα χαρακτηριστικά τους και ως εκ τούτου δε μεταβάλλει τα μηχανικά χαρακτηριστικά του απομελανωμένου πολτού. Επίσης η επίπλευση αυξάνει τη λευκότητα των χαρτιών από 80 σε 89 % (Lapointe et al. 1990).

Οι Cathie και Crow (1991) αποδίδουν τις διαφορές (που παρατήρησαν στις δοκιμές που πραγματοποίησαν) στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων σε εκτυπωτές laser στους εξής λόγους: 1) σε διαφορές των χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων που πιθανώς επιφέρουν διαφορετικό τρόπο συγκόλλησης των σωματιδίων του toner με τις ίνες, 2) σε διαφορές του τύπου του μηχανήματος που συνεπάγονται διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση του toner, στο χρόνο επαφής του χαρτιού με τον φωτοαγωγίμο κύλινδρο κ.λπ., 3) σε διαφορές στο χρόνο παραμονής των μελανιών πάνω στις ίνες μετά τη διεργασία τύπωσης (Cathie & Crow 1991). Πάντως στην ίδια έρευνα δεν παρατηρήθηκαν

σημαντικές διαφοροποιήσεις στην απομελανωσιμότητα χαρτιών στην περίπτωση των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι δοκιμάστηκαν παρόμοια μηχανήματα (Xerox 1025, Xerox 1040) και χαρτιά που διαφοροποιούνταν στο αν ήταν ή όχι ανακυκλωμένα. Ας σημειωθεί, όμως, ότι το ανακυκλωμένο χαρτί που τυπώθηκε στο μηχάνημα Xerox 1040 απομελανώθηκε σε ικανοποιητικό βαθμό. Το φαινόμενο, βέβαια, αυτό δεν μπορεί να υποστηριχθεί από λογικές υποθέσεις και ως εκ τούτου απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.

Με σκοπό τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της απομελάνωσης αυτού του είδους παλαιόχαρτου έχει δοκιμαστεί επεξεργασία με υπερήχους με καλά αποτελέσματα (Turai & Teng 1978, Norman et al. 1994, Offill & Venditti 1995, Thompson et al. 2000). Αναλυτικότερα, δοκιμάστηκε η επεξεργασία με υπερήχους σε παλαιόχαρτο που περιείχε toner με θερμοπλαστικά πολυμερή και συγκεκριμένα πολυμερή στυρενίου-ακρυλικού. Διαπιστώθηκε σημαντική μείωση των σωματιδίων toner σε μέγεθος καταλληλότερο για την απομάκρυνσή τους, ακόμη και χωρίς τη συνήθη προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων, όπως καυστική σόδα και τασιενεργά (Offill & Venditti 1995).

Σε ό,τι αφορά το είδος του υποστρώματος φαίνεται πως τα επιχρισμένα χαρτιά παρουσιάζουν καλύτερη απομελανωσιμότητα (Mirkonić et al. 2014) πιθανώς γιατί στην περίπτωση αυτή τα σωματίδια του toner δεν επικάθονται πάνω στις ίνες και έτσι είναι πιο εύκολο να διαχωρισθούν από αυτές. Οι Rozic et al. (2005) μελέτησαν τα συστατικά της τέφρας που περιέχεται σε συνήθη χαρτιά γραφείου. Περιγράφοντας συνοπτικά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη συγκεκριμένη έρευνα πρέπει να αναφερθεί πως τα δείγματα χαρτιού καίονταν στους 900 °C σε έναν αεροστεγή φούρνο. Στις εναπομένουσες ποσότητες τεφρών προσδιορίζονταν οι ποσότητες των εξής συστατικών: Pb, Rb, Sr, Y, Zr, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn και Co. Οι εν λόγω προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο XRF. Για το σκοπό αυτό, 1,5-2 g τέφρας από το κάθε προς εξέταση δείγμα πιέζονταν σε σφαιρίδια διαμέτρου 2 cm (Rozic et al. 2005).

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη έρευνα διαπιστώθηκε πως στην τέφρα των χαρτιών γραφείου περιέχεται ένα πλήθος στοιχείων, που όμως δεν είναι εύκολο πάντα να εξακριβωθεί ο λόγος ύπαρξής τους στα συγκεκριμένα χαρτιά. Αυτό συμβαίνει, κυρίως, επειδή οι λεπτομέρειες των μεθόδων παραγωγής χαρτιού διατηρούνται μυστικές από τις σχετικές βιομηχανίες. Λαμβάνοντας υπ' όψιν πως τα προστιθέμενα υλικά δεν είναι υψηλής καθαρότητας, μπορούμε να υποθέσουμε πως μερικά στοιχεία εισέρχονται στο χαρτί ως ακαθαρσίες του ανθρακικού ασβεστίου, που προστίθεται ως πληρωτικό υλικό, και του οξειδίου του τιτανίου (IV), το οποίο προστίθεται για να αυξήσει τη λευκότητα του χαρτιού. Επίσης, είναι πολύ πιθανό πως κατιόντα Mn, Cr, Co, V και Cu που βρέθηκαν να περιέχονται στις τέφρες, προέρχονται από τις καταλυτικές διαδικασίες οξειδωσης και πολυμερισμού των πολυμερών που υπάρχουν στο ξηρογραφικά μελάνια των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και των εκτυπωτών laser αλλά και στο χαρτί (Rozic et al. 2005).

Στη συγκεκριμένη μελέτη σημειώνεται πως η στοιχειακή σύσταση του χαρτιού είναι πολύ σημαντική, καθώς αρκετά κατιόντα μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα κατά τη χρήση του χαρτιού ή κατά την ανακύκλωσή του. Παραδειγματος χάρη, τα πολυσθενή μεταλλικά κατιόντα (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) μειώνουν τη διόγκωση των ινών, λόγω του ότι μειώνουν το ηλεκτροστατικό διπλό στρώμα ινών (electrostatic double fiber layer). Η μείωση της διόγκωσης των ινών επιδρά δυσμενώς στη σύνδεση των ινών. Για αυτό τον λόγο, σε αυτή την περίπτωση, τα σχηματιζόμενα φύλλα χαρτιού είναι αδύναμα (weak) (Rozic et al. 2005).

Σε μία πιο σύγχρονη εργασία επιχειρήθηκε η απομάκρυνση των μελανιών με τη βοήθεια συνδυασμού φυγόκεντρων και ηλεκτροστατικών δυνάμεων και διαπιστώθηκε πως η εφαρμογή αυτών μπορεί να υποβοηθήσει την απομελάνωση (Nimmanterdwong et al. 2016). Ακόμη, στην εργασία των Petzold & Schwarz (2015) δοκιμάζεται μία νέα ιδέα για την απομάκρυνση μελάνης από το αιώρημα ινών χρησιμοποιώντας πολυμερή σωματίδια αντί για φουσαλίδες αέρα (επίπλευση) σε μια διαδικασία με υψηλή

απόδοση, όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας και νερού. Η διαδικασία αυτή καλείται “Adsorption deinking”. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από διάφορες ιδιότητες των σωματιδίων μεταξύ αυτών το φορτίο και το μέγεθός τους. Επίσης, διαπιστώθηκε πως η δυναμική επιφανειακή τάση (dynamic surface tension) αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό όχι μόνο του επιφανειοδραστικού αλλά και της αλληλεπίδρασής του με την κυτταρίνη και τη μελάνη. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αυτής επηρεάζεται έντονα από τις ιδιότητες του αιωρήματος αλλά και την αλληλεπίδραση αυτού με τον τύπο του χαρτιού (Petzold & Schwarz 2015).

4.4 Ενζυμική απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

4.4.1 Εισαγωγή

Η ύπαρξη ζωής εξαρτάται από μία σειρά χημικών αντιδράσεων οι οποίες, όμως, προχωρούν τόσο αργά που αδυνατούν να εξασφαλίσουν τη διατήρησή της. Για το λόγο αυτό η φύση προέβλεψε και σχεδίασε βιολογικούς καταλύτες που επιταχύνουν ισχυρά αυτές τις αντιδράσεις. Οι εν λόγω καταλύτες ονομάζονται ένζυμα (Stryer 1994) και συνιστούν πολύπλοκες οργανικές ενώσεις. Στη μεγάλη τους πλειονότητα είναι πρωτεΐνες, οι οποίες υπάρχουν και δρουν καταλυτικά σε ζώντα κύτταρα. Παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στις αντιδράσεις που καταλύουν και ο ρόλος τους είναι τόσο σημαντικός, που συναντώνται από ιούς μέχρι τους πιο πολύπλοκους οργανισμούς (Coorland 2000).

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται μία σύντομη ιστορική αναδρομή στις χρήσεις των ενζύμων από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα, αναλύονται οι ιδιότητές και η χρησιμότητά τους στη βιομηχανία και τέλος οι χρήσεις τους στη χαρτοβιομηχανία, επικεντρώνοντας, κυρίως, στην απομελάνωση του παλαιόχαρτου.

4.4.2 Ιστορική αναδρομή

Η καταλυτική δράση των ενζύμων αξιοποιείται στην παραγωγή καταναλωτικών προϊόντων από την αρχαιότητα. Οι παλαιότερες γνωστές αναφορές για την εμπορική χρήση των ενζύμων προέρχονται από την περιγραφή της παραγωγής κρασιού στην αρχαία Βαβυλωνία. Η χρησιμοποίηση μικροοργανισμών ως πηγή ενζύμων στη διαδικασία της ζύμωσης ήταν ευρέως διαδεδομένη μεταξύ των αρχαίων πολιτισμών καθώς υπάρχουν κείμενα που την αναφέρουν τόσο στους αρχαίους πολιτισμούς της Αιγύπτου, της Ελλάδας, της Κίνας, της Ινδίας και της Ρώμης. Προϊόντα καθημερινής διατροφής όπως το ψωμί, το τυρί και το ξύδι (το οποίο αξιοποιούταν και σε φαρμακευτικές εφαρμογές) προέρχονταν από ενζυμικές διεργασίες.

Χρειάστηκαν, όμως, πολλοί αιώνες για την έναρξη μίας συστηματικής καταγραφής και μελέτης των ιδιοτήτων των ενζύμων. Ως αφορμή φαίνεται πως στάθηκαν οι παρατηρήσεις των ανδρών του Βρετανικού ναυτικού κατά την εξερεύνηση των νησιών του ειρηνικού. Οι ιθαγενείς χρησιμοποιούσαν χυμό παπάγιας για να μαλακώνουν το κρέας. Την τεχνική αυτή υιοθέτησαν οι ναυτικοί και τη μετέφεραν στη γενέτειρα τους προκαλώντας το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Τον 18^ο και 19^ο αιώνα πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες μελέτες που αφορούσαν στη χημεία των αντιδράσεων σε μία πιο συστηματική βάση. Ο Γάλλος Réaumur μελετώντας τη διαδικασία της πέψης των αρπακτικών πτηνών συμπέρανε πως τα γαστρικά υγρά είναι υπεύθυνα για την εν λόγω διαδικασία. Παρατήρησε, όμως, πως τα ίδια γαστρικά υγρά αδυνατούσαν να διαλύσουν φυτικές τροφές. Έτσι, για πρώτη φορά, διαπιστώθηκε ότι τα ένζυμα καταλύουν συγκεκριμένες αντιδράσεις και, ως εκ τούτου, παρουσιάζουν σημαντική εξειδίκευση (Coorland 2000).

Η μελέτη του Réaumur συνεχίστηκε από τον Spallanzani (1729—1799), ο οποίος χρησιμοποιώντας τα γαστρικά υγρά του, μελέτησε τη διαδικασία της ανθρώπινης πέψης του κρέατος. Στο πλαίσιο της έρευνάς του παρατήρησε ότι η δράση των ενζύμων επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την ποσότητα των γαστρικών υγρών. Σημαντική, επίσης, διαπίστωση ήταν πως η εν λόγω διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί *in vitro*. Το γεγονός αποτέλεσε το έναυσμα για την πραγματοποίηση πλήθους σχετικών επιστημονικών μελετών κατά τον 19^ο αιώνα. Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως η διαμάχη μεταξύ των

επιστημόνων σχετικά με τη δυνατότητα απομόνωσης των ενζύμων ήταν αξιοσημείωτη (Coopland 2000).

Η ονομασία «ένζυμο» αποδόθηκε από τον Kùhne το 1876, ο οποίος μελέτησε την καταλυτική δράση της προζύμης. Το 1897 ο Bertrand απομόνωσε λακκάσες από δέντρα, ενώ ο Buchner μελετώντας την προζύμη απέδειξε πως η αλκοολική ζύμωση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την παρουσία ζωντανών κυττάρων, κάμπτοντας έτσι, οποιαδήποτε προηγούμενη αμφιβολία (Coopland 2000, Polaina & MacCabe 2007).

Καθώς, λοιπόν, τα ένζυμα έγιναν διαθέσιμα σε καθαρή μορφή, το ενδιαφέρον των επιστημόνων επικεντρώθηκε στην κατανόηση των μηχανισμών των καταλυόμενων αντιδράσεων. Στο τέλος του 19^{ου} αιώνα παρουσιάστηκαν οι πρώτες δημοσιεύσεις στις οποίες διαπιστώθηκε πως τα ένζυμα δημιουργούν σύμπλοκα με τα υποστρώματά τους. Κατά την περίοδο αυτή ο Emil Fischer πρότεινε το μοντέλο «κλειδιού-κλειδαριάς», ύστερα από εκτενή επιστημονική μελέτη της στερεοχημείας των ενζυμικών δράσεων (Stryer 1994).

Σε ό,τι αφορά την πρωτεϊνική φύση των ενζύμων πρέπει να επισημανθεί πως αναγνωρίστηκε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα και πως η εξέλιξη της οργανικής χημείας στο δεύτερο μισό του αιώνα αυτού επιβεβαίωσε την εν λόγω θεωρία. Τον 20^ο αιώνα η ανάπτυξη των τεχνικών ανάλυσης και η δυνατότητα απομόνωσης των ενζύμων οδήγησαν στη βιομηχανική τους παραγωγή και χρήση (Coopland 2000, Polaina & MacCabe 2007).

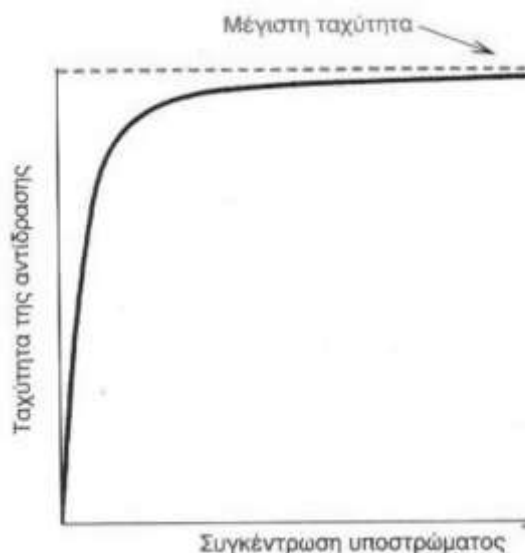
4.4.3 Κινητική ενζυμικής δράσης

Το μεγαλύτερο μέρος της καταλυτικής ισχύος των ενζύμων πηγάζει από το ότι φέρνουν τα υποστρώματά τους (S) κοντά σε ευνοϊκό προσανατολισμό μέσα σε σύμπλοκα ενζύμου-υποστρώματος (ES). Τα υποστρώματα προσδένονται σε μία ειδική περιοχή του ενζύμου που ονομάζεται ενεργό κέντρο (active site). Η ταχύτητα μίας ενζυμικής αντίδρασης, σε σταθερή συγκέντρωση ενζύμου, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος μέχρις ότου επιτευχθεί μια μέγιστη ταχύτητα. Αυτό το φαινόμενο κορεσμού δεν λαμβάνει χώρα σε μη καταλυόμενες αντιδράσεις. Ο Leonor Michaelis ερμήνευσε τη μέγιστη ταχύτητα μίας ενζυμικής αντίδρασης ως το αποτέλεσμα σχηματισμού ενός ξεχωριστού συμπλόκου (ES). Σε υψηλή συγκέντρωση υποστρώματος, οι καταλυτικές περιοχές των μορίων του ενζύμου είναι κατειλημμένες και έτσι η ταχύτητα της αντίδρασης πλησιάζει το μέγιστο. Η ένδειξη αυτή, παρόλο που είναι έμμεση, συνιστά την παλαιότερη και πλέον γενική απόδειξη για την ύπαρξη του συμπλόκου (ES). Τα σύμπλοκα (ES) έχουν παρατηρηθεί και οπτικά με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Επίσης, η κρυσταλλογραφία με ακτίνες X παρέχει υψηλής πιστότητας εικόνες υποστρωμάτων προσδεμένα σε ενεργά κέντρα ενζύμων. Ακόμη, οι τεχνικές της φασματοσκοπίας δίνουν πληροφορίες για την ύπαρξη του συμπλόκου (ES), καθώς η δημιουργία του τελευταίου οδηγεί σε αλλαγή των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών (Stryer 1994).

4.4.3.1 Το μοντέλο Michaelis-Menten

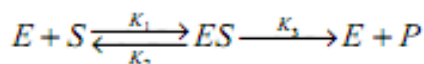
Σε πολλά ένζυμα η ταχύτητα της κατάλυσης V , μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση του υποστρώματος, $[S]$, με τον τρόπο που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 33**.

Ως ταχύτητα V ορίζεται ο αριθμός των μορίων του προϊόντος που σχηματίζονται ανά δευτερόλεπτο. Σε σταθερή συγκέντρωση ενζύμου και σε χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, η ταχύτητα V είναι σχεδόν ευθέως ανάλογη προς τη συγκέντρωση του υποστρώματος $[S]$. Σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος $[S]$, η ταχύτητα V είναι περίπου ανεξάρτητη από το $[S]$.



Εικόνα 33: Διάγραμμα της ταχύτητας μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος (Stryer 1994)

Το 1913, ο Leonor Michaelis και η Maudm Menten πρότειναν ένα απλό μοντέλο που να εξηγεί αυτά τα κινητικά χαρακτηριστικά. Το κρίσιμο χαρακτηριστικό στην συμπεριφορά των ενζύμων είναι ότι ένα ειδικό σύμπλοκο ES είναι το αναγκαίο ενδιάμεσο στην κατάλυση. Το μοντέλο που προτάθηκε, το οποίο είναι το απλούστερο που εξηγεί τις κινητικές ιδιότητες πολλών ενζύμων, είναι το ακόλουθο:



Ένα ένζυμο (E) αντιδρά με το υπόστρωμα (S) για να σχηματίσει ένα σύμπλοκο (ES) με μια κινητική σταθερά k_1 . Το σύμπλοκο ES μπορεί να ακολουθήσει δύο δρόμους: είτε να διασπαστεί σε E και S με μια κινητική σταθερά k_2 , ή να σχηματίσει προϊόν P με μία κινητική σταθερά k_3 . Υποτίθεται ότι το προϊόν δεν επανέρχεται στο αρχικό υπόστρωμα, μία συνθήκη που ισχύει στο αρχικό στάδιο μιας αντίδρασης προτού η συγκέντρωση του προϊόντος αυξηθεί σημαντικά.

Σε ό,τι αφορά τη συσχέτιση της ταχύτητας της κατάλυσης με τις συγκεντρώσεις του υποστρώματος και του ενζύμου και με τις ταχύτητες των επί μέρους βημάτων πρέπει να αναφερθούν τα ακόλουθα:

- Η ταχύτητα ενζυμικής αντίδρασης είναι ίση με το γινόμενο της συγκέντρωσης του συμπλόκου [ES] με την k_3 : $V = k_3 \cdot [ES]$
- Οι ταχύτητες σχηματισμού και διάσπασης του ES δίνονται ως εξής:

$$\text{Ταχύτητα σχηματισμού του ES} = k_1 \cdot [E] \cdot [S]$$

$$\text{Ταχύτητα διάσπασης του ES} = (k_2 + k_3) \cdot [ES]$$

- Στη σταθερή κατάσταση οι συγκεντρώσεις (steady state) των ενδιάμεσων παραμένουν σταθερές, ενώ οι συγκεντρώσεις των αρχικών ενώσεων και των προϊόντων αλλάζουν. Αυτό συμβαίνει όταν οι ταχύτητες σχηματισμού και διάσπασης του συμπλόκου ES είναι ίσες. Ως εκ τούτου ισχύει: $k_1 \cdot [E] \cdot [S] = (k_2 + k_3) \cdot [ES]$

- Οπότε για το [ES] ισχύει: $[ES] = \frac{[E][S]}{K_m}$. Όπου $K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$, η σταθερά Michaelis.

- Βάσει της τελευταίας εξίσωσης διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του μη προσδεμένου υποστρώματος [S] είναι περίπου ίση με τη συγκέντρωση του συνολικού υποστρώματος, λαμβάνοντας

υπ' όψιν ότι η συγκέντρωση του ενζύμου [E] είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Η συγκέντρωση του μη προσδεμένου ενζύμου, [E], είναι ίση με τη συγκέντρωση του ολικού ενζύμου [E_T], μείον τη συγκέντρωση του συμπλόκου ES : [E] = [E_T] - [ES]. Ως εκ τούτου,

$$\text{ισχύει: } [ES] = \frac{([E_T] - [ES]) \cdot [S]}{K_m}$$

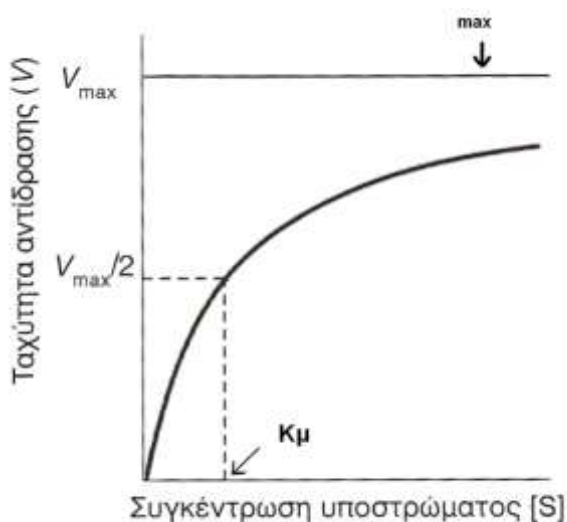
• Λύνοντας ως προς [ES], η προηγούμενη σχέση γίνεται: $[ES] = [E_T] \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]}$ και

πολλαπλασιάζοντας επί k_3 : $k_3 \cdot [ES] = k_3 \cdot [E_T] \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]}$. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι το γινόμενο

είναι η αρχική ταχύτητα V της ενζυμικής αντίδρασης. Η μέγιστη ταχύτητα V_{max} επιτυγχάνεται όταν τα ενεργά κέντρα των μορίων του ενζύμου είναι κορεσμένα με υπόστρωμα, δηλαδή όταν η [S] είναι πολύ μεγαλύτερη από την K_m έτσι ώστε ο λόγος $\frac{[S]}{K_m + [S]}$ να πλησιάζει τη μονάδα.

• Έτσι ισχύει: V_{max} = k₃ [E_T]. Οπότε παράγεται η εξίσωση Michaelis-Menten: $V = V_{\max} \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]}$.

Αυτή η εξίσωση εξηγεί τα κινητικά δεδομένα στο:



Εικόνα 34: Διάγραμμα της ταχύτητας V μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος [S] για ένα ένζυμο που υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten (V_{max} η μέγιστη ταχύτητα και K_M είναι η σταθερά Michaelis) (Stryer 1994)

1. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, όταν η [S] είναι πολύ μικρότερη από την K_m και άρα $K_m + [S] \approx K_m$ η ταχύτητα V δίνεται από τη $V = V_{\max} \cdot \frac{[S]}{K_m}$ δηλαδή, η ταχύτητα είναι ευθέως

ανάλογη της συγκέντρωσης του υποστρώματος.

2. Σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, όταν η [S] είναι πολύ μεγαλύτερη από την K_m και άρα $K_m + [S] \approx [S]$ η ταχύτητα V δίνεται από την σχέση: $V = V_{\max}$ δηλαδή, η ταχύτητα είναι μέγιστη, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Η έννοια της K_m είναι προφανής από την εξίσωση Michaelis-

Menten . Όταν $K_m = [S]$ τότε $V = \frac{V_{\max}}{2}$. Έτσι η K_m είναι ίση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος

όταν η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίση με το μισό της μέγιστης τιμής της.

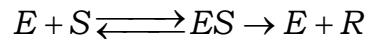
4.4.4 Παρεμπόδιση της ενζυμικής δράσης

4.4.4.1 Παρεμπόδιση από το προϊόν

Η δράση των ενζύμων παρεμποδίζεται στερεοχημικά από την παρουσία ορισμένων ουσιών. Σε πολλές περιπτώσεις ισχυροί παρεμποδιστές είναι τα ίδια τα προϊόντα της ενζυμικής δράσης, γεγονός που σημαίνει ότι με το μηχανισμό αυτό το κύτταρο ρυθμίζει το επίπεδο συγκέντρωσης των ενδιάμεσων προϊόντων του μεταβολισμού του (Stryer 1994, Κλώνης 1997).

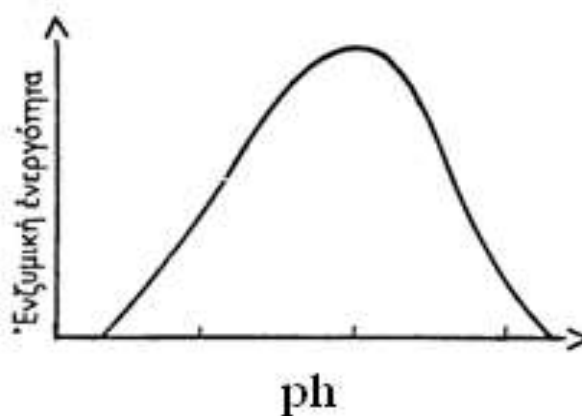
4.4.4.2 Παρεμπόδιση από το υπόστρωμα

Σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της παρεμπόδισης του ενζύμου από το ίδιο το υπόστρωμα. Η μαθηματική περιγραφή του μοντέλου είναι η εξής:



4.4.4.3 Επίδραση του pH

Η δραστηριότητα των ενζύμων επηρεάζεται από το pH. Για κάθε ένζυμο υπάρχει μια περιοχή pH όπου, ανάλογα με το είδος του ενζύμου, τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ παρουσιάζεται η μέγιστη δραστηριότητα.



Εικόνα 35: Επίδραση του pH στην ενζυμική δράση

Σε τιμές του pH αρκετά απομακρυσμένες από την άριστη τιμή το μόριο του ενζύμου υφίσταται αναντιστρεπτές μεταουσιώσεις και η καταλυτική του δράση δεν επανέρχεται όταν μεταφερθεί κοντά στην άριστη περιοχή pH. Αντιστρεπτή συμπεριφορά παρατηρείται μόνο σε στενές περιοχές του pH (Stryer 1994, Κλώνης 1997).

4.4.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας - απενεργοποίηση ενζύμων

Όπως στις χημικές έτσι και στις ενζυμικές δράσεις η ταχύτητά τους αυξάνει με τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση του Arrhenius:

$$u = u_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

u_0 : αρχική ταχύτητα

Q : ενέργεια ενεργοποίησης

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : απόλυτη θερμοκρασία

Η σχέση αυτή ισχύει μέχρι ένα ανώτατο θερμοκρασιακό όριο. Σε θερμοκρασίες πάνω από το όριο αυτό παρατηρείται το φαινόμενο της αναστολής της ενζυμικής δράσης. Η αναστολή αυτή οφείλεται στη θερμική μετουσίωση του πρωτεϊνικού μορίου του ενζύμου με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του βιολογικού καταλύτη (Μακρής & Κέκος 2001).

4.4.5 Τεχνολογική κατάταξη ενζύμων

Ο κλασικός τρόπος κατάταξης των ενζύμων βασίζεται στην καταλυτική τους φύση. Με κριτήριο την «τύχη» του ενζύμου μετά τη βιοσύνθεσή του διακρίνονται δύο κατηγορίες: πρώτον τα ενδοκυτταρικά ένζυμα τα οποία παραμένουν στον ενδοκυτταρικό χώρο και συνεπώς η διαδικασία απομόνωσής τους γίνεται ακριβότερη και δαπανηρότερη. Δεύτερον τα εξωκυτταρικά ένζυμα τα οποία είτε εκκρίνονται μέσα στην καλλιέργεια είτε παραμένουν στον περιπλασμικό χώρο του κυττάρου. Η απομόνωση αυτών των ενζύμων είναι εύκολη και οικονομική.

Με βάση τον όγκο παραγωγής και αγοράς τα ένζυμα κατατάσσονται στα μεγάλου όγκου ή βιομηχανικά ένζυμα και στα μικρού όγκου ή υψηλής προστιθέμενης αξίας ένζυμα. Τα πρώτα παράγονται σε χιλιάδες τόνους και έχουν μικρή αξία ανά μονάδα βάρους. Τα δεύτερα παράγονται σε χιλιόγραμμα και έχουν υψηλή αξία ανά μονάδα βάρους (Κλώνης 1997).

Σχεδόν όλα τα βιομηχανικά ένζυμα εκκρίνονται μέσα στην καλλιέργεια του μικροοργανισμού οπότε η απομόνωσή τους είναι εύκολη, γρήγορη και οικονομική. Επίσης, η απαιτούμενη καθαρότητά τους είναι γενικά χαμηλή λόγω των εφαρμογών τους. Αυτό που ενδιαφέρει είναι να εξασφαλισθεί σταθερή και συγκεκριμένη ενεργότητα ανά μονάδα βάρους παρασκευάσματος.

Αντίθετα τα ένζυμα υψηλής προστιθέμενης αξίας βιοσυντίθενται και συνήθως παραμένουν στο κύτταρο με αποτέλεσμα να απαιτούνται πολύπλοκες και δαπανηρές διεργασίες για την απομόνωση και τον καθαρισμό τους. Εξαιρέση του κανόνα της δυσκολίας καθαρισμού αποτελούν ένζυμα που προέρχονται από γενετικά ανασυνδυασμένους μικροοργανισμούς και τα οποία έπειτα από κατάλληλο γενετικό συνδυασμό, τελικά παράγονται ή εκκρίνονται σε μεγάλη ποσότητα. Ακόμη και τέτοιου είδους παρασκευάσματα ωστόσο παραμένουν ακριβά. Τα ένζυμα υψηλής προστιθέμενης αξίας λόγω των εφαρμογών τους (αναλυτικά, διαγνωστικά, θεραπευτικά, ένζυμα γενετικής μηχανικής) πρέπει να έχουν υψηλή καθαρότητα (Κλώνης 1997).

4.4.6 Πηγές ενζύμων

Πριν από την επιλογή της πηγής πρέπει να καθοριστούν ορισμένα χαρακτηριστικά του ενζύμου το οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Τέτοια είναι:

- η εκλεκτικότητα της αντίδρασης,
- το εύρος της τιμής του pH δραστηριότητας και σταθερότητας του ενζύμου,
- η δραστηριότητα και σταθερότητα του ενζύμου έναντι της θερμοκρασίας,
- το κόστος παραγωγής του ενζύμου.

Τα περισσότερα ένζυμα με εφαρμογές στη βιομηχανία, στην ανάλυση, στη διαγνωστική και ενίοτε στη θεραπευτική προέρχονται από μικροοργανισμούς. Πολύ λιγότερα είναι ζωικής και ακόμα λιγότερα φυτικής προέλευσης.

Οι μικροοργανισμοί θεωρούνται ως ιδανική πηγή ενζύμων. Το κυριότερο πλεονέκτημά τους είναι η δυνατότητα εύκολης παραγωγής τους σε μεγάλη ποσότητα. Επιπλέον εξασφαλίζουν βιοχημική ποικιλία, ευκολία διαχείρισεως του γενετικού τους υλικού και ταχύτητα αναπαραγωγής. Εξάλλου οι μικροοργανισμοί διαχειριζόμενοι σε ελεγχόμενο τεχνητό περιβάλλον δεν επηρεάζονται από εποχικούς παράγοντες όπως συμβαίνει με τα φυτά και προσφέρουν σταθερότητα και προβλεψιμότητα στην απόδοση σε προϊόν (Κλώνης 1997).

4.4.7 Τα ένζυμα στη βιομηχανία

Με την εξέλιξη της επιστήμης της βιοτεχνολογίας και την ανάπτυξη των τεχνικών απομόνωσης των ενζύμων, έγινε δυνατή η ευρεία παραγωγή και χρήση τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας όπως:

- στα βιολογικά απορρυπαντικά (η μεγαλύτερη αγορά ενζύμων σε παγκόσμια κλίμακα, περίπου 30%)
- στην παρασκευή αμινοξέων (πρόσθετα τροφίμων, ουσίες για ιατρική χρήση)
- στην ενζυμική επεξεργασία αμύλου για την παρασκευή προϊόντων γλυκιάς γεύσης (σιρόπια μαλτόζης, φρουκτόζης)
- στην αρτοποιία
- στη ζυθοποιία
- στην οινοποιία
- στην παρασκευή προϊόντων φρούτων (φρουτοχυμοί και φρουτοχυμοί νέκταρ)
- στην παραγωγή βρώσιμων ελαίων (ειδικά στη φάση της μαλάξεως)
- στην υφαντουργία (αποκολλάρισμα ινών υφασμάτων, βιο-εξευγενισμός, φινίρισμα τζην, εξουδετέρωση λευκαντικών)
- στην παρασκευή γαλακτοκομικών προϊόντων (παρασκευή τυριού, συντήρηση γαλακτοκομικών προϊόντων)
- στη βυρσοδεψία
- στην παρασκευή πρωτεϊνικών προϊόντων (πρωτεϊνικό υδρόλυμα σόγιας, εκχύλισμα ζωομύκητα, πρωτεΐνες κρέατος και ψαριών)
- στις ζωοτροφές
- σε αναλυτικές εφαρμογές (δείκτες και αντιδραστήρια)
- σε θεραπευτικές εφαρμογές (γενετική έλλειψη ενζύμων, τεχνητά όργανα, θεραπεία νεοπλασιών, προβλήματα κυκλοφορικού συστήματος)
- σε φαρμακευτικές εφαρμογές (αντιβιοτικά, βιταμίνη C, οδοντόπαστες, στεροειδή)
- στη χρήση τους ως αντιβιοτικά.

4.4.8 Τα ένζυμα στη χαρτοβιομηχανία

Τα ένζυμα άρχισαν να αξιοποιούνται από τη βιομηχανία χάρτου τη δεκαετία του '80⁴¹. Τότε, πρώτη φορά, ξυλανάσες χρησιμοποιήθηκαν σε βιομηχανική κλίμακα για τη λεύκανση του χαρτοπολτού (Viesturs et al. 1999). Οι πρώτες έρευνες στις οποίες αξιοποιήθηκαν κυτταρινάσες στην απομελάνωση χαρτιών (και συγκεκριμένα εφημερίδων) πραγματοποιήθηκαν το 1991 (Jeffries et al. 1995). Σήμερα, οι βασικότερες εμπορικές εφαρμογές ενζύμων στη χαρτοβιομηχανία σχετίζονται με τα στάδια της λεύκανσης και της απομελάνωσης, με την μετατροπή των ιδιοτήτων των ινών με στόχο την παραγωγή ειδικών προϊόντων και με τη βελτίωση των χαρακτηριστικών εκείνων του πολτού που οδηγούν σε λειτουργικά πλεονεκτήματα της χαρτοποίησης (Viesturs et al. 1999). Ο **Πίνακας 24** παραθέτει τα βασικότερα είδη ενζύμων, καθώς και τα τεχνολογικά οφέλη από τη χρήση αυτών στη βιομηχανία χάρτου. Αξίζει, ακόμη σημειωθεί πως το 1996 οι πωλήσεις ενζυμικών παρασκευασμάτων στη χαρτοβιομηχανία των Η.Π.Α. εκτιμώνται σε 1.000.000 \$ (Gehlhoff 1998). Η χρήση τους τα τελευταία χρόνια καθίσταται ολοένα και πιο ελκυστική καθώς πλεονεκτεί σε ό,τι αφορά περιβαλλοντικούς όρους

⁴¹ Η χαρτοβιομηχανία άρχισε να αξιοποιεί ένζυμα, και συγκεκριμένα κυτταρινάσες, από το 1959 με στόχο τη βελτίωση των μηχανικών αντοχών των ινών (Gehlhoff 1998)

αφού φαίνεται πως μπορεί να μειώσει τη χρήση των χημικών κατά 50% και να μειώσει τα ρυπαντικά φορτία (BOD, COD) των αποβλήτων (Singh et al. 2012), ειδικά στην περίπτωση που η ενζυμική επεξεργασία πραγματοποιείται στην ουδέτερη περιοχή του pH (Gil et al. 2013).

Πίνακας 24: Τεχνολογικά οφέλη από την αξιοποίηση ενζύμων στη βιομηχανία χάρτου (Aehle 2007)

Συστατικό στο οποίο δρα το ένζυμο	Ένζυμο	Φυσικοχημική δράση	Στάδιο διεργασίας	Τεχνολογικά οφέλη
Κυτταρίνη	Κετοβιοϋδρολάση	μικροϊνοποίηση	1	Μείωση κατανάλωσης ενέργειας κατά τον καθαρισμό του θερμομηχανικού πολτού, αύξηση ευκαμψίας ινών
	Ενδογλυκανάση (endoglucanase)	αποπολυμερισμός	2	Ειδικά προϊόντα, υψηλής πυκνότητας χαρτί, βελτίωση της λειτουργικότητας της μηχανής χαρτοποίησης
	Μίγμα κυτταρινασών	αποπολυμερισμός	3	Αύξηση της απελευθέρωσης των μελανιών
Ξυλάνιο	Ενδοξυλανάση	αποπολυμερισμός	4	Αύξηση αποδέσμευσης της λιγνίνης
Γλυκομαννάνη	Ενδομαννανάση (Endomannanase)	αποπολυμερισμός	4	Αύξηση αποδέσμευσης της λιγνίνης
		μείωση κολλοειδούς σταθερότητας	5	Βελτίωση της λειτουργικότητας της μηχανής χαρτοποίησης
	Ακετυλογλυκομανναστέραση (acetylglucomananesterase)	μείωση διαλυτότητας γλυκομαννάνης	5	Αύξηση της απόδοσης σε πολτό, αύξηση μηχανικών αντοχών
Πηκτίνες	Πολυγαλακτουρονάση (polygalacturonase)	αποπολυμερισμός	6	Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας κατά την αποφλοιώση
			5	Μείωση απαιτήσεων σε κατιονικά χημικά αντιδραστήρια κατά την παραγωγή χαρτιού
	γαλακτανάση (galactanase)	αποπολυμερισμός γαλακτάνης	4	Βελτίωση της ικανότητας αποδέσμευσης της λιγνίνης
Λιγνίνη	Λακάση	πολυμερισμός	5	Πολυμερισμός λιγνάνων στο νερό των διεργασιών, βελτίωση λειτουργικότητας ινών
	Διασπαστής λακκάσης περοξειδάση μαγγανίου	αποπολυμερισμός	4	Αύξηση λευκότητας χημικών πολτών
Εκχυλίσμα συστατικά	Λιπάση	αύξηση υδροφιλικότητας ινών	5	Αύξηση μηχανικών αντοχών του μηχανικού πολτού, βελτίωση της λειτουργικότητας της μηχανής χαρτοποίησης
Βιομεμβράνη πρωτεϊνών και πολυσακχαρίτες	Μίγμα ενζύμων	αποπολυμερισμός	1-5	Έλεγχος λάσπης, βελτίωση της λειτουργικότητας της μηχανής χαρτοποίησης

1. Μηχανική πολτοποίηση, 2. Χαρτοποίηση, 3. Απομελάνωση, 4 Λεύκανση πολτού kraft, 5. Μηχανική πολτοποίηση/ Χαρτοποίηση, 6. Αποφλοιώση

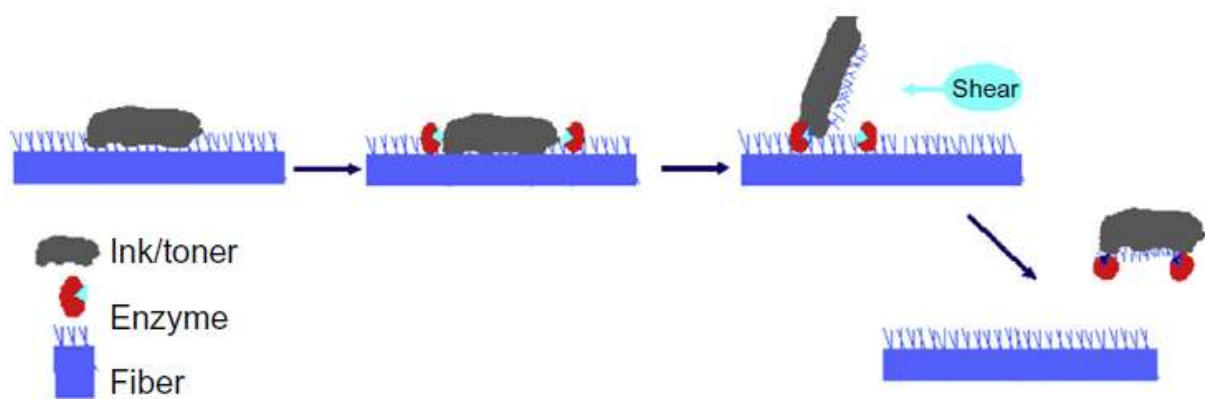
4.4.9 Η αξιοποίηση των ενζύμων στην απομελάνωση-Επισκόπηση συναφούς βιβλιογραφίας

Η χρήση ενζύμων για την υποβοήθηση της απομελάνωσης, ως περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος, δοκιμάζεται τα τελευταία χρόνια με ελπιδοφόρα αρχικώς αποτελέσματα (Bajrai 2014, Saxena & Prakram 2017, Tsatsis et al. 2017, Park & Park 2001, Pala et al. 2004, Elegir et al. 2000, Geng & Li 2003, Zeyer et al. 1994, Pinder & Carriere 1996, Lee et al. 2007). Τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται είναι: οι κυτταρινάσες, οι ημικυτταρινάσες, οι λιπάσες, οι ξυλανάσες, οι πηκτινάσες, οι εστεράσες, η α-αμυλάση

και λιγνολυτικά ένζυμα (Bolanča & Bolanča 2004, Mohandass & Raghukumar 2005). Οι κυτταρινάσες, οι ξυλανάσες και οι πηκτινάσες απελευθερώνουν το toner από την επιφάνεια των ινών. Οι λιπάσες και οι εστεράσες υδρολύουν φορείς μελανιού με βάση φυτικά έλαια (π.χ. σόγια). Οι αμυλάσες επιδρούν στις επικαλύψεις του χαρτιού. Οι ξυλανάσες, οι πηκτινάσες και τα λιγνολυτικά ένζυμα επιδρούν στην επιφάνεια των ινών (Bolanča & Bolanča. 2004, Welt & Dinus 1994, Welt 1996).

Έχουν δοκιμαστεί μίγματα κυτταρινάσων και ημικυτταρινάσων σε εργαστηριακή, πιλοτική αλλά και βιομηχανική κλίμακα. Υπάρχουν δύο ειδών δράσεις ενζύμων που βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης: (1) η ενζυμική απελευθέρωση των σωματιδίων μελανιού από τις ίνες μέσω ενζύμων (π.χ. κυτταρινάσων, ημικυτταρινάσων, πηκτινάσων) που υδρολύουν υδατάνθρακες, και (2) η υδρόλυση του φορέα μελανιού ή του στρώματος επίχρισης.

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί που εξηγούν την επίδραση των ενζύμων στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Μερικά ένζυμα, όπως οι κυτταρινάσες και οι ημικυτταρινάσες, υδρολύουν και αποπολυμερίζουν τα μόρια της κυτταρίνης. Αυτό υποβοηθά την απομελάνωση με διάφορους τρόπους. Αφενός υδρολύοντας και αποπολυμερίζοντας, μερικώς, τα μόρια της κυτταρίνης στην επιφάνεια των ινών, επιτυγχάνεται η εξασθένιση των δεσμών μεταξύ των ινών και ο ευκολότερος διαχωρισμός τους (Gübitz et al. 1998, Welt & Dinus 1994, Gehlholf 1998, Pala et al. 2004, Viesturs et al. 1999). Ο καλύτερος διαχωρισμός των ινών συνεπάγεται και τη διευκόλυνση της αποκόλλησης των μελανιών. Συχνά, η χρήση αυτών των ενζύμων οδηγεί στην απομάκρυνση των ινιδίων που περιέχονται στην επιφάνεια των ινών, διαδικασία που είναι γνωστή ως «αποφλοιώση» (pilling), γεγονός που, επίσης, συνεισφέρει στην αποκόλληση των μελανιών (Welt & Dinus 1994, Vyas & Lachke 2003, Gehlholf 1998). Ακόμη, η απομάκρυνση των ινιδίων από τα σωματίδια μελανιού, στα οποία συχνά παραμένουν επικολημένα, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υδρόφοβης συμπεριφοράς των σωματιδίων αυτών και, κατ' επέκταση, την αύξηση της αποτελεσματικότητας της επίπλευσης (Gübitz et al. 1998, Vyas & Lachke 2003, Gehlholf 1998, Pala et al. 2004). Σημειώνεται πως τα σωματίδια του toner που περιέχουν ινίδια κατά τη μάζα τους απομακρύνονται δύσκολα με την επίπλευση εξαιτίας τόσο των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους και του μεγέθους τους όσο και της μείωσης της υδρόφοβης συμπεριφοράς τους. Τα εν λόγω συσσωματώματα συχνά καλούνται τριχώδη σωματίδια μελανιού ("hairy particles").



Εικόνα 36: Ο μηχανισμός δράσης των κυτταρινάσων στην απομελάνωση (Bajpai 2014)

Στην περίπτωση των αλκαλικών χαρτιών (εκείνων που περιέχουν ως πληρωτικό υλικό ανθρακικό ασβέστιο) τα σωματίδια μελανιού είναι επικολημένα, κατά ένα μεγάλο μέρος, πάνω στα πληρωτικά υλικά. Συνεπώς η περιορισμένη υδρόλυση της επιφάνειας των ινών συντελεί στην ευκολότερη απομάκρυνση των πληρωτικών υλικών, άρα και των σωματιδίων μελανιού, από τις ίνες (Viesturs et al. 1999).

Σημειώνεται πως, συνήθως, οι ποσότητες των προστιθέμενων ενζύμων είναι αρκετά μικρές και η διάρκεια εφαρμογής τους είναι πολύ σύντομη ούτως ώστε να μην προκαλείται έντονη αποδόμηση της κυτταρίνης (Welt & Dinus 1994).

Στη βιβλιογραφία υποδεικνύεται, ακόμη, και η θετική δράση των λιπασών στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Αυτές δύνανται να προσβάλλουν τις εστερικές ενώσεις (ακρυλικές ή άλλες συνθετικές ρητίνες) των ξηρών μελανιών (Viesturs et al. 1999). Όμως, το συγκεκριμένο φαινόμενο καθώς και η συσχέτισή του με την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης έχει ελάχιστα διερευνηθεί. Η παρουσία λιπασών θεωρείται πως μειώνει το βαθμό ανάκλασης των απομελανωμένων χαρτιών ως αποτέλεσμα της προσβολής των ακρυλικών ρητινών των ξηρών μελανιών (toners) και, κατά επέκτασιν, του διαχωρισμού των τελευταίων σε μικρότερα σωματίδια (Lee et al. 2007).

Οι ημικυτταρινάσες επιδρούν στις ξυλάνες με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται η λιγνίνη από το σύμπλεγμα υδατανθράκων-λιγνίνης (Lee et al. 2007).

Αξίζει να αναφερθεί πως στις περισσότερες σχετικές έρευνες, όπως των Marques et al. (2003), χρησιμοποιούνται εμπορικά παρασκευάσματα ενζύμων τα οποία περιέχουν χημικές ενώσεις (π.χ. σταθεροποιητές πρωτεϊνών) των οποίων η δράση στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης δεν αποσαφηνίζεται. Για το λόγο αυτό και με στόχο την ακριβέστερη κατανόηση της συσχέτισης της δράσης των ενζύμων με την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης έχουν εκπονηθεί μελέτες όπου τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται παράγονται από τους ίδιους τους ερευνητές, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται ο όσο το δυνατόν πληρέστερος καθορισμός των χαρακτηριστικών των ενζύμων (Marques et al. 2003).

Η επίδραση της μηχανικής ενέργειας κατά την πολτοποίηση στην αποτελεσματικότητα της δράσης των ενζύμων είναι ένα ζήτημα που δεν έχει αποσαφηνιστεί. Μερικοί ερευνητές θεωρούν πως η αύξηση της μηχανικής ενέργειας υποβοηθά τη δράση των ενζύμων, αυξάνοντας την πιθανότητα των τελευταίων να έρθουν σε επαφή με τις ίνες. Έτσι φαίνεται πως η μέση περιεκτικότητα πολτοποίησης πρέπει να προτιμάται έναντι της χαμηλής περιεκτικότητας εφόσον επιθυμείται η αύξηση της αποτελεσματικότητας των ενζύμων στην απομελάνωση. Άλλοι ερευνητές αμφισβητούν τη σημασία της περιεκτικότητας, καθώς διαπίστωσαν πως η αύξηση της περιεκτικότητας της πολτοποίησης και η επιμήκυνση της διάρκειάς της δεν αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Επίσης, οι διατμητικές δυνάμεις που προκαλούνται από την τριβή μεταξύ των ινών μπορούν να προκαλέσουν την φθορά των ενζύμων.

Οι Zeyer et al. (1994) υποστηρίζουν πως η αποτελεσματικότητα των ενζύμων στην απομελάνωση αυξάνεται με αύξηση της τριβής μεταξύ των επιφανειών των ινών. Το εμπειρικό μοντέλο που προτείνουν συσχετίζει γραμμικά την αύξηση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης με την αύξηση της τριβής των επιφανειών των ινών (Zeyer et al. 1994).

Οι Kaya et al. (1995) μελέτησαν τη δράση των τασιενεργών ενώσεων στην ενζυμική υδρόλυση της ξυλάνης και της κυτταρίνης. Διαπίστωσαν πως η δραστηριότητα των ενζύμων βελτιώνεται με τη χρήση μη ιονικών τασιενεργών. Στην περίπτωση αυτή είναι αποτελεσματική και η συνδυασμένη χρήση των ξυλανασών και των κυτταρινασών. Επίσης, διαπιστώθηκε πως είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται κατιονικά τασιενεργά έναντι των ανιονικών. Η δραστηριότητα των ξυλανασών φαίνεται πως μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των ανιονικών τασιενεργών. Παρόμοιο φαινόμενο, αλλά σε αρκετά μικρότερο βαθμό, παρατηρείται και στην περίπτωση των κυτταρινασών (Kaya et al. 1995).

Οι Lee et al. (2007) όπως και οι Jeffries et al. (1993) διαπίστωσαν, σε αντίθεση με τις περισσότερες σχετικές έρευνες, πως οι όξινες συνθήκες απομελάνωσης είναι εξίσου αποτελεσματικές με τις αλκαλικές (Jeffries et al. 1993, Lee et al. 2007). Διαπίστωσαν πως σε χαμηλές τιμές pH ο βαθμός ανάκλασης των απομελανωμένων, με ενζυμική επεξεργασία, χαρτιών είναι παραπλήσια με αυτή που παρατηρείται στις αλκαλικές συνθήκες. Οι εν λόγω διαπιστώσεις υποστηρίζονται από το ότι σε όξινες συνθήκες επέρχεται η διαλυτοποίηση μερικών εκ των πληρωτικών υλικών του χαρτιού (τα οποία, στην περίπτωση των χαρτιών εκτύπωσης, συνιστούν το 15-20 % της συνολικής μάζας αυτών), όπως είναι το ανθρακικό

ασβέστιο. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές θεωρούν πως, καθώς τα σωματίδια του toner δεν συνδέονται μονάχα με τις ίνες αλλά και με τα πληρωτικά υλικά, μία τέτοια δράση δύναται να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Επίσης, διαπίστωσαν πως οι όξινες συνθήκες απομελάνωσης επιφέρουν τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του toner σε βαθμό κατάλληλο για την απομάκρυνσή τους με την μέθοδο της επίπλευσης (Lee et al. 2007).

Οι Pala et al. (2004) κατέληξαν πως παρά τα πλεονεκτήματα της ενζυμικής απομελάνωσης καθίσταται δύσκολη η ευρεία εμπορική εφαρμογή της λόγω της διαφορετικής αποτελεσματικότητας που φάνηκε να έχει το εκάστοτε ένζυμο σε διαφορετικά υποστρώματα. Έτσι καθώς η βιομηχανία χειρίζεται μικτά χαρτιά που συνιστούν απορρίμματα γραφείου δεν είναι εύκολη η επιλογή του κατάλληλου σκευάσματος ενζύμων (Pala et al. 2004).

Σε ό,τι αφορά τις μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού που παράγεται μετά την ενζυμική απομελάνωση, τα αποτελέσματα είναι αντιφατικά καθώς σε μερικές εργασίες φαίνεται πως η χρήση ενζύμων βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες (Pala et al. 2004, Singh et al. 2012), σε άλλες πως τις μειώνει (Bolanča & Bolanča 2004, Lee et al. 2017) ενώ υπάρχουν και εκείνες οι εργασίες που καταλήγουν πως ταυτόχρονα βελτιώνονται μερικές μηχανικές ιδιότητες και υποβαθμίζονται άλλες (Lee et al. 2013).

Πίνακας 25: Επισκόπηση ερευνών σχετικών με την αξιοποίηση των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
(Jeffries et al. 1993)	<ul style="list-style-type: none"> Celluclast 1,5 L (Novo Nordisk BioIndustrials, Inc.) 	<ul style="list-style-type: none"> Τα τυπωμένα (με toner στυρενίου-ακρυλικού) χαρτιά κόβονταν σε μικρά κομμάτια. Η πολτοποίηση λάμβανε χώρα στους 45 °C και διαρκούσε 30 min. Η περιεκτικότητα της πολτοποίησης ήταν αρχικά 13 %. Μετά το πέρας της αποίνωσης προστίθονταν χημικά αντιδραστήρια, νερό ή ένζυμα και η περιεκτικότητα του αιωρήματος ρυθμιζόταν στο 11 %. Η πολτοποίηση συνεχιζόταν για 20 min ακόμη. Τα ένζυμα διαλύονταν σε νερό pH 4,5 σε ποσότητα τέτοια που να αντιστοιχεί σε 0,2 IU/g ξηρού πολτού. Μετά το τέλος της 20λεπτης επεξεργασίας με ένζυμα αυξανόταν η τιμή του pH στο 11 με στόχο την αδρανοποίησή τους. Η επίπλευση πραγματοποιούνταν σε pH 10, θερμοκρασία 43 °C για 5 min. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος ήταν 1 %. Προστίθονταν αντιδραστήριο επίπλευσης σε ποσότητα 0,3 %. Στη συνέχεια ακολουθούσε ένα στάδιο έκπλυσης. 	<ul style="list-style-type: none"> Τα καλύτερα αποτελέσματα απομελάνωσης παρατηρήθηκαν στην περίπτωση της αποκλειστικά ενζυμικής επεξεργασίας, ακολουθούμενα από τις περιπτώσεις της συνδυασμένης χημικής-ενζυμικής επεξεργασίας. Η χημική επεξεργασία παρουσίασε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα απομάκρυνσης σωματιδίων μελανιού. Δοκιμάστηκαν διάφορες δοσολογίες ενζύμων (0,1 έως 0,6 IU/g ξηρών ινών) και την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης εμφάνισε η περίπτωση των 0,2 IU/g ξηρών ινών.
(Jeffries et al. 1995)	<ul style="list-style-type: none"> Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα κυτταρινασών-ξυλανασών: Novozyme 342 (από <i>Humicola insolens</i>) Denimax L (από <i>Humicola insolens</i>) Celluclast 1.5 L (από <i>Trichoderma reesei</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> Τα ένζυμα διαλύονταν σε νερό, η ποσότητα του οποίου ήταν άνω του 10% της συνολικής ποσότητας του αιωρήματος στην πολτοποίηση με στόχο να εξασφαλιστεί η όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή με το σύνολο των ινών του αιωρήματος. Πραγματοποιούνταν πολτοποίηση περιεκτικότητας 16 % για 5 min στους 50 °C. Εν συνέχεια προστίθονταν τα ένζυμα και 	<ul style="list-style-type: none"> Τα ένζυμα βελτίωναν την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης όταν προστίθονταν σε μικρές ποσότητες. Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης μειώνεται με

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pulprzyme HB (από <i>Trichoderma reesei</i>) ▪ Liftase Exp A40 (από <i>Trichoderma reesei</i>) ▪ Liftase Exp 80 (από <i>Trichoderma reesei</i>) ▪ Liftase Exp X125 (από <i>Trichoderma reesei</i>) 	<p>συνεχίζονταν η πολτοποίηση (14 %) για 30 ακόμη min. Πριν την επίπλευση το αιώρημα αραιωνόταν ώστε η περιεκτικότητα να φθάσει στο 3 %. Διατηρούνταν για 2-3 h στους 50 °C.</p>	<p>αύξηση της ποσότητας των προστιθέμενων ενζύμων.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Το αποτελεσματικότερο παρασκεύασμα ενζύμων ήταν το Novozyme 342.
(Franks & Munk 1995)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μονοσυστατική κυτταρινάση SP 476 και SP 613. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Δεν αναφέρονται 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της δόσης των ενζύμων οδηγεί σε μείωση του βαθμού ανάκλασης και σε μείωση του αριθμού των εναπομεινάντων σωματιδίων μελανιού. ▪ Υποδεικνύεται πως η χρήση μονοσυστατικών κυτταρινάσεων δύναται να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης.
(Heise et al. 1996)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Novozyme 342 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η πολτοποίηση πραγματοποιούνταν με περιεκτικότητα 16 % και σε θερμοκρασία 50 °C. Προστίθετο 0,125 % τασιενεργή ουσία. ▪ Τα ένζυμα προστίθονταν σε ποσοστό 0,04 % και συνεχιζόταν η πολτοποίηση για 30 min σε περιεκτικότητα 14 %. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ο αριθμός των στιγμάτων στα απομελανωμένα χαρτιά παρουσιάστηκε μικρότερος στην περίπτωση της επεξεργασίας με ενεργά ένζυμα έναντι της αντίστοιχης με απενεργοποιημένα ένζυμα. ▪ Ο βαθμός ανάκλασης των δύο περιπτώσεων δεν παρουσίασε αξιοσημείωτες διαφορές.
(Zollner & Schroeder 1997, Zollner & Schroeder 1998)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Βακτηριακή α-αμυλάση (BAN 120L, Novo Nordisk) ▪ Εμπορικό μίγμα κυτταρινάσεων και ημικυτταρινάσεων Novozyme 342 (Novo Nordisk) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Τα τυπωμένα χαρτιά υπέκειντο σε διαδικασία γήρανσης (αφήνονταν για 144 h σε περιβάλλον θερμοκρασίας 60 °C και σχετικής υγρασίας 0 %). ▪ Μετά πολτοποιούνταν σε περιεκτικότητα 5 %, θερμοκρασία 60 °C για 45 min. Το αιώρημα ινών αποθηκευόταν σε θερμοκρασία 5 °C πριν υποστεί περαιτέρω επεξεργασία. ▪ Το αιώρημα ινών οδηγούνταν στον ενζυμικό αντιδραστήρα. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος σε ίνες ρυθμιζόταν στο 3 %, η θερμοκρασία στους 50 °C και το pH στην τιμή 7. Η ποσότητα του προστιθέμενης α-αμυλάσης αντιστοιχούσε σε δραστηριότητα 5 IU ανά g πολτού. Η προστιθέμενη ποσότητα μίγματος κυτταρινάσεων-ημικυτταρινάσεων ήταν 0,04 %. ▪ Η διάρκεια της ενζυμικής επεξεργασίας ανερχόταν σε 30 min. Η αδρανοποίηση των ενζύμων επιτυγχανόταν με αύξηση της τιμής του pH στο 10,5. ▪ Η επίπλευση πραγματοποιούνταν σε περιεκτικότητα 0,8 % και pH 10,5 και διαρκούσε 5 min. Πριν την 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Σε χαρτιά που δεν περιείχαν άμυλο η ενζυμική επεξεργασία με α-αμυλάση δε βελτίωσε την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Αντίθετα στα χαρτιά που περιείχαν άμυλο παρατηρήθηκε αύξηση της απομάκρυνσης των μελανιών φαινόμενο που ήταν πιο εμφανές όταν ήταν εντονότερη η ανάμιξη του αιωρήματος στο στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας.

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
		<p>έναρξη της επίπλευσης προσετίθετο μη ιονική τασιενεργή ουσία και αφηνόταν να «αντιδράσει» με τα σωματίδια μελανιού για 10 min.</p>	
(Gübitz et al. 1998)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Δύο ενδογλυκανάσες από τα <i>Gloeophyllum sepiarium</i> (MB 135) και <i>Gloeophyllum trabeum</i> (MAD 617), μία μαννανάση από το <i>Sclerotium rolfsii</i> (ATCC 200224), και μία ξυλανάση από το <i>Thermomyces lanuginosus</i> (DSM 5826) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Το χαρτί κοβόταν σε μικρά κομμάτια, περίπου 1 cm², και υπέκειντο σε εμποτισμό περιεκτικότητας 16 %, pH 6 (το οποίο ρυθμιζόταν με φωσφορικό οξύ), στους 30 °C για 10 h. Η πολτοποίηση λάμβανε χώρα στους 55 °C για 15 min. Ακολούθως προστίθονταν τα ένζυμα (ή μίγματα αυτών) και συνεχιζόταν η πολτοποίηση για ακόμη 5 min. Το μίγμα διατηρούνταν ως είχε για 40 min. Παράλληλα πραγματοποιούνταν και δοκιμές ελέγχου με θερμικώς αδραντοποιημένα ένζυμα. Για την παύση των αντιδράσεων πραγματοποιούνταν βρασμός για 10 min. ▪ Η απομελάνωση είτε με τη μέθοδο της επίπλευσης είτε με μαγνητικό διαχωρισμό. ▪ Η επίπλευση πραγματοποιούνταν σε pH 10 (με προσθήκη NaOH). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η μέγιστη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (περίπου 94 %) παρατηρήθηκε για την περίπτωση της ενζυμικής επεξεργασίας με μίγμα ενδογλυκανάσας/ξυλανάσας, η οποία ακολουθούνταν από τη μέθοδο του μαγνητικού διαχωρισμού. ▪ Τα επίπεδα της εν λόγω αποτελεσματικότητας είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα άλλων ερευνών όπου χρησιμοποιούνταν εμπορικά παρασκευάσματα και εφαρμόζονταν η μέθοδος της επίπλευσης. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας απομελάνωσης είναι το μικρό ποσοστό απώλειας ινών (2,4 %).
(Gehlhof 1998)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μίγμα αλκαλικής κυτταρινάσης και ημικυτταρινάσης (BRD 2522) από το <i>Humicola insolens</i> με δραστηριότητα 90 EGU/g ▪ Αμυλάση (BRD 2506) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η πολτοποίηση πραγματοποιούνταν για 30 min σε pH 7,9 και θερμοκρασία 50 °C. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος ήταν 12 %. ▪ Προστίθονταν στην αρχή της πολτοποίησης 0,2 % επί ξηρών ινών τασιενεργή ουσία. ▪ Τα ένζυμα προσετίθεντο στην αρχή της πολτοποίησης σε ποσότητα 0,02 %, 0,04 % ή 0,06 % επί ξηρών ινών. (Στις τυφλές δοκιμές δεν προστίθονταν καθόλου ένζυμα). ▪ Η επίπλευση πραγματοποιούνταν σε κελί Voith E-cell. Η θερμοκρασία ήταν 50 °C, η περιεκτικότητα του αιωρήματος 1 %, το pH 7,5 και ο χρόνος της επίπλευσης 10 min. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η ενζυμική επεξεργασία βελτίωσε την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης σε ποσοστό άνω του 73 %. ▪ Η χρήση μίγματος 50/50 κυτταρινάσης και αμυλάσης σε ποσότητα 0,02 % επί ξηρών ινών αυξάνει την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης κατά 43 % σε σχέση με τη χρήση κάθε ενζύμου ξεχωριστά. ▪ Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση του βαθμού αλέσεως (freeness). Οι μηχανικές αντοχές δεν διαφοροποιούνταν σημαντικά μεταξύ των δοκιμών με ένζυμα και εκείνων όπου αυτά δεν χρησιμοποιούνταν.
(Viesturs et al. 1999)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Celluclast 1.51 (ενεργότητα 1500 IU/g) ▪ Resinase A 2X (ενεργότητα 100 KLU/g) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Επιχειρήθηκε η απομελάνωση αλκαλικών χαρτιών γραφείων που τυπώθηκαν με μελάνια τύπου toner. Και τα δύο ένζυμα διαλύονταν σε αναλογία 1:1000. Η προστιθέμενη ποσότητα του διαλύματος ήταν 1 % επί της ξηρής (σε συνθήκες περιβάλλοντος) μάζας του πολτού. ▪ Το pH του αιωρήματος ινών (των συγκεκριμένων χαρτιών) κυμαινόταν από 7,5 έως 9,5. Στις συνθήκες αυτές οι όξινες κυτταρινάσες δεν είναι δραστικές. Για το λόγο αυτό το pH του αιωρήματος ρυθμιζόταν στο 5 με τη 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Και τα δύο είδη ενζύμων φάνηκε να συντελούν στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των toner και στην αποκόλληση αυτών από τις ίνες και, κατ' επέκταση στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της απομελάνωσης. ▪ Η προσθήκη ελαίου στην επίπλευση αμβλύνει το πρόβλημα της μη σταθεροποίησης του αφρού σε όξινες συνθήκες. Το έλαιο αυξάνει την υδρόφοβη

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
		<p>βοήθεια δ/τος HCl 0,1 M. Η λιπάση δρα σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και ως εκ τούτου δεν απαιτούνταν η ρύθμιση του pH.</p>	<p>συμπεριφορά των σωματιδίων μελανιού και ως εκ τούτου ενισχύει την επικόλλησή τους στις φυσαλίδες αέρα.</p>
<p>(Elegir et al. 2000)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Novozyme 342 (NZ 342): περιέχει κυρίως κυτταρινάσες και ξυλανάσες ▪ BAN 240: περιέχει α-αμυλάση 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Τα ένζυμα διαλύονταν σε 100 mL ρυθμιστικού δ/τος φωσφορικού νατρίου pH 7 και εν συνεχεία προσετίθεντο στον πολτοποιητή όπου συνεχιζόταν η αποϊνώση για 30 min. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με προσθήκη 0,05 % NZ 342 και 0,1 % τασιενεργού. Η προσθήκη BAN 240 σε ποσότητα 0,0001 % βελτίωσε περαιτέρω την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης.
<p>(Park & Park 2001)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ακατέργαστη κυτταρινάση Y-NC από <i>Aspergillus niger</i> 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Τροποποίηση ενζύμου με συμπολυμερές: Ως τροποποιητής χρησιμοποιούνταν συμπολυμερές το οποίο περιείχε οξειδίο πολυαιθυλενίου (PEO) και μαλεϊκό ανυδρίτη (MA). Ο MA αντιδρά με τις αμινομάδες της κυτταρινάσης. ▪ Το συμπολυμερές προστίθονταν σταδιακά στο διάλυμα κυτταρινάσης και το μίγμα αναδεύονταν αργά σε θερμοκρασία 4 °C και σε pH 8,0-8,2. ▪ Τα χαρτιά κόβονταν σε μικρά κομμάτια (τετράγωνα πλευράς 2 cm). Η αποϊνώση πραγματοποιούνταν σε περιεκτικότητα 5 % με απιονισμένο νερό και ένα αντιδραστήριο απομελάνωσης. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος στην επίπλευση ήταν 0,83 % 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Οι δοκιμές στις οποίες χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη κυτταρινάση οδηγούσαν σε βελτίωση της λευκότητας των παραγόμενων χαρτιών σε σχέση τόσο με τη συμβατική χημική επεξεργασία όσο και με την επεξεργασία με τη μη τροποποιημένη κυτταρινάση. ▪ Ως προς το βαθμό ανάκλασης δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες μεταβολές. ▪ Η αντοχή σε εφελκυσμό των παραγόμενων χαρτιών καθώς και ο βαθμός αλέσεώς τους (freeness) αυξάνονται στην περίπτωση της επεξεργασίας με την τροποποιημένη κυτταρινάση. ▪ Σημ.: Δεν πραγματοποιούνταν μετρήσεις σχετικές με τα στίγματα που φέρουν τα απομελανωμένα χαρτιά.
<p>(Sykes et al. 1995)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Χρησιμοποιήθηκαν κυτταρινάσες (δεν αναφέρονται λεπτομέρειες των εμπορικών σκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Δοκιμάστηκε πολτοποίηση πραγματοποιούνταν υπό περιεκτικότητα 12 % και 16 % με την προσθήκη μη ιονικού τασιενεργού (δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικά εμπορικά σκευάσματα). ▪ Προσθήκη ενζύμων σε περιεκτικότητα 0,4 mL/kg χαρτιού, θερμοκρασία 50 °C. ▪ Δοκιμάστηκαν δύο τιμές pH (7 και 8,6) κατά την ενζυμική επεξεργασία. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η πολτοποίηση υπό περιεκτικότητα 16 % έδωσε καλύτερα αποτελέσματα απομελάνωσης σε σχέση με αυτή της 12 %. ▪ Η τιμή pH 7 κατά την ενζυμική επεξεργασία αύξησε την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης σε σχέση με την τιμή 8,6. ▪ Διαπιστώθηκε διαφορά στην αποτελεσματικότητα απομελάνωσης μεταξύ των δύο τασιενεργών.
<p>(Geng & Li 2003)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Δύο είδη ενδογλυκανασών, CelB and CelE (Aureozyme). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ο εμποτισμός και η πολτοποίηση πραγματοποιούνταν σε όξινες συνθήκες (pH 6). Μετά την πολτοποίηση, το αιώρημα ινών διατηρούνταν ως είχε για 1 ώρα στους 50 °C. ▪ Μετά προσετίθεντο τα ένζυμα σε διάφορες δοσολογίες και 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης παρατηρήθηκε για μικρές δόσεις ενζύμων (0,50 U/g πολτού στην περίπτωση του CelE και 0,25 U/g πολτού στην περίπτωση του CelB).

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
		αναμιγνύονταν με το αιώρημα ινών στους 50 °C για 20 min.	
(Vyas & Lachke 2003)	<ul style="list-style-type: none"> Αλκαλικά ενεργές κυτταρινάσες από τον ανθεκτικό σε αλκαλικές συνθήκες μύκητα <i>Fusarium</i> sp. 	<ul style="list-style-type: none"> Το χαρτί κοβόταν σε μικρά κομμάτια και υπέκειτο σε εμποτισμό στους 50 °C για τουλάχιστον δύο ώρες. Η πολτοποίηση πραγματοποιούνταν στους 55 °C για 10-15 min σε pH 8,5. Προσέτιθετο 0,1 % (v/v) τασιενεργής ουσίας. Η ενζυμική επεξεργασία πραγματοποιούνταν σε pH 8,0-8,5 στους 55 °C για 20 min. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος ήταν 10 %. Η δόση του ενζύμου επιλέχθηκε στις 50 IU CMCase/100 g ξηρού χαρτιού. 	<ul style="list-style-type: none"> Παρατηρήθηκε βελτίωση της απομελανωσιμότητας των χαρτιών γραφείου με την ενζυμική επεξεργασία. Στη συγκεκριμένη εργασία δόθηκε μεγάλη έμφαση στην εξήγηση του μηχανισμού της ενζυμικής δράσης.
(Bolanča & Bolanča 2004)	<ul style="list-style-type: none"> Το χρησιμοποιούμενο ένζυμο ήταν το προϊόν της ζύμωσης του μύκητα <i>Humicola insolens</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> Η πολτοποίηση πραγματοποιούνταν υπό περιεκτικότητα 10 %, για 20 min στους 20 °C. Ενζυμική επεξεργασία στους 50 °C, για 30 min. Προστέθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: 2 % πυριτικό νάτριο, 1 % υδροξείδιο του νατρίου, 1 % υπεροξείδιο του υδρογόνου, 0,3 % DTPA και 0,3 % μη ιονικό επιφανειοδραστικό Το αιώρημα οδηγούνταν σε διάταξη επίπλευσης για 8 min, στους 40 °C και με περιεκτικότητα 0,6 %. 	<ul style="list-style-type: none"> Η εφαρμογή ενζυμικής επεξεργασίας προκάλεσε αύξηση της λευκότητας και βελτίωσε την απομάκρυνση σωματιδίων toner. Οι μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου χαρτιού μειώθηκαν.
(Marques et al. 2003)	<ul style="list-style-type: none"> Δύο εκχυλίσματα ενζύμων, ένα από τον <i>Aspergillus terreus</i> CCMI 498 αναπτυχθέντα σε υπόστρωμα ξυλάνης και ένα από τον <i>Trichoderma viride</i> CCMI 84 αναπτυχθέντα σε υπόστρωμα κυτταρινής εξετάσθηκαν ως προς την ενεργότητα της γλυκανάσης τους. Αμφότερα τα είδη παράγουν ένζυμα εξωκυτταρινικής ενδοξυλανάσης και ενδογλυκανάσης. 	<ul style="list-style-type: none"> Η πολτοποίηση πραγματοποιούνταν για 10 min σε pH 5,0 (το οποίο ρυθμιζόταν με προσθήκη κιτρικού νατρίου). Τα ενζυμικά παρασκευάσματα αραιώνονταν ούτως ώστε να αποκτήσουν το 10 % του συνολικού όγκου του αιωρήματος (επιτυγχάνοντας καλύτερη διασπορά). Η ενζυμική επεξεργασία περιλάμβανε ανάδευση του αιωρήματος περιεκτικότητας 11 % για 30 min στους 50 °C και σε pH 5,0. Τα ένζυμα αδρανοποιούνταν με βράσιμο του αιωρήματος για 5 min. Το αιώρημα, εν συνεχεία, οδηγούνταν σε διάταξη έκπλευσης (200-mesh). 	<ul style="list-style-type: none"> Η ενζυμική επεξεργασία βελτίωσε την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Το ενζυμικό εκχύλισμα από <i>T. viride</i> αύξησε την απομάκρυνση των μελανιών κατά 24 % σε σχέση με τις δοκιμές όπου δεν χρησιμοποιήθηκαν τα ένζυμα. Η επεξεργασία με τα ένζυμα από το <i>A. terreus</i> βελτίωσαν την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης κατά 8 %. Η ενζυμική επεξεργασία φάνηκε να είναι αποτελεσματικότερη για την απομάκρυνση των μικρότερων σωματιδίων μελανιού.
(Pala et al. 2004)	<ul style="list-style-type: none"> <i>Xylanase Cd</i>. <i>Viscozyme L</i> <i>Celluclast 1.5L</i> <i>Buzyme 2523</i> <i>Pentopan mono</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Ο πολτός διαλυόταν σε αποιονισμένο νερό και αποϊόνονταν για 10 min. Τα ενζυμικά παρασκευάσματα αραιώνονταν σε όγκο 10 % του συνολικού τελικού όγκου του προς επεξεργασία αιωρήματος. Η ενζυμική επεξεργασία πραγματοποιούνταν υπό αργή ανάμιξη για 30 min, σε 	<ul style="list-style-type: none"> Η δράση μερικών ενζύμων βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στις «λευκές» δοκιμές (φαινόμενο που λαμβάνει χώρα και στην περίπτωση της χημικής επεξεργασίας).

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>AXC</i> ▪ <i>Novozyme 342</i> ▪ <i>T. viride CCM1 84</i> • <i>terreus CCM1 498</i> ▪ <i>IOGEN κυτταρινάση</i> ▪ <i>SAFISYM CP.</i> 	<p>περιεκτικότητα 11 %, pH 7,0 και σε θερμοκρασία 50 °C. Για την απενεργοποίηση των ενζύμων το αιώρημα υπέκειτο σε βρασμό για 10 min.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ακολουθούσε είτε έκπλυση είτε συνδυασμός επίπλευσης και έκπλυσης. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η ενζυμική επεξεργασία δεν βελτίωσε την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης σε σχέση με τη χημική. ▪ Υποδείχθηκε πως η επίδραση της χρήσης ενζύμων στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης δύναται να διαφέρει σημαντικά αναλόγως του είδους του παλαιόχαρτου. ▪ Σε ό,τι αφορά τα μικτά χαρτιά γραφείου παρατηρήθηκε πως περισσότερο αποτελεσματική (λαμβάνοντας υπ' όψιν τόσο την απομάκρυνση των μελανιών όσο και τις μηχανικές αντοχές των παραγόμενων χαρτιών) ήταν η επεξεργασία με τα ένζυμα <i>Celluclast 1.5L</i>, <i>T. viride CCM1 84</i>, <i>IOGEN cellulase</i>.
(Lee et al. 2007)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ λιπάση F-AP 15 (L) [23750U/g r] από <i>Rhizopus oryzae</i>, ▪ κυτταρινάση Amano 3 (C) [1017U/g] ▪ ημικυτταρινάση Amano 90 (H) [9434U/g] από <i>Aspergillus niger</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Το χαρτί κοβόταν σε μικρά κομμάτια και επεξεργάζονταν με δ/μα HCl 0,1 M. ▪ Ακολουθούσε η πολτοποίηση διάρκειας 4 min στους 30 °C. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος ήταν 2 %. ▪ Η ενζυμική υδρόλυση πραγματοποιούνταν με αναλογία ενζύμων 1:1, σε pH=5,5, στους 40 °C για 60 min. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος σε ίνες ήταν 4 % (w/w). ▪ Κάθε ένζυμο προσετίθετο ξεχωριστά με χρονική διαφορά 10 min (προηγείτο η κυτταρινάση, μετά προστέθηκε η ημικυτταρινάση και τέλος η λιπάση). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Η μέγιστη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης που επετεύχθη με τη χρήση ενζύμων ήταν περίπου 62 % και αφορούσε στην περίπτωση που αρχικώς προσετίθετο η κυτταρινάση και εν συνεχεία η ημικυτταρινάση. ▪ Η αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης στην περίπτωση των τυφλών δοκιμών κυμαινόταν από 5-15 %. ▪ Διεπιστώθη, επίσης, πως η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης μειωνόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας του αιωρήματος στο στάδιο της πολτοποίησης.
(Soni et al. 2008)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 20 είδη θερμοφίλων/θερμοανθεκτικών μυκήτων απομονώθηκαν από χωνευμένα υλικά και παρήχθησαν τα ένζυμα (ενδογλυκανάσες, β-γλυκοσιδάση, FPase και ξυλανάσες). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μίγμα παλαιόχαρτου από 70 % περιοδικά και 30 % μικτά χαρτιά γραφείου υπέκειτο σε πολτοποίηση για 10 min σε περιεκτικότητα 4 %. Από τον αποϊνωμένο πολτό απομακρυνόταν το νερό μέσω πλέγματος 200-mesh. ▪ Εν συνεχεία ο πολτός αραιώνονταν ώστε η περιεκτικότητα να κυμαίνεται στο 10 %. Η τιμή του pH του δ/τος ρυθμιζόταν στο 6 με προσθήκη κιτρικού νατρίου. ▪ Η προστιθέμενη ποσότητα ενζύμων αντιστοιχούσε σε 50 μονάδες CMCase (EG) ανά 100 g ξηρού πολτού. ▪ Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνταν η ενζυμική επεξεργασία ήταν 50 °C. Η αδρανοποίηση των ενζύμων 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης παρουσίασαν οι οργανισμοί <i>Aspergillus sp.</i> AMA, <i>A. terreus</i> AN1 και <i>M. Fergusii</i> T4I. ▪ Στις περισσότερες περιπτώσεις η ενζυμική επεξεργασία οδήγησε σε χαρτιά που εμφάνιζαν λιγότερα στίγματα μελανιών έναντι των αντίστοιχων της χημικής επεξεργασίας (πυριτικό νάτριο 2 %, καυστικό νάτριο 2 %, υπεροξειδίο του υδρογόνου 1 %). Επίσης, η ενζυμική επεξεργασία οδήγησε είτε σε υψηλότερο είτε σε χαμηλότερο βαθμό ανάκλασης σε σχέση με τη χημική επεξεργασία.

Εργασίες	Είδη ενζύμων	Συνθήκες διεργασιών και ενζυμικής επεξεργασίας	Αποτελέσματα
		επιτυγχάνονταν με βρασμό του αιωρήματος για 10 min. <ul style="list-style-type: none"> ▪ Τέλος, Ο πολτός εκπλένονταν μέσω πλέγματος 200-mesh και οδηγούνταν στο κελί επίπλευσης. Η διάρκεια αυτής ήταν 20 min. Προστίθονταν στην έναρξή της 0,1 % τασιενεργή ουσία και 0,1 % CaCl₂. 	

Επιπροσθέτως, αναφέρεται πως η πολτοποίηση σε αλκαλικές συνθήκες δεν επιτρέπει την κατάτμηση των μελανιών που περιέχουν πολυμερή και ως εκ τούτου εφόσον απελευθερωθούν από τις ίνες έχουν την μορφή μεγάλων σωματιδίων. Σε ό,τι αφορά το συγκεκριμένο φαινόμενο, δεν έχει αποσαφηνιστεί η επίδραση των ενζύμων (Pala et al. 2004).

Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα από τη χρήση ενζύμων κατά την απομελάνωση είναι ότι αυξάνεται η ικανότητα του πολτού να ελευθερώνει νερό κατά την αποστράγγισή του (freeness), γεγονός που συνεπάγεται τη βελτίωση της λειτουργικότητας της μηχανής χαρτοποίησης (Geng & Li 2003).

Ο **Πίνακας 25** παρουσιάζει συνοπτικά τις σημαντικότερες εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί στο ερευνητικό πεδίο της ενζυμικής απομελάνωσης χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου, καθώς και τις κυριότερες διαπιστώσεις από αυτές.

4.4.9.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιού

Σε ό,τι αφορά τα περιβαλλοντικά οφέλη από την αξιοποίηση ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου, οι Bobu και Ciolacu (2007) διαπίστωσαν ότι τα υγρά απόβλητα στην περίπτωση της ενζυμικής απομελάνωσης παρουσιάζουν μεν υψηλότερες τιμές COD από τα αντίστοιχα της χημικής απομελάνωσης, αλλά εμφανίζουν πολύ ευκολότερη βιοαποδομησιμότητα. Η μείωση χημικού φορτίου στο νερό των διεργασιών διευκολύνει την ανακύκλωσή του διαμέσου των διαφόρων σταδίων ανακύκλωσης. Επίσης, διεπιστώθη πως η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης ήταν πολύ μικρότερη στην περίπτωση της ενζυμικής απομελάνωσης. Η λάσπη αυτή παρουσίαζε και μικρότερη ποσότητα ανόργανων συστατικών απ' ό,τι η αντίστοιχη στην περίπτωση της χημικής απομελάνωσης (Bobu & Ciolacu 2007).

Οι Skals et al. (2008) χρησιμοποίησαν το εργαλείο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (AKZ) για να αξιολογήσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση ενζύμων στη χαρτοβιομηχανία. Σε ό,τι αφορά την ενζυμική απομελάνωση αναφέρουν πως απαιτούνται 0,55 kg ενζύμου (Novozyme 342) ανά τόνο παραγόμενου πολτού (ξηρού σε συνθήκες περιβάλλοντος). Παράλληλα, απαιτείται η χρήση 0,68 kg διοξειδίου του χλωρίου και 0,65 kg θειικού αργιλίου ενώ διασώζονται (εν συγκρίσει με τη χημική επεξεργασία) 8,56 kg NaOH (50 %), 2,6 kg NaHSO₃, 0,54 kg ουρίας, 3,7 kg H₂O₂ (50 %), 5,8 kg τάλκη και 1,1 kg αντιδραστηρίου σταθεροποίησης (retention aid). Σε όλες τις κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μελέτησαν οι ερευνητές (όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου, οξίνιση, κατανάλωση ορυκτών ενεργειακών πόρων, σχηματισμός φωτοχημικού νέφους, ευτροφισμός) η χρήση ενζύμων παρουσιάζει καλύτερες περιβαλλοντικές επιδόσεις (άνω του 30 %) έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας. Ειδικά στην περίπτωση του σχηματισμού φωτοχημικού νέφους, η μη χρήση προσθέτων συγκράτησης βοηθητικών ουσιών (retention aids) (η παραγωγή των οποίων συνεπάγεται την σημαντική έκλυση πτητικών οργανικών συστατικών) στο πλαίσιο της ενζυμικής επεξεργασίας οδηγεί σε σχεδόν πλήρη εξάλειψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Skals et al. 2008).

ΜΕΡΟΣ Β - Μεθοδολογία της έρευνας

Στο **ΜΕΡΟΣ Β** παρουσιάζεται ο σχεδιασμός και οι μέθοδοι υλοποίησης της ερευνητικής διαδικασίας (**Κεφάλαιο 5**). Η μεθοδολογία της έρευνας περιέλαβε εργαστηριακή έρευνα που διεξήχθη στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στο Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επίσης, τμήμα της ανάλυσης των δειγμάτων για τα πρώτα δύο χρόνια της έρευνας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου του εργοστασίου της εταιρείας «ΜΕΛ Μακεδονική Εταιρεία Χάρτου Α.Ε.» που εδρεύει στη Θεσσαλονίκη. Αναλυτικότερα, αρχικά παρουσιάζεται ο εργαστηριακός εξοπλισμός και το εργαστηριακό σύστημα απομελάνωσης που χρησιμοποιήθηκαν, ακολουθεί η περιγραφή των εργαστηριακών μεθόδων προσδιορισμού και, τέλος, η παρουσίαση των πειραματικών κύκλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – Εργαστηριακός εξοπλισμός και μέθοδοι πειραματικής έρευνας

5.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός και πιλοτικό σύστημα απομελάνωσης χάρτου

Στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 26**) παρουσιάζεται ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών κύκλων σε κάθε εργαστήριο.

Πίνακας 26: Βασικός εργαστηριακός εξοπλισμός για τη διεξαγωγή των πειραματικών κύκλων

α/α	Ονομασία	Κατασκευαστής / Μοντέλο	Εργαστήριο
1.	Φυλλοποιητική Συσκευή	Lorentzen & Wettre / SCA	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
2.	Κελί Επίπλευσης	(πιλοτική μονάδα)	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
3.	Πολτοποιητής	Thwing-Albert Instrument Company/ Maelstrom	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
4.	Διάταξη Ενζυμικής Επεξεργασίας	Ιδιοκατασκευή	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
5.	Αναλυτής Στιγμάτων Μελανιού	Dot Counter 4.0/Dekroniks N.V.	ΜΕΛ ⁽⁴⁾
6.	Αναλυτής Στιγμάτων Μελανιού	Dot Counter 4.0/Dekroniks N.V.	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
7.	Χρωματόμετρο	Dr Lange/ Spectro Color LMG 183	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
8.	Φασματοφωτόμετρο	NOVA 60	ΕΒ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽²⁾
9.	Θερμιδομετρία Διαφορικής Σάρωσης (DSC)	Perkin Elmer Pyris 6	ΕΣΑΔ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽⁵⁾
10.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) συζευγμένο με Στοιχειακό Μικροαναλυτή (EDAX)	Quanta 200 (FEI)	ΟΕ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽³⁾
11.	Κλίβανος Ξήρανσης	CARBOLITE / AX30	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
12.	Κλίβανος	Bl Barnstead/ Thermolyne 1400 Furnace/ Model: FB1410M-33	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
13.	Πεχάμετρο / αγωγιμόμετρο	Mettler Toledo MPC227	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
14.	Υδατόλουτρο	Polyscience	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
15.	Συσκευή ανάδευσης	Selecta / Multimatic	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
16.	Ζυγός	KERN / ALS 120-4	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
17.	Ιοντοεναλλακτική Συσκευή Απόσταξης	ZALION IONEL	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾
18.	Πιπέττες: 500 – 5000 µL/ 100 – 1000 µL/ 10 – 100 µL	Brand Transferpette S	ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ ⁽¹⁾

⁽¹⁾ ΟΧΤ/ΧΜ/ΕΜΠ: Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

⁽²⁾ ΕΒ/ΧΜ/ΕΜΠ: Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

(3) ΟΕ/ΧΜ/ΕΜΠ: Οριζόντιο Εργαστήριο ή Κέντρο Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

(4) ΜΕΛ: εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου του εργοστασίου της εταιρείας «ΜΕΛ Μακεδονική Εταιρεία Χάρτου Α.Ε.» που εδρεύει στη Θεσσαλονίκη

(5) ΕΣΑΔ/ΧΜ/ΕΜΠ: Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Η **μονάδα απομελάνωσης** βρίσκεται στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, και αποτελείται από τις εξής διατάξεις:

1. Πολτοποιητής

Ο πολτοποιητής (βλ. **Εικόνα 37**) με την εμπορική ονομασία Maelstrom (του οίκου "Thwing-Albert Instrument Company", Philadelphia, USA) αποτελείται από ένα χαλύβδινο κυλινδρικό κάδο (εσωτερικής διαμέτρου 20 cm και ύψους 25 cm), στον πυθμένα του οποίου περιστρέφεται γύρω από κατακόρυφο άξονα (έκκεντρα ως προς τον κυκλικό πυθμένα) οριζόντιος δίσκος διαμέτρου 13 cm, ο οποίος φέρει κάθετα οκτώ σταθερά μικρά πτερύγια. Η περιστροφική κίνηση μεταφέρεται μέσω ιμάντα από έναν ηλεκτρικό κινητήρα ισχύος 0,25 hp. Στον πυθμένα του κάδου υπάρχει σφαιρική βάνα εξαγωγής του πολτού.



Εικόνα 37: Πολτοποιητής Maelstrom (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)

Στο εσωτερικό τοίχωμα του κάδου και σε ύψος περίπου 17 cm (βλ. **Εικόνα 38**) από τον πυθμένα υπάρχουν τέσσερα κεκλιμένα ημικυκλικά πτερύγια μικρού πλάτους, τοποθετημένα σταυρωτά, ώστε η δίνη που παράγεται από την περιστροφή του δίσκου να ανακόπτεται και έτσι να δημιουργείται ένα ρεύμα επιστροφής από την επιφάνεια προς τον πυθμένα και από την περιφέρεια προς το κέντρο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιογενούς παχύρευστου πολτού. Ο ωφέλιμος όγκος του κάδου (δηλαδή ο όγκος κάτω από τα ημικυκλικά πτερύγια) είναι 5,3 L. Ο πολτοποιητής αυτός λειτουργεί ικανοποιητικά για σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες (2 έως 7 % κ.β. ξηρού χαρτιού).



Εικόνα 38: Εσωτερικό πολτοποιητή Maelstrom (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)

2. Πιλοτική μονάδα επίπλευσης

Η πιλοτική μονάδα επίπλευσης, που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 39**, αποτελείται από ένα κελί επίπλευσης και δύο δεξαμενές αποθήκευσης. Το κελί επίπλευσης είναι τύπου IAF (Induced Air Flotation) και αποτελείται από ένα κύλινδρο ακρυλικού γυαλιού ο οποίος έχει διάμετρο 30 cm, στο μέσο του οποίου υπάρχει ένας σωλήνας διαμέτρου 90 cm μέσω του οποίου ο σχηματιζόμενος αφρός απομακρύνεται από το κελί (Ackermann 1994). Ο σωλήνας αυτός έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει το ύψος του. Η ρύθμιση του ύψους του καθορίζει τον όγκο του αιωρήματος των ινών στο κελί. Ο όγκος αυτός μπορεί να κυμανθεί από 5 έως 12 L.



Εικόνα 39: Πιλοτική μονάδα επίπλευσης τύπου IAF (Induced Air Flotation) (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)

Το αιώρημα των ινών αντλείται από μία από τις δύο δεξαμενές με τη βοήθεια φτερωτής αντλίας, της οποίας ο αριθμός των περιστροφών έχει τη δυνατότητα να ρυθμιστεί. Το αιώρημα των ινών εισάγεται με μεγάλη ταχύτητα στο κελί επίπλευσης μέσω μικρής οπής η οποία υπάρχει λίγα εκατοστά πάνω από τον πυθμένα του κελιού. Ο αέρας, που απαιτείται, εγχέεται σε αυτή τη φλέβα αιωρήματος ινών ακριβώς πριν αυτή εισαχθεί στο κελί. Ο εγχυτήρας είναι τοποθετημένος οριζόντια ακριβώς πριν την είσοδο στο κελί επίπλευσης και υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης του όγκου αέρα, που εισάγεται, μέσω ροόμετρου. Στα πειράματα της ανά χείρας διδακτορικής διατριβής είχε ρυθμιστεί ο χρόνος παραμονής του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης να είναι περίπου 2,6 min και η παροχή αέρα 150 L/h. Στην **Εικόνα 40** φαίνονται οι φυσαλίδες αέρα λίγο μετά την είσοδό τους στο κελί επίπλευσης. Στο κελί υπάρχει μόνο νερό με στόχο την ευκρινή αποτύπωση των φυσαλίδων. Η μετατροπή της έγχρωμης εικόνας σε ασπρόμαυρη προσδίδει μεγαλύτερη ευκρίνεια στις φυσαλίδες.

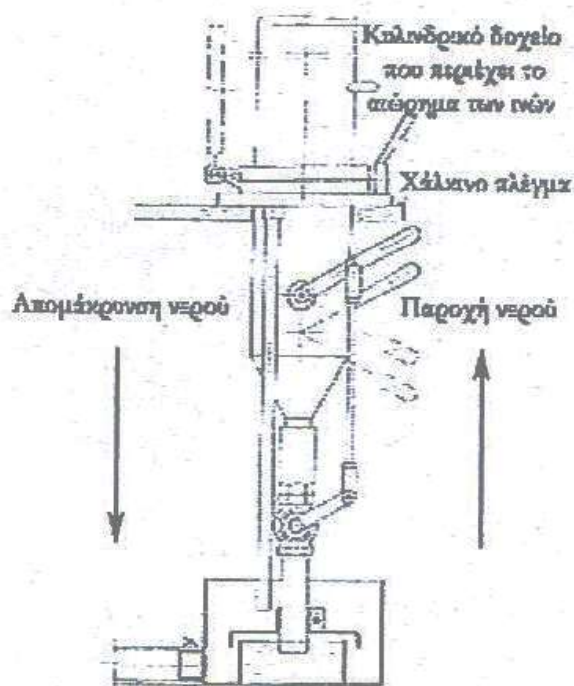


Εικόνα 40: Ασπρόμαυρη εικόνα των φυσαλίδων αέρα που εισάγονται στο κελί επίπλευσης (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009)

3. Φυλλοποιητική Συσκευή

Η εργαστηριακή φυλλοποιητική συσκευή (βλ. **Εικόνα 41**) είναι του οίκου Lorentzen & Wettre (Σουηδία), τύπου SCA, και ικανοποιεί τις προδιαγραφές SCAN-C 23X. Η συσκευή είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα και αποτελείται από τρία κύρια τμήματα. Το **άνω τμήμα** συνίσταται από ένα κυλινδρικό θάλαμο ύψους 40 cm, εξωτερικής διαμέτρου 17 cm και εσωτερικής διαμέτρου 16,5 cm, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να κινείται σχηματίζοντας γωνία 90° ως προς τον οριζόντιο άξονα, ενώ στην κατακόρυφη θέση του ασφαλίζει απόλυτα και στεγανά με το κάτω τμήμα, με τη χρήση ενός μοχλού. Το **κάτω τμήμα** είναι το δοχείο αποστράγγισης του πολτού. Έχει συνολικό ύψος (μαζί με τις σωληνώσεις) 80 cm, το κυλινδρικό τμήμα του έχει ύψος 25,5 cm και διάμετρο ίση με αυτή του άνω τμήματος και διαθέτει δύο βάνες, οι οποίες ανοιγοκλείνουν με τη βοήθεια μοχλών. Η μία βάνα (αριστερός μοχλός) είναι συνδεδεμένη με την παροχή νερού, ενώ η δεύτερη (δεξιός μοχλός) απομακρύνει το νερό από τη συσκευή. Μεταξύ των δύο κύριων αυτών τμημάτων βρίσκεται κυκλικό χάλκινο κόσκινο (πλέγμα) Νο 100 κατά ASTM, διαμέτρου 16,5 cm και επιφάνειας 214 cm². Η συσκευή είναι επίσης εφοδιασμένη με ειδικό αναδευτήρα του αιωρήματος από PVC. Όλες οι εξοχές του αναδευτήρα είναι στρογγυλεμένες και λείες για να μην συσσωρεύονται εκεί οι ίνες της χαρτόμαζας. Η διάμετρός του είναι 16 cm και το ύψος του 37 cm (AB Lorentzen & Wettre 1968).

Η διαδικασία παρασκευής των φύλλων του χαρτιού μπορεί να παραλληλιστεί με την παραδοσιακή μέθοδο παρασκευής χειροποίητου χαρτιού, η οποία περιελάμβανε τις ενέργειες των τριών βασικών εργατών της μη μηχανοποιημένης χαρτοποιίας: (α) του κατασκευαστή του χαρτιού (vatman), ο οποίος διαμόρφωνε το φύλλο του χαρτιού χρησιμοποιώντας το κόσκινο, (β) του εργάτη που απομάκρυνε το νωπό φύλλο από το κόσκινο (coucher) και (γ) του εργάτη που ξεχώριζε τα φύλλα του χαρτιού από την τσόχα μετά την έξοδό τους από την πρέσα (layman) (Φιλιππακοπούλου 2007).



Εικόνα 41: (α) Εργαστηριακή φυλλοποιητική συσκευή του Οίκου Lorentzen & Wettre (Σουηδία), τύπου SCA (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2009) (β) Σχηματική παρουσίαση της φυλλοποιητικής συσκευής

4. Διάταξη Ενζυμικής Επεξεργασίας

Η διάταξη αυτή (βλ. **Εικόνα 42**) είναι ιδιοκατασκευή και αποτελείται από ένα δοχείο στο οποίο περιέχεται ο πολτός, μέσα στο οποίο τοποθετούνται ένας αναδευτήρας, ένας ηλεκτρικός θερμαντήρας (ηλεκτρική αντίσταση), ένα pHμετρο και ένα θερμόμετρο. Η χρήση του αναδευτήρα αποσκοπεί στην κατά το δυνατόν μεγαλύτερη ομοιογένεια του μίγματος ενώ η χρήση του ηλεκτρικού θερμαντήρα (ο οποίος συνοδεύεται με έναν θερμοστάτη) αποσκοπεί στην επίτευξη της βέλτιστης θερμοκρασίας για το εκάστοτε χρησιμοποιηθέν ενζυμικό σκεύασμα. Υπάρχει, επίσης, εγκαταστημένη προχοΐδα ώστε να είναι δυνατή η προσθήκη νιτρικού οξέος με στόχο την επίτευξη της κατάλληλης, για το εκάστοτε ενζυμικό σκεύασμα, περιοχής της τιμής του pH.

5.2 Εργαστηριακές μέθοδοι προσδιορισμού

Στη συνέχεια περιγράφονται οι εργαστηριακές μέθοδοι προσδιορισμού.

5.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού υγρασίας στο χαρτί

Εξ ορισμού, ως υγρασία ορίζεται το πηλίκο της μάζας του νερού που εξατμίζεται από το στερεό δείγμα όταν αυτό ξηρανθεί στους 105 °C, προς την αρχική μάζα του δείγματος πριν την ξήρανση.

Για τη μέτρηση της υγρασίας, αρχικά, τοποθετούνται τρία καψίδια αλουμινίου προς ξήρανση σε φούρνο με αέρα για περίπου 20 min και σε θερμοκρασία 105 °C. Εν συνεχεία, τοποθετούνται σε ξηραντήρα κι αφού κρυώσουν, ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας 10 mg για να βρεθεί το «Ξηρό Απόβαρο». Έπειτα, μικρή ποσότητα τεμαχισμένου χαρτιού τοποθετείται στα καψίδια, τα οποία ζυγίζονται («Μάζα Υγρού Χαρτιού») και οδηγούνται στον φούρνο με αέρα για 30 min (στην ενότητα **6.1** παρατίθενται οι πειραματικές μετρήσεις που αποδεικνύουν ότι η υγρασία που απομακρύνεται μετά την πάροδο των 30 min, είναι πρακτικά ασήμαντη). Τέλος, ακολουθεί η τοποθέτηση των καψιδίων στον ξηραντήρα κι αφού κρυώσουν, ζυγίζονται και το αποτέλεσμα της μέτρησης ισοδυναμεί με την «Ξηρή Μικτή Μάζα», από την οποία με αφαίρεση προκύπτει η «Μάζα Ξηρού Χαρτιού».



Εικόνα 42: Διάταξη ενζυμικής επεξεργασίας (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2010)

5.2.2 Προσδιορισμός τέφρας χαρτιού

Ως τέφρα (στάχτη) ορίζεται το στερεό υπόλειμμα, το οποίο απομένει κατά τη διάσπαση, οξείδωση και εξάχνωση των συστατικών μιας οργανικής ένωσης σε υψηλή θερμοκρασία. Στην τέφρα του ξύλου περιέχονται όλα τα ανόργανα συστατικά, τα οποία παραλαμβάνει το φυτό από το έδαφος μαζί με το απαραίτητο για την ανάπτυξή του νερό. Στην τέφρα του χαρτιού περιέχονται κυρίως τα ανόργανα πρόσθετα, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την παραγωγή των διαφόρων ποικιλιών και ευρίσκονται ως επιφανειακό επίχρισμα ή μέσα στη μάζα του χαρτιού. Τα συνηθέστερα ανόργανα πρόσθετα αποτελούνται από ανθρακικό ασβέστιο, σιλική άργιλο (καολίνη) ή/και διοξείδιο του τιτανίου (PITA Raw Materials Working Group 2005). Σημειώνεται πως η θερμοκρασία τήξης του καολίνη, του είδους συναντάται στην Georgia των ΗΠΑ, και του διοξειδίου του τιτανίου είναι περίπου 1850 °C (Murray 2007) και 1550 °C (Σταφυλίδης 2009), αντίστοιχα. Επίσης, σημειώνεται πως σε θερμοκρασία περίπου 900 °C, το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου με ταυτόχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα (PITA Raw Materials Working Group 2005, Kosmatka 2007, Tappi Methods [T 211 om-93, T413 om-93]). Εξαιτίας του φαινομένου αυτού, ο υπολογισμός της τέφρας στους 525 °C και 900 °C χαρτιών που περιέχουν μόνο οργανικά συστατικά και ανθρακικό ασβέστιο, προσφέρει μια σχετικώς ασφαλή εκτίμηση του ποσού του προστεθέντος στο χαρτί ανθρακικού ασβεστίου (Tappi Methods [T 211 om-93, T413 om-93]). Η τιμή της τέφρας υπολογίζεται επί της ξηρής μάζας του δείγματος που εξετάζεται και εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό (PITA Raw Materials Working Group 2005).

Το περιεχόμενο τέφρας δεν είναι σημαντική παράμετρος για τα χαρτιά, αλλά σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις υπάρχουν συγκεκριμένες απαιτήσεις. Για παράδειγμα, τα χαρτιά που χρησιμοποιούνται ως φίλτρα δεν πρέπει να περιέχουν καθόλου τέφρα, ενώ τα επιχρισμένα χαρτιά περιέχουν μεγάλη ποσότητα ανόργανων πληρωτικών υλικών με σκοπό την επίτευξη της μέγιστης δυνατής επιπεδότητας της επιφάνειάς τους.

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, διεξήχθησαν μετρήσεις για την εύρεση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας στα παρακάτω δείγματα:

- Στην πρώτη ύλη, δηλαδή στο τυπωμένο χαρτί που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των δοκιμών απομελάνωσης.
- Στο τελευταίο δείγμα που λαμβάνεται αμέσως μετά την πάροδο των 20 min της επίπλευσης.
- Στο σύνολο του αφρού, ο οποίος έχει παραχθεί μετά το πέρας της επίπλευσης.

Η μέτρηση του ποσοστού της περιεχόμενης στα προηγούμενα δείγματα τέφρας διεξήχθη σε θερμοκρασία 525 °C, βάσει της Προτύπου Μεθόδου TAPPI T 211 om-93 και σε θερμοκρασία 900 °C, βάσει της Προτύπου Μεθόδου TAPPI T 413 om-93.

Συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Αρχικά, τοποθετούνται σε φούρνο 525 °C για 30 min τρεις κάψες από πορσελάνη με τα καπάκια τους, προκειμένου να απομακρυνθεί η περιεχόμενη σε αυτές υγρασία. Μετά την παρέλευση των 30 min, οι κάψες απομακρύνονται προσεκτικά από το φούρνο και εισάγονται αμέσως σε ξηραντήρα, όπου παραμένουν για 15 min, περίπου, ώστε η θερμοκρασία τους να προσεγγίσει αυτή του περιβάλλοντος, οπότε και ζυγίζονται. Το αποτέλεσμα της ζύγισής τους είναι το «Ξηρό Απόβαρο (525 °C)». Στη συνέχεια, τοποθετείται στις κάψες το προς μέτρηση της τέφρας δείγμα χαρτιού και ζυγίζεται το μικτό βάρος (οι κάψες με τα καπάκια τους και το δείγμα) που ισοδυναμεί με τη «Μικτή Ξηρή Μάζα»⁴², η οποία οδηγείται στο φούρνο των 525 °C και αφήνεται μέχρις ότου απομείνει μόνο η τέφρα στις κάψες (χρειάζεται παρακολούθηση ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ η όλη διαδικασία διαρκεί περίπου 3 ώρες). Τέλος, οι κάψες με την περιεχόμενη τέφρα απομακρύνονται από το φούρνο, τοποθετούνται σε ξηραντήρα για να κρυώσουν και ζυγίζονται δίνοντας ως αποτέλεσμα τη «Μικτή Μάζα (525 °C)».

Έτσι, υπάρχουν όλα τα δεδομένα για τον υπολογισμό του ποσοστού της περιεχόμενης στα δείγματα τέφρας. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό της τέφρας στους 900 °C είναι πανομοιότυπη με την περιγραφείσα στην προηγούμενη παράγραφο, με τη μόνη διαφορά να είναι η διαφορετική θερμοκρασία του φούρνου (900 °C αντί για 525 °C).

Ο υπολογισμός της τέφρας στους 525 °C γίνεται με τη χρήση των παρακάτω σχέσεων:

- “Ξηρή Μάζα Χαρτιού” (g) = “Μικτή Ξηρή Μάζα” (g) – “Ξηρό Απόβαρο” (g)
- Τέφρα (g) = “Μικτή Μάζα (525 °C)” – “Ξηρό Απόβαρο (525 °C)”
- Τέφρα (%) = Τέφρα (g) / “Ξηρή Μάζα Χαρτιού” (g)

5.2.3 Μέθοδος προσδιορισμού οπτικών ιδιοτήτων στο παραγόμενο χαρτί

Η διαδικασία της μέτρησης των οπτικών ιδιοτήτων της χαρτόμαζας γίνεται με βάση τις προδιαγραφές διεθνών οργανισμών τυποποίησης. Η μέτρηση του βαθμού ανάκλασης προσδιορίζεται από τις προδιαγραφές ISO 2469, ISO 2470, ASTM D 985, TAPPI T 452 και TAPPI T 525. Η μέτρηση του

⁴² Όταν διεξάγεται η μέτρηση στην πρώτη ύλη του χαρτιού, το αποτέλεσμα αυτής της ζύγισης δεν είναι η “Μικτή Ξηρή Μάζα”, αλλά η “Μικτή (Υγρή) Μάζα”, καθώς το χαρτί περιέχει και υγρασία, η οποία αφαιρείται κατά τους υπολογισμούς της τέφρας. Αντιθέτως, στις δύο άλλες περιπτώσεις (αφρού και δείγματος μετά τα 20 min), τα δείγματα έχουν ξηρανθεί σε φούρνο στους 105 °C μετά τη διήθησή τους υπό ελαττωμένη πίεση κι έτσι έχει απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία.

χρώματος και της λευκότητας σύμφωνα με το σύστημα CIEL*a*b* προσδιορίζονται από τις προδιαγραφές ASTM E 308, ASTM E 313, ASTM E 1164, ASTM D 2244, TAPPI T 524, TAPPI T 527, TAPPI TIS 018-2, DIN 5033, DIN 6174 και DIN 6167.



Εικόνα 43: (α) Χρωματόμετρο DR. Lange, μοντέλου Micro Color (β) Οπτική δομή χρωματόμετρου, (Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2007)

Για τη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων της χαρτόμαζας που παρασκευάστηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε το όργανο "DR LANGE Micro Color LMC 2" της γερμανικής εταιρείας "Dr. Bruno Lange GmbH". Πρόκειται για ένα χρωματόμετρο με φίλτρα (colour difference measuring instrument) που λειτουργεί με βάση το σύστημα CIEL*a*b*. Η δομή του ακολουθεί την προδιαγραφή DIN 5033. Έχει τη δυνατότητα μέτρησης όλων των χρωματομετρικών μεγεθών: R_x , R_y , R_z , X , Y , Z , L , a , b , L^* , a^* , b^* , W_i , Y_i , ΔE^*_{ab} , ΔH^*_{ab} . Διαθέτει σφαίρα ολοκλήρωσης και παγίδα φωτός, ώστε να απορροφά την κατοπτρικά ανακλώμενη ακτινοβολία από ένα σπλιγνό δείγμα. Για το φωτισμό χρησιμοποιείται λαμπτήρας εκκενώσεως αερίου ξένου. Το δείγμα φωτίζεται διάχυτα υπό γωνία 8° . Χρησιμοποιείται ο πρότυπος φωτισμός D_{65} , ο πρότυπος παρατηρητής 10° και η γεωμετρία φωτισμού $d/8^\circ$. Οι μετρούμενες τιμές υφίστανται επεξεργασία από μονάδα μικροϋπολογιστή, αποθηκεύονται και εμφανίζονται στην οθόνη ψηφιακά ή εκτυπώνονται. Ως πρότυπο αναφοράς για τη ρύθμιση του οργάνου χρησιμοποιείται ένα επισμαλτωμένο λευκό πλακίδιο με γνωστές τιμές των X , Y , Z . Το όργανο έχει τη δυνατότητα μέτρησης του βαθμού ανάκλασης χαρτόμαζας με ή χωρίς την παρουσία φθορίζουσών ουσιών, αλλά και των οπτικών ιδιοτήτων κονιοποιημένων υλικών (π.χ. τάλκη, καολίνη, μπετονίτη κ.ά.) (DR LANGE Micro Color, Φιλιππακούλου 2007).

Για τη μέτρηση της λευκότητας του χαρτιού ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: τα πέντε απομελανωμένα χαρτιά από το ίδιο πείραμα απομελάνωσης τοποθετούνται το ένα πάνω από το άλλο. Σε κάθε όψη του χαρτιού πραγματοποιούνται τρεις μετρήσεις και η διαδικασία επαναλαμβάνεται και από την άλλη όψη. Η μέση τιμή της λευκότητας υπολογίζεται για κάθε όψη και τελικά υπολογίζεται η μέση τιμή λευκότητας κάθε χαρτιού.

Εκτός από την λευκότητα των χαρτιών υπολογίζονταν και ο αριθμός και τα χαρακτηριστικά των στιγμάτων μελανιού που αυτά φέρουν. Η μέτρηση αυτή είναι περισσότερο χρήσιμη για τα χαρτιά που συνιστούν απορρίμματα γραφείου καθώς τα μελάνια που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις περιπτώσεις σχηματίζουν μεγάλα και ορατά σωματίδια που επικάθονται στο χαρτί και τα οποία δεν υποβαθμίζουν τις οπτικές ιδιότητες του χαρτιού από την άποψη της λευκότητας αλλά από την άποψη του σχηματισμού ορατών μαύρων στιγμάτων που συχνά στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία χαρακτηρίζονται ως dirt content. Η μέθοδος TAPPI 437 "Dirt in Paper and Paperboard" υπολογίζει το περιεχόμενο των στιγμάτων αυτών σε ένα χαρτί χειρωνακτικά. Η μέθοδος αυτή είναι χρονοβόρα και περιέχει το σφάλμα της υποκειμενικότητας του παρατηρητή που αριθμεί τα στίγματα που περιέχει το χαρτί και το μέγεθος αυτών. Στη παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένα εξειδικευμένο λογισμικό ανάλυσης εικόνας με

την εμπορική ονομασία Dot Counter 4.0 της εταιρείας Dekroniks N.V. Συγκεκριμένα η εικόνα του προς εξέταση χαρτιού εισάγεται στο εν λόγω λογισμικό μέσω ενός scanner και εν συνεχεία ο αναλυτής εικόνας διακρίνει τις αποχρώσεις του γκρι και διαβαθμίζει τα στοιχεία της εικόνας από απολύτως λευκά έως απολύτως μαύρα. Τα σημεία εκείνα του χαρτιού που έχουν μεγάλη χρωματική απόκλιση από τα λευκότερα γειτονικά τους τα χαρακτηρίζει ως στίγματα. Μέσω του αναλυτή υπολογίζεται το πλήθος στιγμάτων που φέρει το χαρτί ανά τάξη μεγέθους αυτών και υπολογίζεται, ακόμη, και η μέση τιμή του μεγέθους αυτών. Επίσης υπολογίζεται και η συνολική επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα στο χαρτί τόσο συνολικά όσο και ανά τάξη μεγέθους αυτών.

Για κάθε όψη χαρτιού πραγματοποιούνταν τρεις σαρώσεις άρα και τρεις μετρήσεις και υπολογίζονταν οι μέσες τιμές αυτών. Η διαδικασία επαναλαμβάνονταν και για την άλλη όψη του χαρτιού και εξαγονταν οι μέσες τιμές των δύο όψεων που, εν τέλει, χαρακτηρίζαν το περιεχόμενο των χαρτιών σε ορατά στίγματα μελανιού.

Αξίζει να επισημανθεί πως ο εν λόγω αναλυτής εικόνας υπήρχε στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου του εργοστασίου της εταιρείας «ΜΕΛ Μακεδονική Εταιρεία Χάρτου Α.Ε.» που εδρεύει στη Θεσσαλονίκη. Οι αρμόδιοι εκπρόσωποι της εταιρείας, μας παραχώρησαν την άδεια εργασίας στις εγκαταστάσεις τους και έτσι, τα πρώτα χρόνια της παρούσας διδακτορικής διατριβής η μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων του χαρτιού πραγματοποιούνταν στο εργαστήριο της ΜΕΛ. Αυτό συνέβαινε σχεδόν μία φορά το μήνα, χρονικό διάστημα στο οποίο είχε πραγματοποιηθεί ικανός αριθμός δοκιμών απομελάνωσης. Στο τελευταίο χρονικό διάστημα μάς παραχωρήθηκε το λογισμικό και μπορέσαμε να βρούμε ένα scanner κατάλληλο για το εν λόγω λογισμικό και, έτσι, οι μετρήσεις αυτές μπόρεσαν να πραγματοποιηθούν στο Εργαστήριο ΟΧΤ της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

5.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού της ολικής σκληρότητας του νερού

Η ποιότητα του νερού αποτελεί έναν παράγοντα αποφασιστικής σημασίας, επειδή επιδρά στην ολική απόδοση των διεργασιών της χαρτοβιομηχανίας, λόγω των ποικίλλων χρήσεων και εφαρμογών του. Οι σημαντικότερες από αυτές αφορούν την υποβοήθηση της μεταφοράς των ινών και των προσθέτων στα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, τον έλεγχο της περιεκτικότητας των αιωρημάτων, τη χρήση του ως μέσο ψύξης (λιπαντικό μέσο) ή θέρμανσης (στους ξηραντήρες), καθώς και τη χρήση του κατά τον καθαρισμό των μηχανών (Blanco et al. 1998).

Στο πλαίσιο του πειραματικού μέρους πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ολικής σκληρότητας του νερού του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων απομελάνωσης.

Η ολική σκληρότητα του νερού αποτελεί το άθροισμα των αλκαλικών χημικών στοιχείων, σε μορφή ιόντων, όπως αυτά του μαγνησίου, του ασβεστίου, του στροντίου και του βαρίου, δεσμευμένα ως άλατα ανθρακικού, θειικού, νιτρικού και φωσφορικού οξέος. Η ολική σκληρότητα εκφράζεται σε mmol/L ή σε γερμανικούς βαθμούς σκληρότητας (°d). Η αξιολόγηση της ολικής σκληρότητας σε γερμανικούς βαθμούς παρουσιάζει ο **Πίνακας 27** (Merck 1974).

Για τον υπολογισμό της ολικής σκληρότητας του νερού βρύσης του εργαστηρίου απαιτήθηκαν:

- 100 mL νερού βρύσης
- 1 ταμπλέτα δείκτη buffer (σταθεροποιητής pH και δείκτης)
- 2 mL διαλύματος αμμωνίας 25 % κ.ό.

Το παραπάνω διάλυμα, κίτρινης απόχρωσης, ογκομετρείται με EDTA – Titriplex III (0.1 M για σκληρό νερό), έως ότου αποκτήσει μια βαθιά πράσινη απόχρωση.

Πίνακας 27: Χαρακτηρισμός του νερού αναλόγως της σκληρότητας του (Merck 1974)

Γερμανικοί Βαθμοί (°d)	Αξιολόγηση νερού
0 – 4	Πολύ μαλακό
4 – 8	Μαλακό
8 – 18	Μεσαίας σκληρότητας
18 – 30	Σκληρό
> 30	Πολύ σκληρό

Οι σχέσεις που συνδέουν τον όγκο του διαλύματος EDTA που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση, της σκληρότητας του νερού σε γερμανικούς βαθμούς (°d) και της συγκέντρωσης του νερού σε ανθρακικό ασβέστιο είναι η εξής: 1 mL δ/τος EDTA αντιστοιχεί σε 5,7 °d και 1 °d αντιστοιχεί σε 17,9 mg/L CaCO₃.

5.2.5 Μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης χλωρίου του νερού

Ο έλεγχος της περιεκτικότητας του Cl₂ στο νερό επιτυγχάνεται με την εμφύσηση στη μάζα του προς εξέταση ύδατος μιας επιμήκουσ πλαστικής ταινίας, η οποία φέρει στο ένα της άκρο ένα τεμαχίδιο χαρτιού. Το χαρτί αυτό περιέχει κατάλληλο αντιδραστήριο, το οποίο κατά τη διαβροχή χρωματίζεται και η ένταση του χρωματισμού είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του νερού σε χλώριο. Το άκρο της ταινίας εμφυπίζεται για 2 sec, στη συνέχεια απομακρύνεται και παρατηρείται η αλλαγή ή μη του χρώματός της. Αν η περιεκτικότητα του νερού σε Cl₂ είναι διάφορη του μηδενός, το χαρτί χρωματίζεται μωβ, η ένταση της απόχρωσης του οποίου εξαρτάται από την τιμή της περιεκτικότητάς του και μπορεί να διακρίνει συγκεντρώσεις από 0 – 20 mg/L Cl₂.

Σημειώνεται, πως εξαιτίας του τρόπου απολυμάνσεως της δεξαμενής υδροδοτήσεως του Ε.Μ.Π. η ποσότητα του περιεχομένου στο νερό χλωρίου παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις.

5.2.6 Μέθοδος προσδιορισμού ενεργότητας ενζυμικών σκευασμάτων

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής εργασίας μετρήθηκε πειραματικά η ολική ενεργότητα κυτταρινασών (filter paper activity) των χρησιμοποιηθέντων ενζυμικών σκευασμάτων. Για το σκοπό αυτό χαρτί Whatman No1 (μάζας 50 mg) τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται 1 mL ρυθμιστικού διαλύματος (τιμής pH που είναι κατάλληλη για το εκάστοτε ενζυμικό σκεύασμα) και 1 mL ενζυμικού σκευάσματος. Το προκύπτον διάλυμα μετά από ανάδευση, επάζεται σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας (50 °C) και ανακινείται (1.300 rpm) για 60 min. Μετά την πάροδο των 60 min οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε παγόλουτρο για περίπου 15 min, και στη συνέχεια φυγοκεντρούνται. Από το υπερκείμενο λαμβάνονται 0,5 mL, τοποθετούνται σε καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται 0,5 mL διαλύματος DNS. Ακολουθεί βρασμός διάρκειας 5 min και στη συνέχεια προσθήκη 4 mL απιονισμένου νερού. Η φωτομέτρηση πραγματοποιείται στα 540 nm. Για το μηδενισμό του φωτόμετρου πραγματοποιείται η παρασκευή του τυφλού διαλύματος Blank (1), με την ανωτέρω διαδικασία με τη διαφορά πως δεν προστίθεται το 1 mL ενζυμικού σκευάσματος. Στη θέση αυτού προστίθεται 1 mL ακόμη ρυθμιστικού διαλύματος. Για τον υπολογισμό αναγωγικών ομάδων που υπάρχουν ήδη στην καλλιέργεια και δεν οφείλονται στην ενζυμική δράση παρασκευάζονται τα τυφλά διαλύματα Blank (2) ως εξής: σε 250 μL δείγματος προστίθενται 500 μL διαλύματος DNS και 250 μL ρυθμιστικού διαλύματος (με τη σειρά που αναφέρονται προηγουμένως). Ακολουθεί βρασμός και προσθήκη 4 mL απιονισμένου νερού.

Το φωτόμετρο μηδενίζεται με το Blank (1) και μετρούνται οι απορροφήσεις όλων των δειγμάτων, καθώς και των Blank (2). Για τον προσδιορισμό της ενζυμικής ενεργότητας από τις απορροφήσεις των δειγμάτων αφαιρούνται οι απορροφήσεις των Blank (2). Για τον υπολογισμό της ολικής ενεργότητας κυτταρινασών λαμβάνεται υπ' όψιν πως 1 μονάδα ενεργότητας εξωγλυκανάσης ορίζεται ως η ποσότητα

του ενζύμου που απαιτείται για την παραγωγή 1 μολι γλυκόζης ανά min σε τιμές pH και θερμοκρασίας που συνιστώνται ως βέλτιστες για το εκάστοτε ελεγχθέν ενζυμικό σκεύασμα.

5.3 Ερευνητικό πρωτόκολλο

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το πρωτόκολλο το οποίο σχεδιάστηκε και εφαρμόστηκε κατά τη διεξαγωγή της έρευνας. Το πειραματικό πρωτόκολλο περιέλαβε τέσσερις (4) πειραματικούς (εργαστηριακούς) κύκλους (Α', Β', Γ', Δ').

5.3.1 Α' ερευνητικός κύκλος: προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου

Ερευνητικό ερώτημα και υποθέσεις εργασίας: Κατά τον Α' πειραματικό κύκλο, το βασικό ερευνητικό ζήτημα ήταν η επίδραση της μελάνης και του υποστρώματος στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου. Αρχικά όμως, καθώς ο εργαστηριακός εξοπλισμός απομελάνωσης δεν είχε χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για χαρτιά γραφείου και ειδικότερα η πιλοτική μονάδα επίπλευσης δεν είχε χρησιμοποιηθεί καθόλου σε κανένα είδους πρώτης ύλης, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με σκοπό τον έλεγχο των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του εξοπλισμού απομελάνωσης.

Πίνακας 28: Σύσταση των toner των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα προκαταρκτικά πειράματα απομελάνωσης

Τύπος Φωτοαντιγραφικού Μηχανήματος	Τύπος Toner	Σύσταση Toner	Ποσοστό (%)	Πυκνότητα στους 25 °C
Sharp AR-405	Sharp AR - 400T	- συμπολυμερές (πολυεστέρα, στυρενίου-ακρυλικού) με διακλάδωση	<55	1,2 g/cm ³
		- πολυεστερικές ρητίνες	<40	
		- αιθάλη	<4	
		- κηροί	<4	
		- χρωστική	<1	
		- διοξείδιο του πυριτίου	<1	
Gestetner Unibind Dsm 645	Gestetner Toner DT39BLK Black	- πολυεστερική ρητίνη	> 80	1,2 g/cm ³
		- αιθάλη	< 20	
		- κηροί	< 10	
Rex Rotary 9008	Rex Rotary	- συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού οξειδίου σιδήρου - πολυμερές στυρενίου	Δεν ευρέθησαν	Δεν ευρέθησαν
Canon NP 6220	Canon Genuine NP G-1	- πολυεστερική ρητίνη	> 80	Δεν ευρέθησαν
		- αιθάλη	< 20	
		- κηροί	< 10	
		- κηροί	< 10	

Πραγματοποιήθηκε σειρά δοκιμών απομελάνωσης, υπό -κατά το δυνατόν⁴³- σταθερές και όμοιες συνθήκες ινοποίησης και επίπλευσης, σε χαρτιά διαφορετικών εταιρειών που είχαν τυπωθεί σε διαφορετικά φωτοτυπικά μηχανήματα. Ο τύπος των φωτοτυπικών μηχανημάτων, καθώς και σχετικές

⁴³ Κατά την εικοσάλεπτη λειτουργία του πολτοποιητή η θερμοκρασία του δεν παραμένει σταθερή, αλλά μειώνεται από τους 40 °C στους 38 έως 36 °C.

πληροφορίες που συλλέχθηκαν για τη σύσταση των toner που χρησιμοποιούνται από αυτά παρατίθενται στον **Πίνακα 28**.

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε περιελάμβανε συνήθη χαρτιά φωτοτυπικών μηχανημάτων (A4, 80 g/m²) τεσσάρων εμπορικών οίκων με τις εξής ονομασίες:

- α) Amicus Professional,
- β) Connect,
- γ) IQ Economy,
- δ) Xerox Paper.

Με βάση πληροφορίες που ευρέθησαν από τους οίκους κατασκευής τους, τα χαρτιά αυτά αποτελούνται από 100 % χημική χαρτόμαζα, εκ των οποίων το 60 έως 80 % αποτελείται από σκληρό ξύλο (hardwood), όπως είναι ο ευκάλυπτος, ενώ το 20 έως 40 % από μαλακό ξύλο (softwood), όπως είναι το πεύκο.

Η μέση σύσταση των χαρτιών παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα :

Πίνακας 29: Σύσταση χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων

Σύσταση Υποστρώματος	Ποσοστό (κ.β. %)
Χημικός πολτός	70
Πληρωτικά	19
Κόλλες	6
Υγρασία	5

Η εργαστηριακή διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1^ο Στάδιο: Προετοιμασία της πρώτης ύλης και ζύγιση της απαιτούμενης επιφανειοδραστικής ουσίας

Αρχικά, κόπτονται με το χέρι περίπου 105 g υγρού χαρτιού, ώστε αφαιρουμένης της υγρασίας (~ 5 %, όπως προέκυψε από την παράγραφο 1.2) να προκύψουν περίπου 100 g ξηρού χαρτιού⁴⁴. Στη συνέχεια, ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας 0,3 g (0,3 % ως προς τη μάζα του ξηρού χαρτιού) της επιφανειοδραστικής ουσίας Nalco 74090, η οποία προστίθεται σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει 600 g νερού βρύσης θερμοκρασίας 40 °C.

2^ο Στάδιο: Εμποτισμός

Στο ποτήρι ζέσεως, το οποίο περιέχει την επιφανειοδραστική ουσία και το νερό, προστίθεται η προαναφερθείσα ποσότητα χαρτιού, επιτυγχάνοντας έτσι ποσοστό περιεκτικότητας σε ξηρές ίνες περίπου 16,7 %. Έπειτα, το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 40 °C, όπου αφήνεται για 10 min. Στο τέλος του εμποτισμού μετράται η θερμοκρασία και το pH του πολτού.

3^ο Στάδιο: Πολτοποίηση

Μετά το πέρας του σταδίου του εμποτισμού, το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως μεταφέρεται στον πολτοποιητή.

Στον πολτοποιητή προστίθενται επιπλέον 1500 g νερού βρύσης θερμοκρασίας 40 °C, ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίνες ίση με 4,5 %. Η πολτοποίηση (αλλιώς, ινοποίηση) διαρκεί 20 min, ενώ

⁴⁴ Λόγω της υδροφιλικότητας των ινών της κυτταρίνης, το βάρος του χαρτιού μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, ως σταθερή βάση αναφοράς, λαμβάνονται τα 100 g ξηρού χαρτιού.

λίγο πριν την έναρξη της πολτοποίησης, στα 10 min της διάρκειάς της και στο τέλος αυτής, λαμβάνονται μετρήσεις της θερμοκρασίας και του pH του αιωρήματος.

4° Στάδιο: Επίπλευση

Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της πολτοποίησης, ο πολτός εισάγεται στο κελί επίπλευσης, όπου θα επιχειρηθεί η απομάκρυνση των ήδη αποκολλημένων σωματιδίων του μελανιού. Εν συνεχεία, προστίθενται 10,3 kg νερού βρύσης θερμοκρασίας 40 °C, ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα 0,8 % ξ.χ. (ξηρού χαρτιού) και θερμοκρασία περίπου 40 °C. Ακολουθεί η έναρξη της διεργασίας απομελάνωσης με την λειτουργία της αντλίας του συστήματος και την εισαγωγή αέρα στο κελί για τη δημιουργία φυσαλίδων. Ο χρόνος παραμονής του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης είναι περίπου 2,6 min και η παροχή αέρα 150 L/h. Κατά τη διάρκεια της επίπλευσης ο αφρός που παράγεται -οι φυσαλίδες του οποίου φέρουν στην επιφάνειά τους τα σωματίδια των μελανιών- απομακρύνεται συνεχώς. Κάθε 5 min (και μέχρι την ολοκλήρωση των 20 min) λαμβάνεται ποσότητα αιωρήματος περίπου 400 g, της οποίας μετρούνται η θερμοκρασία και το pH. Το 1° δείγμα λαμβάνεται ακριβώς πριν την έναρξη της λειτουργίας του κελιού.

5° Στάδιο: Φυλλοποίηση

Το κάθε ένα από τα πέντε δείγματα οδηγείται στο κυλινδρικό δοχείο της εργαστηριακής διάταξης φυλλοποίησης και με τη βοήθεια χειροκίνητου αναδευτήρα από PVC αναδεύεται το αιώρημα των ινών και στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό από το κυλινδρικό δοχείο της φυλλοποιητικής συσκευής. Οι συγκρατούμενες ίνες στο επίπεδο του χάλκινου κοσκίνου σχηματίζουν ένα ισότροπο φύλλο χαρτιού, διαμέτρου 165 mm και επιφανειακής πυκνότητας ίσης με 110-130 g/m². Στην επιφάνεια του σχηματιζόμενου φύλλου χαρτιού (στην αποκαλούμενη «άνω πλευρά» του φύλλου), τοποθετείται λευκό απορροφητικό χαρτί, υγρασίας 7% και διαμέτρου 175 mm. Με τη βοήθεια ξύλινου κυλίνδρου ασκείται πίεση στο απορροφητικό χαρτί προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια του συγκρατημένου νερού από το σχηματισθέν φύλλο χαρτιού κι έτσι να αποκολληθεί αυτό από το χάλκινο πλέγμα, προσκολληόμενο στο απορροφητικό χαρτί (αποκάλυψη της κάτω επιφάνειας του φύλλου, αποκαλούμενης και «κάτω πλευράς»). Στο χρονικό διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών φυλλοποιήσεων, το κόσκινο και η εσωτερική επιφάνεια του κυλινδρικού δοχείου της φυλλοποιητικής μηχανής εκπλένονται ενδελεχώς με νερό βρύσης, για τον καθαρισμό τους από ενδεχόμενη απόθεση σωματιδίων μελανιού στην επιφάνειά τους, γεγονός, το οποίο θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα κατά τη μέτρηση των επόμενων δειγμάτων.

Είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι η παρασκευή των φύλλων χαρτιού μπορεί να επιτευχθεί, επίσης, με διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση με τη βοήθεια του ηθμού Buchner. Στην πρώτη περίοδο της παρούσας διδακτορικής διατριβής δοκιμάστηκε αυτή η εναλλακτική. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτής της φυλλοποίησης δεν ήταν ικανοποιητικό για δύο, κυρίως, λόγους και, ως εκ τούτου, απορρίφθηκε η επιλογή αυτού του τρόπου φυλλοποίησης. Πρώτος λόγος ήταν η ανομοιομορφία του πάχους των παραγόμενων φύλλων χαρτιού και δεύτερος η σημαντική διαφοροποίηση της κατανομής των σωματιδίων μελανιού μεταξύ των δύο πλευρών του χαρτιού. Συγκεκριμένα, στην άνω πλευρά του χαρτιού διαπιστώθηκε πως εμφανίζεται μεγαλύτερος αριθμός σωματιδίων μελανιού. Το φαινόμενο αυτό πιθανώς να οφείλεται σε καθυστέρηση της καθιζήσεως των σωματιδίων μελανιών σε σχέση με τις ίνες. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η διαφοροποίηση αυτή μετριάζεται στα χαρτιά που μορφοποιούνται από δείγματα που λαμβάνονται σε προχωρημένους χρόνους επίπλευσης.

Μετά το πέρας της διαδικασίας της φυλλοποίησης, το παραγόμενο φύλλο τοποθετείται προς ξήρανση σε κατάλληλο μέρος του εργαστηρίου και μετά από 24 h περίπου (αναλόγως βέβαια με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος) αφαιρείται το λευκό απορροφητικό χαρτί. Τα παραγόμενα φύλλα χαρτιού φυλάσσονται σε σκιερό μέρος, προκειμένου να αποφευχθεί η ενδεχόμενη επίδραση του φωτός στη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων του χαρτιού.

Η μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια του χρωματόμετρου με το οποίο μετράται ο βαθμός ανάκλασης (brightness)⁴⁵ του φύλλου. Διεξάγονται τρεις μετρήσεις σε κάθε πλευρά του φύλλου χαρτιού. Ως τελική τιμή για κάθε πλευρά λαμβάνεται ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων, ενώ ο τελικός βαθμός ανάκλασης για κάθε φύλλο ισούται με το μέσο όρο της «άνω» και της «κάτω» πλευράς. Τέλος, η μέτρηση των σιγμάτων (specks) των φύλλων χαρτιού διεξάγεται με χρήση Η/Υ εφοδιασμένου με σαρωτή και με το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα Dot Counter 4.0 της εταιρείας Dekroniks N.V., στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της βιομηχανίας «ΜΕΛ Μακεδονική Εταιρεία Χάρτου Α.Ε.» με έδρα τη Θεσσαλονίκη, το οποίο επισκεπτόμεν σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Επισημαίνεται πως για την κάθε περίπτωση μελέτης μηχανημάτων πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον τρεις (3) επαναλήψεις.

5.3.2 Β' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser

Ερευνητικό ερώτημα και υποθέσεις εργασίας: Κατά τον Β' πειραματικό κύκλο, το ερευνητικό ερώτημα ήταν η επίδραση της διαδικασίας τύπωσης και των χαρακτηριστικών της μελάνης στην αποτελεσματικότητα χαρτιών που έχουν τυπωθεί σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser.

Deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking
deinking deinking deinking deinking deinking deinking

Εικόνα 44: Πρότυπη εικόνα τύπωσης χαρτιών μεγέθους Α4 που απομελανώθηκαν

Η χρησιμοποιούμενη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χαρτόμαζα προέρχεται από τυπωμένο παλαιόχαρτο κοινού υποστρώματος. Το κείμενο το οποίο φωτοτυπήθηκε και του οποίου επιχειρήθηκε η πλήρης απομάκρυνση παρουσιάζεται στην **Εικόνα 44**.

Χρησιμοποιήθηκε η ίδια γραφική απεικόνιση για την τύπωση όλων των χαρτιών που υπόκειντο σε απομελάνωση με σκοπό την επίτευξη της κατανομής, όσο το δυνατόν, ισοδύναμης ποσότητας μελανιού προς απομάκρυνση μεταξύ των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Σε αντίθετη περίπτωση όπου τα χαρτιά που θα απομελανώνονταν θα ήταν τυχαίως τυπωμένα θα παρουσιαζόταν το πρόβλημα μεγάλης ανομοιομορφίας, μεταξύ των πειραμάτων, στην ποσότητα των, προς απομάκρυνση, μελανιών μέσω της απομελάνωσης. Το γεγονός αυτό θα οδηγούσε σε δυσχέρεια σύγκρισης των αποτελεσμάτων από τα πειράματα που θα διεξάγονταν. Η εν λόγω πρότυπη εικόνα αποτελούνταν από τη λέξη “deinking”

⁴⁵ Ο βαθμός ανάκλασης του χαρτιού μπορεί να μετρηθεί με δύο διαφορετικές μεθόδους. Στις Η.Π.Α. χρησιμοποιείται η πρότυπη μέθοδος TAPPI T 452, ενώ η διεθνής κοινότητα χρησιμοποιεί την κατά ISO πρότυπη μέθοδο μέτρησης του βαθμού λευκότητας. Σύμφωνα με την μέθοδο TAPPI T 452, το προς μέτρηση φύλλο χαρτιού φωτίζεται υπό γωνία 45° και μετράται η ανακλώμενη από την επιφάνεια του χαρτιού ακτινοβολία, σε μήκος κύματος 457 nm, που αντιστοιχεί στο κυανού τμήμα του ορατού φάσματος του φωτός. Ο βαθμός 100 της κλίμακας λευκότητας ισούται προς την ανάκλαση μιας πρότυπης επιφάνειας από οξείδιο του μαγνησίου.

επαναλαμβανόμενα, σε γραμματοσειρά Times New Roman με διάστιχο 1,5 και κανονικά περιθώρια διάταξης της σελίδας. Το κάθε φύλλο χαρτιού περιείχε το κείμενο που προαναφέρθηκε και στις δύο όψεις του (σελίδες).

Με βάση πληροφορίες που ελήφθησαν από τον οίκο κατασκευής του, το χαρτί, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, αποτελείται από 100 % χημική χαρτόμαζα, εκ της οποίας το 60 έως 80 % αποτελείται από σκληρό ξύλο (hardwood), όπως είναι ο ευκάλυπτος, ενώ το 20 έως 40 % από μαλακό ξύλο (softwood), όπως είναι το πεύκο. Ο **Πίνακας 30** παρουσιάζει (κατά προσέγγιση) τη σύσταση του χαρτιού "IQ Economy" το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τα πειράματα του Β' ερευνητικού κύκλου.

Πίνακας 30: Σύσταση χαρτιού "IQ Economy"

Σύσταση Υποστρώματος	Ποσοστό (κ.β. %)
Χημικός πολτός	70
Πληρωτικά υλικά	19
Κόλλες	6
Υγρασία	5

Στους πίνακες που ακολουθούν (**Πίνακας 31** και **Πίνακας 32**) δίνονται και σε κωδικοποιημένη μορφή τα φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser που μελετήθηκαν καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναλυθεί η διαδικασία συλλογής των τυπωμένων χαρτιών που αξιοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης. Το κάθε πείραμα απομελάνωσης απαιτούσε περίπου 25 φύλλα χαρτιού. Το κάθε πείραμα επαναλαμβάνονταν τουλάχιστον τρεις (3) φορές άρα απαιτούνταν 75 φύλλα χαρτιού τουλάχιστον. Καθώς η πρόσβαση σε μηχανήματα τύπωσης δεν είναι εύκολη, επιλέχθηκε να τυπώνονται εξαρχής 150 φύλλα χαρτιού ώστε να υπάρχει η δυνατότητα για έξι (6) πειράματα απομελάνωσης το μέγιστο.

Πίνακας 31: Χαρακτηριστικά εκτυπωτών laser και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών

Κωδικός εκτυπωτή laser	Τύπος εκτυπωτή laser	Ταχύτητα μέγιστη (ppm)	Σύσταση ξηρογραφικού μελανιού
L1	hp lasejet 1200	14	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξειδίο σιδήρου
L2	hp lasejet 2300 dn	25	Πολυεστέρας, οξειδίο σιδήρου, άμορφη πυριτία
L3	hp lasejet 1020	14	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξειδίο σιδήρου
L4	hp lasejet 1600	8	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, κηρός, άμορφος άνθρακας, άμορφη πυριτία
L5*	Xerox Phaser 1600	24	Πολυαιθυλένιο και κηροί λιπαρών αμιδίων, ρητίνη, άλλοι κηροί
L6	Lexmark c940	36	Ρητίνες, άμορφος άνθρακας, κηροί, άμορφη πυριτία, αλουμίνα, πρόσθετο ελέγχου
L7	Lexmark w840	50	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, πολυαιθυλένιο, άμορφος άνθρακας, άμορφη πυριτία, οξειδίο του τιτανίου
L8	hp lasejet p3005dn	33	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, φερριτης που περιέχει ψευδάργυρο, άμορφη πυριτία
L9	Lexmark c530	22	Ρητίνη, άμορφος άνθρακας, κηροί

Κωδικός εκτυπωτή laser	Τύπος εκτυπωτή laser	Ταχύτητα μέγιστη (ppm)	Σύσταση Ξηρογραφικού μελανιού
L10	Lexmark e240	27	Πολυεστερική ρητίνη, άμορφος άνθρακας, κηροί, οξείδιο του σιδήρου
L11	hp lasejet 1300	19	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξείδιο σιδήρου, άμορφη πυριτία

* Το μελάνι που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο εκτυπωτή laser αναφέρεται στερεό μελάνι και ουσιαστικά δεν συγκαταλέγεται στην κατηγορία των Ξηρογραφικών μελανιών.

Επιτεύχθηκε η συλλογή από **21 μηχανήματα εκτύπωσης** πλήθους διαφορετικών εμπορικών οίκων (ο μισός αριθμός αυτών ήταν εκτυπωτές laser) ικανοποιητικού εύρους διαφορετικών χαρακτηριστικών. Παραδείγματος χάριν οι ταχύτητες των μηχανημάτων κυμαινόταν από 8 σελίδες το λεπτό (ppm) έως 90 σελίδες το λεπτό (ppm). Αρκετά toner περιείχαν συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού και αρκετά πολυεστερική ρητίνη, ενώ αρκετά από αυτά περιείχαν οξείδιο σιδήρου. Η σύσταση των Ξηρογραφικών μελανιών είναι αυτή η οποία προκύπτει από τα αντίστοιχα Φύλλα Ασφαλείας των Προϊόντων (MSDS – Material Safe Data Sheet).

Πίνακας 32: Χαρακτηριστικά φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και αντίστοιχων Ξηρογραφικών μελανιών

Κωδικός φωτοαντιγραφικού μηχανήματος	Τύπος Φωτοαντιγραφικού Μηχανήματος	Ταχύτητα μέγιστη (ppm)	Σύσταση Ξηρογραφικού μελανιού	Πυκνότητα στους 25 °C (g/cm ³)
C1	Gestetner Unibind Dsm 645	45	Πολυεστερική ρητίνη (>80%), άμορφος άνθρακας (<20%), κηροί (<10%)	1,2
C2	Rex Rotary 9008	90	Πολυεστερική ρητίνη, άμορφος άνθρακας, κηροί	δ.ε. ⁽¹⁾
C3	Sharp AR-405	40	Συμπολυμερές με διακλαδώσεις (πολυεστέρα, στυρενίου-ακρυλικού) (<55%), πολυεστερικές ρητίνες (<40%), άμορφος άνθρακας (<4%), κηροί (<4%), πιγμέντο (χρωστική) (<1%), διοξείδιο του πυριτίου (<1%)	1,2
C4	Canon NP 6220	20	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξείδιο σιδήρου, πολυμερές στυρενίου, άμορφη πυριτία	
C5	Canon GP335	33	Πολυεστερική ρητίνη (45-60%), φερρίτης που περιέχει ψευδάργυρο (40-50%), άμορφη πυριτία (1-2%)	1,4 – 1,8
C6	Nashuatec DSm627	27	Πολυεστερική ρητίνη (>80%), άμορφος άνθρακας (<15%), κερναουβικός κηρός (<10%)	1,2
C7	Triumph Adler DC 2055	55	Συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού (81-94%), άμορφος άνθρακας (5-10%), κηροί (1-5%)	1,1

Κωδικός φωτοαντιγραφικού μηχανήματος	Τύπος Φωτοαντιγραφικού Μηχανήματος	Ταχύτητα μέγιστη (ppm)	Σύσταση Ξηρογραφικού μελανιού	Πυκνότητα στους 25 °C (g/cm ³)
C8	Gestetner 3265	65	Πολυεστερική ρητίνη (50-80%), ρητίνη στυρενίου-ακρυλικού (10-40%), άμορφος άνθρακας (<15%), κηροί (<5%), βαφή (<5%)	δ.ε. ⁽¹⁾
C9	Ricoh Aficio 1075	75	Πολυεστερική ρητίνη (>80%), άμορφος άνθρακας (<15%), κηροί (<10%)	1,2
C10	Sharp Ar-5320	12	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, άμορφος άνθρακας, οξείδιο σιδήρου, βαφή συμπλ. μετάλλων	δ.ε. ⁽¹⁾

(1) δ.ε.: δεν ευρέθησαν

Η εργαστηριακή διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν πανομοιότυπη με αυτή του Α' ερευνητικού κύκλου και περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1^ο Στάδιο: Προετοιμασία της πρώτης ύλης και ζύγιση της απαιτούμενης επιφανειοδραστικής ουσίας

Όπως περιγράφηκε και στον Α' ερευνητικό κύκλο, κόπτονται με το χέρι περίπου 105 g υγρού χαρτιού, ώστε αφαιρουμένης της υγρασίας (~ 5 %) να προκύψουν περίπου 100 g ξηρού χαρτιού. Στη συνέχεια, ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας περίπου 0,3 g (0,3 % ως προς τη μάζα του ξηρού χαρτιού) της επιφανειοδραστικής ουσίας Nalco 74090, η οποία προστίθεται σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει 600 g νερού βρύσης 40 °C.

2^ο Στάδιο: Εμποτισμός

Στο ποτήρι ζέσεως, το οποίο περιέχει την επιφανειοδραστική ουσία και το νερό, προστίθεται η προαναφερθείσα ποσότητα χαρτιού, επιτυγχάνοντας έτσι ποσοστό περιεκτικότητας σε ξηρές ίνες περίπου 16,7 %. Έπειτα, το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 40 °C, όπου αφήνεται για 10 min. Στο τέλος του εμποτισμού μετράται η θερμοκρασία και το pH του πολτού.

3^ο Στάδιο: Πολτοποίηση

Μετά το πέρας του σταδίου του εμποτισμού, το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως μεταφέρεται στον πολτοποιητή. Στον πολτοποιητή προστίθενται επιπλέον 1500 g νερού βρύσης θερμοκρασίας 40 °C, ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίνες ίση με 4,5 %. Η πολτοποίηση διαρκεί 20 min, ενώ λίγο πριν την έναρξη της πολτοποίησης, στο 10^ο λεπτό της διάρκειάς της και στο τέλος αυτής, λαμβάνονται μετρήσεις της θερμοκρασίας και του pH του αιωρήματος.

4^ο Στάδιο: Επίπλευση

Όπως περιγράφηκε και στον Α' ερευνητικό κύκλο, μετά το πέρας της πολτοποίησης, ο πολτός εισάγεται στο κελί επίπλευσης όπου πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ήδη αποκολλημένων σωματιδίων του μελανιού. Εν συνεχεία, προστίθενται 10,3 kg νερού βρύσης θερμοκρασίας 40 °C, ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα 0,8 % ξ.χ. και θερμοκρασία περίπου 40 °C. Ακολουθεί η έναρξη της διεργασίας απομελάνωσης με την αρχή λειτουργίας της αντλίας του συστήματος και την εισαγωγή αέρα στο κελί για τη δημιουργία φυσαλίδων. Ο χρόνος παραμονής του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης είναι περίπου 2,6 min και η παροχή αέρα 150 L/h. Κατά τη διάρκεια της επίπλευσης ο αφρός που παράγεται -οι φυσαλίδες του οποίου φέρουν στην επιφάνειά τους τα σωματίδια των μελανιών- απομακρύνεται συνεχώς. Κάθε 5 min (και μέχρι την ολοκλήρωση των 20 min) λαμβάνεται ποσότητα αιωρήματος

περίπου 400 g, της οποίας μετρούνται η θερμοκρασία και το pH. Το 1^ο δείγμα λαμβάνεται ακριβώς πριν την έναρξη της λειτουργίας του κελιού.

5^ο Στάδιο: Φυλλοποίηση

Το κάθε ένα από τα πέντε δείγματα οδηγείται στο κυλινδρικό δοχείο της εργαστηριακής με τη βοήθεια χειροκίνητου αναδευτήρα από PVC αναδεύεται το αιώρημα των ινών και στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό από το κυλινδρικό δοχείο της φυλλοποιητικής συσκευής. Οι συγκρατούμενες ίνες στο επίπεδο του χάλκινου κοσκίνου σχηματίζουν ένα ισότροπο φύλλο χαρτιού, διαμέτρου 165 mm και επιφανειακής πυκνότητας ίσης με 110-130 g/m². Στην επιφάνεια του σχηματιζόμενου φύλλου χαρτιού (στην αποκαλούμενη «άνω πλευρά» του φύλλου), τοποθετείται λευκό απορροφητικό χαρτί, υγρασίας 7% και διαμέτρου 175 mm. Με τη βοήθεια ξύλινου κυλίνδρου ασκείται πίεση στο απορροφητικό χαρτί προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια του συγκρατημένου νερού από το σχηματισθέν φύλλο χαρτιού κι έτσι να αποκολληθεί αυτό από το χάλκινο πλέγμα, προσκολλούμενο στο απορροφητικό χαρτί (αποκάλυψη της κάτω επιφάνειας του φύλλου, αποκαλούμενης και «κάτω πλευράς»). Στο χρονικό διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών φυλλοποιήσεων, το κόσκινο και η εσωτερική επιφάνεια του κυλινδρικού δοχείου της φυλλοποιητικής μηχανής εκπλένονται ενδεδειχώς με νερό βρύσης, για τον καθαρισμό τους από ενδεχόμενη απόθεση σωματιδίων μελανιού στην επιφάνειά τους, γεγονός, το οποίο θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα κατά τη μέτρηση των επόμενων δειγμάτων.

Μετά το πέρας της διαδικασίας της φυλλοποίησης, το παραγόμενο φύλλο τοποθετείται προς ξήρανση σε κατάλληλο μέρος του εργαστηρίου και μετά από 24 h περίπου (αναλόγως βέβαια με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος) αφαιρείται το λευκό απορροφητικό χαρτί. Τα παραγόμενα φύλλα χαρτιού φυλάσσονται σε σκιερό μέρος, προκειμένου να αποφευχθεί η ενδεχόμενη επίδραση του φωτός στη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων του χαρτιού.

Η μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια του χρωματομέτρου με το οποίο μετράται ο βαθμός ανάκλασης (brightness)⁴⁶ του φύλλου. Διεξάγονται τρεις μετρήσεις σε κάθε πλευρά του φύλλου χαρτιού. Ως τελική τιμή για κάθε πλευρά λαμβάνεται ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων, ενώ ο τελικός βαθμός ανάκλασης για κάθε φύλλο ισούται με το μέσο όρο της «άνω» και της «κάτω» πλευράς. Τέλος, η μέτρηση των στιγμάτων (specks) των φύλλων χαρτιού διεξάγεται με χρήση Η/Υ εφοδιασμένου με σαρωτή και με το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα Dot Counter 4.0 της εταιρείας Dekroniks N.V.

Επισημαίνεται πως για την κάθε περίπτωση μελέτης μηχανημάτων πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον τρεις (3) επαναλήψεις.

5.3.3 Γ' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα

Ερευνητικό ερώτημα και υποθέσεις εργασίας: Κατά τον Γ' πειραματικό κύκλο, το ερευνητικό ερώτημα ήταν επίδραση της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα.

Η χρησιμοποιούμενη για την πειραματική διερεύνηση χαρτόμαζα προέρχεται από την φωτοτύπηση χαρτιών στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Canon NP 6220. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα, επειδή αποτελεί τη δυσχερέστερη περίπτωση απομελανωσιμότητας από

⁴⁶ Ο βαθμός ανάκλασης του χαρτιού μπορεί να μετρηθεί με δύο διαφορετικές μεθόδους. Στις Η.Π.Α. χρησιμοποιείται η πρότυπη μέθοδος TAPPI T 452, ενώ η διεθνής κοινότητα χρησιμοποιεί την κατά ISO πρότυπη μέθοδο μέτρησης του βαθμού λευκότητας. Σύμφωνα με την μέθοδο TAPPI T 452, το προς μέτρηση φύλλο χαρτιού φωτίζεται υπό γωνία 45° και μετράται η ανακλώμενη από την επιφάνεια του χαρτιού ακτινοβολία, σε μήκος κύματος 457 nm, που αντιστοιχεί στο κυανούν τμήμα του ορατού φάσματος του φωτός. Ο βαθμός 100 της κλίμακας λευκότητας ισούται προς την ανάκλαση μιας πρότυπης επιφάνειας από οξείδιο του μαγνησίου.

αυτές που μελετήθηκαν στον Α' ερευνητικό κύκλο, και μία από τις δυσκολότερες του Β' ερευνητικού κύκλου, ώστε κατά το δυνατόν να επιτευχθεί η εξαγωγή ενός ακριβέστερου αποτελέσματος κατά την περίπτωση ενδεχόμενης βελτίωσης των οπτικών ιδιοτήτων του χαρτιού.

Συγκεκριμένα, φωτοτυπήθηκαν 500 φύλλα Α4 του εμπορικού οίκου IQ Economy από το φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Canon NP 6220, το οποίο ανήκει στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Κατόπιν, τα φύλλα χαρτιού ανακατεύτηκαν επαρκώς μεταξύ τους για την ελαχιστοποίηση λανθασμένων αποτελεσμάτων, λόγω της ανομοιομορφίας της ποσότητας του toner, το οποίο αποτέθηκε μεταξύ των αρχικών και των τελικών φύλλων. Το κείμενο το οποίο φωτοτυπήθηκε και του οποίου επιχειρήθηκε η πλήρης απομάκρυνση παρουσιάστηκε στην **Εικόνα 44**.

Τα χαρακτηριστικά του χαρτιού που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα τα παρουσιάζει ο **Πίνακας 30** ενώ τα χαρακτηριστικά του μηχανήματος και του toner παρουσιάζει ο **Πίνακας 32**.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αντίστοιχη με αυτή του Α' και του Β' ερευνητικού κύκλου. Αρχικά, προετοιμάζεται η πρώτη ύλη και ζυγίζεται η μάζα της επιφανειοδραστικής ουσίας. Ακολουθεί ο δεκάλεπτης χρονικής διάρκειας εμποτισμός της πρώτης ύλης. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η πολτοποίηση και τέλος η διαδικασία της επίπλευσης του αιωρήματος. Μετά την απομελάνωση του παλαιόχαρτου ακολουθεί η φυλλοποίηση της παραχθείσας χαρτόμαζας και τέλος, σε μεταγενέστερη περίοδο η μέτρηση των σιγμάτων (specks) των παραγόμενων φύλλων χαρτιού.

Μετά τον υπολογισμό της επιφάνειας των σιγμάτων εφαρμόζεται παραγοντικός σχεδιασμός τριών μεταβλητών (2^3 Factorial Design) για την εξαγωγή της ακριβούς σχέσης επίδρασης των τριών παραγόντων στην απομελάνωση του χαρτιού.

Για τα συγκεκριμένα πειράματα η «χαμηλή» τιμή της θερμοκρασίας πολτοποίησης ορίσθηκε στους 40 °C, ενώ η «υψηλή» στους 60 °C. Η «χαμηλή» τιμή του χρόνου πολτοποίησης στα 20 min και η «υψηλή» στα 40 min, ενώ η «χαμηλή» τιμή της περιεκτικότητας στο 4,5 % και η «υψηλή» στο 7,5 %. Οι μεταβολές αυτές επιλέχθηκαν βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων (Pinder & Carriere 1996, Galland et al. 2001), καθώς υπάρχουν ενδείξεις ότι συμβάλλουν στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της απομελάνωσης.

Σε ό,τι αφορά την περίπτωση της υψηλής τιμής της θερμοκρασίας πολτοποίησης προστίθενται στον πολτοποιητή Maelstrom 1.700 g νερού βρύσης θερμοκρασίας τουλάχιστον 70 °C. Η θέρμανση της ποσότητας του νερού πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός λουτρού νερού. Η ποσότητα του νερού θερμαίνεται σε υψηλότερη από την απαιτούμενη θερμοκρασία για δύο κυρίως λόγους. Καταρχήν, επειδή μειώνεται η θερμοκρασία του αιωρήματος στο εσωτερικό του πολτοποιητή -λόγω απωλειών θερμότητας- κατά τη διάρκεια λειτουργίας του και δεύτερον, λόγω της ανάμιξης του νερού με το χαμηλότερης θερμοκρασίας αιώρημα που προέρχεται από τον εμποτισμό. Έτσι, η θερμοκρασία του αιωρήματος που μετράται στην έναρξη της πολτοποίησης ($t = 0$ min) ξεπερνά τους 60 °C κατά 4-7 °C, ενώ στο τέλος της πολτοποίησης ($t = 20$ ή 40 min) έχει μειωθεί περίπου στους 50 °C.

Αντίθετα, η επίτευξη μεγαλύτερου χρόνου και περιεκτικότητας της πολτοποίησης επιτυγχάνεται πιο εύκολα. Ειδικότερα, για την επίτευξη περιεκτικότητας 7,5 % ξ.χ., προστίθενται στον κάδο του πολτοποιητή 1.330 g νερού της επιθυμητής θερμοκρασίας.

Επίσης, μετράται η θερμοκρασία και το pH του αιωρήματος πριν ακριβώς την έναρξη της μηχανικής ανάδευσης στο 10°, στο 20° και στο 40° λεπτό (min), αναλόγως της διάρκειας πολτοποίησης.

Τα πειράματα της Γ' ερευνητικού κύκλου διεξήχθησαν στο χρονικό διάστημα από τον Μάρτιο του 2007 έως τον Νοέμβριο του ίδιου έτους. Οι μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων των παραγόμενων φύλλων χαρτιού (περιεχόμενο σε specks) πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της

βιομηχανίας «ΜΕΛ Μακεδονική Εταιρεία Χάρτου Α.Ε.» με έδρα τη Θεσσαλονίκη, το οποίο επισκεπτόμουν σε τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να ολοκληρωθεί αυτός ο κύκλος πειραμάτων.

Όπως και στους προηγούμενους ερευνητικούς κύκλους, για την κάθε περίπτωση μελέτης πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον τρεις (3) επαναλήψεις.

5.3.4 Δ' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

Ερευνητικό ερώτημα και υποθέσεις εργασίας: Κατά τον Δ' πειραματικό κύκλο, το ερευνητικό ερώτημα ήταν η δυνατότητα αξιοποίησης των ενζύμων για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου.

Αρχικώς φωτοτυπήθηκαν 1500 φύλλα Α4 του εμπορικού οίκου IQ Economy από το φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Canon NP 6220, το οποίο, το οποίο όπως αναφέρθηκε, λειτουργεί στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας. Κατόπιν, τα φύλλα χαρτιού ανακατεύτηκαν επαρκώς μεταξύ τους για την ελαχιστοποίηση λανθασμένων αποτελεσμάτων, λόγω της ανομοιομορφίας της ποσότητας του toner, το οποίο αποτέθηκε μεταξύ των αρχικώς και των τελικώς τυποθέντων φύλλων. Το κείμενο το οποίο φωτοτυπήθηκε και του οποίου επιχειρήθηκε η πλήρης απομάκρυνση παρουσιάστηκε στην **Εικόνα 44**.

Επιλέχθηκε, όπως και στον Γ' ερευνητικό κύκλο, το συγκεκριμένο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα, επειδή αποτελεί τη δυσκολότερη περίπτωση απομελάνωσης από αυτές που μελετήθηκαν στον Α' ερευνητικό κύκλο, και μία από τις δυσκολότερες του Β' ερευνητικού κύκλου, ώστε να ελεγχθεί η δυνατότητα βελτίωσης της αποτελεσματικότητας αυτών των χαρτιών με μία ήπια και περιβαλλοντικά φιλική επεξεργασία.

Η εργαστηριακή διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα στάδια που έχουν περιγραφεί αναλυτικά στους δύο πρώτους ερευνητικούς κύκλους και επιπλέον το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας:

1° Στάδιο: Προετοιμασία της πρώτης ύλης και ζύγιση της απαιτούμενης επιφανειοδραστικής ουσίας

Βλέπε περιγραφή στην ενότητα 5.3.1 ή στην 5.3.2.

2° Στάδιο: Εμποτισμός

Βλέπε περιγραφή στην ενότητα 5.3.1 ή στην 5.3.2.

3° Στάδιο: Πολτοποίηση

Βλέπε περιγραφή στην ενότητα 5.3.1 ή στην 5.3.2.

4° Στάδιο: Ενζυμική επεξεργασία

Ο πολτός από το προηγούμενο στάδιο αραιώνεται, ούτως ώστε να καταστεί δυνατή η ροή και η εξαγωγή του από τον πολτοποιητή και, εν συνεχεία, μεταφέρεται στη διάταξη στην οποία πραγματοποιείται η ενζυμική επεξεργασία αυτού. Αμέσως μετά την εισαγωγή του πολτού στο δοχείο της διάταξης της ενζυμικής επεξεργασίας ξεκινά η ανάδευση και η θέρμανσή του. Επίσης, με τη βοήθεια προχοϊδας προστίθεται νιτρικό οξύ (3,5 N) με στόχο την επίτευξη της κατάλληλης, για το εκάστοτε ενζυμικό σκεύασμα, περιοχής της τιμής του pH. Παράλληλα κατάλληλη ποσότητα ενζυμικού σκευάσματος εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 500 mL νερού. Η θερμοκρασία και η τιμή του pH του νερού έχουν ρυθμιστεί έτσι ώστε να αντιστοιχούν στις βέλτιστες συνθήκες δράσης του ενζυμικού σκευάσματος.

Όταν η θερμοκρασία και η τιμή του pH του πολτού είναι οι κατάλληλες προστίθεται το υδατικό αιώρημα του ενζυμικού σκευάσματος. Αξίζει να σημειωθεί πως η αραιώση του ενζυμικού σκευάσματος που λαμβάνει χώρα πριν την προσθήκη του τελευταίου στον πολτό αποσκοπεί στην πληρέστερη διασπορά

του ενζύμου στον πολτό και, ως εκ τούτου, στην αποφυγή φαινομένων χωρικά περιορισμένης ενζυμικής δράσης.

Η στιγμή της προσθήκης του αραιωμένου ενζυμικού σκευάσματος αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή έναρξης της ενζυμικής επεξεργασίας. Η διάρκεια αυτής είναι 20 min. Στο χρονικό διάστημα αυτό ελέγχεται η θερμοκρασία και η τιμή του pH του πολτού και η τελευταία διορθώνεται εφόσον κρίνεται σκόπιμο.

Η αδρανοποίηση των ενζύμων πραγματοποιείται με την μεταβολή της τιμής του pH σε περιοχές τιμών που διαφοροποιούνται σημαντικά από τις βέλτιστες για τη δράση των ενζύμων. Καθώς τα ενζυμικά σκευάσματα που αξιοποιούνται στο πλαίσιο της παρούσης διπλωματικής εργασίας δρουν στην όξινη ή στην ουδέτερη περιοχή της κλίμακας των τιμών του pH, επιλέγεται η προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας NaOH 2,0 N ούτως ώστε η τιμή του pH πολτού να γίνει ίση περίπου με 11. Η διατήρηση του πολτού υπό ανάδευση στην προαναφερθείσα τιμή του pH διαρκεί 5 min.

Επίσης, πρέπει να αναφερθεί πως μετρήθηκε πειραματικά η ενεργότητα (Filter Paper activity) του κάθε ενζυμικού σκευάσματος με σκοπό τον υπολογισμό της ακριβούς ποσότητας που πρέπει να προστίθεται, ούτως ώστε οι δοκιμές ενζυμικής απομελάνωσης να είναι συγκρίσιμες. Η κατάλληλη ποσότητα του κάθε ενζυμικού σκευάσματος που προστίθεται αντιστοιχεί σε ενεργότητα 150 FPU/100 g χαρτιού. Ο **Πίνακας 33** παρουσιάζει τα ενζυμικά σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 33: Βασικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιηθέντων ενζυμικών σκευασμάτων

Εμπορική ονομασία ενζυμικού σκευάσματος	Βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος (°C)	Βέλτιστο εύρος pH	Ενεργότητα (FPU/ml)
Accellerase 1500	50-65	4-5	80,0
Novozymes 342	περίπου 50	περίπου 7	15,8
Cellusoft CR	45-60	5-8	16,6
Cellusoft AP	45-60	4,8-5,5	72
Cellusoft L	40-55	4,5-5,5	175

5° Στάδιο : Επίπλευση

Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας, ο πολτός εισάγεται στο κελί επίπλευσης όπου πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ήδη αποκολλημένων σωματιδίων του μελανιού. Εν συνεχεία, όπως και στους προηγούμενους ερευνητικούς κύκλους προστίθεται κατάλληλη ποσότητα νερού βρύσης θερμοκρασίας 40 °C, ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα 0,8% ξ.χ. και θερμοκρασίας περίπου 40 °C. Ακολουθεί η έναρξη της διεργασίας απομελάνωσης με την αρχή λειτουργίας της αντλίας του συστήματος και την εισαγωγή αέρα στο κελί για τη δημιουργία φυσαλίδων. Ο χρόνος παραμονής του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης είναι περίπου 2,6 min και η παροχή αέρα 150 L/h. Κατά τη διάρκεια της επίπλευσης ο αφρός που παράγεται -οι φυσαλίδες του οποίου φέρουν στην επιφάνειά τους τα σωματίδια των μελανιών- απομακρύνεται συνεχώς. Κάθε 5 min (και μέχρι την ολοκλήρωση των 20 min) λαμβάνεται ποσότητα αιωρήματος περίπου 400 g, της οποίας μετρούνται η θερμοκρασία και το pH. Το 1° δείγμα λαμβάνεται ακριβώς πριν την έναρξη της λειτουργίας του κελιού.

6° Στάδιο : Φυλλοποίηση

Βλέπε περιγραφή στην ενότητα 5.3.1 ή στην 5.3.2.

Μετά το πέρας της διαδικασίας της φυλλοποίησης, το παραγόμενο φύλλο τοποθετείται προς ξήρανση σε κατάλληλο μέρος του εργαστηρίου και μετά από 24 h περίπου (αναλόγως βέβαια με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος) αφαιρείται το λευκό απορροφητικό χαρτί. Τα παραγόμενα φύλλα χαρτιού φυλάσσονται σε σκιερό μέρος, προκειμένου να αποφευχθεί η ενδεχόμενη επίδραση του φωτός στη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων του χαρτιού.

Η μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια του χρωματόμετρου με το οποίο μετράται ο βαθμός ανάκλασης (brightness) του φύλλου. Διεξάγονται τρεις μετρήσεις σε κάθε πλευρά του φύλλου χαρτιού. Ως τελική τιμή για κάθε πλευρά λαμβάνεται ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων, ενώ ο τελικός βαθμός ανάκλασης για κάθε φύλλο ισούται με το μέσο όρο της “άνω” και της “κάτω” πλευράς. Η μέτρηση των σιγμάτων (specks) των φύλλων χαρτιού διεξάγεται με χρήση Η/Υ εφοδιασμένου με σαρωτή και με το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα Dot Counter 4.0 της εταιρείας Dekroniks N.V.

Τέλος, πρέπει να επισημανθεί πως πραγματοποιήθηκε ο αντίστοιχος αριθμός δοκιμών απομελάνωσης με τη χρήση ενζυμικών σκευασμάτων που προηγουμένως είχαν απενεργοποιηθεί με βρασμό τους για 10 min, ούτως ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων περί της δράσης καθαυτής των ενζύμων. Η διαδικασία των πειραμάτων αυτών (“τυφλών” πειραμάτων) είναι ίδια με την προαναφερθείσα. Ακόμη, πρέπει να αναφερθεί πως για την κάθε περίπτωση μελέτης πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον τρεις (3) επαναλήψεις.

ΜΕΡΟΣ Γ – Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στο **ΜΕΡΟΣ Γ** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργαστηριακής έρευνας ανά ερευνητικό κύκλο (**Κεφάλαιο 6**). Αναλυτικότερα, αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων και του ελέγχου της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου (Α' ερευνητικός κύκλος). Στη συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα της μελέτης της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser (Β' ερευνητικός κύκλος). Μετά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα (Γ' ερευνητικός κύκλος). Και τέλος τα αποτελέσματα από την εξέταση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου (Δ' ερευνητικός κύκλος).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Αποτελέσματα και συζήτηση της έρευνας

6.1 Α' ερευνητικός κύκλος: προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου

6.1.1 Έλεγχος ποιότητας νερού

Στους ακόλουθους πίνακες (**Πίνακας 34** και **Πίνακας 35**) εμφανίζονται οι τιμές της ολικής σκληρότητας του νερού του εργαστηρίου, που μετρήθηκαν την 18.01.2007 και την 29.11.2007.

Πίνακας 34: Πειραματικές μετρήσεις και υπολογισμός σκληρότητας του νερού του εργαστηρίου (18.01.2007)

Ποσότητα δ/τος EDTA που καταναλώθηκε (ml)	Σκληρότητα νερού (°d)	Συγκέντρωση CaCO ₃ (mg/L)
3,9	22,2	397,4
3,9	22,2	397,4
3,9	22,2	397,4

Καθώς 1 °d αντιστοιχεί σε 17,9 mg/L CaCO₃ συμπεραίνεται ότι το νερό του εργαστηρίου παρουσιάζει σκληρότητα περίπου 22 °d. Η τιμή αυτή είναι περίπου κατά τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μέση τιμή του νερού υδρεύσεως της Αττικής, που παρέχεται από την ΕΥΔΑΠ⁴⁷. Έτσι, σύμφωνα με το χαρακτηρισμό της σκληρότητας του νερού που παρουσιάζει ο **Πίνακας 27**, το νερό του εργαστηρίου χαρακτηρίζεται ως πολύ σκληρό.

Πίνακας 35: Πειραματικές μετρήσεις και υπολογισμός σκληρότητας του νερού του εργαστηρίου (29.11.2007)

Ποσότητα δ/τος EDTA που καταναλώθηκε (ml)	Σκληρότητα νερού (°d)	Συγκέντρωση CaCO ₃ (mg/L)
4	22,8	408,1
3,8	21,7	388,4
3,8	21,7	388,4

⁴⁷ Η μέση τιμή της ολικής σκληρότητας του νερού της ΕΥΔΑΠ είναι 8,4 °d (ΕΥΔΑΠ n.d.)

6.1.2 Υπολογισμός υγρασίας

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής των καψιδίων αλουμινίου στο φούρνο, κατά τον οποίο θα έχει απομακρυνθεί η περιεχόμενη στο χαρτί υγρασία.

Πίνακας 36: Πειραματικά αποτελέσματα για τη μέση τιμή της υγρασίας μετά από παραμονή 60 min των καψιδίων σε φούρνο με αέρα

α/α καψιδίων	Χρόνος Ξήρανσης (min)	Ξηρό Απόβαρο ή Ξ.Α. (g)	Μάζα Υγρού Χαρτιού ή Μ.Υ.Χ (g)	Ξηρή Μικτή Μάζα ή Ξ.Μ.Μ.(g)	Μάζα Ξηρού Χαρτιού ή Μ.Ξ.Χ (g)	Υγρασία (%)	Μέση Τιμή Υγρασίας (%)
1	16	2,436	2,978	5,279	2,843	4,53	
2	16	2,487	1,713	4,130	1,643	4,09	4,37
3	16	2,462	1,849	4,228	1,766	4,49	
4	30	2,482	1,947	4,342	1,860	4,47	
5	30	2,499	2,164	4,568	2,069	4,39	4,48
6	30	2,540	1,458	3,931	1,391	4,60	
7	45	2,474	2,055	4,436	1,962	4,53	
8	45	2,511	1,761	4,192	1,681	4,54	4,35
9	45	2,434	1,587	3,953	1,519	4,28	
10	60	2,478	2,572	4,932	2,455	4,59	
11	60	2,583	1,943	4,441	1,858	4,37	4,47
12	60	2,465	1,952	4,330	1,865	4,46	

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις:

$$Μ.Ξ.Χ = Ξ.Μ.Μ. - Ξ.Α.$$

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{(Μ.Υ.Χ. - Μ.Ξ.Χ.)}{Μ.Υ.Χ.} 100\%$$

Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η μέση τιμή της υγρασίας μετά από την πάροδο 30 min, παραμένει σχεδόν σταθερή (με ελάχιστες αποκλίσεις) και ίση περίπου με 4,5 %. Από εδώ και στο εξής, θα λαμβάνεται ως χρόνος ξήρανσης των καψιδίων για την εύρεση της υγρασίας τα 30 min.

Ο **Πίνακας 37** που ακολουθεί παρουσιάζει τις μέσες τιμές των υγρασιών που ελήφθησαν σε τρεις διαφορετικές ημέρες.

Πίνακας 37: Πειραματικά αποτελέσματα τριών διαφορετικών ημερών για τη μέση τιμή της υγρασίας μετά από παραμονή 30 min των καψιδίων σε φούρνο με αέρα

Ημ/νία	Αριθμός καψιδίων	Ξηρό Απόβαρο ή Ξ.Α. (g)	Μάζα Υγρού Χαρτιού ή Μ.Υ.Χ (g)	Ξηρή Μικτή Μάζα ή Ξ.Μ.Μ.(g)	Μάζα Ξηρού Χαρτιού ή Μ.Ξ.Χ (g)	Υγρασία (%)	Μέση Τιμή Υγρασίας (%)
8.11.07	1	2,435	1,907	4,266	1,831	3,99	4,21
	2	2,485	1,871	4,281	1,796	4,01	
	3	2,460	1,705	4,086	1,626	4,63	
8.11.07	1	2,437	3,422	5,690	3,253	4,94	5,08
	2	2,488	3,112	5,442	2,954	5,08	
	3	2,461	2,856	5,168	2,706	5,22	
19.11.07	1	2,438	2,453	4,778	2,340	4,61	4,53
	2	2,489	2,635	5,005	2,5162	4,52	
	3	2,462	2,080	4,449	1,987	4,47	

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις ευρεθείσες μέσες τιμές της υγρασίας κατά τις ημερομηνίες 7, 8, 9 & 19.11.2007, συμπεραίνουμε πως η συνολική μέση τιμή της υγρασίας είναι περίπου 4,6 %.

6.1.3 Ισοζύγιο μάζας κατά την απομελάνωση

Την 25.01.2007 πραγματοποιήθηκε πειραματική διαδικασία απομελάνωσης χαρτιού για την εξέταση του ισοζυγίου μάζας κατά τη διάρκεια των σταδίων της απομελάνωσης.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε υπό τις συνήθεις συνθήκες απομελάνωσης, όσον αφορά στην περιεκτικότητα και τη θερμοκρασία του αιωρήματος ινών σε κάθε στάδιο της απομελάνωσης, τους χρόνους διάρκειας του εμποτισμού, της πολτοποίησης και της επίπλευσης (βλ. ενότητα 5.3.1 και 5.3.2).

Κατά τη διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος η υγρασία που περιείχαν τα χαρτιά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν 5,21 %.

Αναλυτικότερα, ζυγίστηκαν 107,0 g υγρού χαρτιού (ή 101,4 ξ.χ.), 0,303 g επιφανειοδραστικού, τα οποία αναμίχθηκαν με 500,0 g H₂O (40 °C) και αφέθηκαν προς εμποτισμό για 10 min.

Μετά το τέλος του εμποτισμού του χαρτιού, προστέθηκαν 1.701 g H₂O (44 °C) και ο πολτός οδηγήθηκε στον πολτοποιητή, όπου πραγματοποιήθηκε μηχανική ανάδευση για 20 min.

Με το πέρας της πολτοποίησης προστέθηκαν 10,30 kg νερού και ο πολτός οδηγήθηκε στο κελί της επίπλευσης. Η συνολική μάζα του αιωρήματος πριν ακριβώς την έναρξη της επίπλευσης προσδιορίστηκε σε 12,42 kg. Επομένως, η περιεκτικότητα σε ξηρό χαρτί υπολογίζεται περίπου σε 0,82 %. Σε αυτό το σημείο έγινε η υπόθεση ότι τα 180 g που χάθηκαν κατά τη διάρκεια της απόχυσης του αιωρήματος από τον κάδο του πολτοποιητή προς τη δεξαμενή του συστήματος επίπλευσης αντιστοιχούν μόνο σε μάζα νερού και όχι σε μάζα ινών, προς διευκόλυνση των ακόλουθων υπολογισμών.

Αμέσως μετά ακολούθησε η διαδικασία της επίπλευσης, κατά την οποία λαμβάνονταν ανά 5 min δείγματα όγκου 450 mL το καθένα, τα οποία αρχικά ζυγίζονταν, εν συνεχεία διηθούνταν υπό ελαττωμένη πίεση

με τη βοήθεια του ηθμού Buchner και τελικά ξηραίνονταν προς υπολογισμό της ξηρής τους μάζας. Επίσης, ανά 5 min λαμβάνονταν όλη η μάζα του αφρού που απομακρυνόταν από το κελί επίπλευσης, ζυγίζονταν, διηθούνταν και ξηραίνονταν. Έτσι, υπολογίζονταν η μεταβολή της περιεκτικότητας σε στερεά του αιωρήματος των ινών πριν και μετά τη λήψη των δειγμάτων, λαμβάνοντας συγχρόνως υπ' όψιν και την απομάκρυνση του αφρού (ίνες και μελάνια).

Ο πίνακας που ακολουθεί (**Πίνακας 38**) παρουσιάζει τις περιεκτικότητες των δειγμάτων του αιωρήματος των ινών και του αφρού, που απομακρυνόταν από το κελί επίπλευσης, συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης.

Πίνακας 38: Περιεκτικότητα σε στερεά του αιωρήματος των ινών και του αφρού συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης

Δείγματα Χαρτοπολτού		Αφρός	
Χρόνος (min)	Περιεκτικότητα (%)	Χρόνος (min)	Περιεκτικότητα (%)
0	0,84	0 ως 5	3,2
5	0,58	5 ως 10	3,3
10	0,52	10 ως 15	3,6
15	0,52	15 ως 20	2,8
20	0,51		

Επιπλέον, ζυγίστηκε το υπόλειμμα του αιωρήματος του χαρτοπολτού που απέμεινε στο κελί επίπλευσης μετά το τέλος των 20 min του πειράματος και υπολογίστηκε ίσο με 9,02 kg. Μετά από διήθηση και ξήρανση μετρήθηκε η συνολική μάζα ξηρού χαρτιού που περιείχε, η οποία ισούται με 54,2 g.

Επίσης, συλλέχθηκαν και οι υπόλοιπες ίνες που έχουν απομείνει μέσα στις σωληνώσεις του συστήματος (πραγματοποιήθηκε πλύσιμο, συλλογή του αιωρήματος, διήθηση και ξήρανση) και υπολογίστηκε η μάζα τους ίση με 7,4 g (ξηρές ίνες).

Επομένως, το σύνολο του ξηρού χαρτιού που υπολογίστηκε με το πέρας της απομελάνωσης είναι:

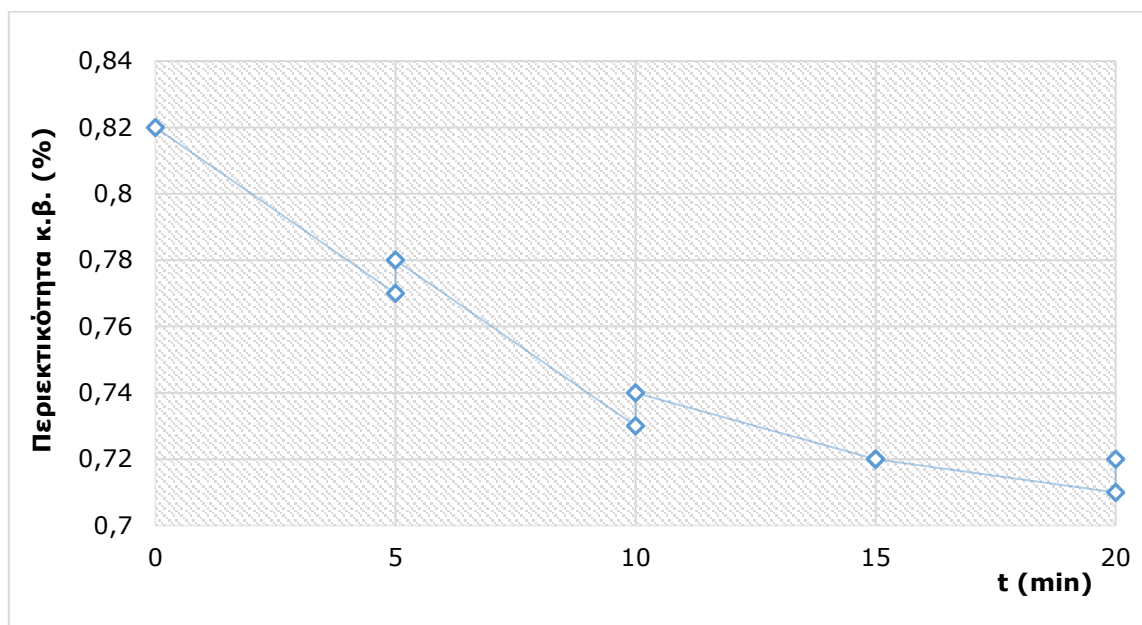
$$\begin{aligned} \text{Μάζα (ξ.χ. δειγμάτων)} + \text{Μάζα (στερεών αφρού)} + \text{Μάζα (ξ.χ. υπολείμματος)} + \text{Μάζα (ξ.χ. σωληνώσεων)} = \\ 14,5 + 18,8 + 54,3 + 7,4 = 95 \text{ g} \end{aligned}$$

Δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκαν αρχικά 107 g υγρό χαρτί, που ισοδυναμεί με 101,4 g ξηρό χαρτί, ο βαθμός ανάκτησης των ινών ανέρχεται στο 94 %. Το ποσοστό των ινών, δηλαδή, που είναι αδύνατο να συλλεχθεί είναι 6 % κ.β., αποτέλεσμα το οποίο αποτελεί μέρος των συστηματικών σφαλμάτων της πειραματικής διαδικασίας.

Η απόδοση της διεργασίας (αν δηλαδή αφαιρεθούν από τους υπολογισμούς οι ίνες που απομακρύνονται μαζί με τον αφρό) υπολογίζεται σε:

$$[(14,5 + 54,3 + 7,4) / 101,4] \cdot 100\% = \mathbf{75,1\%}$$

Ακολουθεί το διάγραμμα μεταβολής της περιεκτικότητας κ.β. (%) του αιωρήματος στο κελί επίπλευσης συναρτήσει του χρόνου. Όπως παρατηρείται από το **Διάγραμμα 1**, η περιεκτικότητα αυτή μειώνεται από το 0,82 στο 0,71 % κ.β. ξ.χ. στο τέλος της επίπλευσης, επειδή τόσο κατά την απομάκρυνση του αφρού, όσο και κατά τη δειγματοληψία απομακρύνονται από το κελί στερεά.



Διάγραμμα 1: Μεταβολή της περιεκτικότητας κ.β. (%) ξ.χ. του αιωρήματος στην επίπλευση

Όπως παρατηρείται στο **Διάγραμμα 1**, κατά την πεντάλεπτη διάρκεια μεταξύ της λήψης δύο διαδοχικών δειγμάτων η περιεκτικότητα του αιωρήματος μειώνεται λόγω της συνεχούς απομάκρυνσης του αφρού. Τη στιγμή λήψης του δείγματος η περιεκτικότητα του αιωρήματος των ινών στο κελί επίπλευσης αυξάνεται στιγμιαία. Έτσι, παραδείγματος χάριν, τη χρονική διάρκεια των 10 λεπτών από την έναρξη της επίπλευσης, η περιεκτικότητα του αιωρήματος ινών πριν ακριβώς τη λήψη του 3^{ου} δείγματος υπολογίζεται 0,73 %, ενώ αμέσως μετά τη λήψη 0,74 %.

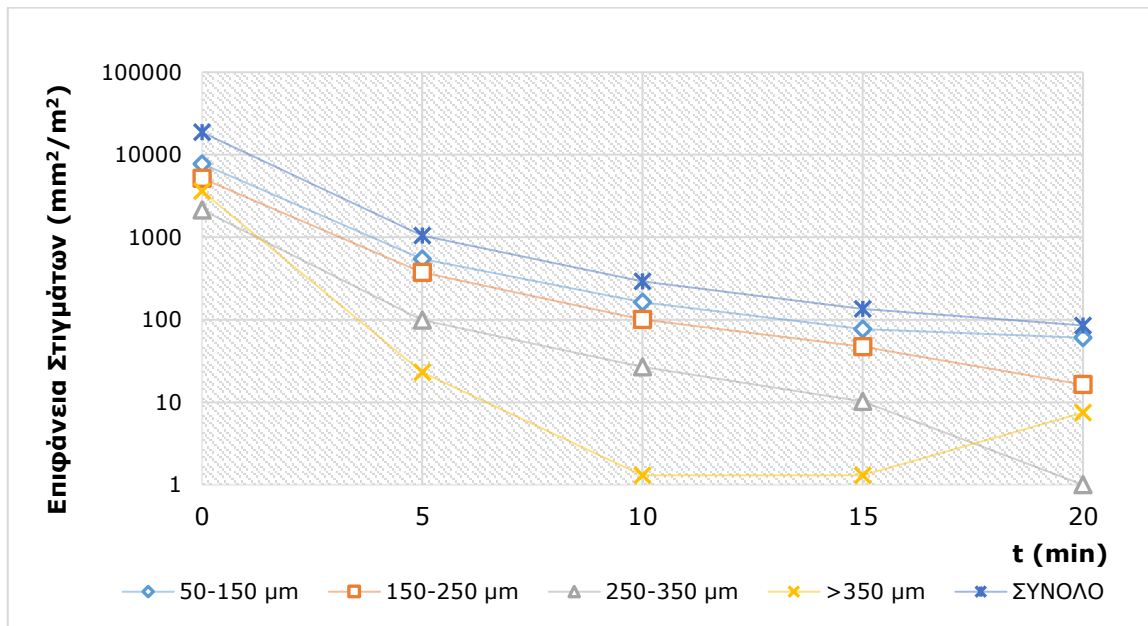
6.1.4 Προκαταρκτική διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται σε λογαριθμικά διαγράμματα επιφάνειας στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min). Διακρίνονται τέσσερις τάξεις μεγέθους σωματιδίων μελανιού για την ευκολότερη εξαγωγή συμπερασμάτων. Τα διαγράμματα παρατίθενται σε τέσσερις ομάδες των τεσσάρων διαγραμμάτων (Περίπτωση I, II, III, IV), όσος, δηλαδή, είναι ο αριθμός των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και των ειδών του χαρτιού.

Περίπτωση I: Φωτοαντιγραφικό Μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 (εν συντομία Dsm645)

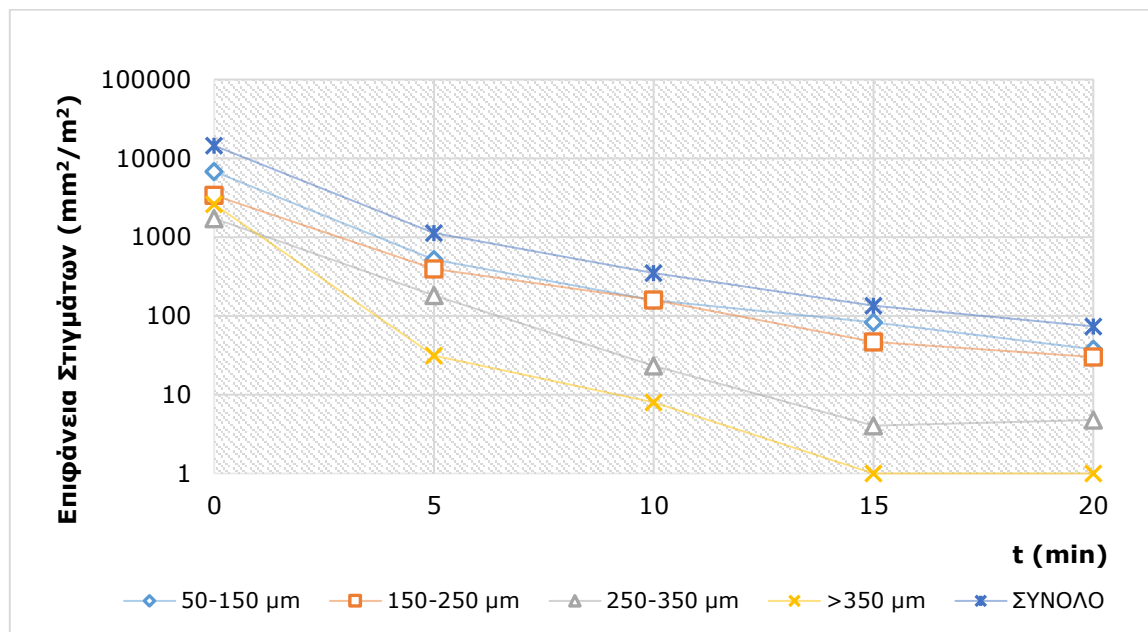
Ακολουθούν τα διαγράμματα, τα οποία προέκυψαν από τη μέτρηση των δειγμάτων που παράχθηκαν από το φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 για κάθε ένα από τα τέσσερα διαφορετικά είδη χαρτιού.

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 2** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων στιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια στιγμάτων μειώθηκε από $18.691 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $85 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των στιγμάτων έφτασε το 99,6 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου, γεγονός που ήδη είχε συμβεί στα πρώτα 10 min. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50-150 \mu\text{m}$), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $7.764 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 99,2 %, φτάνοντας στα $60 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 2: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 3** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης.

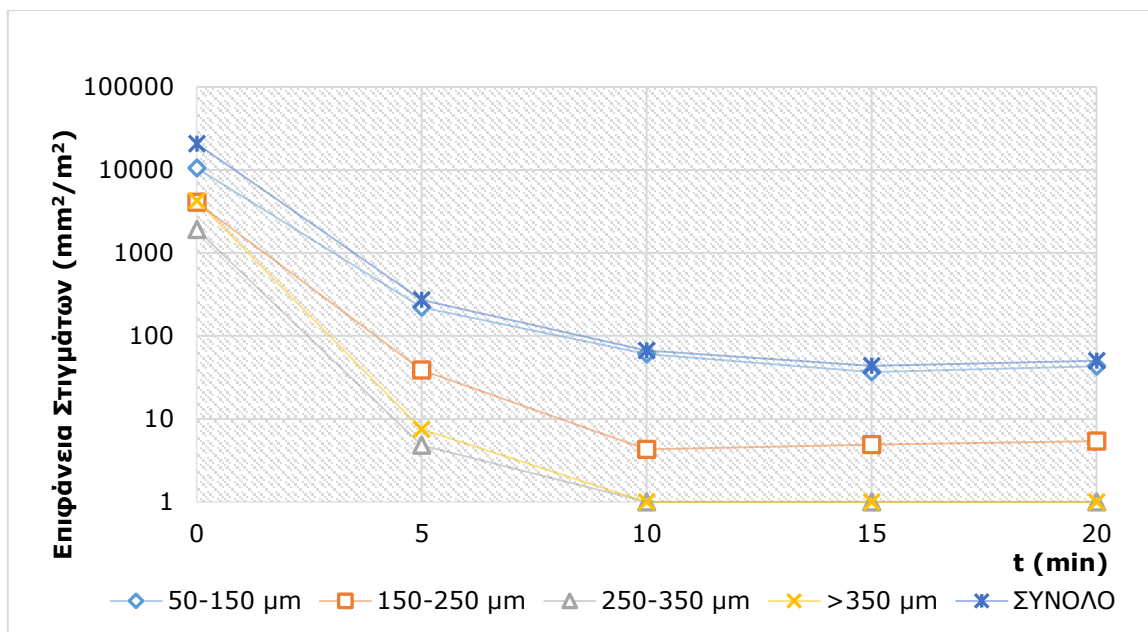


Διάγραμμα 3: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $14.509 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $74 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,5%. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση μελέτης έτσι και σε αυτή, τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί πλήρως. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50-150 \mu\text{m}$),

παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $6.787 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 99,4 %, φτάνοντας στα $38 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης.

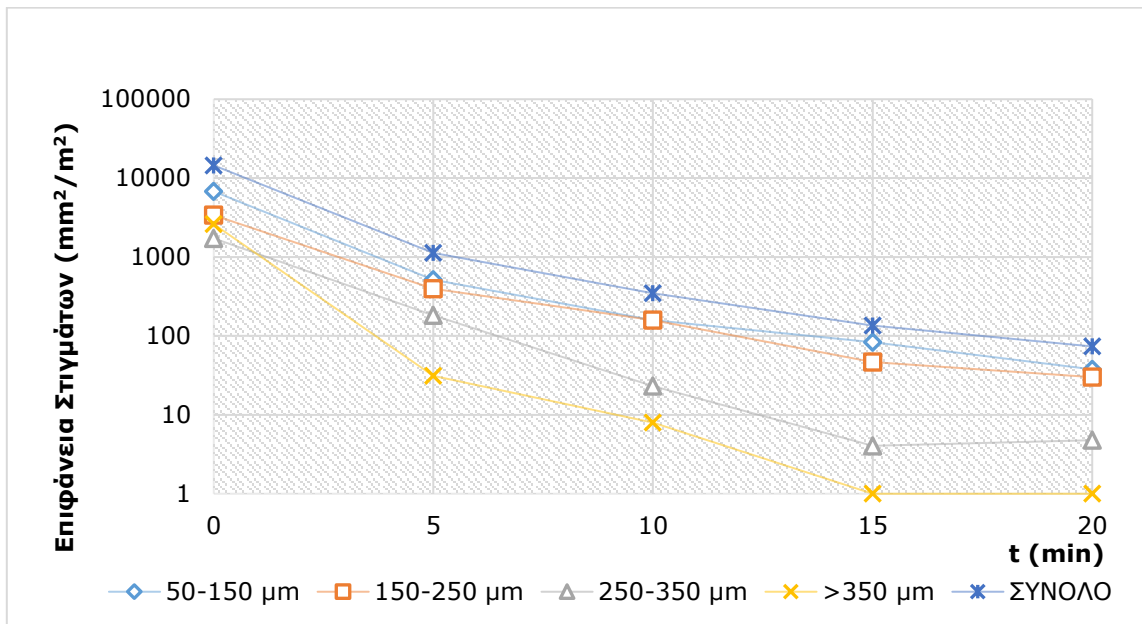
Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 4** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $20.730 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $50 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,8 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) αλλά και τα λίγο μικρότερα ($250\text{-}350 \mu\text{m}$) απομακρύνθηκαν πλήρως από τα πρώτα δέκα (10) min της επίπλευσης. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50\text{-}150 \mu\text{m}$), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $10.505 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και σε ποσότητα $43 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης. Η εν λόγω μείωση αντιστοιχεί σε ποσοστό 99,6 %.



Διάγραμμα 4: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 5** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645.

Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $14.509 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $74 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,5 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) δεν μετρήθηκαν στα χαρτιά που κατασκευάστηκαν μετά την επίπλευση. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50\text{-}150 \mu\text{m}$), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $6.787 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 99,6 %, φτάνοντας στα $30 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης.

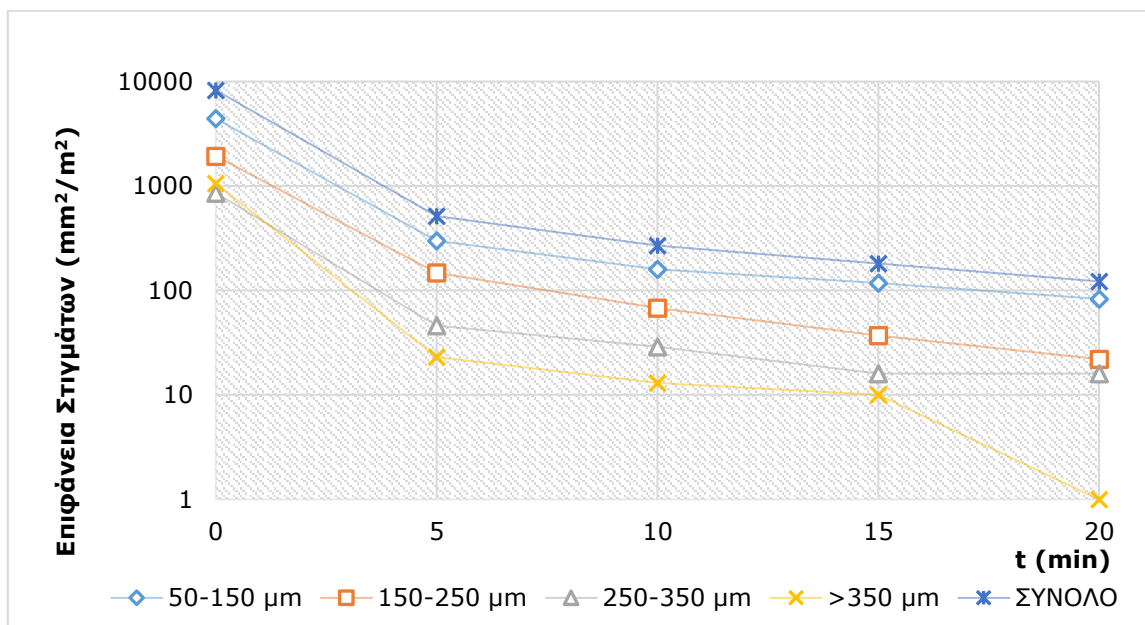


Διάγραμμα 5: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645

Περίπτωση II: Φωτοαντιγραφικό Μηχάνημα Rex Rotary 9008 (εν συντομία RexRotary)

Εν συνεχεία παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα χαρτιά που φωτοτυπήθηκαν στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Rex Rotary 9008.

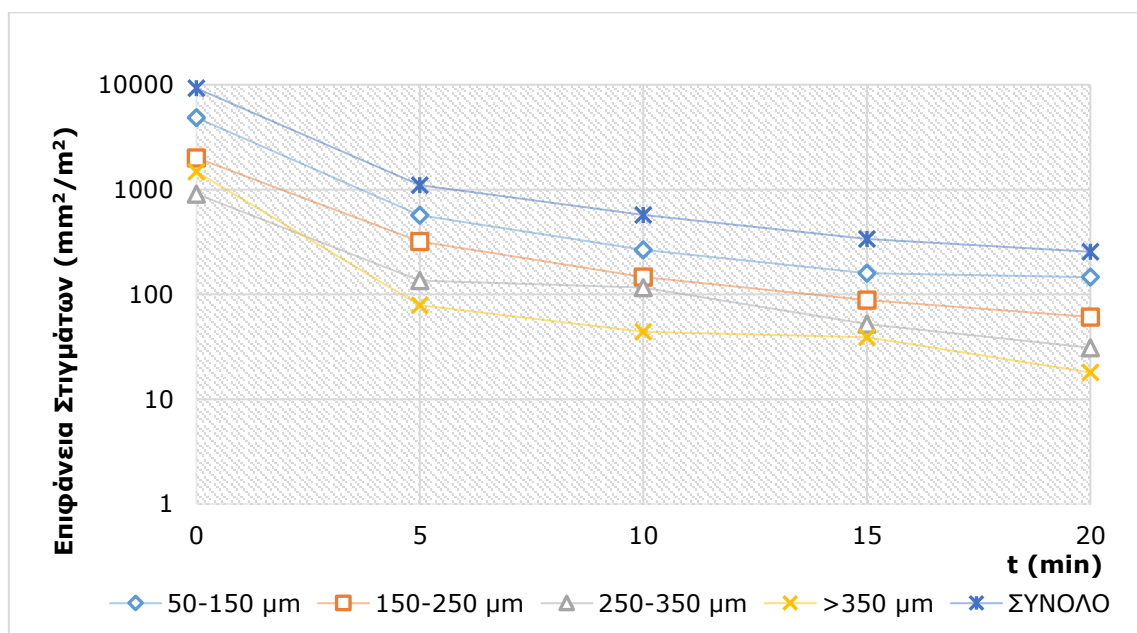
Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 6** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης.



Διάγραμμα 6: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008

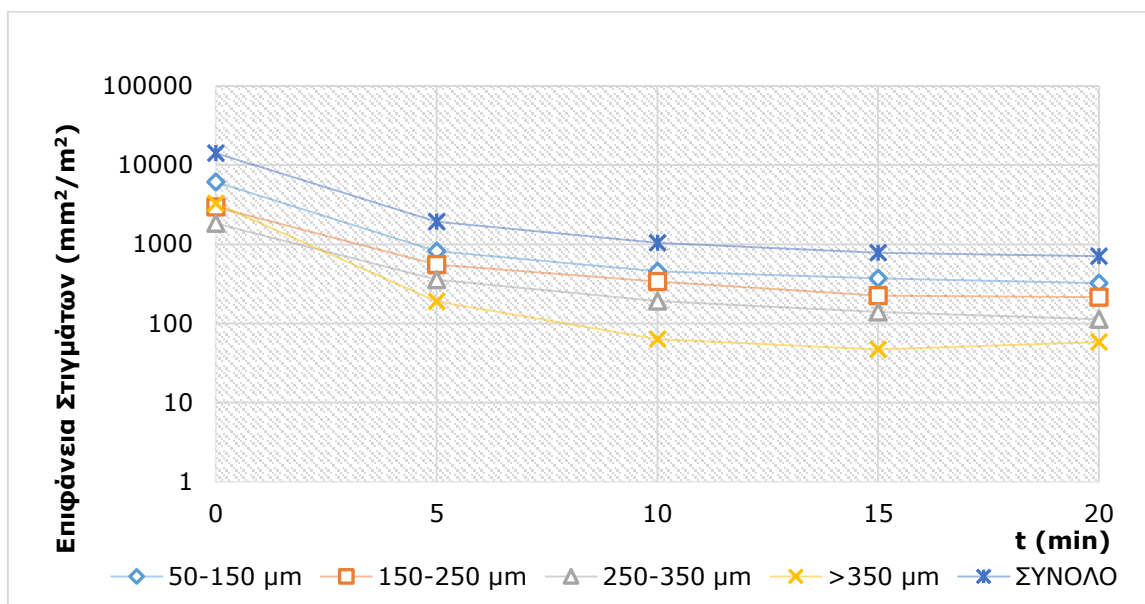
Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 8.253 mm²/m² χαρτιού σε 122 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,5 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 4.411 mm²/m² στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 98,1 %, φτάνοντας στα 83 mm²/m² μετά το τέλος της επίπλευσης.

Στο **Διάγραμμα 7** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Connnect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 9.248 mm²/m² χαρτιού σε 255 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,2 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώθηκαν σε ποσοστό 98,8 %, αφού από επιφάνεια 1.479 mm²/m² χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν 18 mm²/m² χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 4.855 mm²/m² στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 97,0 %, φτάνοντας στα 146 mm²/m² μετά το τέλος της επίπλευσης.



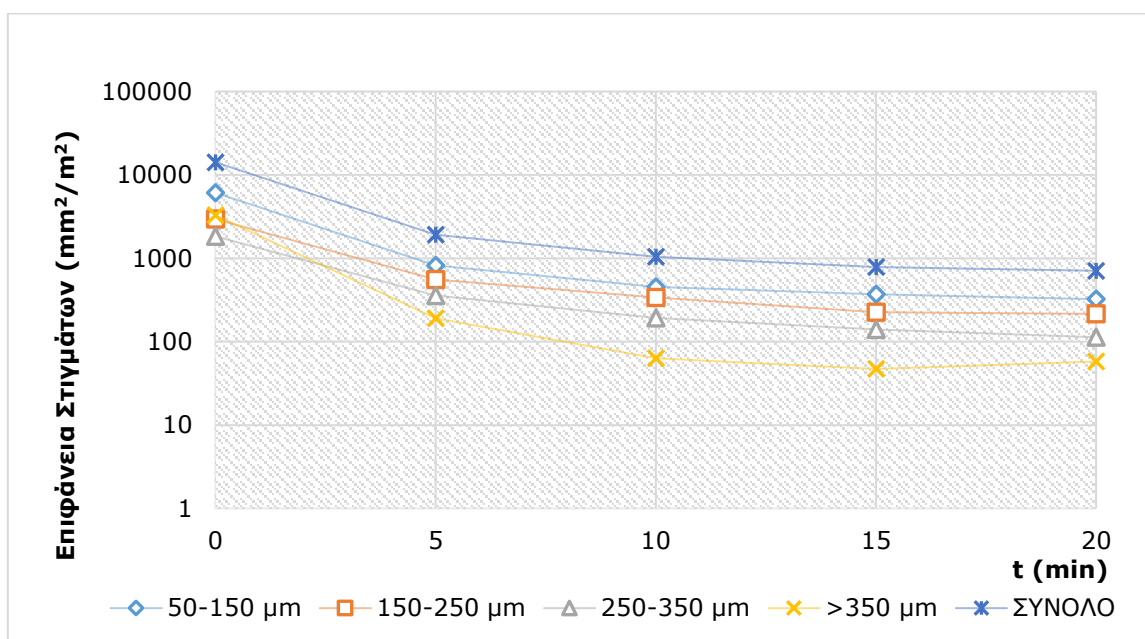
Διάγραμμα 7: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connnect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008

Στο **Διάγραμμα 8** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 14.191 mm²/m² χαρτιού σε 708 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 95 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώθηκαν σε ποσοστό 98,2 %, αφού από επιφάνεια 3.288 mm²/m² χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν 58 mm²/m² χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 6.116 mm²/m² στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 96,5 %, φτάνοντας στα 215 mm²/m² μετά το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 8: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 9** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008.



Διάγραμμα 9: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Rex Rotary 9008

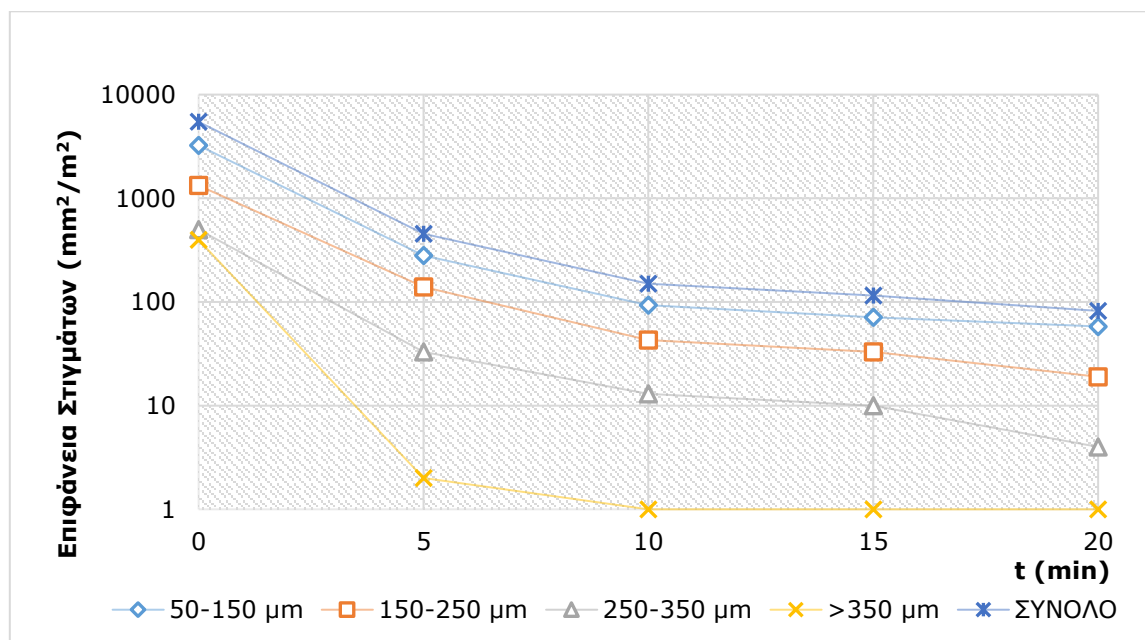
Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $14.191 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $708 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 95,0 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μειώθηκαν σε ποσοστό 98,2 %, αφού από επιφάνεια $3.288 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν $58 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια

toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 6.116 mm^2/m^2 στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 96,5 %, φτάνοντας στα 215 mm^2/m^2 μετά το τέλος της επίπλευσης.

Περίπτωση III: Φωτοαντιγραφικό Μηχάνημα Sharp AR-405 (εν συντομία Sharp AR-405).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων από το μηχάνημα Sharp AR-405.

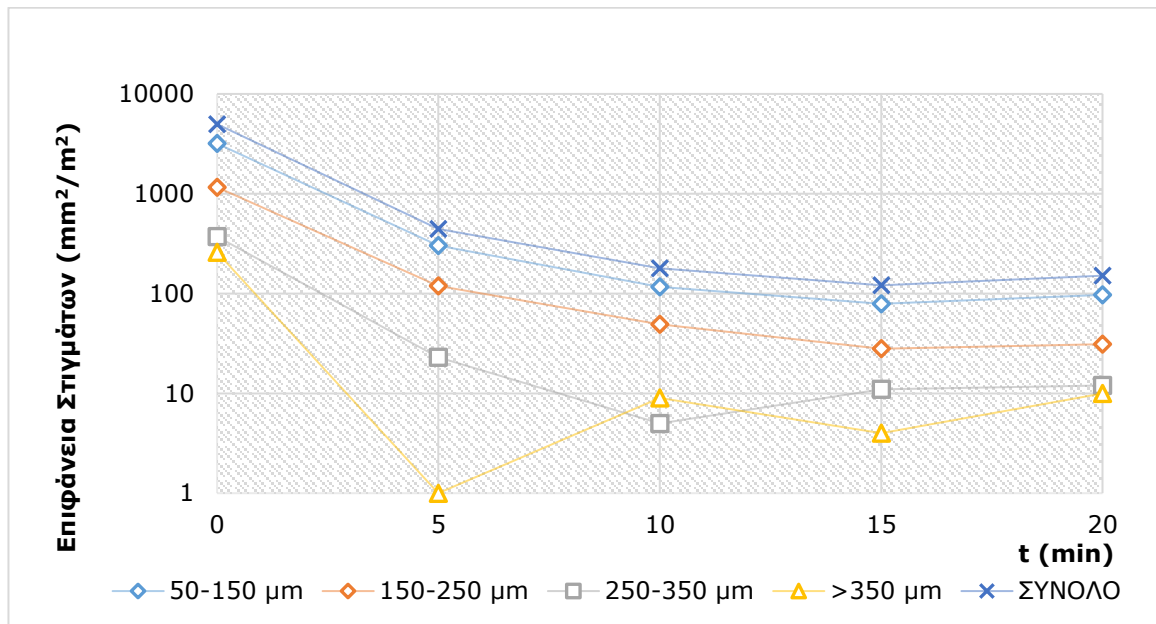
Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 10** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 5.456 mm^2/m^2 χαρτιού σε 82 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,5 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου, γεγονός που ήδη είχε συμβεί από τα πρώτα min. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 3.231 mm^2/m^2 στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 98,2 %, φτάνοντας στα 58 mm^2/m^2 μετά το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 10: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405

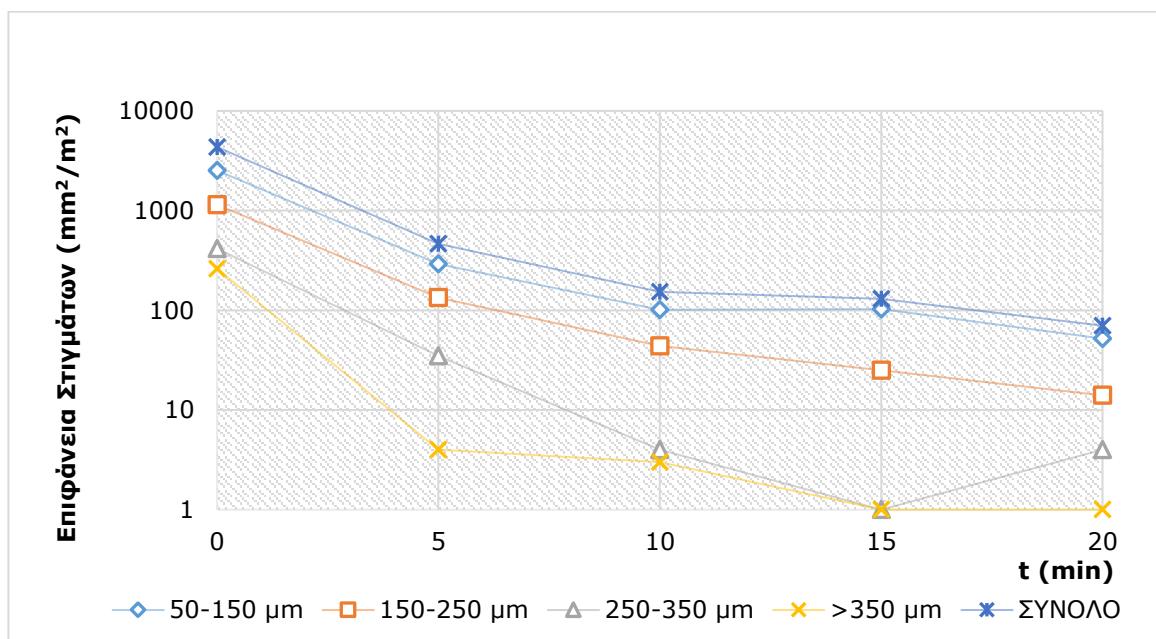
Στο **Διάγραμμα 11** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 4.977 mm^2/m^2 χαρτιού σε 151 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,0 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μειώθηκαν σχεδόν εξ ολοκλήρου, αφού από επιφάνεια 259 mm^2/m^2 χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν 10 mm^2/m^2 χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Διαπιστώθηκε, ακόμη, πως κατά τη διάρκεια της επίπλευσης κατασκευάστηκαν χαρτιά που δεν περιείχαν καθόλου τέτοια μεγάλα σωματίδια μελανιού. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 3.184 mm^2/m^2 στα δείγματα

πριν την επίπλευση και μειώθηκαν στα $97 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης. Η εν λόγω μείωση αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,0 %.



Διάγραμμα 11: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405

Στο **Διάγραμμα 12** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405.

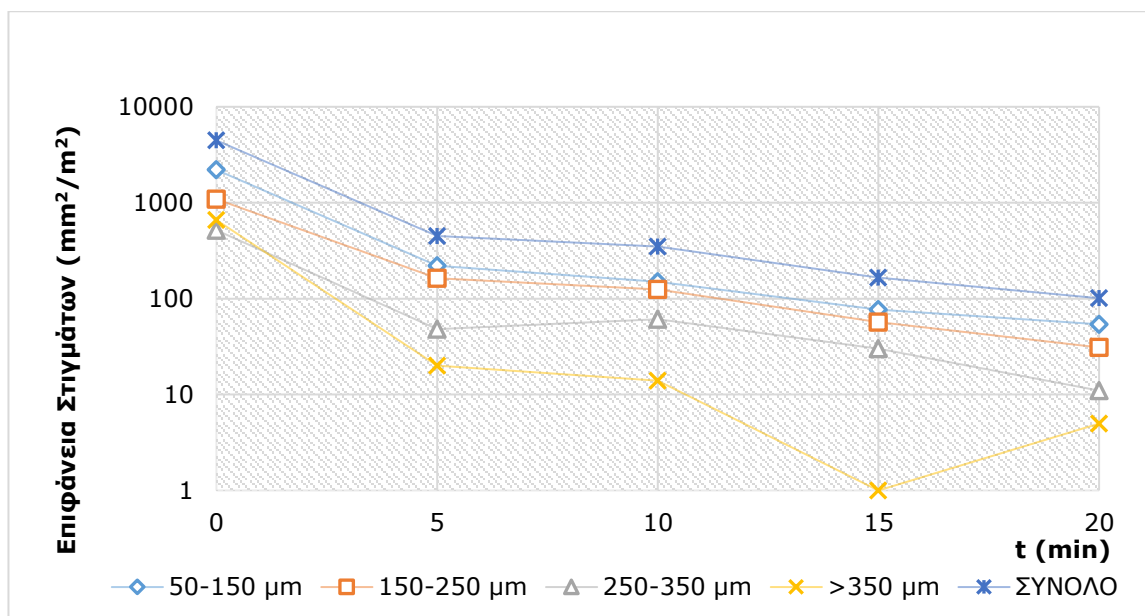


Διάγραμμα 12: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405

Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $4.346 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $70 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το

98,4 %. Και σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 2.524 mm²/m² στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν στα 52 mm²/m² μετά το τέλος της επίπλευσης. Η εν λόγω μείωση αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,9 %.

Στο **Διάγραμμα 13** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 4.467 mm²/m² χαρτιού σε 101 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,7 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώθηκαν σε ποσοστό 99,2 %, αφού από επιφάνεια 600 mm²/m² χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν 5 mm²/m² χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 2.201 mm²/m² στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν στα 54 mm²/m² μετά το τέλος της επίπλευσης. Η εν λόγω μείωση αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,5 %.



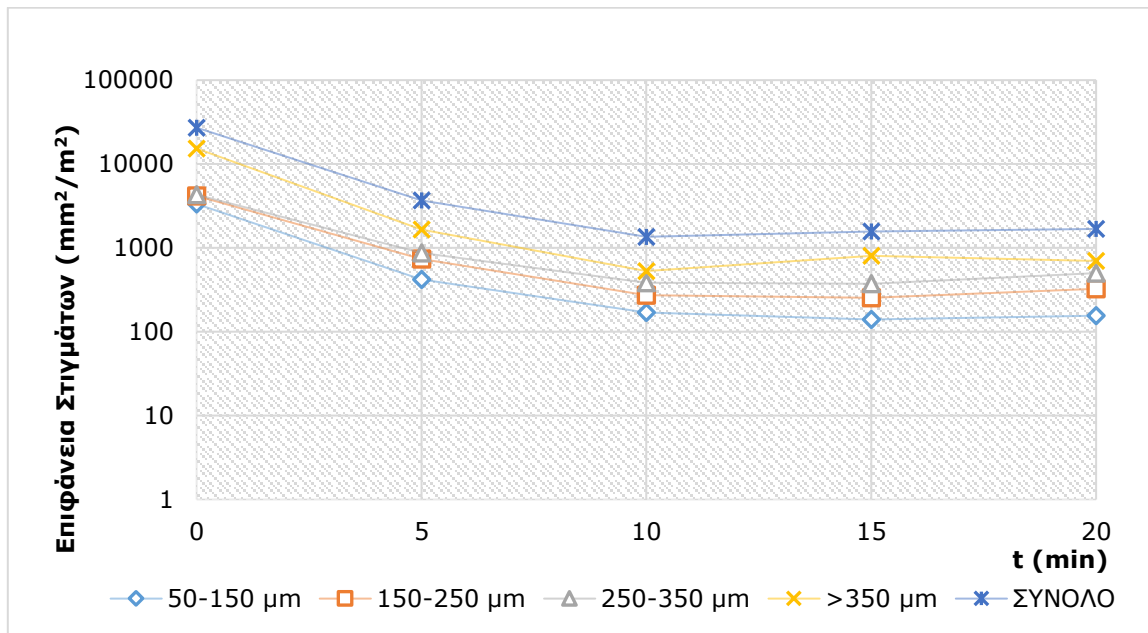
Διάγραμμα 13: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Sharp AR-405

Περίπτωση IV: Φωτοαντιγραφικό Μηχάνημα Canon NP 6220 (εν συντομία Canon)

Τέλος, ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων των χαρτιών που φωτοτυπήθηκαν από το μηχάνημα Canon NP 6220.

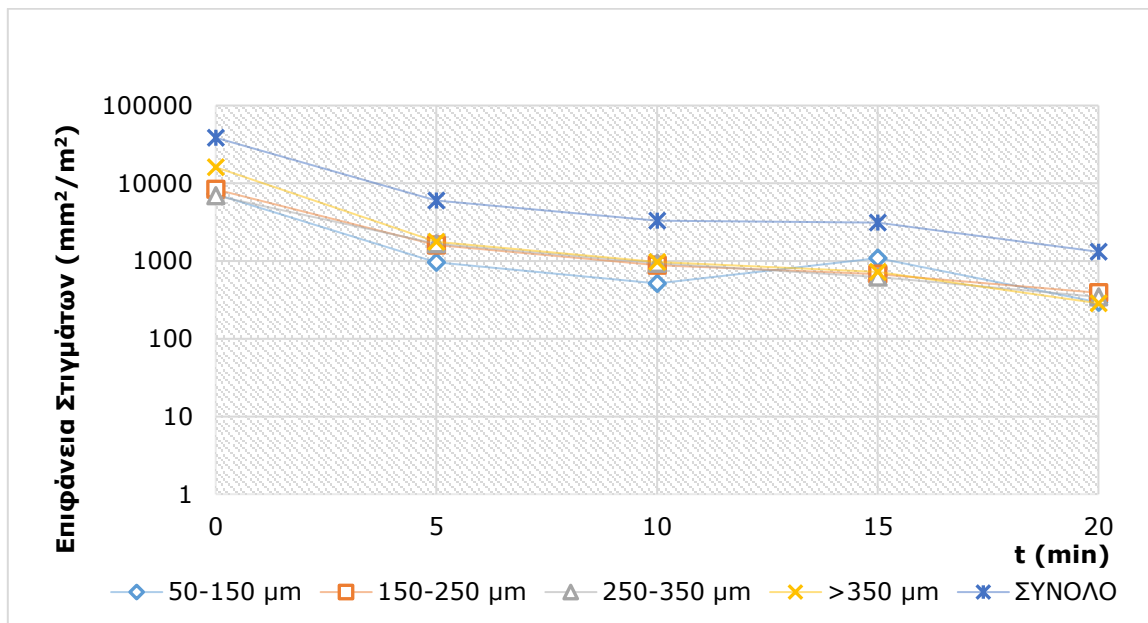
Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 14** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 27.098 mm²/m² χαρτιού σε 1.679 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 93,8 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώθηκαν σε ποσοστό 95,4 %, αφού από επιφάνεια 15.300 mm²/m² χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν 698 mm²/m² χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 3.333 mm²/m² στα δείγματα πριν την

επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 95,3 %, φτάνοντας στα 155 mm²/m² μετά το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 14: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Amicus Professional φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220

Πιο αναλυτικά, στο **Διάγραμμα 15** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220. Συγκεκριμένα, φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης.

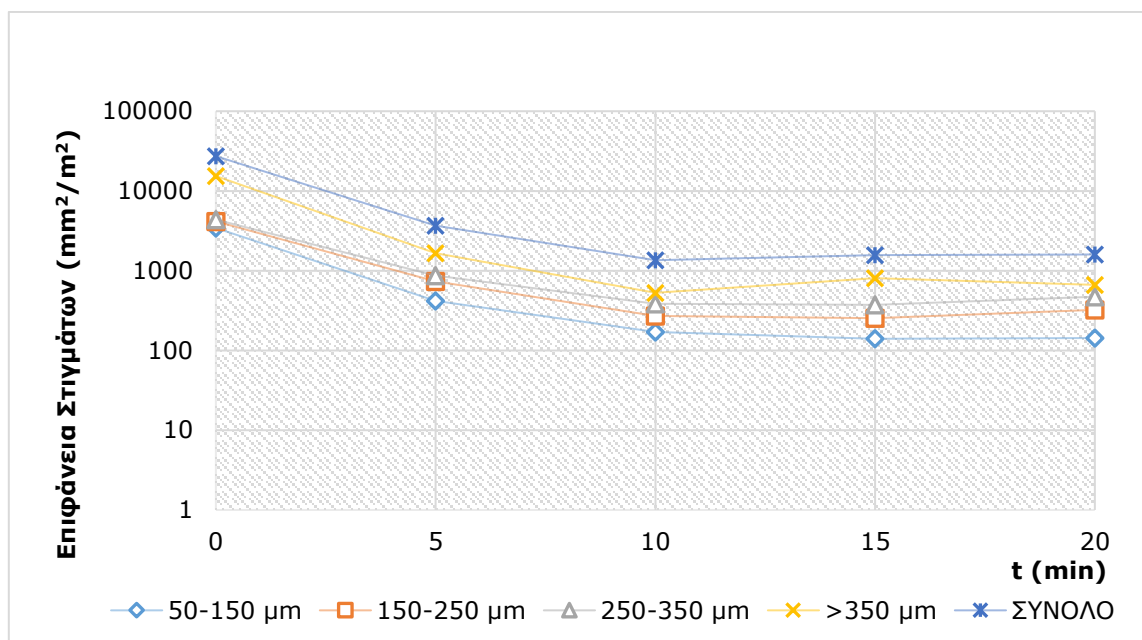


Διάγραμμα 15: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Connect φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 38.546 mm²/m² χαρτιού σε 1.314mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 96,6 %. Σε αυτή την περίπτωση

μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μειώθηκαν σε ποσοστό 98,2 %, αφού από επιφάνεια $16.065 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν $286 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50-150 \mu\text{m}$), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $7.229 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 96,5 %, φτάνοντας στα $249 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης.

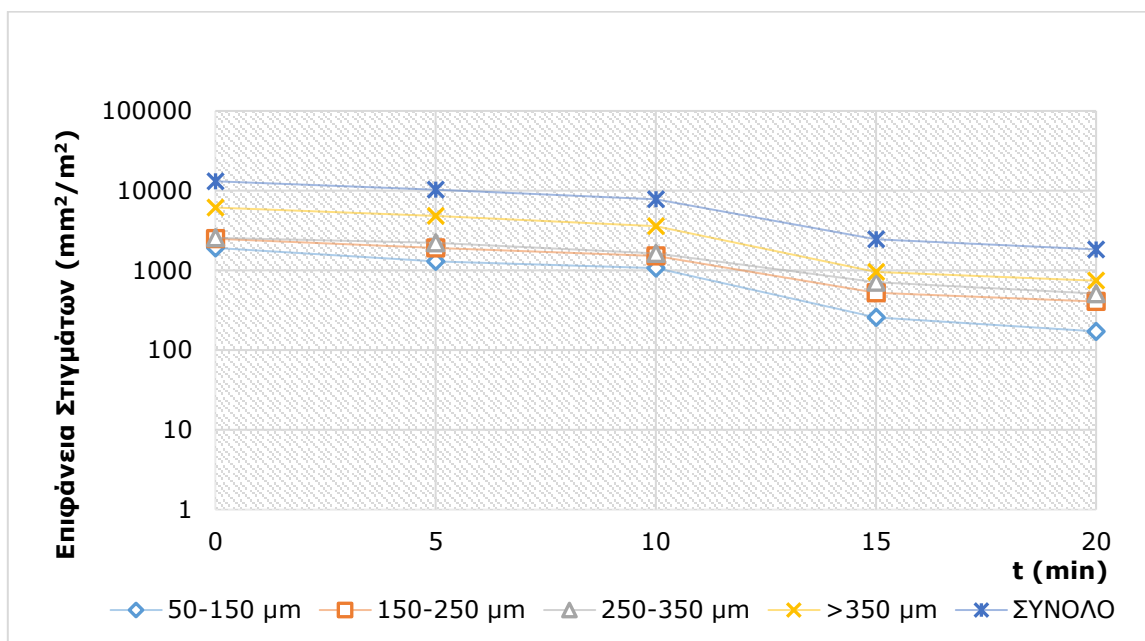
Στο **Διάγραμμα 16** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220.



Διάγραμμα 16: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου IQ Economy φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $27.348 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $1.603 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 94,1 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μειώθηκαν σε ποσοστό 95,7%, αφού από επιφάνεια $15.349 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν $664 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50-150 \mu\text{m}$), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $4.150 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 96,6 %, φτάνοντας στα $143 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης.

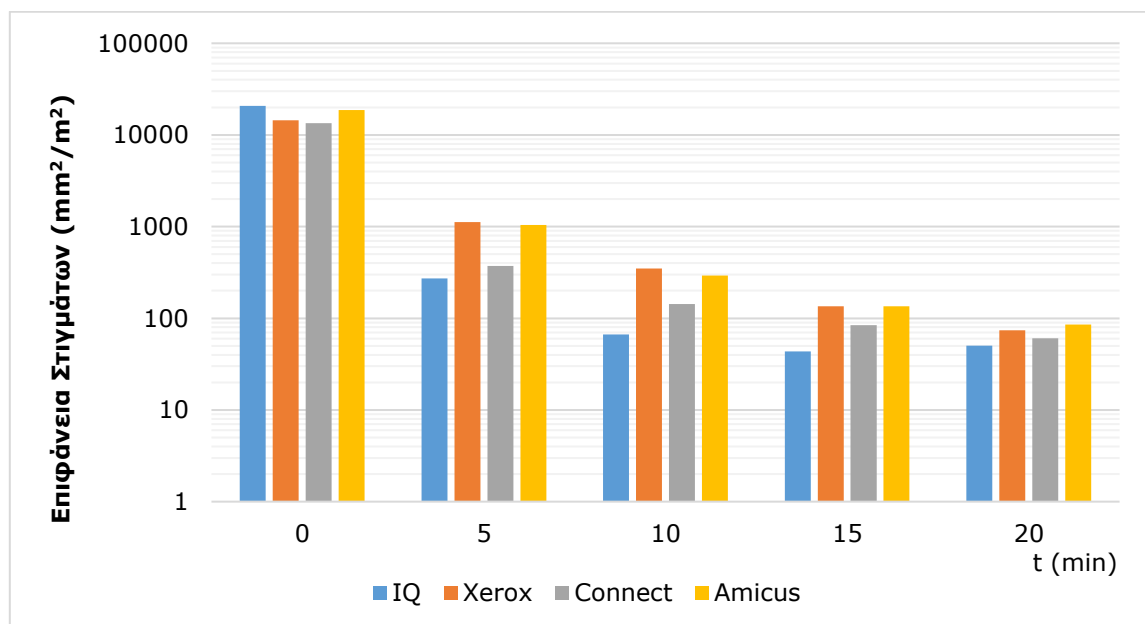
Στο **Διάγραμμα 17** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση των χαρτιών του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $13.116 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $1.834 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 86,0 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μειώθηκαν σε ποσοστό 87,9 %, αφού από επιφάνεια $6.143 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού που καταλάμβαναν στα μη απομελανωμένα χαρτιά κατέληξαν να καταλαμβάνουν $743 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού στα απομελανωμένα χαρτιά. Τα μικρότερα σωματίδια toner ($50-150 \mu\text{m}$), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα $1.915 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν στα $172 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της επίπλευσης. Η εν λόγω μείωση αντιστοιχεί σε ποσοστό 91,0 %.



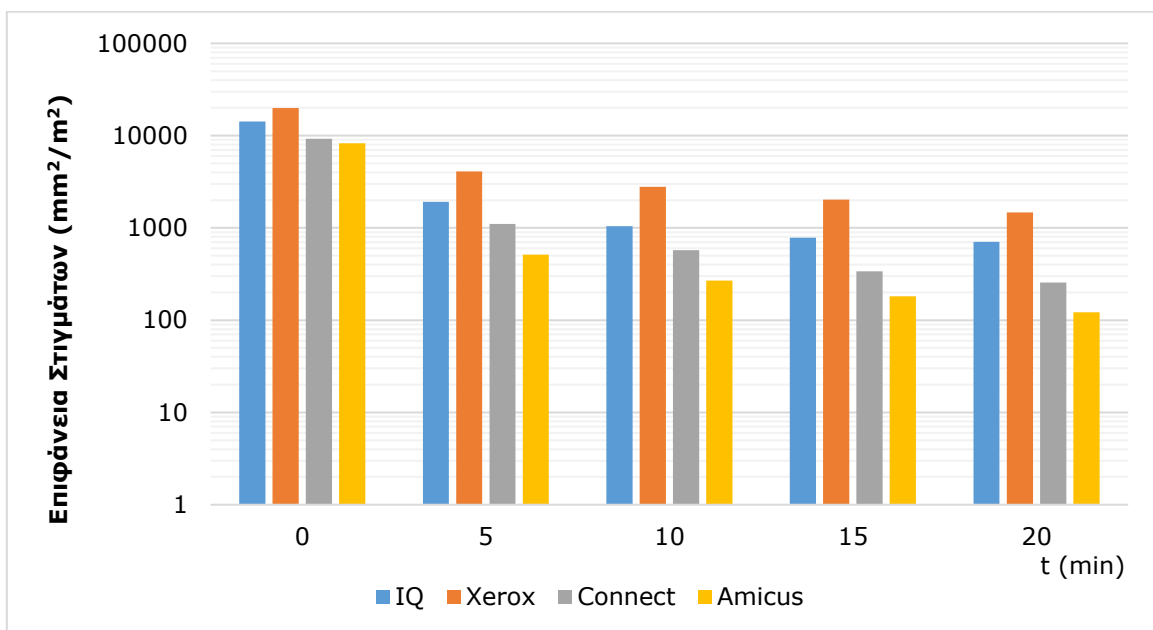
Διάγραμμα 17: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά του οίκου Xerox φωτοτυπημένα στο μηχάνημα Canon NP 6220

Από το σύνολο των παραπάνω διαγραμμάτων συμπεραίνεται πως το υπόστρωμα δεν φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών γραφείου, γεγονός που ήταν σχετικά αναμενόμενο αφού τα χαρτιά που δοκιμάστηκαν είχαν παρόμοια χαρακτηριστικά και συνήθη για απλές εφαρμογές γραφείου. Εξαιρεση φαίνεται να αποτελεί η περίπτωση του μηχανήματος Rex Rotary 9008.

Συνοψίζοντας, παρατίθενται τέσσερα ραβδογράμματα, στα οποία παρουσιάζεται η διαφοροποίηση της απομελανωσιμότητας ως προς το είδος του υποστρώματος.

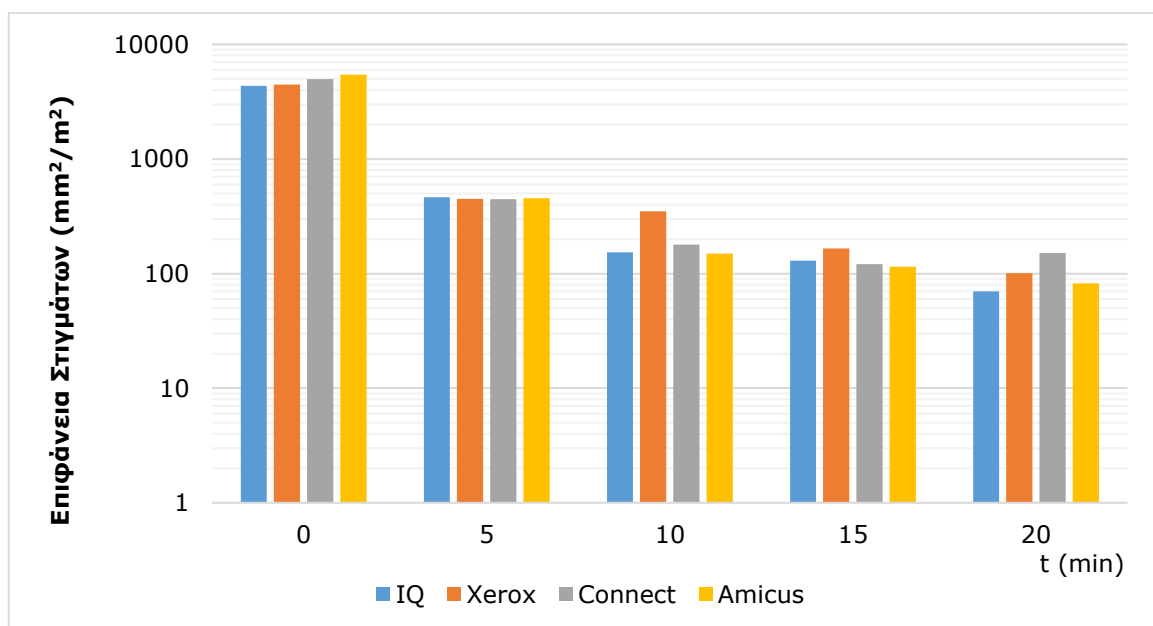


Διάγραμμα 18: Επιφάνεια σιγμάτων συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Gestetner Dsm645

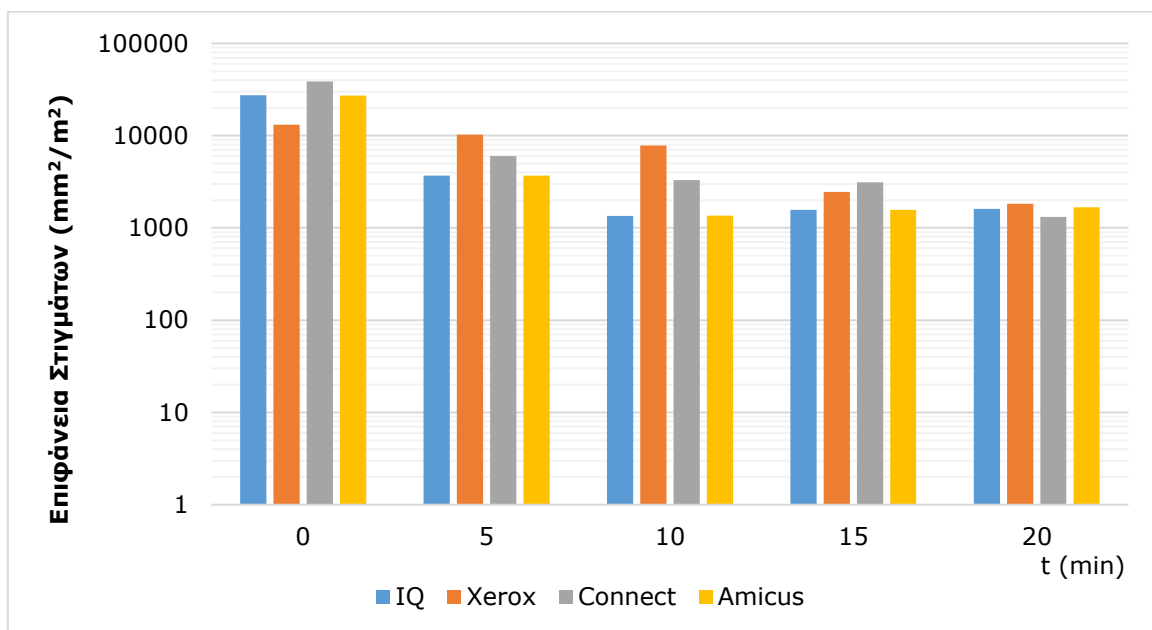


Διάγραμμα 19: Επιφάνεια στιγμάτων συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Rex Rotary 9008

Βάσει των προαναφερθέντων αλλά και των διαγραμμάτων 2-19, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, η διαφοροποίηση της απομελανωσιμότητας των χαρτιών οφείλεται, κυρίως, στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα και πιθανώς σε ένα πλήθος παραγόντων, όπως η σύσταση του toner, η ταχύτητα εκτύπωσης, η τεχνολογία τήξης κ.ά. Η διαφοροποίηση αυτή μελετάται εκτενώς στον Β' ερευνητικό κύκλο. Εδώ αρκεί να συνοψίσουμε το μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα, ακολούθησε το μηχάνημα Sharp AR-405, το οποίο αποτέλεσε περίπτωση ικανοποιητικής απομελάνωσης. Αντίθετα, η απομελανωσιμότητα που εμφανίζεται στα μηχανήματα Rex Rotary 9008 και Canon NP 6220 δεν ήταν ικανοποιητική.

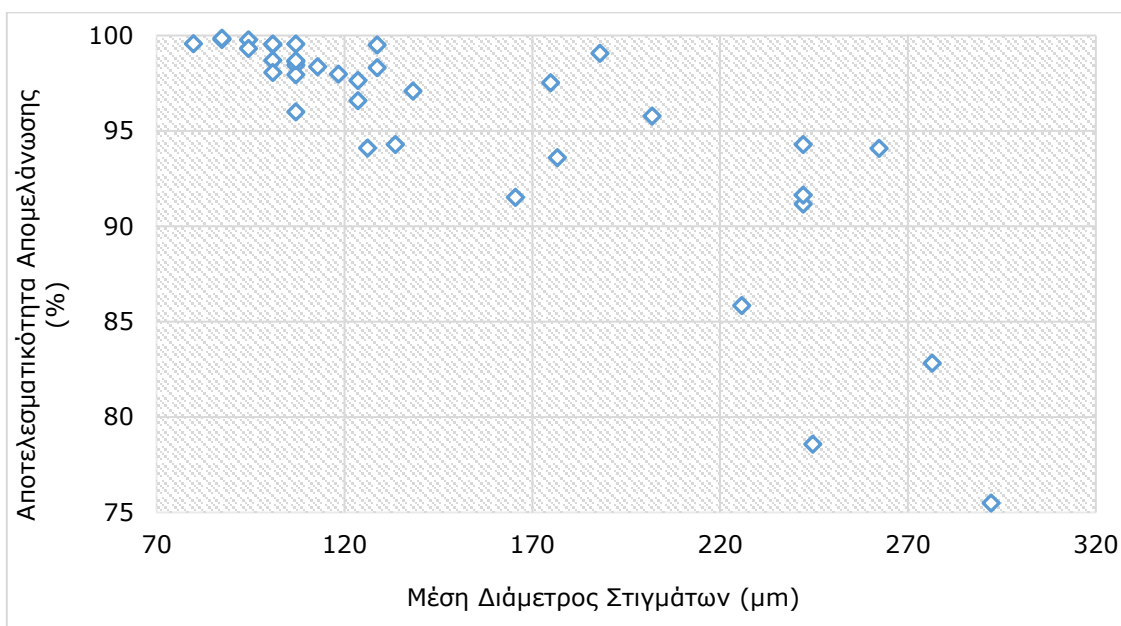


Διάγραμμα 20: Επιφάνεια στιγμάτων συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Sharp AR-405



Διάγραμμα 21: Επιφάνεια σιγμάτων συνάρτησε του χρόνου επίπλευσης για όλα τα είδη υποστρώματος, τα οποία έχουν φωτοαντιγραφεί από το μηχάνημα Canon NP 6220

Το ποσοστό απομάκρυνσης των σωματιδίων toner με μέγεθος 50-150 μm δεν διέφερε σημαντικά στο σύνολο των πειραμάτων, ενώ αντίθετα, η απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο των 150 μm κρίνεται ως καθοριστικός παράγοντας απομελανωσιμότητας. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στο **Διάγραμμα 22**, από το οποίο προκύπτει η βέλτιστη διάμετρος που πρέπει να έχει το σωματίδιο του μελανιού για την αποτελεσματική απομάκρυνσή του.



Διάγραμμα 22: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέση διάμετρο των σιγμάτων (μm) στο σύνολο των απομελανωμένων δειγμάτων

Καθώς η διάμετρος του σωματιδίου μεγαλώνει, η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης μειώνεται, πιθανώς λόγω της χαλαρής προσκόλλησης του τεμαχιδίου μελανιού στη φυσαλίδα του αέρα. Έτσι, είναι πιο εύκολο να αποκολληθεί εξ αιτίας των διατμητικών τάσεων οι οποίες αναπτύσσονται κατά την κίνηση της φυσαλίδας μέσα στη μάζα του ρευστού. Αξίζει να επαναληφθεί σε αυτό το σημείο πως, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η επίπλευση είναι αποτελεσματική για απομάκρυνση σωματιδίων με μέγεθος 10 έως 100 μm, με βέλτιστο εύρος μεγέθους από 30 έως 80 μm (Borchardt 1997, Saint Amand 1999, Moon &

Nagarajan 1998, Beneventi et al. 2003, Ferguson 1992b). Κατά άλλους μελετητές το εύρος μεγέθους των σωματιδίων που είναι κατάλληλα να απομακρυνθούν μέσω της επίπλευσης κυμαίνεται από 50 έως 150 μm . Θα πρέπει όμως να σημειωθεί πως οι τιμές αυτές εξαρτώνται και από το μέγεθος των φυσαλίδων αέρα που εισάγονται στο κελί επίπλευσης (Fricker et al. 1987, Harrison 1989).

Οι δοκιμές απομελάνωσης στη χαρτόμαζα που προέρχονταν από το μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 έδειξαν πως τα μεγαλύτερα σωματίδια μελανιού (με διάμετρο μεγαλύτερη από 200 μm) είχαν πρακτικώς όλα απομακρυνθεί - το σχετικό ποσοστό απομάκρυνσης κυμάνθηκε άνω του 99,9%. Αντίστοιχα αποτελέσματα εξάχθηκαν και για το μηχάνημα Sharp AR-405, καθώς το ποσοστό απομάκρυνσης ανήλθε κοντά στο 99 %. Αντίθετα οι αντίστοιχες δοκιμές στη χαρτόμαζα που προέρχονταν από το μηχάνημα Rex Rotary 9008 και Canon NP 6220 έδειξαν τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης, για τα σωματίδια μελανιού με διάμετρο μεγαλύτερη από 200 μm .

Η μειωμένη απομελανωσιμότητα των χαρτιών που τυπώθηκαν στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Canon NP 6220 πιθανώς συνδέεται με την ύπαρξη ποσότητας οξειδίου του σιδήρου στο toner το οποίο χρησιμοποιούσε το εν λόγω μηχάνημα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση μετά την πολτοποίηση σχηματίζονταν πολύ μεγάλα (>350 μm) και επιμηκυμένα σωματίδια μελανιού που ήταν αδύνατον να απομακρυνθούν με την ακολουθούμενη διαδικασία (βλέπε αναλυτικότερα ενότητα 6.2). Σημειώνεται πως καθίσταται δυσχερέστερη η απομάκρυνση των επιμηκυμένων σωματιδίων μελανιού, λόγω της δυσκολίας πρόσδεσής τους στην επιφάνεια της φυσαλίδας αέρα και την υπερνίκηση των τριβών κατά την ανοδική πορεία στην επιφάνεια του αιωρήματος. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται και στη διεθνή βιβλιογραφία (Li et al. 1995, Vidotti et al. 1995).

Τέλος, ο βαθμός ανάκλασης (μέτρο λευκότητας) των απομελανωμένων χαρτιών είναι περίπου ίδιος με τον αντίστοιχο των ατύπων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως σωματίδια μελανιού μικρότερα των 40-60 μm υπήρχαν ελάχιστα στα εξεταζόμενα απομελανωμένα φύλλα χαρτιού. Σημειώνεται πως τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 40-60 μm καθίστανται αόρατα και πως η ύπαρξη αυτών προκαλεί μείωση της λευκότητας του χαρτιού, καθώς του προσδίδουν γκριζα απόχρωση.

6.2 Β' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser

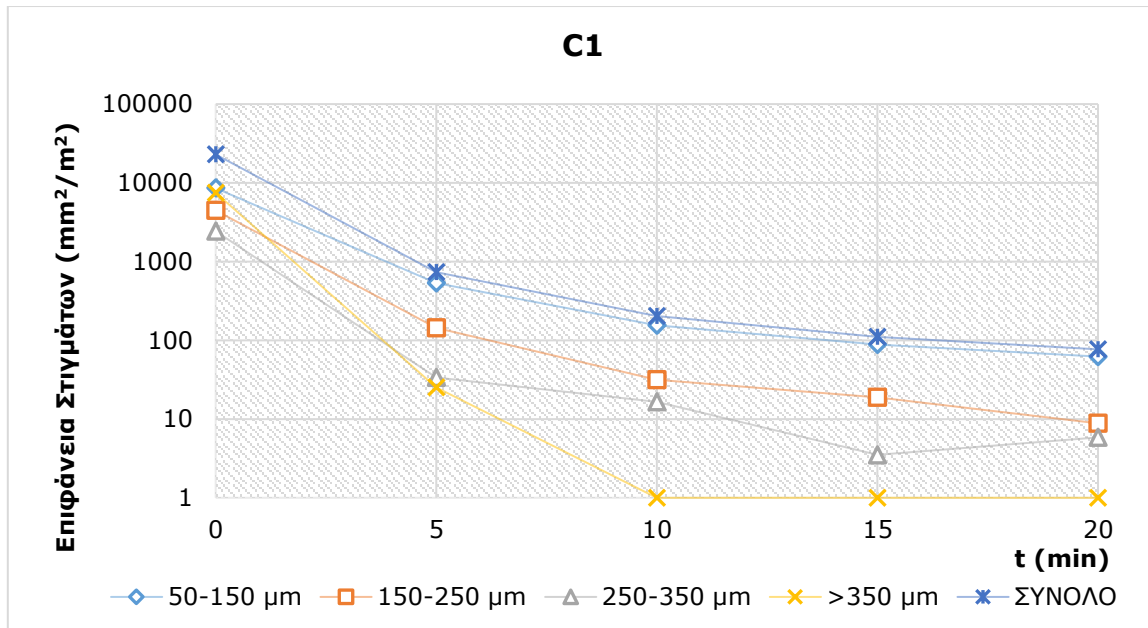
Κατά τον Β' ερευνητικό κύκλο μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης του toner και των χαρακτηριστικών των εκτυπωτών laser και των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου. Πραγματοποιήθηκαν 21 σειρές πειραμάτων, που η κάθε μία αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό μηχάνημα και toner. Κάθε πείραμα απομελάνωσης διεξήχθη τουλάχιστον τρεις φορές, με σκοπό την επαλήθευση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονται στη μέση τιμή των τριών πειραμάτων και παρουσιάζονται σε διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: α) Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min), β) Αριθμό στιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min), γ) Βαθμό ανάκλασης (%) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min).

Για την ευκολότερη εξαγωγή συμπερασμάτων, διακρίνονται τέσσερις τάξεις μεγέθους (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm , >350 μm) σωματιδίων μελανιού, ενώ τα δύο πρώτα διαγράμματα της κάθε περίπτωσης είναι λογαριθμικά. Οι εν λόγω δοκιμές απομελάνωσης διεξήχθησαν από τον Οκτώβριο του 2007 έως τον Απρίλιο του 2009.

6.2.1 Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χαρτιών που έχουν τυπωθεί σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα

Στο **Διάγραμμα 23**, στο **Διάγραμμα 24** και στο **Διάγραμμα 25** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C1 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 23** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων

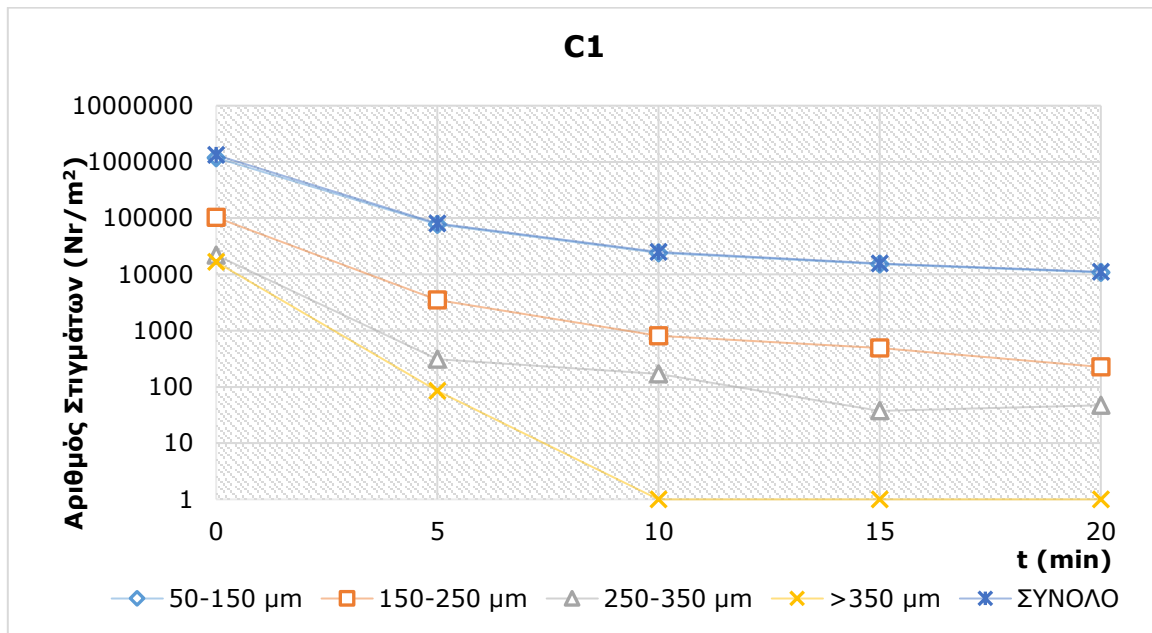
στιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η μεταβολή των εναπομεινάντων στιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm , >350 μm), ξεκινώντας από το μέγεθος των 50 μm , δηλαδή, από εκείνα τα μεγέθη που καθίστανται ορατά με γυμνό μάτι. Η συνολική επιφάνεια στιγμάτων μειώθηκε από 22.913 mm^2/m^2 χαρτιού σε 77 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των στιγμάτων έφτασε το 99,7 %. Πρέπει να επισημανθεί πως τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά τα 10 min επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί, πρακτικά, εξ ολοκλήρου. Τη μικρότερη απομάκρυνση παρουσίασαν τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), ξεκινώντας από περίπου 1.000 mm^2/m^2 και φτάνοντας στα 62 mm^2/m^2 .



Διάγραμμα 23: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C1

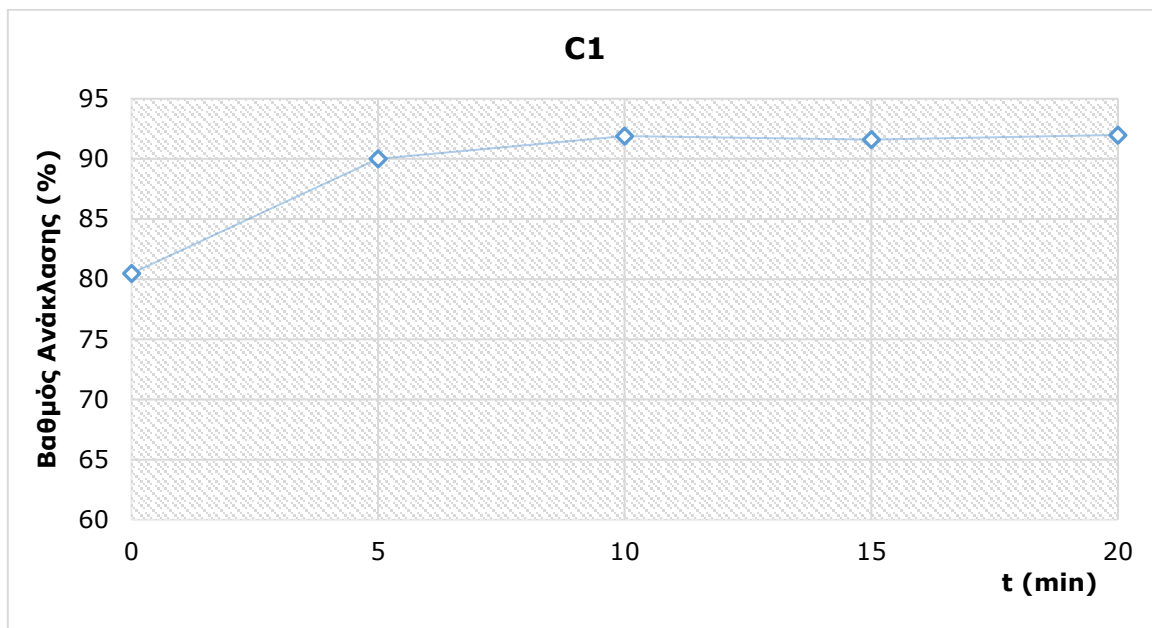
Στο **Διάγραμμα 24** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων στιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός στιγμάτων μειώθηκε από 1.323.312 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 11.102 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 99,2 %. Στο διάγραμμα αυτό, επίσης, διαπιστώνεται πως τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά τα 10 min επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί πλήρως. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των στιγμάτων. Συγκεκριμένα, από τα 1.323.312 στίγματα/ m^2 που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση ($t=0$ min) τα 1.181.730 στίγματα/ m^2 αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm , ποσότητα που αντιστοιχεί στο 89,3 % επί του συνόλου. Το αντίστοιχο ποσοστό στο τέλος της επίπλευσης είναι 97,5 %.

Στο **Διάγραμμα 25** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C1. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 80,5 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 91,9 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.



Διάγραμμα 24: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C1

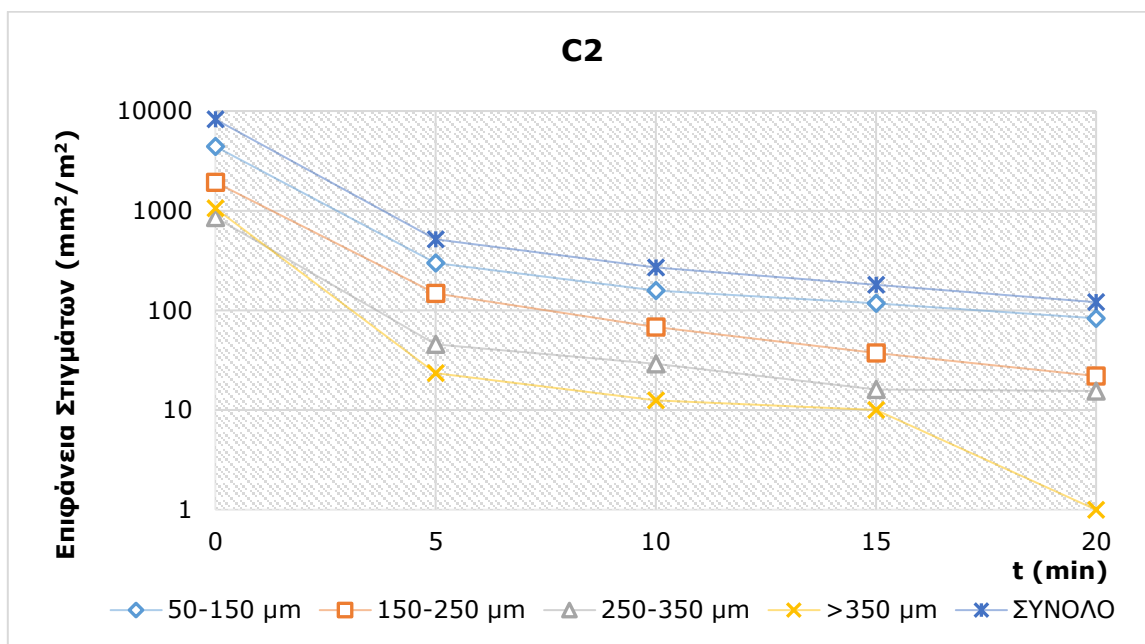
Στο **Διάγραμμα 26**, στο **Διάγραμμα 27** και στο **Διάγραμμα 28** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C2 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 26** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης.



Διάγραμμα 25: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C1

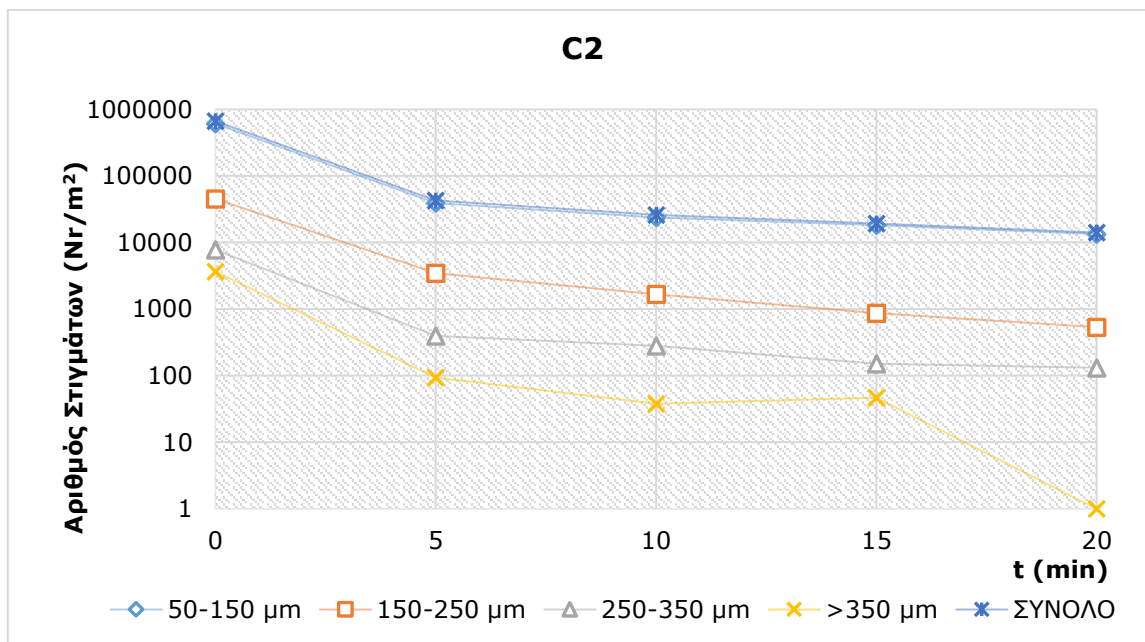
Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm , >350 μm). Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 8.253 mm^2/m^2 χαρτιού σε 121 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,5 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί, πρακτικά, πλήρως, γεγονός που συνέβη και στην περίπτωση των μηχανημάτων C1. Τη

μικρότερη απομάκρυνση παρουσίασαν και πάλι τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), ξεκινώντας από περίπου 4.411 mm²/m² και φτάνοντας στα 83 mm²/m².



Διάγραμμα 26: Επιφάνεια στιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C2

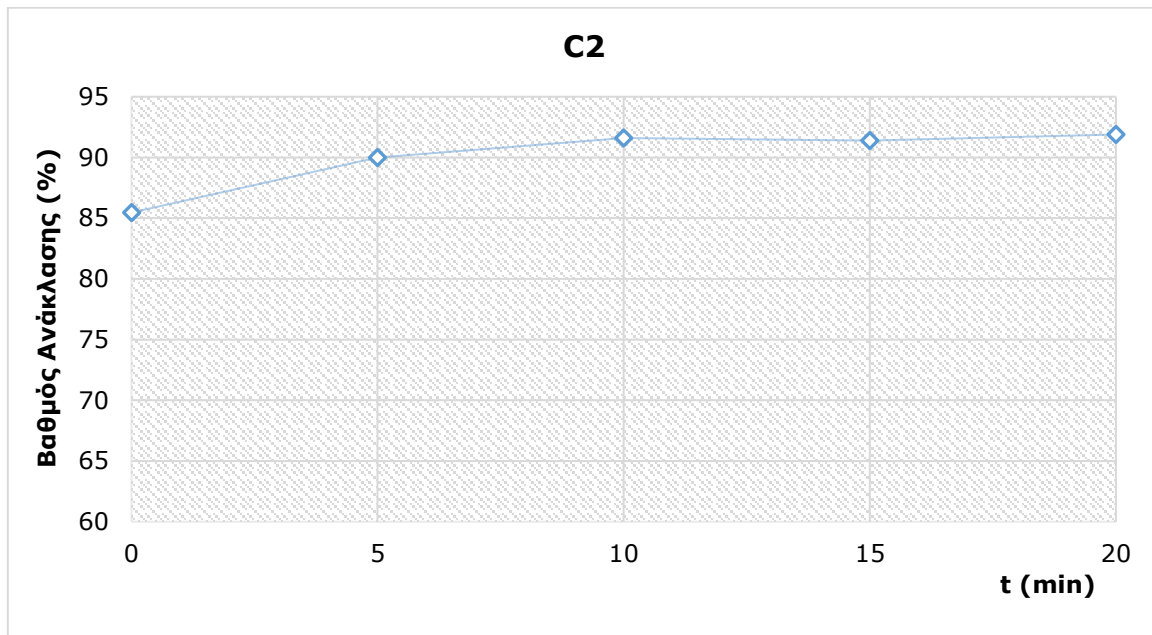
Στο **Διάγραμμα 27** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 666.632 σίγματα/m² χαρτιού σε 14.079 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 97,9 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί πλήρως. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων.



Διάγραμμα 27: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C2

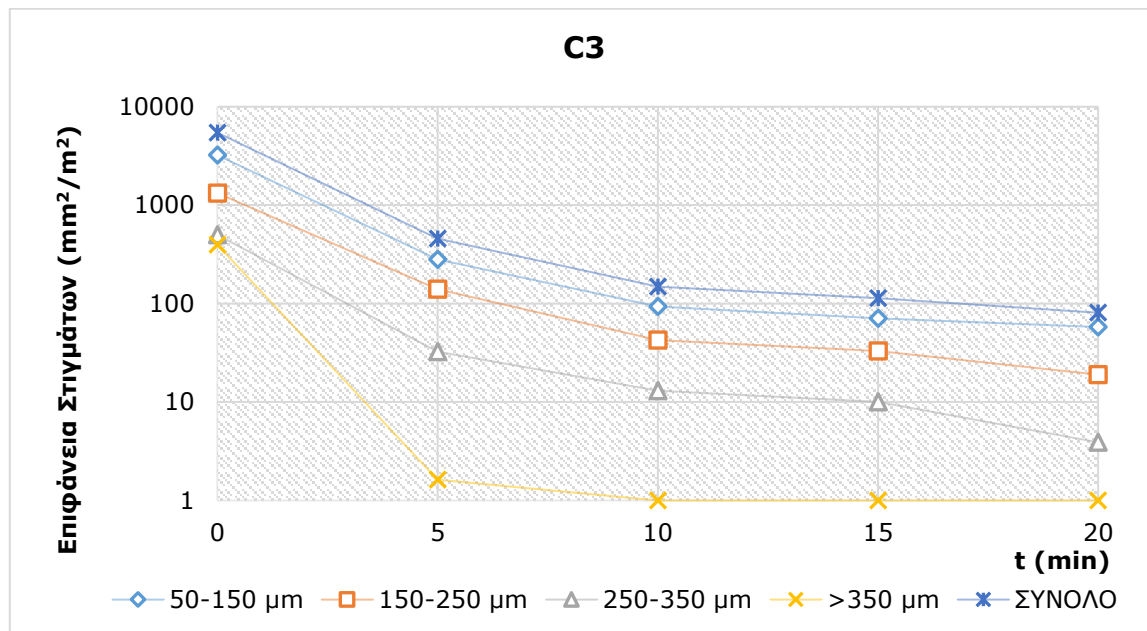
Στο **Διάγραμμα 28** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C2. Τα μη

απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 85,5 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 91,6 %, τιμή που διατηρήθηκε για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.



Διάγραμμα 28: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C2

Στο **Διάγραμμα 29**, στο **Διάγραμμα 30** και στο **Διάγραμμα 31** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C3 (**Πίνακας 32**).

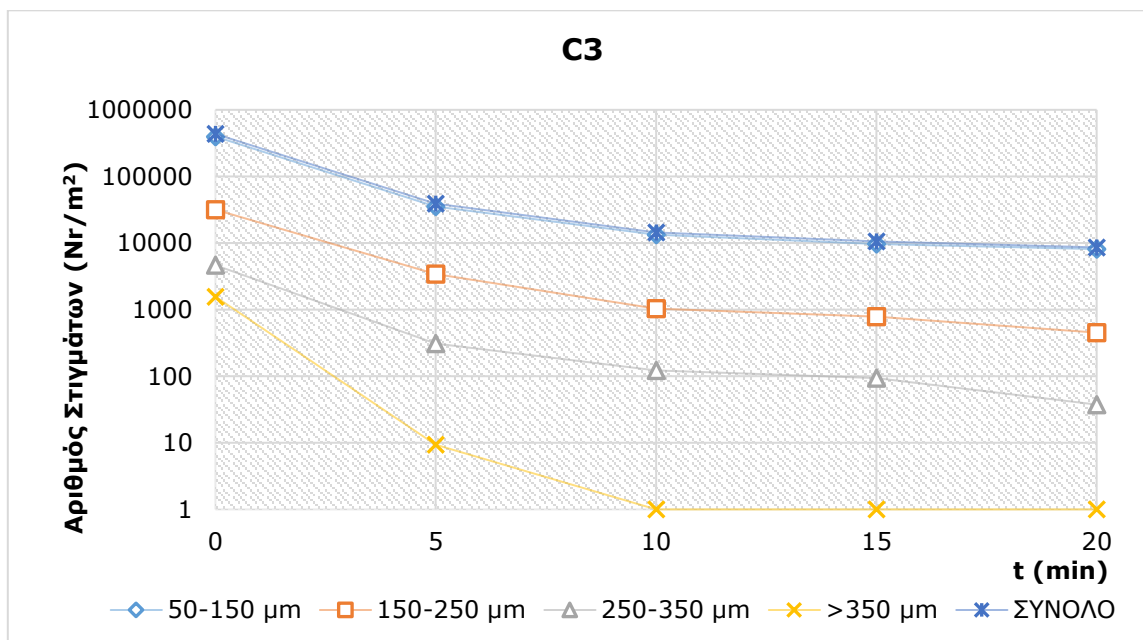


Διάγραμμα 29: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C3

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 29** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $5.456 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $81 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,5 %. Σε αυτή την περίπτωση μελέτης, όπως και στις

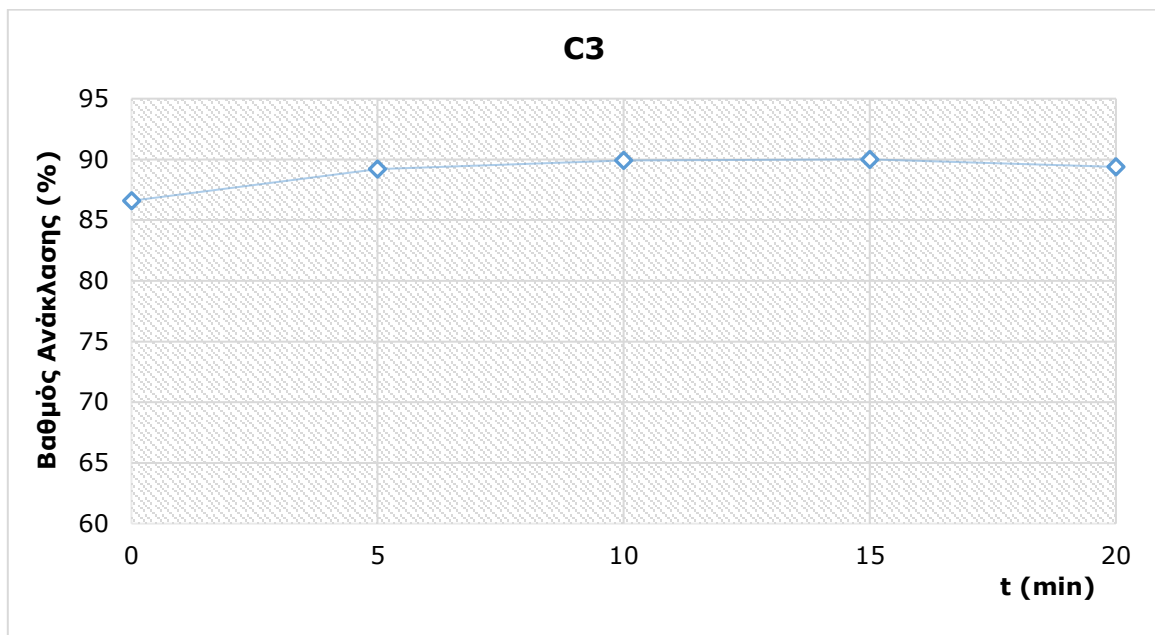
προηγούμενες δύο, τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά το τέλος της επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί πλήρως, γεγονός που ήδη είχε συμβεί στα πρώτα 10 min της επίπλευσης. Αξίζει να επισημανθεί πως τα εν λόγω σωματίδια περιέχονταν σε πολύ μικρές ποσότητες (397 mm^2/m^2 χαρτιού) στο μη απομελανωμένο χαρτί συγκρίνοντας με τις προηγούμενες περιπτώσεις (C1: 7.468 mm^2/m^2 χαρτιού, C2: 1.057 mm^2/m^2 χαρτιού). Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), παρατηρήθηκαν σε ποσότητα 3.231 mm^2/m^2 στα δείγματα πριν την επίπλευση και μειώθηκαν σε ποσοστό 98,2 %, φτάνοντας στα 58 mm^2/m^2 μετά το τέλος της επίπλευσης.

Στο **Διάγραμμα 30** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, σε δείγματα που εξετάστηκαν σε διάφορες στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 434.294 σίγματα/ m^2 χαρτιού σε 8.597 σίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98 %. Και στο σχήμα αυτό διαπιστώνεται πως τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά τα 10 min επίπλευσης απομακρύνθηκαν εξ ολοκλήρου. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και σε αυτή φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Συγκεκριμένα, από το σύνολο των σιγμάτων που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση ($t=0$ min) τα 396.417 σίγματα/ m^2 αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm , ποσότητα που αντιστοιχεί στο 91,3 % επί του συνόλου. Το αντίστοιχο ποσοστό στο τέλος της επίπλευσης είναι 94,3 %.



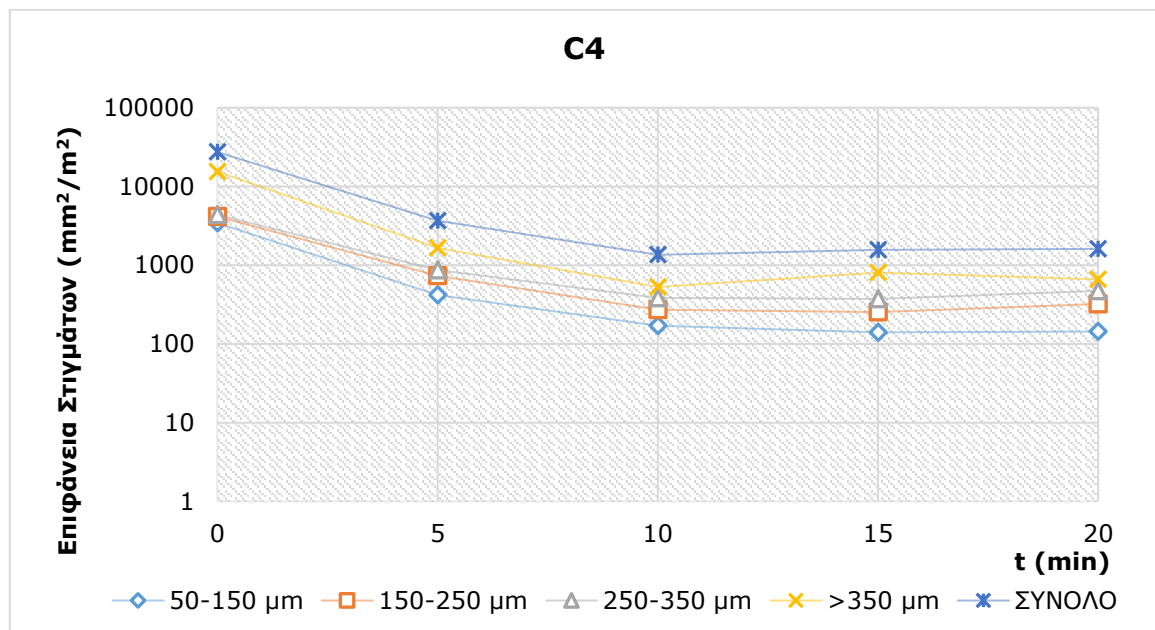
Διάγραμμα 30: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C3

Στο **Διάγραμμα 31** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C3. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 86,5 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 89,9 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.



Διάγραμμα 31: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C3

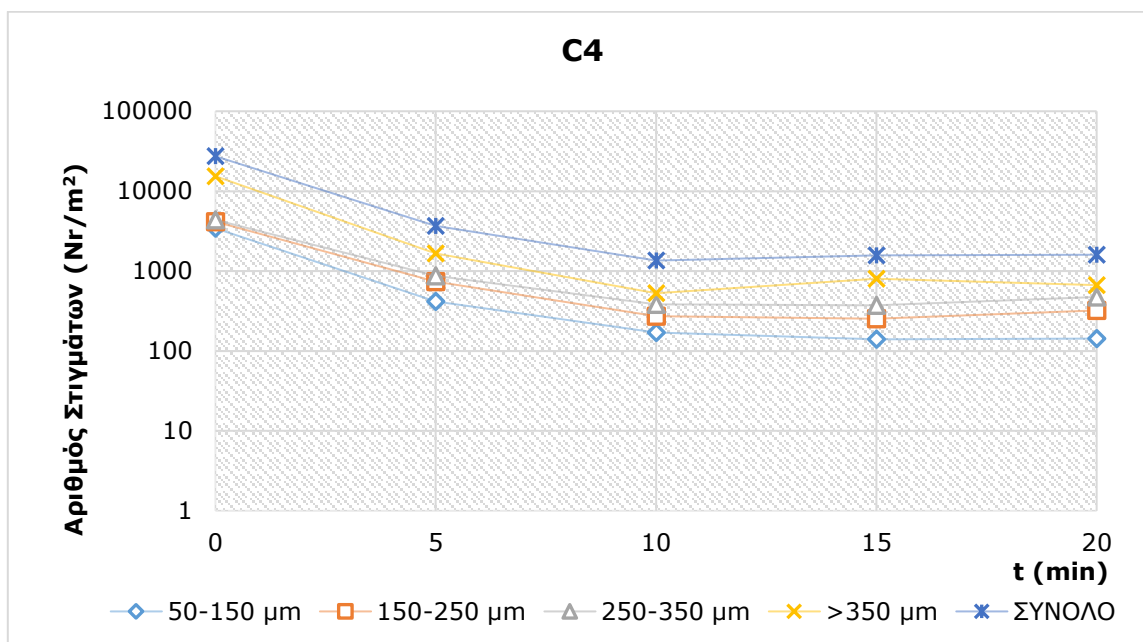
Στο **Διάγραμμα 32**, στο **Διάγραμμα 33** και στο **Διάγραμμα 34** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C4 (**Πίνακας 32**).



Διάγραμμα 32: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C4

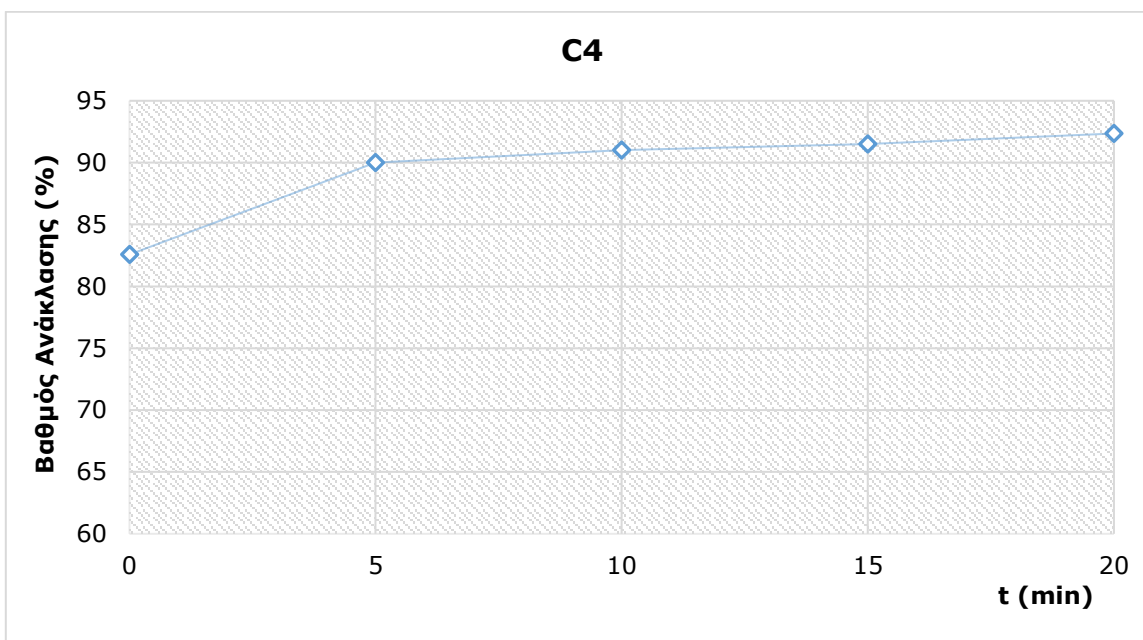
Στο **Διάγραμμα 32** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm , >350 μm), ξεκινώντας από το μέγεθος των 50 μm , δηλαδή, ξεκινώντας από εκείνα τα μεγέθη που καθίστανται ορατά με γυμνό μάτι. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 27.348 mm^2/m^2 χαρτιού σε 1.603 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 94,1%. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) πριν την απομελάνωση κάλυπταν 4.372 mm^2/m^2 χαρτιού ενώ μετά

το τέλος της κάλυπταν $143 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού, δηλαδή, απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 96,7 %. Τα μικρότερα σωματίδια toner (50-150 μm), περιέχονταν κατά $4.150 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στο μη απομελανωμένο χαρτί και κατά $143 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στο απομελανωμένο χαρτί, τιμές που αντιστοιχούν σε μείωση 96,6 %.



Διάγραμμα 33: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C4

Στο **Διάγραμμα 33** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης.



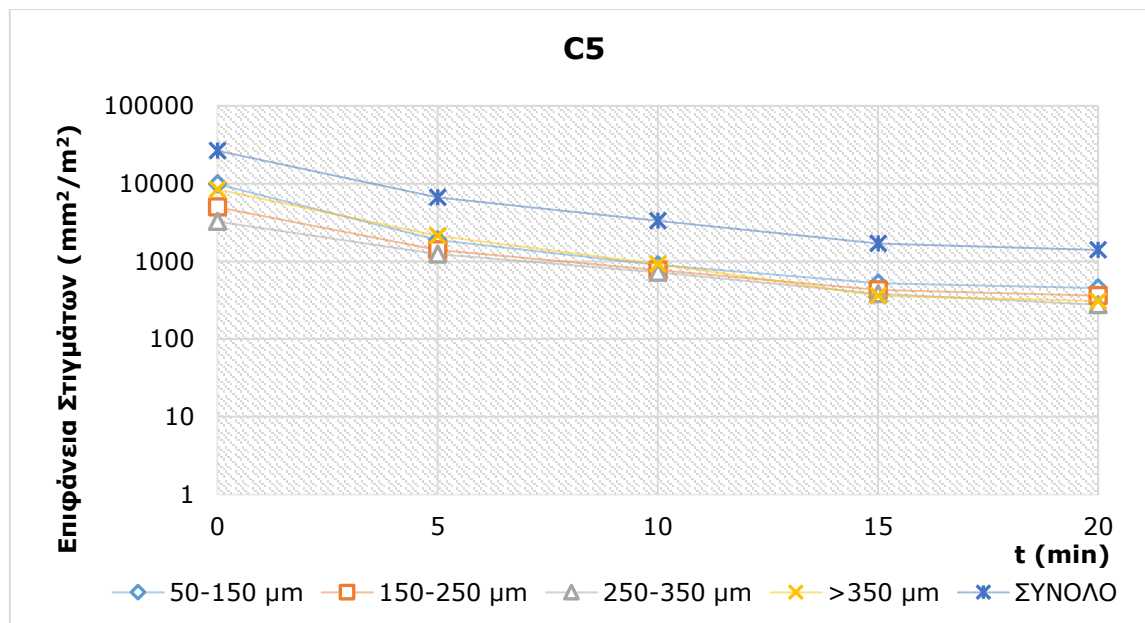
Διάγραμμα 34: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C4

Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από $27.347 \text{ σίγματα}/\text{m}^2$ χαρτιού σε $1.602 \text{ σίγματα}/\text{m}^2$, αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 99,2 %. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) δεν αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του πλήθους των σιγμάτων. Συγκεκριμένα, από τα $27.347 \text{ σίγματα}/\text{m}^2$ που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση

($t=0$ min) τα 3.432 στίγματα/ m^2 αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm , ποσότητα που αντιστοιχεί μόνο στο 12,5 % επί του συνόλου, ενώ στο τέλος της επίπλευσης αποτελούσαν, περίπου, το 9 %. Υπενθυμίζεται πως στην περίπτωση του μηχανήματος C1 τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν το 89,3 % και 97,5 %.

Στο **Διάγραμμα 34** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C4. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 82,6 % και τα απομελανωμένα 92,4 %.

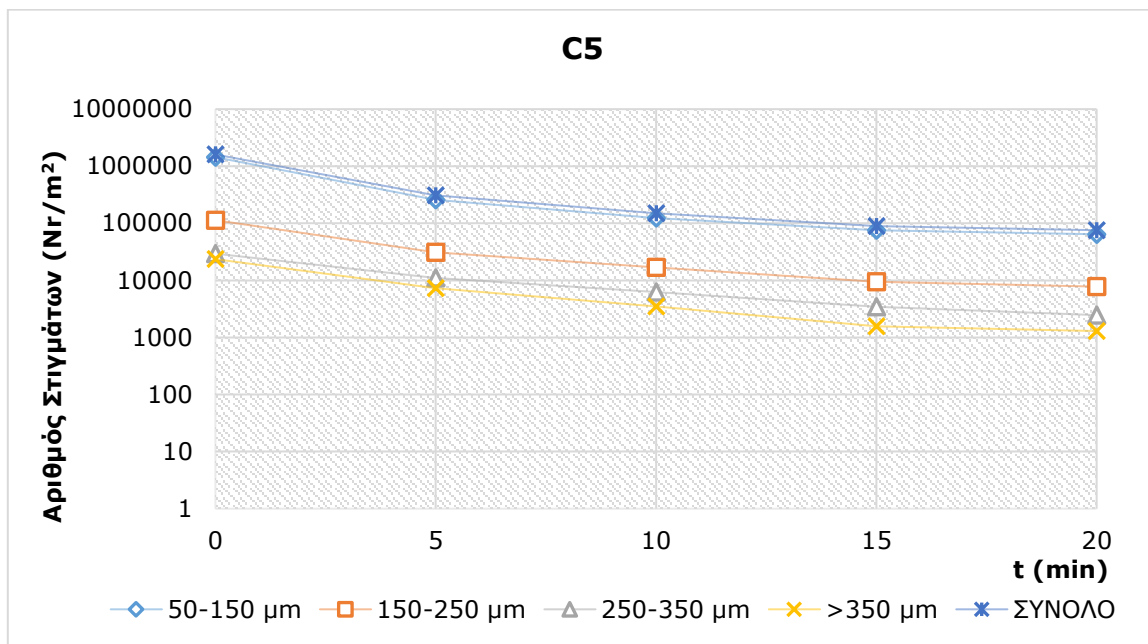
Στο **Διάγραμμα 35**, στο **Διάγραμμα 36** και στο **Διάγραμμα 37** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C5 (**Πίνακας 32**).



Διάγραμμα 35: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C5

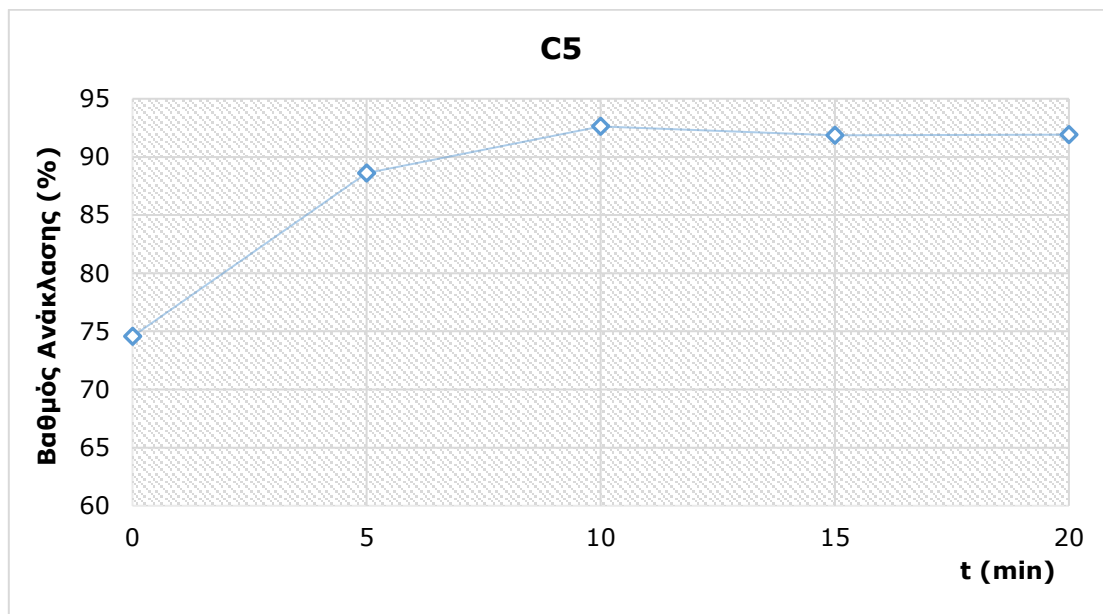
Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 35** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 26.479 mm^2/m^2 χαρτιού σε 1.400 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων το 94,7 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν σε μεγάλη ποσότητα στα μη απομελανωμένα χαρτιά (8.413 mm^2/m^2) αλλά και στα απομελανωμένα (309 mm^2/m^2 χαρτιού).

Στο **Διάγραμμα 36** φαίνεται ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.604.239 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 75.710 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 95,3 %. Και στο σχήμα αυτό διαπιστώνεται πως τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) περιέχονταν σε μεγάλο αριθμό τόσο πριν (23.512 στίγματα/ m^2) όσο και μετά την επίπλευση (1.294 στίγματα/ m^2). Επίσης, όπως και σε προηγούμενες περιπτώσεις, διαπιστώθηκε πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων.



Διάγραμμα 36: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C5

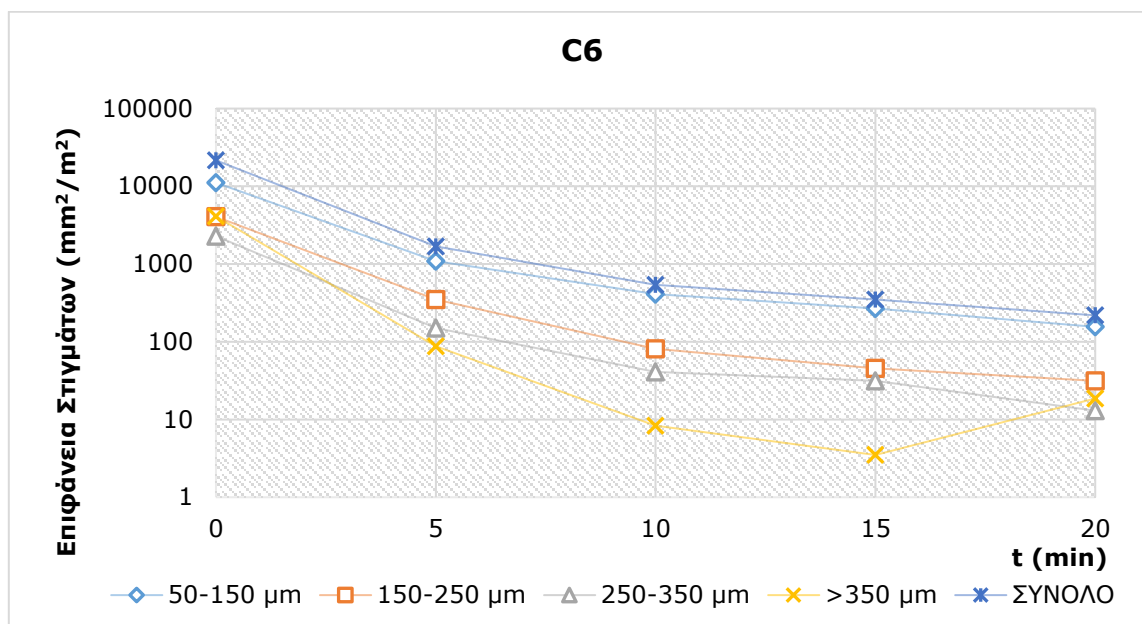
Στο **Διάγραμμα 37** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C5. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 74,6 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 92,6 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης. Η αρχική χαμηλή τιμή του βαθμού ανάκλασης αιτιολογείται από την ύπαρξη μεγάλου αριθμού μικρών σωματιδίων (50-150 μm).



Διάγραμμα 37: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C5

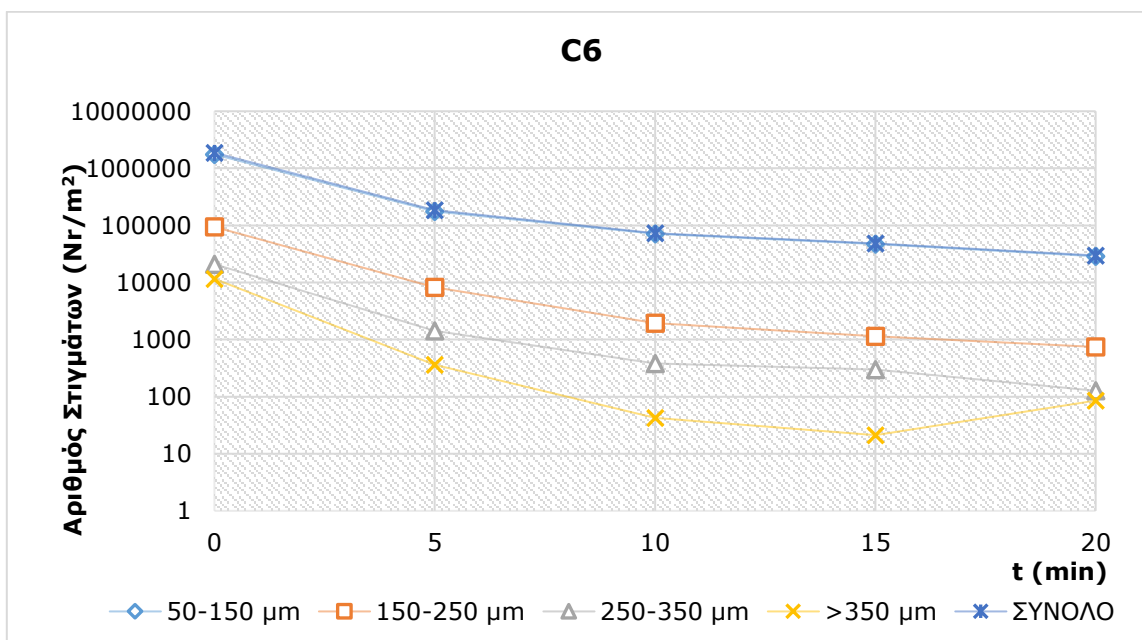
Στο **Διάγραμμα 38**, στο **Διάγραμμα 39** και στο **Διάγραμμα 40** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C6 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 38** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Η συνολική

επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 21.570 mm²/m² χαρτιού σε 219 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,0 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 99,6 %.



Διάγραμμα 38: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C6

Στο **Διάγραμμα 39** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης.

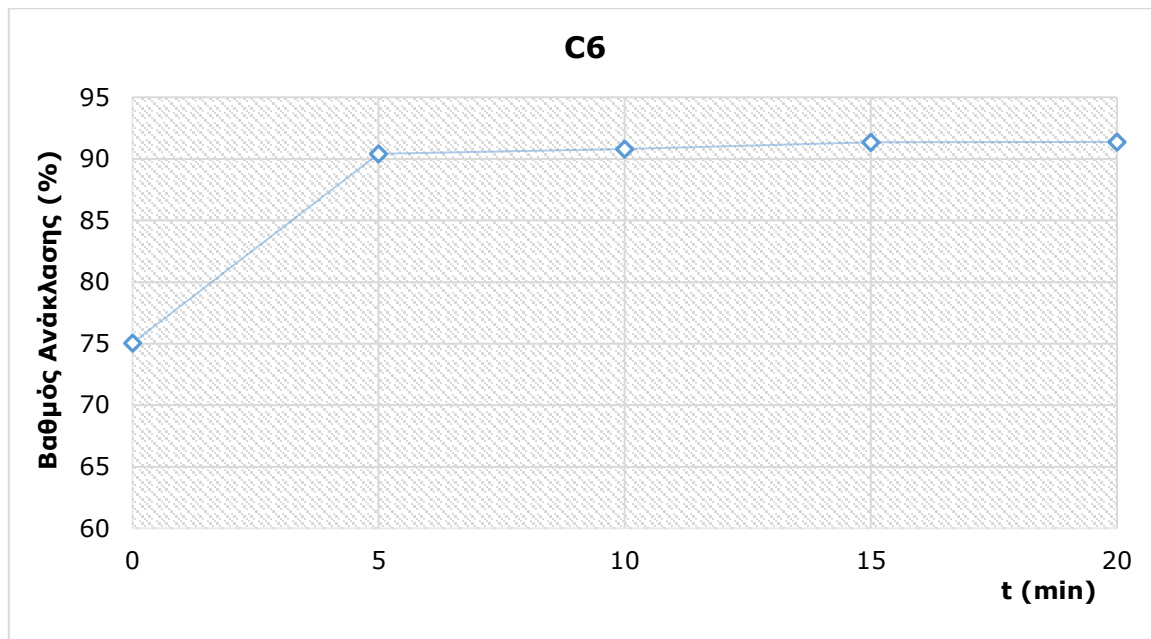


Διάγραμμα 39: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C6

Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.879.067 σίγματα/m² χαρτιού σε 29.750 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 99,2 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 99,3 % περίπου. Συγκεκριμένα στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 11.586 μεγάλα σωματίδια ανά m² χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν μόλις 85. Επίσης φαίνεται πως τα

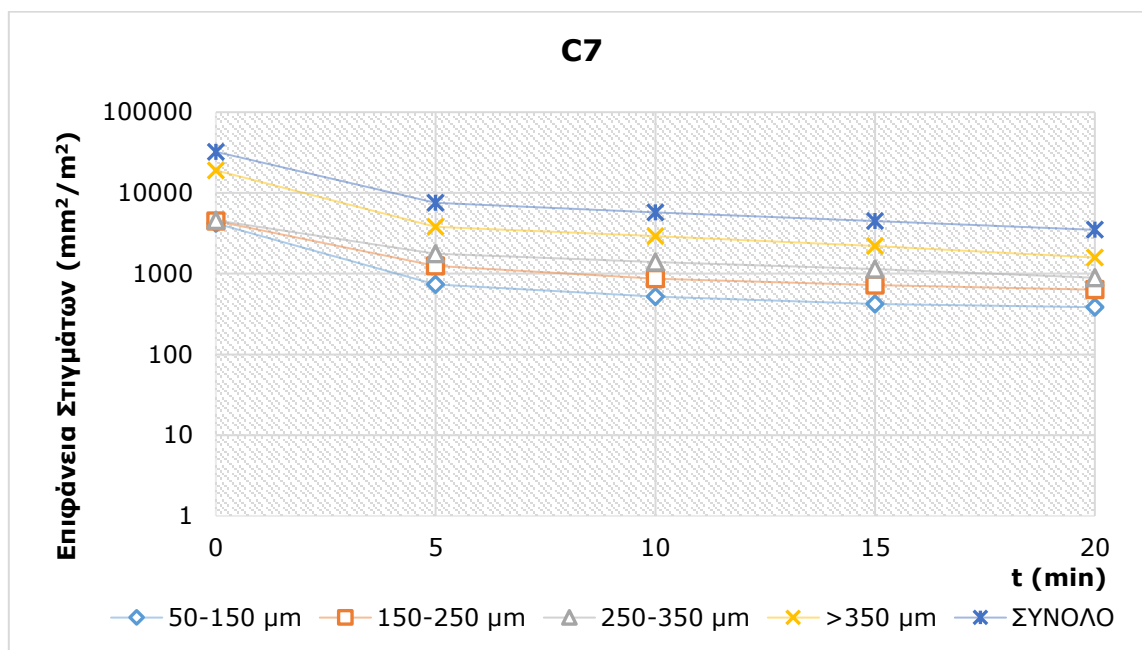
μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Συγκεκριμένα, από τα 1.879.067 σίγματα/ m^2 χαρτιού που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση ($t=0 \text{ min}$) τα 1.752.401 σίγματα/ m^2 αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm , ποσότητα που αντιστοιχεί στο 93,3 % επί του συνόλου. Το αντίστοιχο ποσοστό στο τέλος της επίπλευσης είναι 96,8 %.

Στο **Διάγραμμα 40** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C6. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 75,0 % και μετά το τέλος της επίπλευσης τα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 91,4 %.



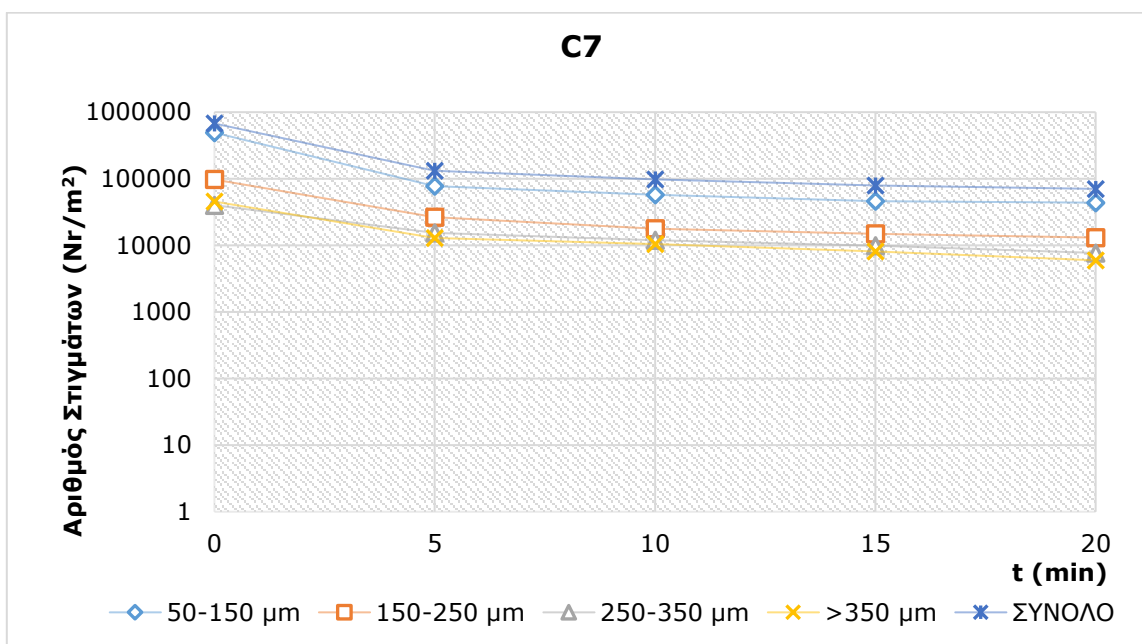
Διάγραμμα 40: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C6

Στο **Διάγραμμα 41**, στο **Διάγραμμα 42** και στο **Διάγραμμα 43** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C7 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 41** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm , >350 μm). Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 32.293 mm^2/m^2 χαρτιού σε 3.492 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 89,2 %. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, μικρή αποτελεσματικότητα απομελάνωσης σε αυτή την περίπτωση μηχανήματος. Ειδικά τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) παρουσίασαν μικρή απομάκρυνση, ποσοστού 84,2 %, ξεκινώντας από 10.040 mm^2/m^2 πριν την επίπλευση και φτάνοντας στα 1.584 mm^2/m^2 μετά το τέλος της. Αυτό το ποσοστό μείωσης είναι πολύ μικρό, ιδιαίτερα αν συγκριθεί με τις προηγούμενες περιπτώσεις C1-C6, στις οποίες το αντίστοιχο ποσοστό μείωσης της επιφάνειας σιγμάτων με μέγεθος μεγαλύτερο από 350 μm ήταν: C1: πλήρη απομάκρυνση, C2: πλήρη απομάκρυνση, C3: πλήρη απομάκρυνση, C4: 96,7 %, C5: 96,3 %, C6: 99,6 %.



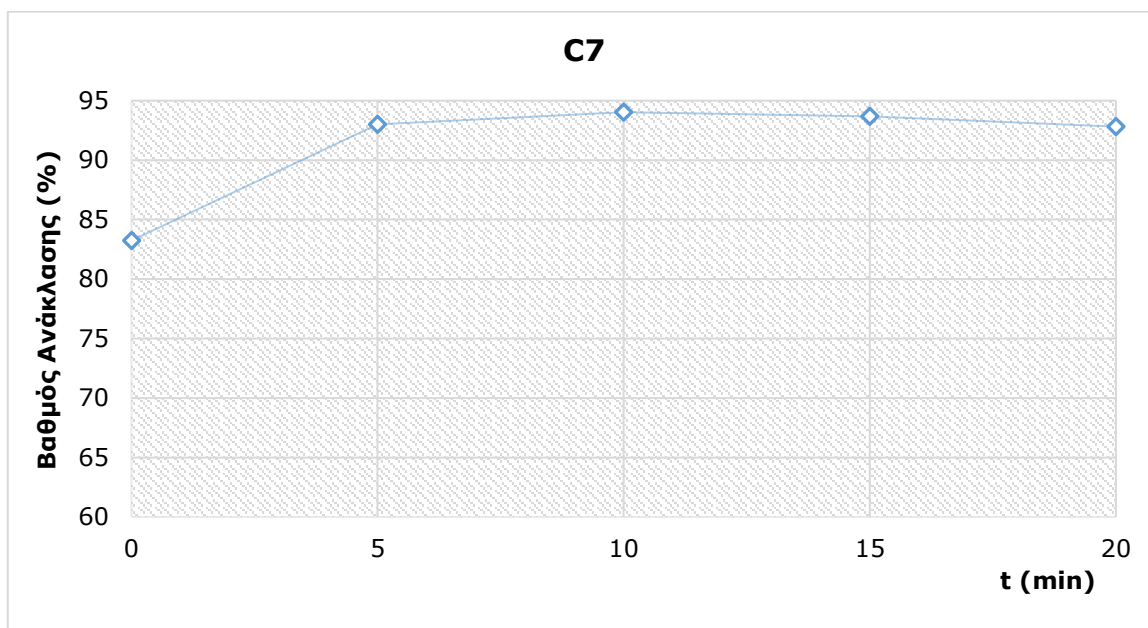
Διάγραμμα 41: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C7

Στο **Διάγραμμα 42** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 676.005 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 70.537 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 89,6 %.



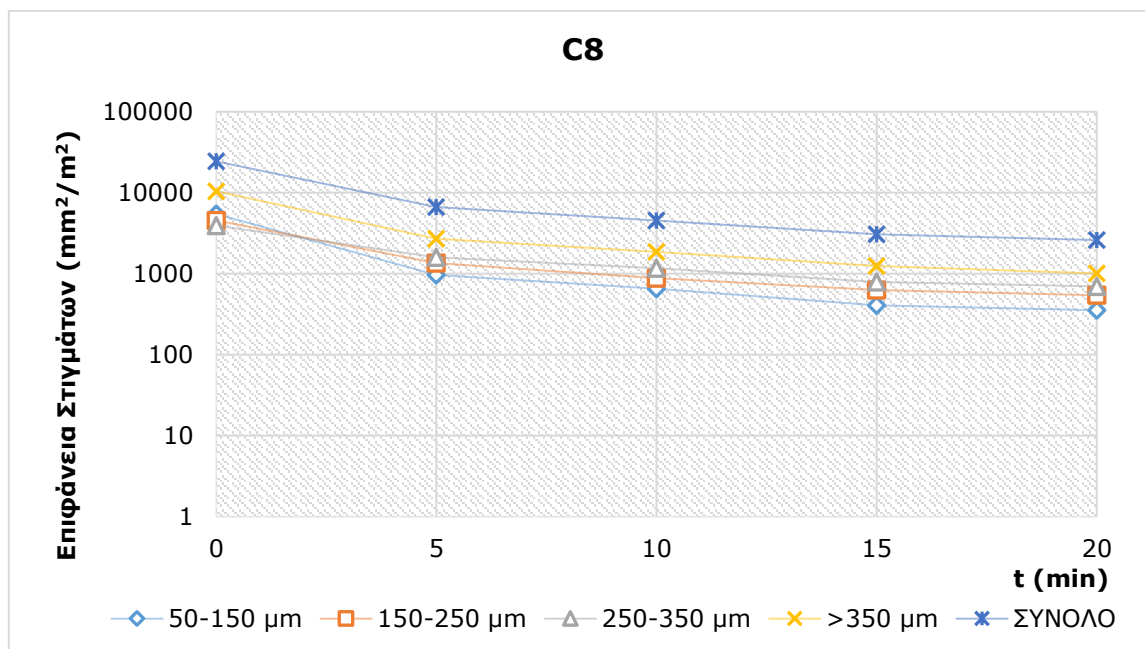
Διάγραμμα 42: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C7

Στο **Διάγραμμα 43** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C7. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 83,2 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 94,0 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.



Διάγραμμα 43: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C7

Στο **Διάγραμμα 44**, στο **Διάγραμμα 45** και στο **Διάγραμμα 46** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή C8 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 44** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 24.361 mm²/m² χαρτιού σε 2.600 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 89,3 %.

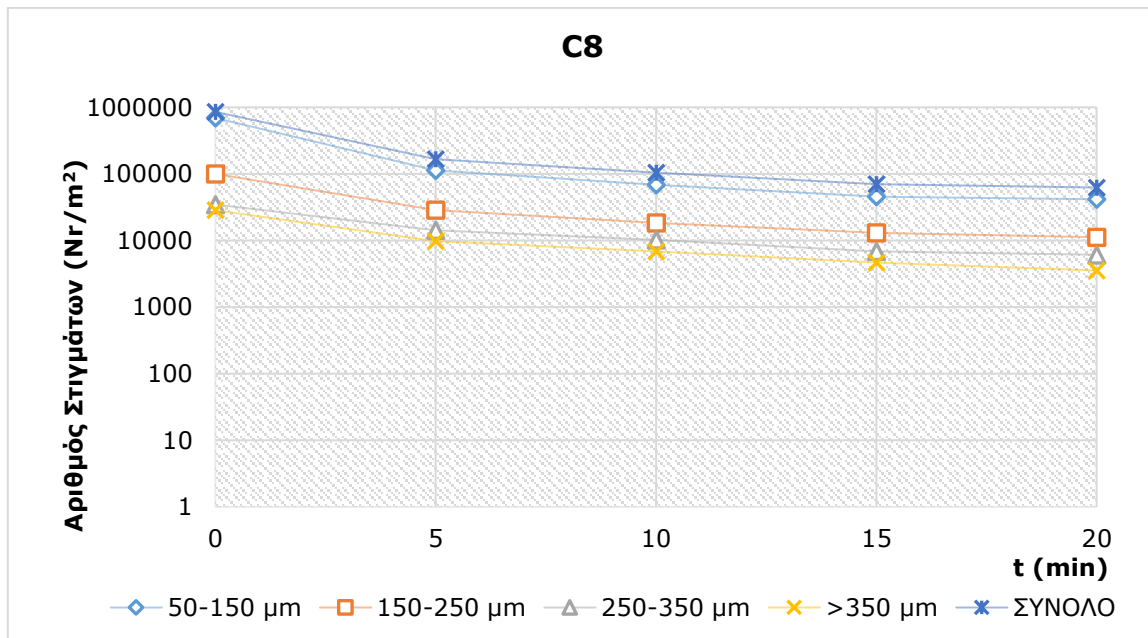


Διάγραμμα 44: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C8

Διαπιστώθηκε, λοιπόν, μικρή αποτελεσματικότητα απομελάνωσης και σε αυτή την περίπτωση μηχανήματος. Ειδικά τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) παρουσίασαν μικρή απομάκρυνση, ποσοστού

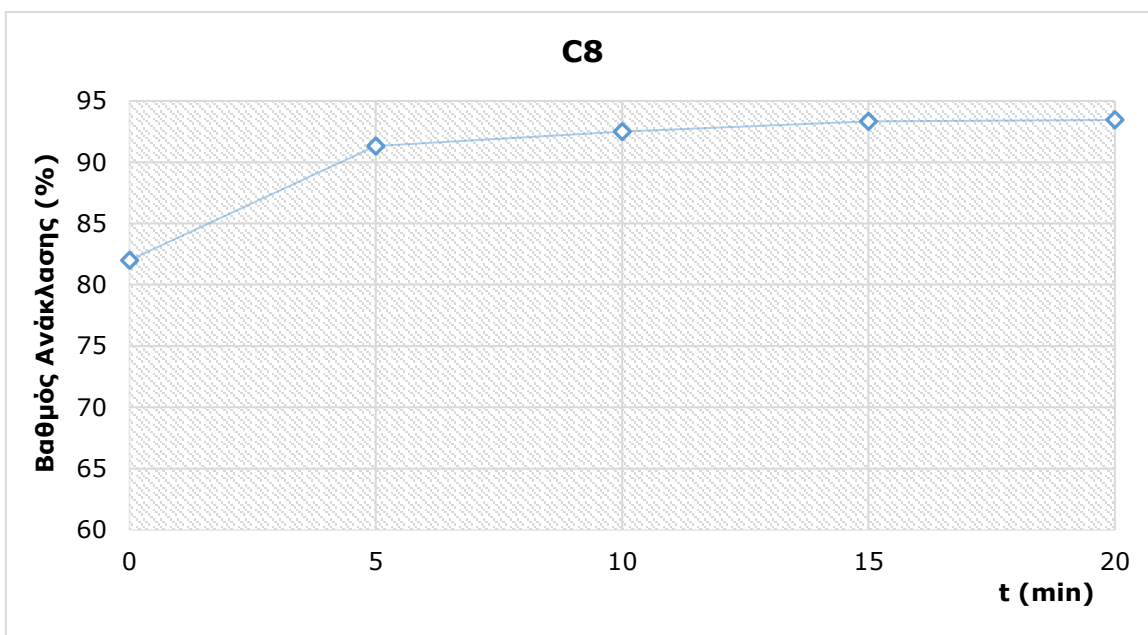
90,3 %, ξεκινώντας από 10.422 mm²/m² πριν την επίπλευση και φτάνοντας στα 1.007 mm²/m² μετά το τέλος της.

Στο **Διάγραμμα 45** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 855.040 σιγματα/m² χαρτιού σε 62.505 σιγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 92,7 %.



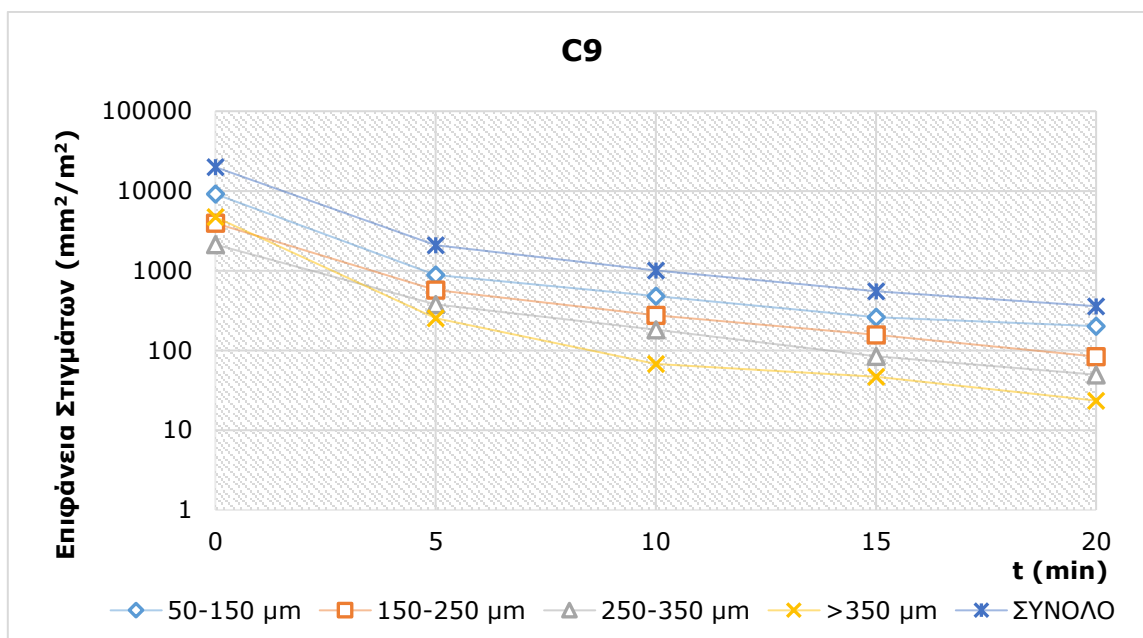
Διάγραμμα 45: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C8

Στο **Διάγραμμα 46** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C8. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 82,0 % και μετά το τέλος της επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 93,4 %.



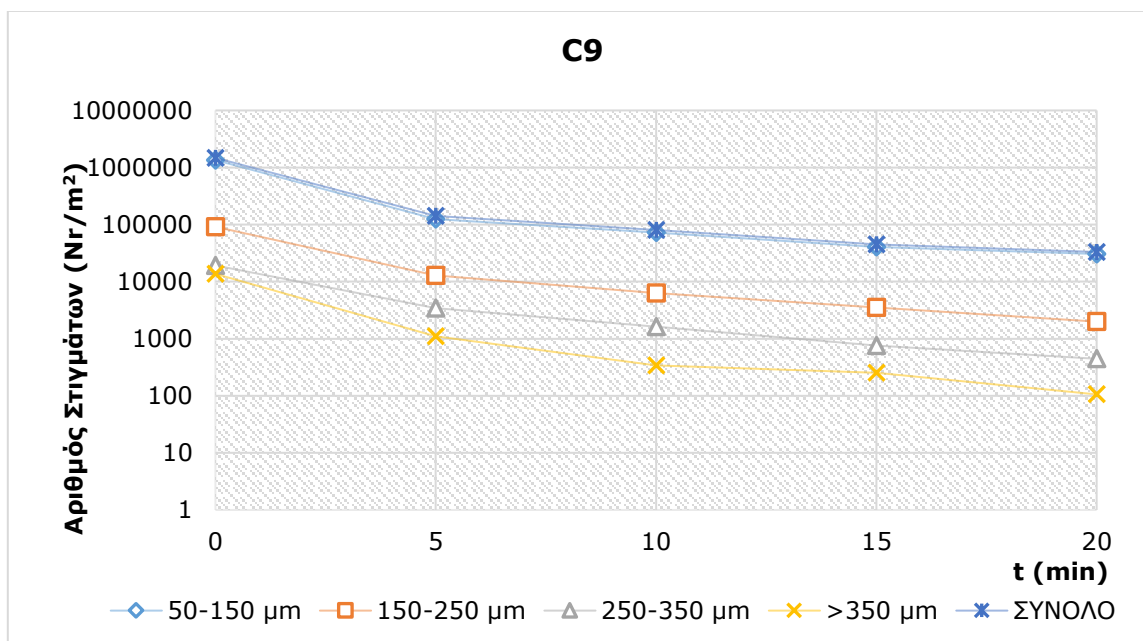
Διάγραμμα 46: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C8

Στο **Διάγραμμα 47**, στο **Διάγραμμα 48** και στο **Διάγραμμα 49** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C9 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 47** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 19.933 mm²/m² χαρτιού σε 359 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,2 %.



Διάγραμμα 47: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C9

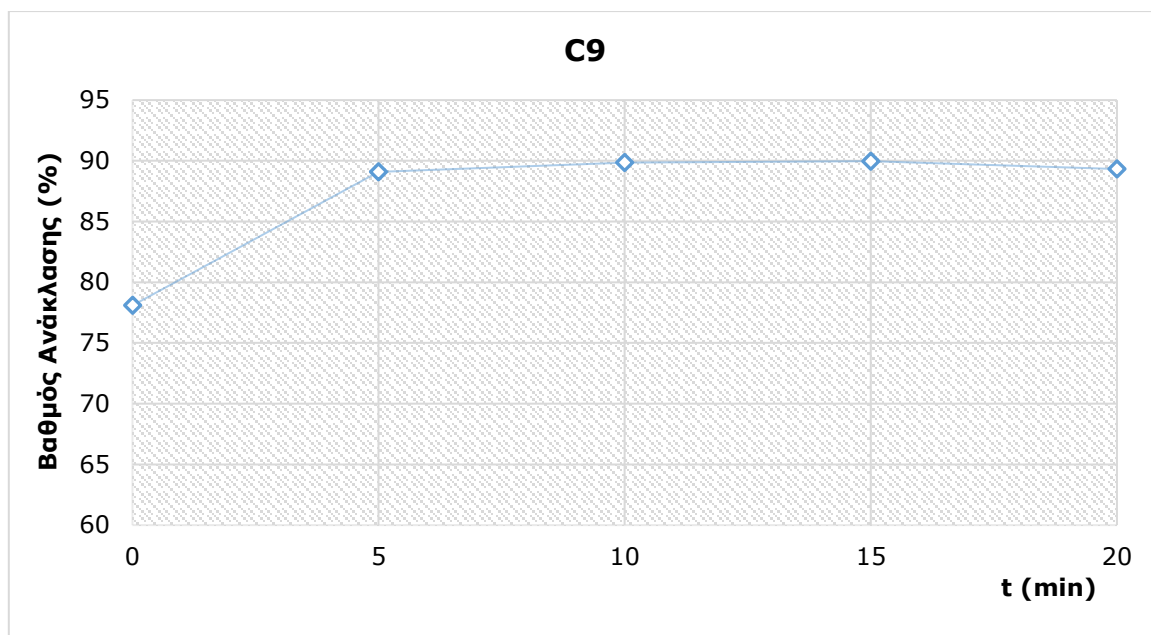
Στο **Διάγραμμα 48** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης για την περίπτωση μελέτης του μηχανήματος C9.



Διάγραμμα 48: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C9

Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.474.305 σίγματα/m² χαρτιού σε 33.113 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 97,8 %. Τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν και σε αυτή την περίπτωση σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Συγκεκριμένα, από το σύνολο των σιγμάτων που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση (t=0 min) τα 1.349.952 σίγματα/m² αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 91,6 % επί του συνόλου. Το αντίστοιχο ποσοστό στο τέλος της επίπλευσης είναι 92,3 %.

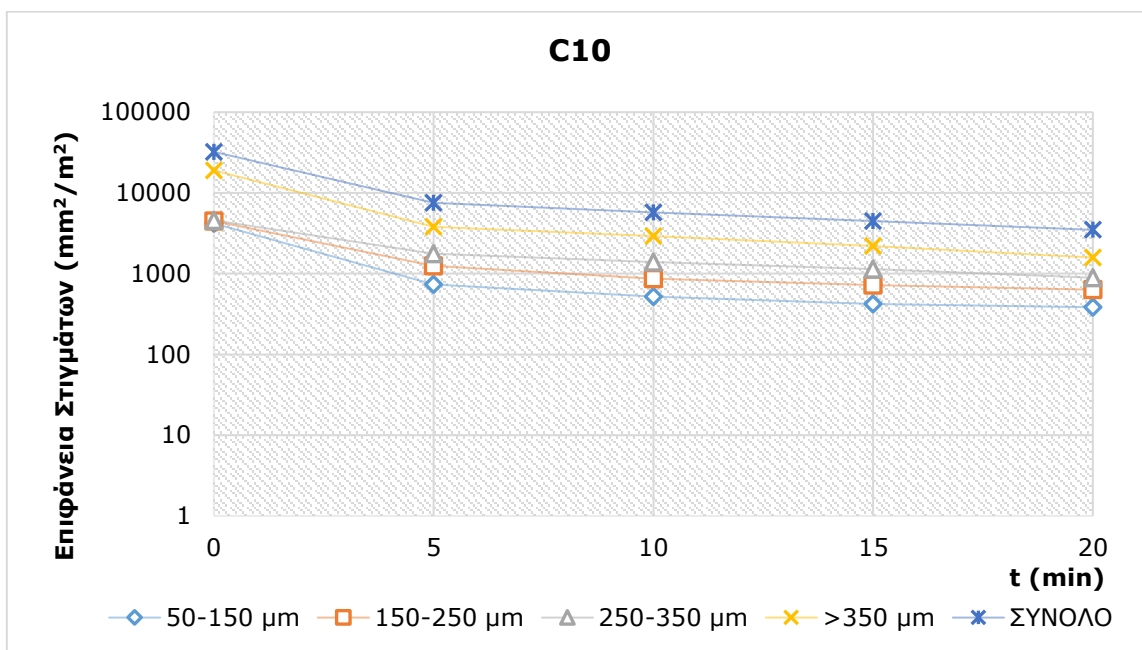
Στο **Διάγραμμα 49** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C9. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 78,9 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης περίπου 90 %, τιμή που διατηρήθηκε μέχρι το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 49: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C9

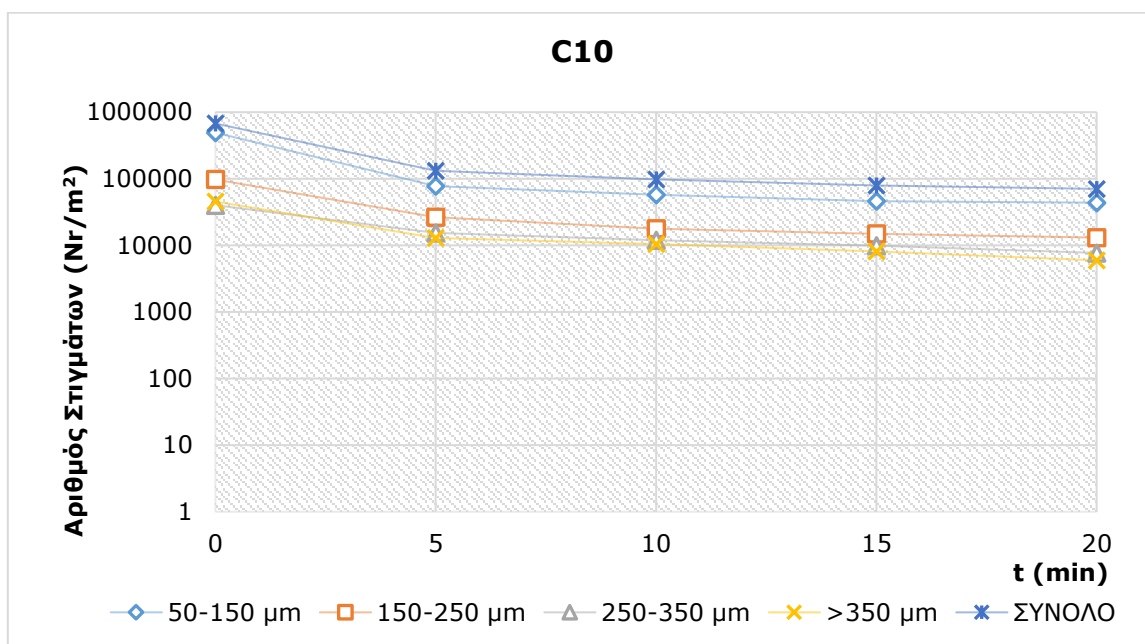
Στο **Διάγραμμα 50**, στο **Διάγραμμα 51** και στο **Διάγραμμα 52** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα C10 (**Πίνακας 32**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 50** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών, όπως και όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 32.293 mm²/m² χαρτιού σε 3.492 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 89,2 %.

Στο **Διάγραμμα 51** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 676.005 σίγματα/m² χαρτιού σε 70.537 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 89,6 %. Τα μικρότερα σωματίδια περιέχονταν σε ποσότητα 43.778 σίγματα/m² στο απομελανωμένο χαρτί, ενώ τα μεγαλύτερα σε ποσότητα 5.963 σίγματα/m².

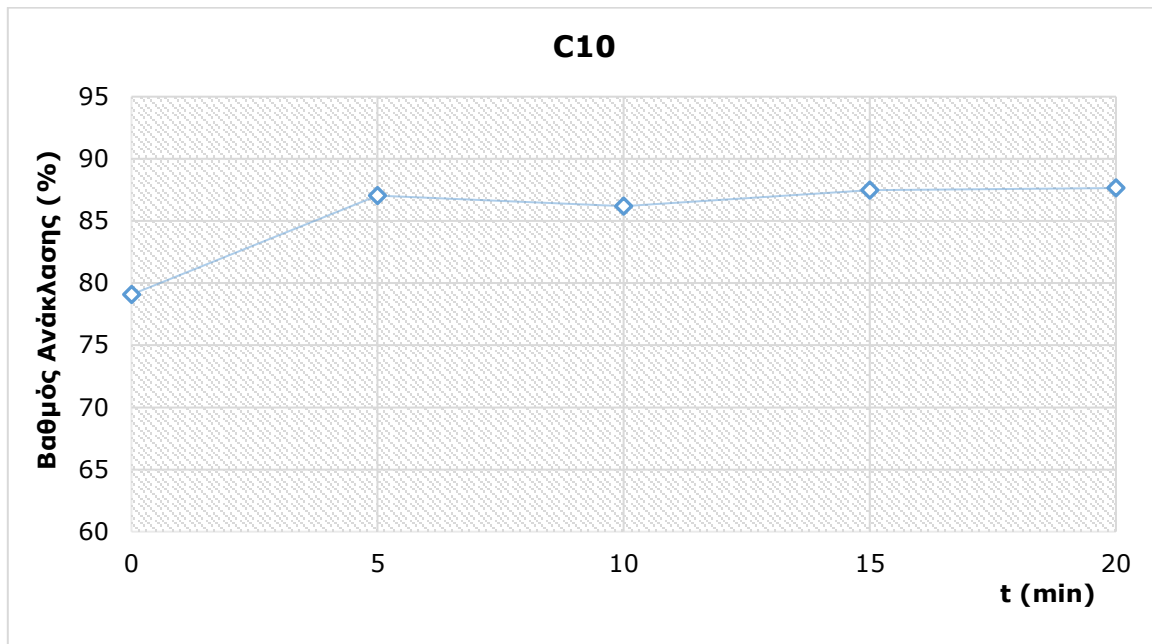


Διάγραμμα 50: Επιφάνεια στιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C10

Στο **Διάγραμμα 52** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα C10. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 79,1 % και μετά από 5 min επίπλευσης τα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης περίπου 87 %.



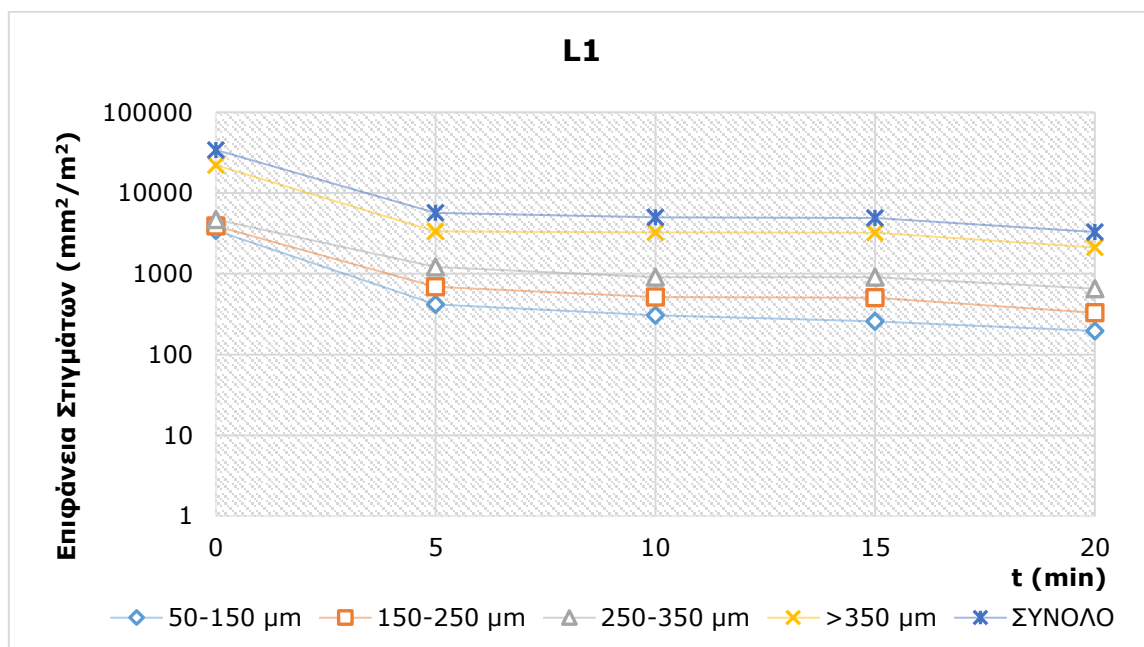
Διάγραμμα 51: Αριθμός στιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C10



Διάγραμμα 52: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα C10

6.2.2 Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χαρτιών που έχουν τυπωθεί σε εκτυπωτές laser

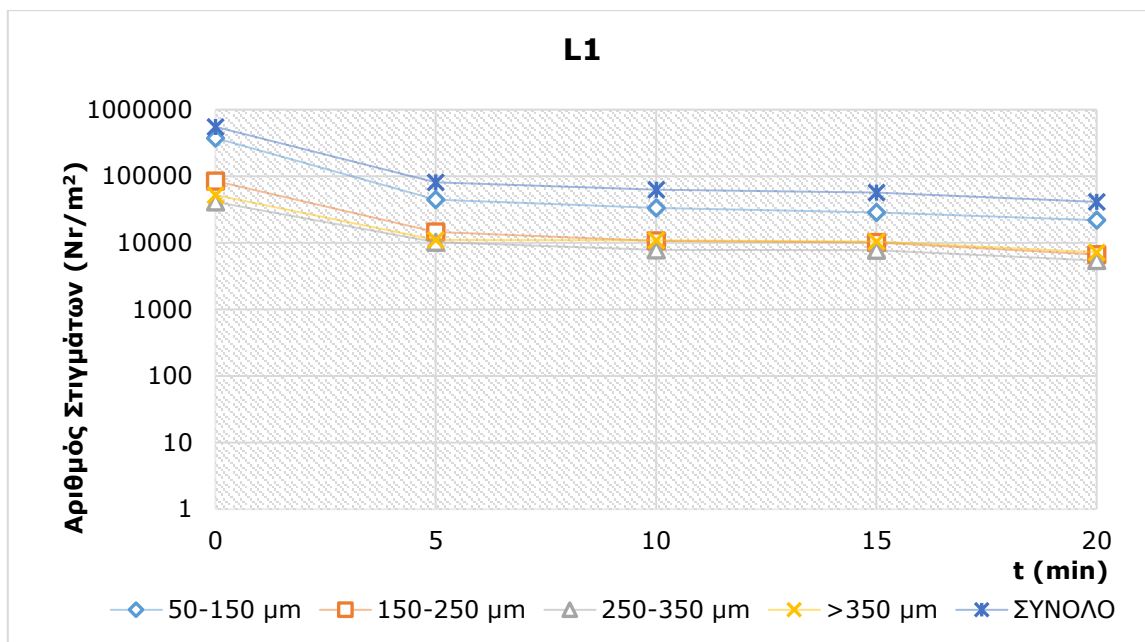
Στο **Διάγραμμα 53**, στο **Διάγραμμα 54** και στο **Διάγραμμα 55** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L1 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 53** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης.



Διάγραμμα 53: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L1

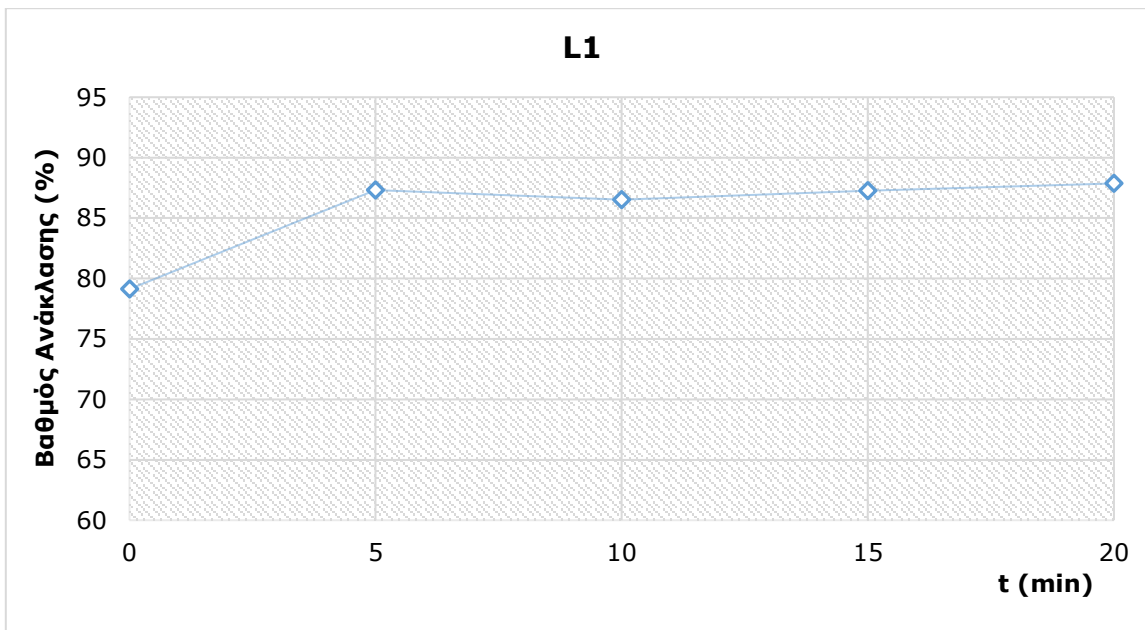
Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm, 150-250 μm, 250-350 μm, >350 μm). Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 34.175 mm²/m² χαρτιού σε 3.298 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 96,5 %. Στην περίπτωση αυτή τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κατείχαν το μεγαλύτερο

ποσοστό της συνολικής επιφάνειας σιγμάτων. Συγκεκριμένα στα μη απομελανωμένα χαρτιά που κατασκευάστηκαν μεγάλα σωματίδια καταλάμβαναν τα 22.130 mm²/m² χαρτιού ενώ στα απομελανωμένα καταλάμβαναν επιφάνεια 2.118 mm²/m² χαρτιού. Αντίθετα, το μικρότερο ποσοστό της συνολικής επιφάνειας καταλάμβαναν τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm), ξεκινώντας από 3.905 mm²/m² χαρτιού πριν την επίπλευση και καταλήγοντας σε 196 mm²/m² χαρτιού.



Διάγραμμα 54: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L1

Στο **Διάγραμμα 54** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης για την περίπτωση μελέτης του εκτυπωτή L1.



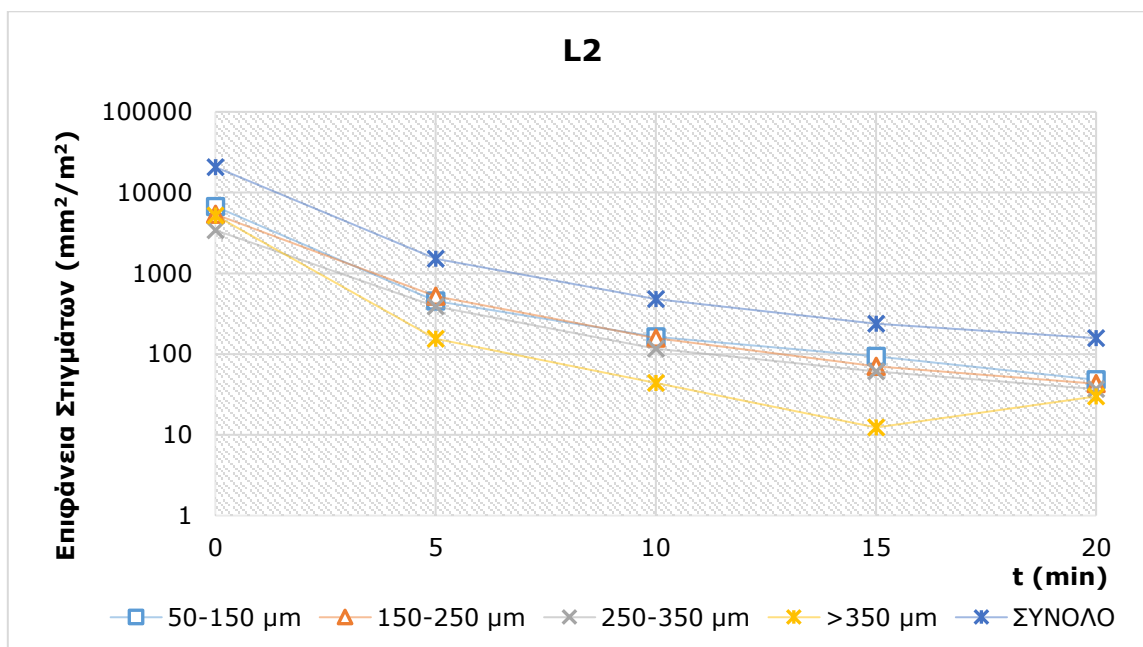
Διάγραμμα 55: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L1

Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 552.395 στίγματα/m² χαρτιού σε 41.200 στίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 92,5 %. Και στο σχήμα αυτό διαπιστώνεται πως τα μεγαλύτερα

σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) περιέχονται σε μεγάλη ποσότητα στα παραγόμενα φύλλα χαρτιού. Συγκεκριμένα πριν το στάδιο της επίπλευσης μετρήθηκαν 52.160 στίγματα μεγάλου μεγέθους ανά m^2 χαρτιού. Ο αριθμός αυτός μειώθηκε μετά το στάδιο της επίπλευσης σε 7.215 στίγματα/ m^2 χαρτιού. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε ποσοστό μείωσης 86,2 %.

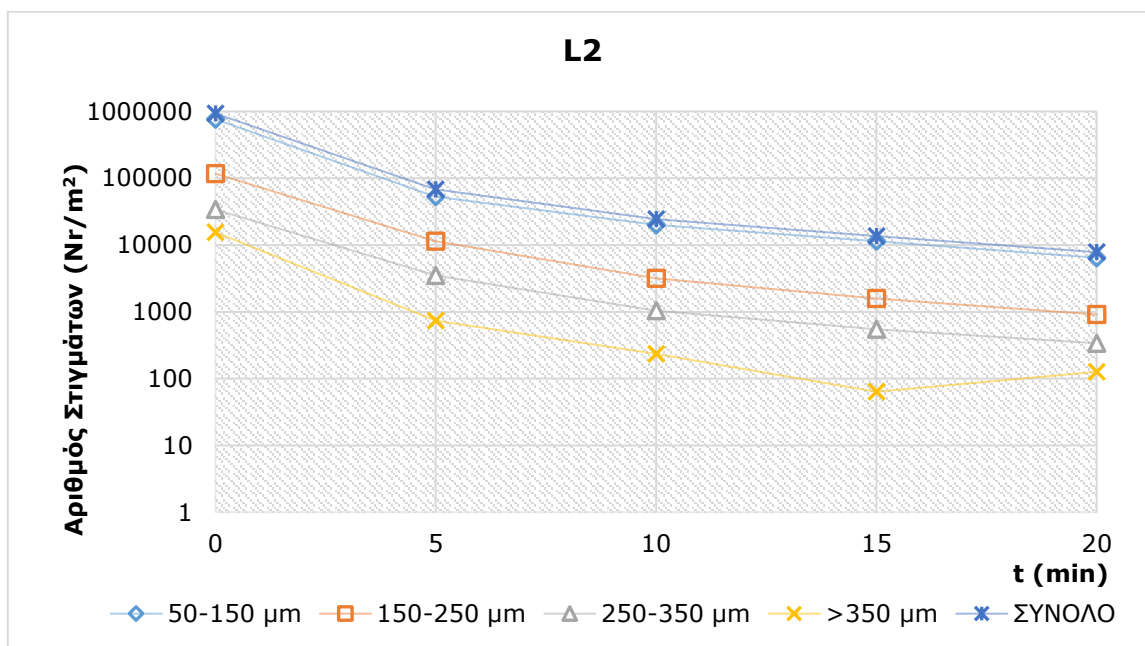
Στο **Διάγραμμα 55** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L1. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 79,1 % ενώ τα απομελανωμένα 87,9 %.

Στο **Διάγραμμα 56**, στο **Διάγραμμα 57** και στο **Διάγραμμα 58** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L2 (**Πίνακας 31**). Πιο αναλυτικά, στο **Διάγραμμα 56** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 20.731 mm^2/m^2 χαρτιού σε 158 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,5 %. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων ($>350 \mu\text{m}$) μειώθηκε από την τιμή 5.213 mm^2/m^2 χαρτιού σε 30 mm^2/m^2 χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 99,4 %. Η επιφάνεια των μικρότερων σιγμάτων (50-150 μm) μειώθηκε από την τιμή 6.715 mm^2/m^2 χαρτιού σε 43 mm^2/m^2 χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 99,4 %.



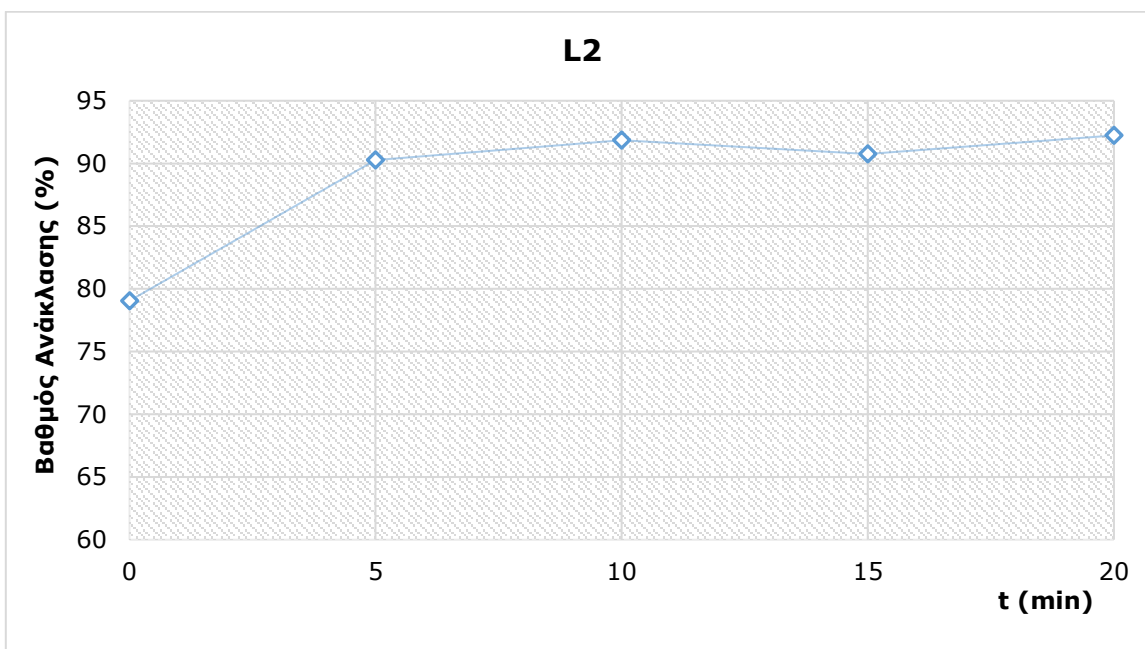
Διάγραμμα 56: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L2

Στο **Διάγραμμα 57** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 930.343 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 7.831 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 99,2 %. Από τα 15.997 στίγματα, μεγέθους άνω του 350 μm , ανά m^2 χαρτιού που μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα δείγματα απομακρύνθηκε το 92 % αυτών, με αποτέλεσμα στα απομελανωμένα χαρτιά να μετρηθούν 127 στίγματα/ m^2 χαρτιού.



Διάγραμμα 57: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L2

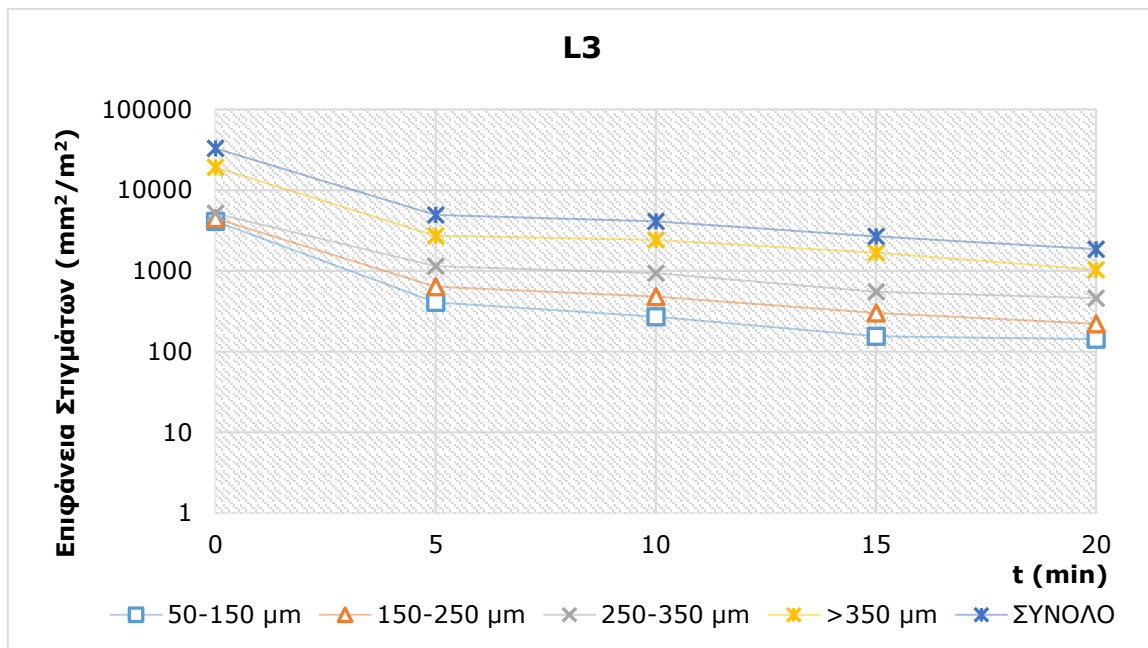
Στο **Διάγραμμα 58** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L2. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 79,1 % και μετά το τέλος της επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 92,2 %.



Διάγραμμα 58: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L2

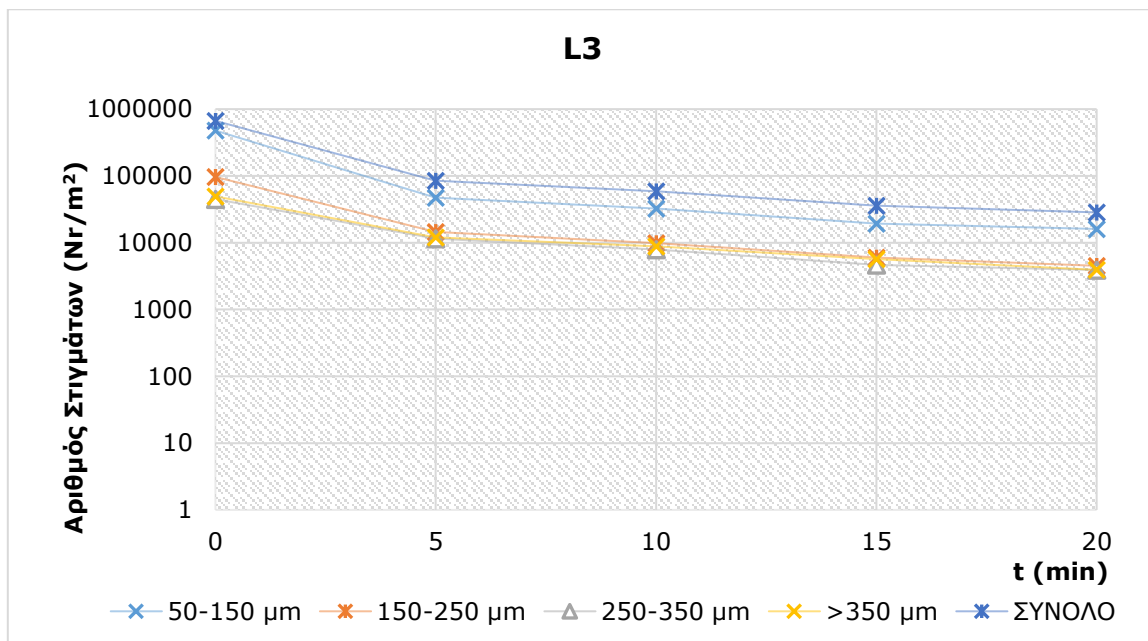
Στο **Διάγραμμα 59**, στο **Διάγραμμα 60** και στο **Διάγραμμα 61** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L3 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 59** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm, 150-250 μm, 250-350 μm,

>350 μm). Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 32.931 mm²/m² χαρτιού σε 1.858 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 94,4 %. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων (>350 μm) μειώθηκε από την τιμή 19.200 mm²/m² χαρτιού σε 1.035 mm²/m² χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 94,6 %. Η επιφάνεια των μικρότερων σιγμάτων (50-150 μm) μειώθηκε από την τιμή 4.470 mm²/m² χαρτιού σε 142 mm²/m² χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 96,8 %.



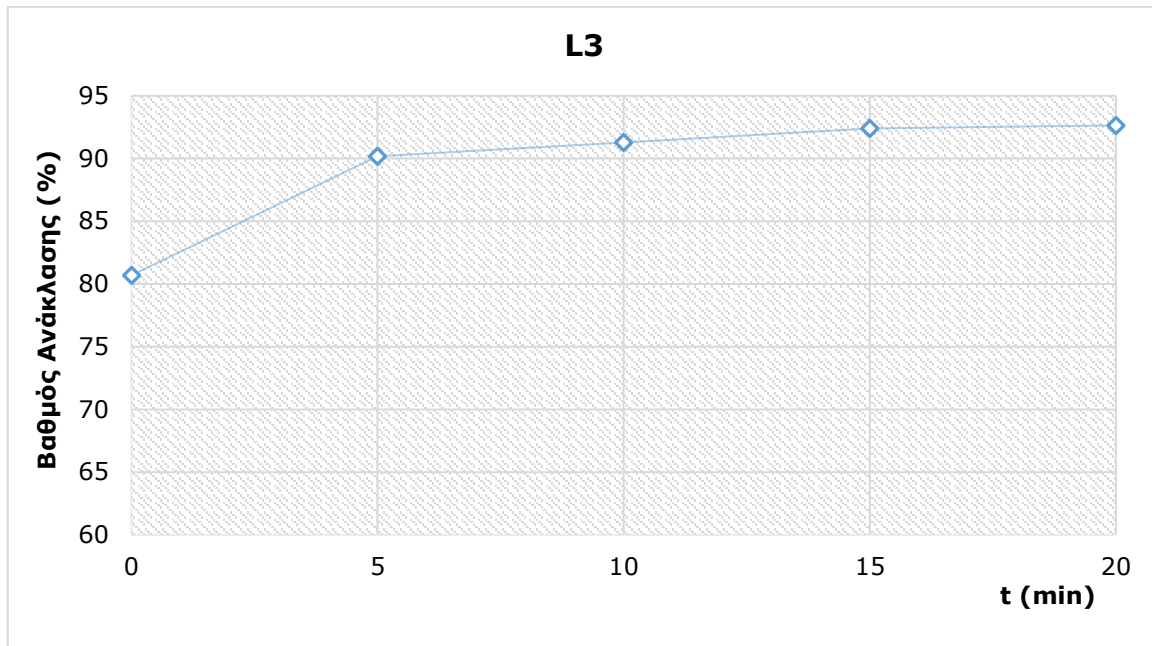
Διάγραμμα 59: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L3

Στο **Διάγραμμα 60** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 667.369 σίγματα/m² χαρτιού σε 28.415 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 95,7 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώθηκαν κατά 92,0 %, ενώ τα μικρότερα (50-150 μm) κατά 97,6 %.



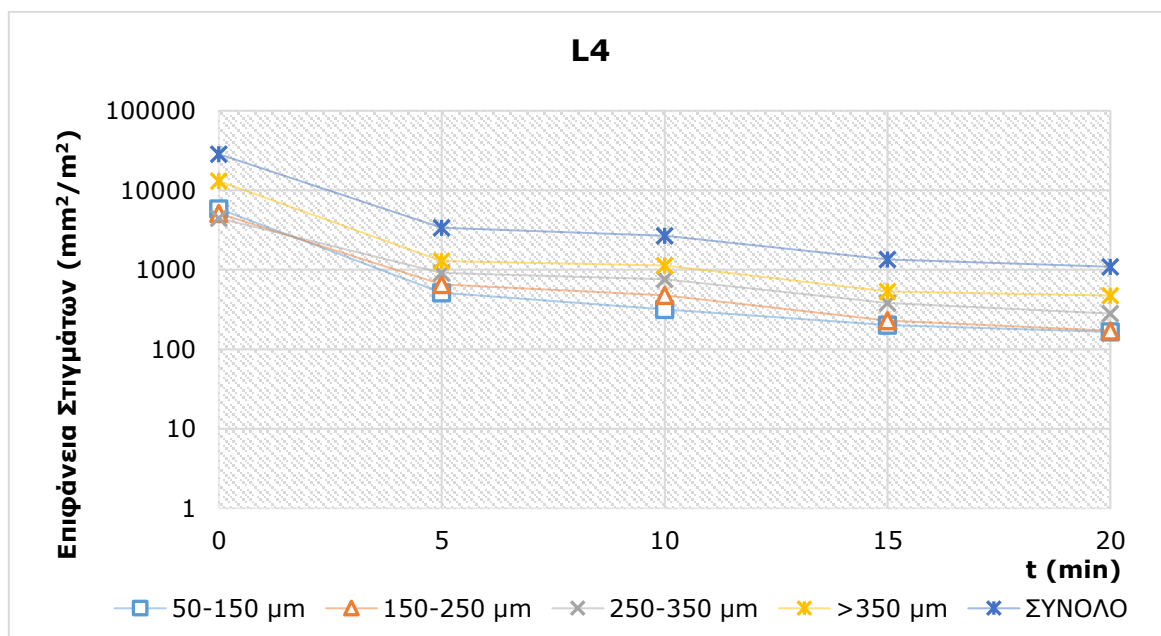
Διάγραμμα 60: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L3

Στο **Διάγραμμα 61** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L3. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 80,7 % και μετά από το τέλος της επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 92,6 %.



Διάγραμμα 61: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L3

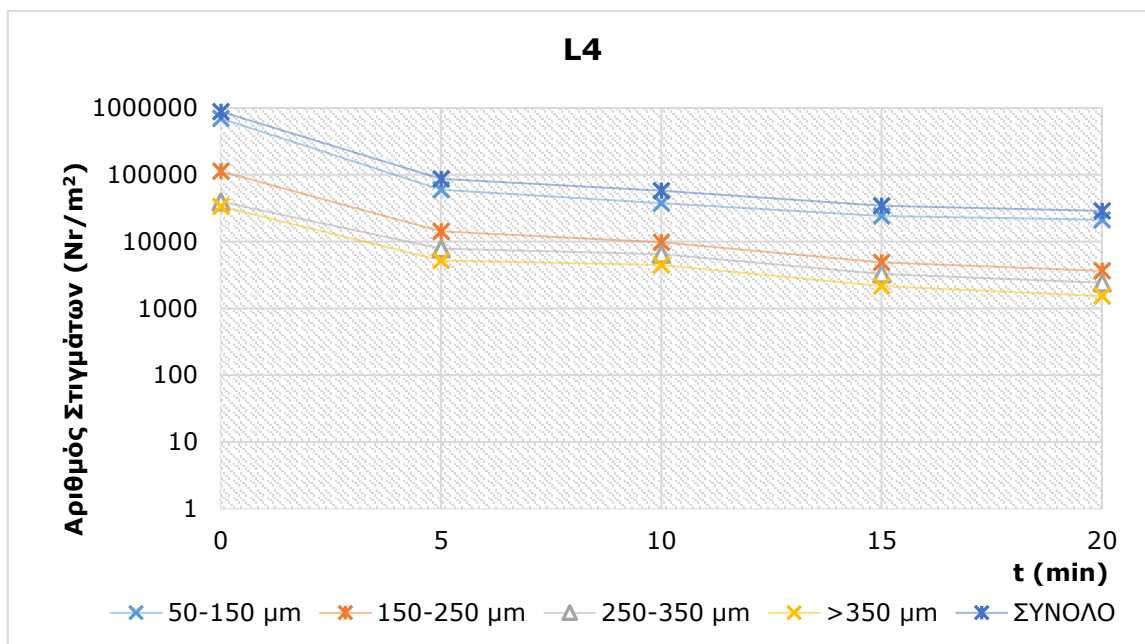
Στο **Διάγραμμα 62**, στο **Διάγραμμα 63** και στο **Διάγραμμα 64** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L4 (**Πίνακας 31**).



Διάγραμμα 62: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L4

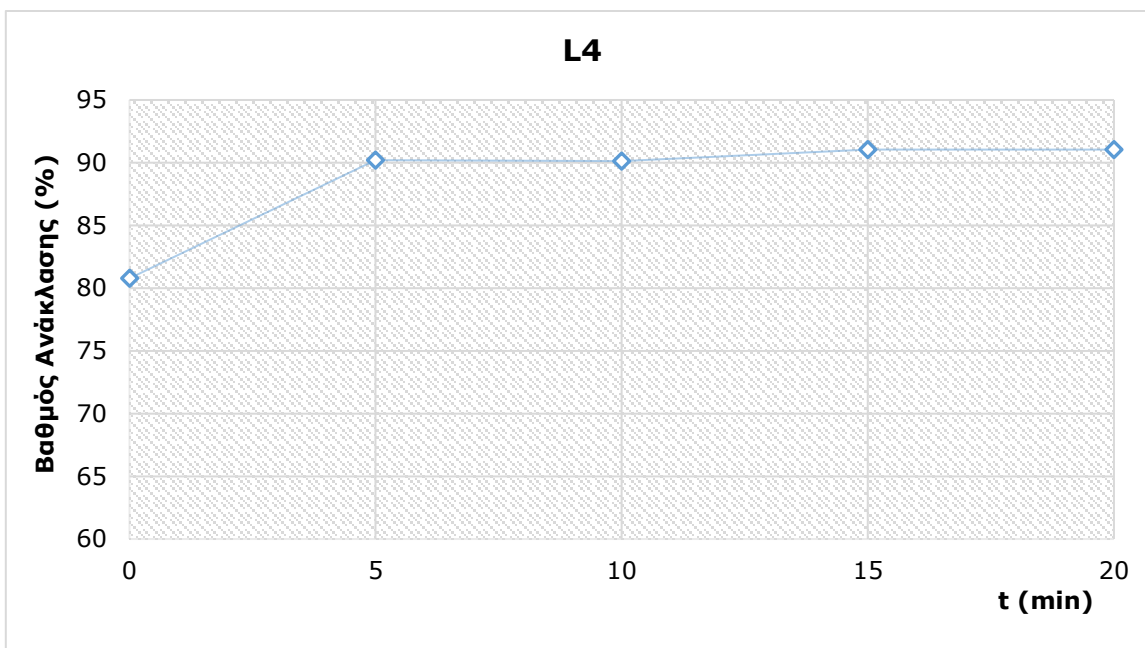
Στο **Διάγραμμα 62** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0 \text{ min}$, $t=5 \text{ min}$, $t=10 \text{ min}$, $t=15 \text{ min}$, $t=20 \text{ min}$) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm, 150-250 μm, 250-350 μm, >350 μm. Η

συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 28.448 mm²/m² χαρτιού σε 1.090 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 96,2 %. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων (>350 μm) μειώθηκε από την τιμή 13.023 mm²/m² χαρτιού σε 473 mm²/m² χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 96,4 %. Η επιφάνεια των μικρότερων σιγμάτων (50-150 μm) μειώθηκε από την τιμή 5.853 mm²/m² χαρτιού σε 171 mm²/m² χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 97,1 %.



Διάγραμμα 63: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L4

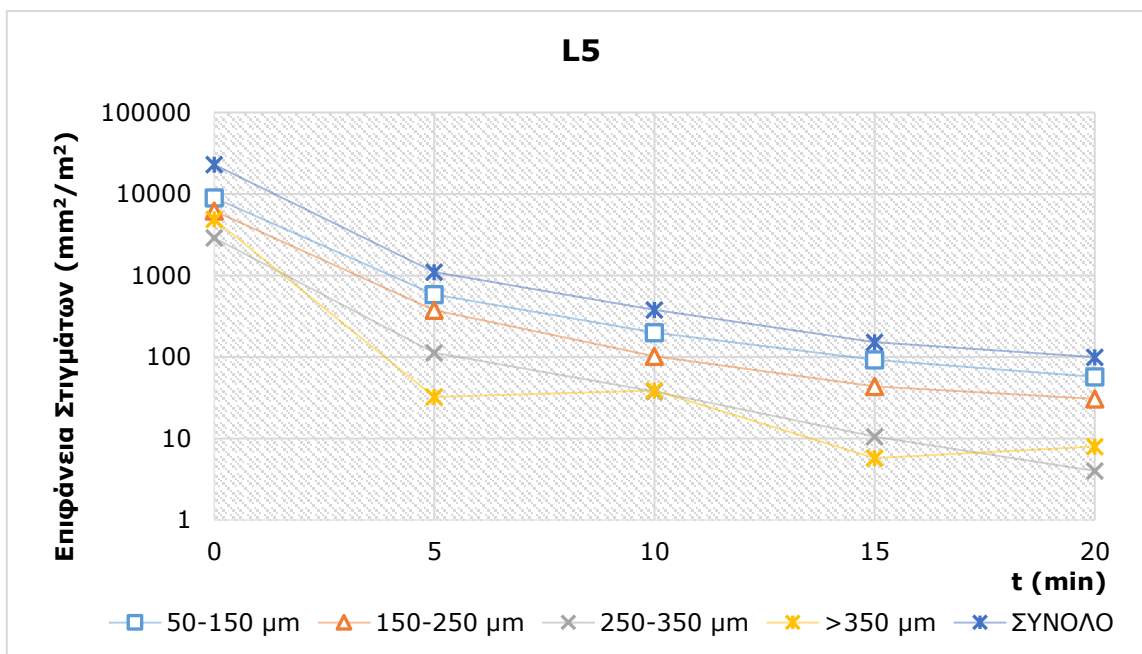
Στο **Διάγραμμα 63** φαίνονται τα αντίστοιχα με το **Διάγραμμα 62** με τη διαφορά πως σε αυτό παρουσιάζεται ο αριθμός και όχι η επιφάνεια των σιγμάτων. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε, λοιπόν, από 884.074 σίγματα/m² χαρτιού σε 28.819 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 96,7 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώθηκαν κατά 95,5 %, ενώ τα μικρότερα (50-150 μm) κατά 97,0 %. Τα τελευταία αποτελούσαν την πλειοψηφία του συνόλου των σιγμάτων.



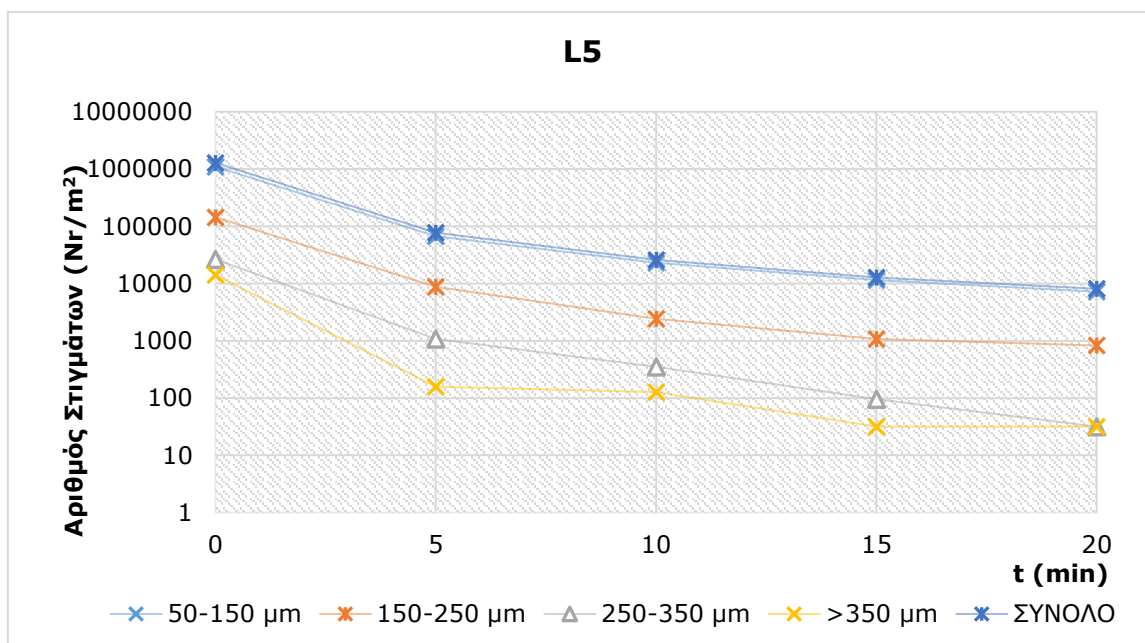
Διάγραμμα 64: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L4

Στο **Διάγραμμα 64** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα L4. Πριν το στάδιο της επίπλευσης τα χαρτιά που κατασκευάστηκαν παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 80,8 % και μετά το τέλος της επίπλευσης τα αντίστοιχα χαρτιά που κατασκευάστηκαν είχαν βαθμό ανάκλασης 91,0 %.

Στο **Διάγραμμα 65**, στο **Διάγραμμα 66** και στο **Διάγραμμα 67** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L5 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 65** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές.



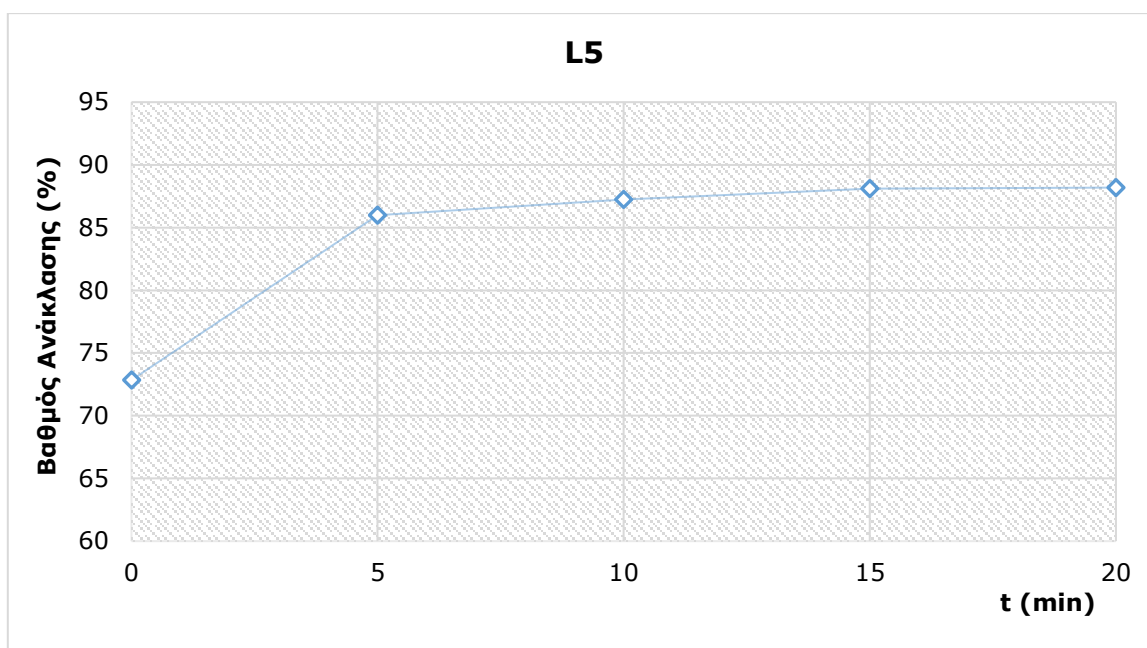
Διάγραμμα 65: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L5



Διάγραμμα 66: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L5

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 22.938 mm²/m² χαρτιού σε 100 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,6 %. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων (>350 μm) μειώθηκε από την τιμή 4.880 mm²/m² χαρτιού σε 8 mm²/m² χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 99,8 %.

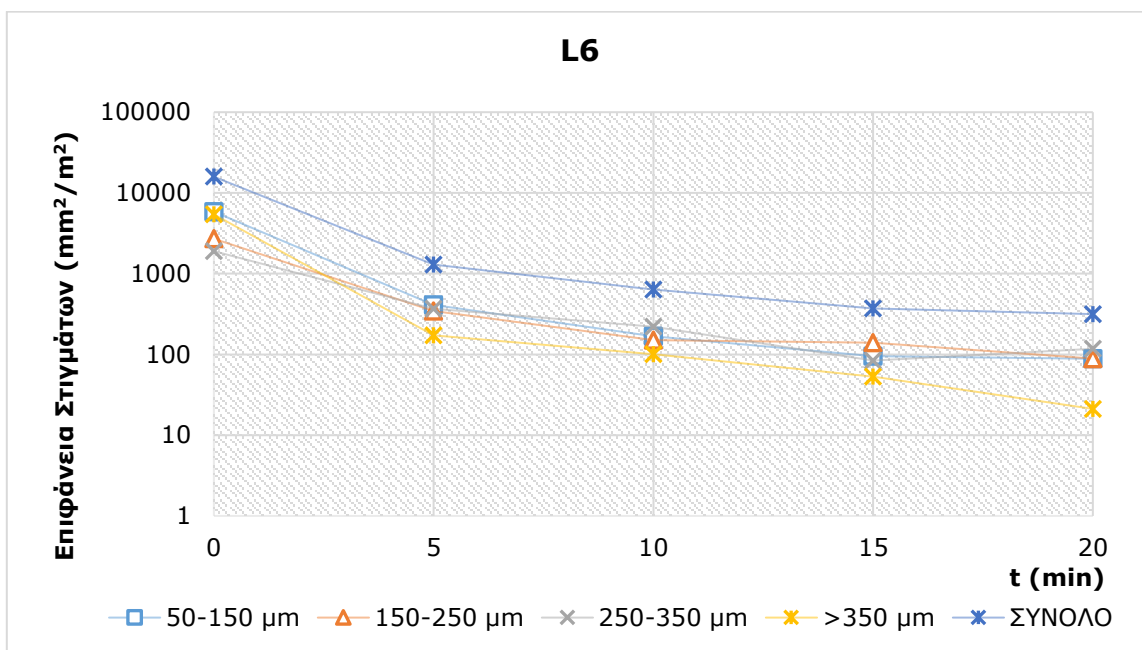
Στο **Διάγραμμα 66** φαίνεται πως, για την περίπτωση μελέτης του εκτυπωτή L5, ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.285.368 σίγματα/m² χαρτιού σε 8.085 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 99,4%. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 99,8 % αφού από 14.133 σίγματα/m² χαρτιού πριν το στάδιο της επίπλευσης μειώθηκε σε 32 σίγματα/m². Τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) φαίνεται πως και σε αυτή την περίπτωση αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά αυτά τα σίγματα αποτελούσαν το 85,6 % επί του συνόλου ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά αποτελούσαν ποσότητα που αντιστοιχεί στο 90,0 % επί του συνόλου.



Διάγραμμα 67: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L5

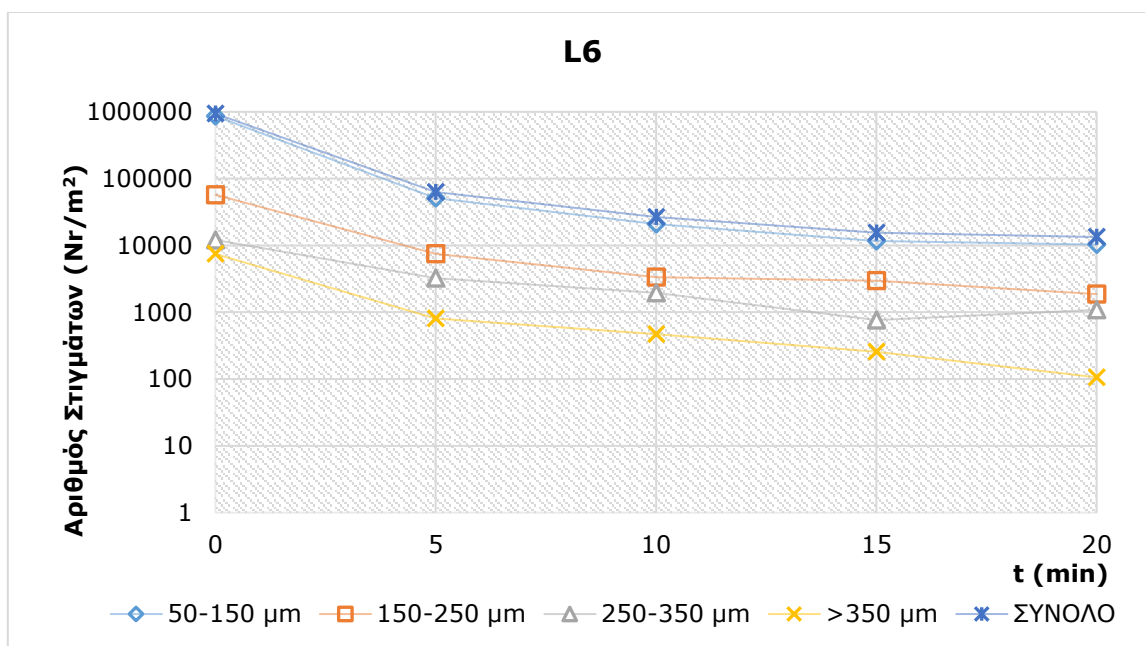
Στο **Διάγραμμα 67** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L5. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 72,8 % και τα απομελανωμένα 88,2 %.

Στο **Διάγραμμα 68**, στο **Διάγραμμα 69** και στο **Διάγραμμα 70** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L6 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 68** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές (t=0 min, t=5 min, t=10 min, t=15 min, t=20 min) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών (50-150 μm, 150-250 μm, 250-350 μm, >350 μm). Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 15.880 mm²/m² χαρτιού σε 315 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,0 %. Η επιφάνεια των σιγμάτων με μέγεθος μεγαλύτερο από 350 μm μειώθηκε σε ποσοστό 99,6 %, αφού στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκε επιφάνεια 5.418 mm²/m² χαρτιού ενώ στα απομελανωμένα 21 mm²/m². Η επιφάνεια των σωματιδίων με μέγεθος 50 έως 150 μm μειώθηκε από την τιμή 5.856 στην 88 mm²/m² χαρτιού, δηλαδή, σε ποσοστό 98,5 %.



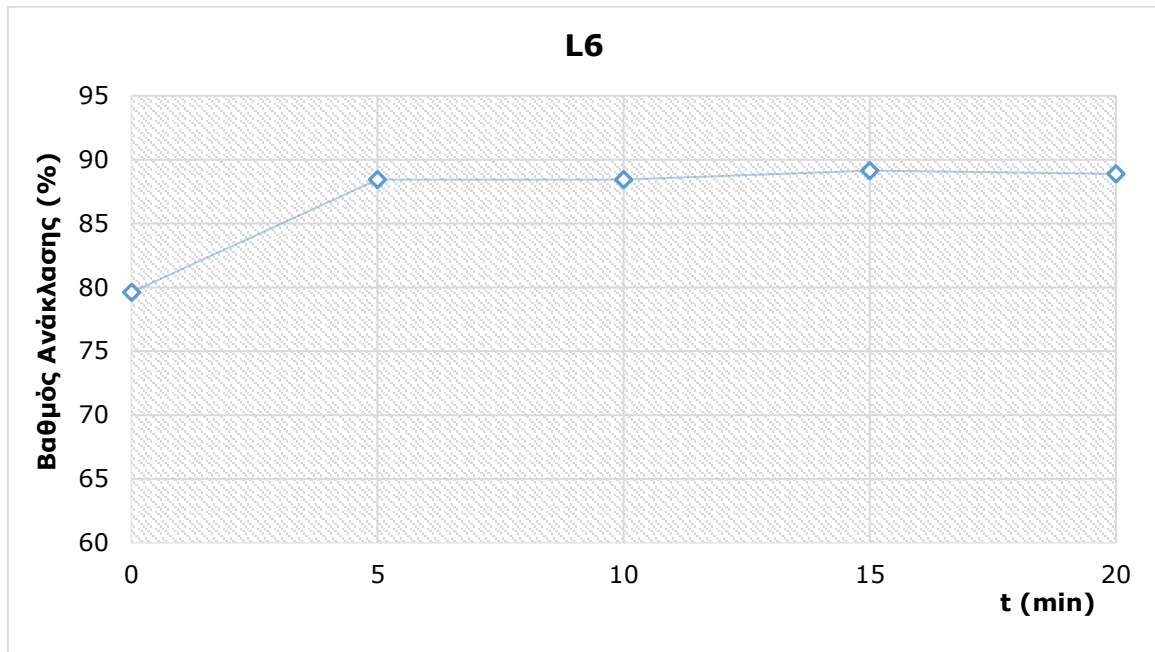
Διάγραμμα 68: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L6

Στο **Διάγραμμα 69** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων t_{oper} , ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης για την περίπτωση μελέτης του εκτυπωτή L6. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 938.187 σίγματα/ m^2 χαρτιού σε 13.369 σίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98,6 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν σε αριθμό 7.448 ανά m^2 χαρτιού πριν το στάδιο της επίπλευσης και μετρήθηκαν σε αριθμό 106 ανά m^2 χαρτιού μετά το τέλος της, δηλαδή, μειωμένα κατά 98,6 %. μετά τα 10 min επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί εξ ολοκλήρου. Διαπιστώθηκε πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Συγκεκριμένα, από τα 938.187 σίγματα/ m^2 που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση τα 861.347 σίγματα/ m^2 αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm , ποσότητα που αντιστοιχεί στο 91,8 % επί του συνόλου. Το αντίστοιχο ποσοστό στο τέλος της επίπλευσης μειώθηκε στο 77,1 %.



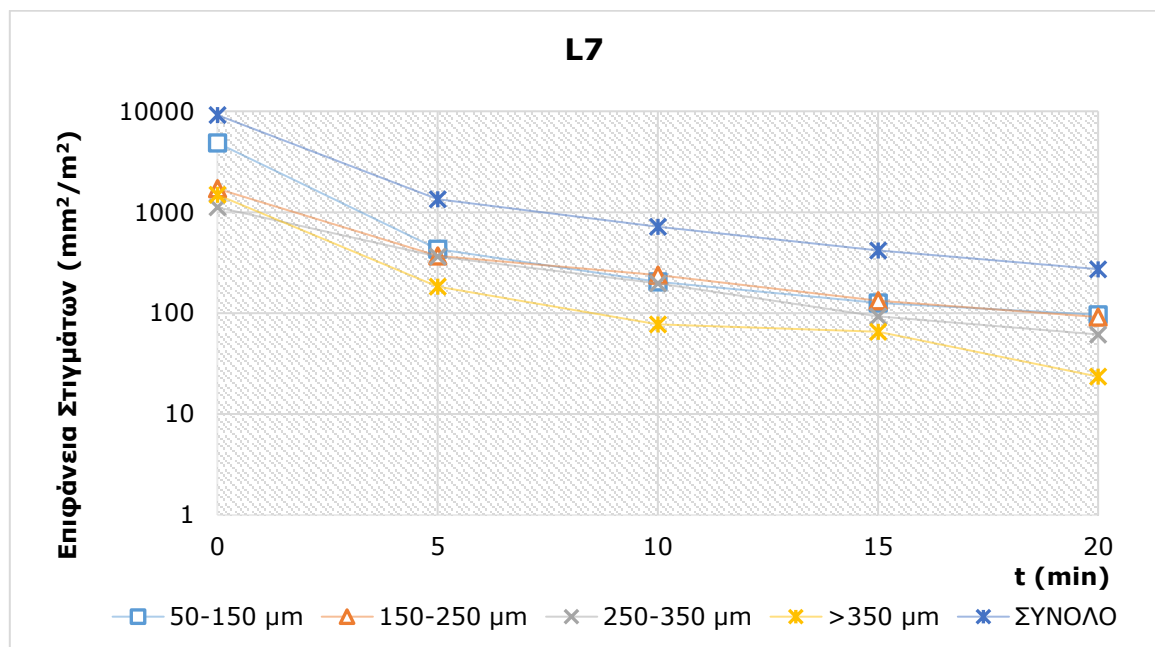
Διάγραμμα 69: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L6

Στο **Διάγραμμα 70** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L6. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 79,6 % ενώ τα απομελανωμένα 88,9 %.



Διάγραμμα 70: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L6

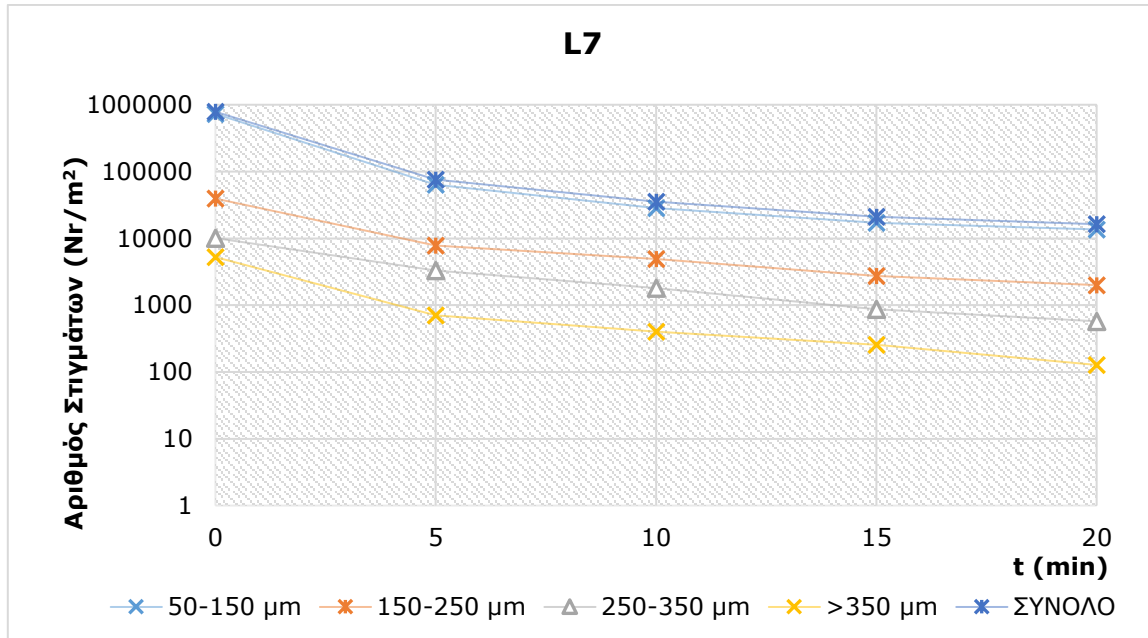
Στο **Διάγραμμα 71**, στο **Διάγραμμα 72** και στο **Διάγραμμα 73** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L7 (**Πίνακας 31**).



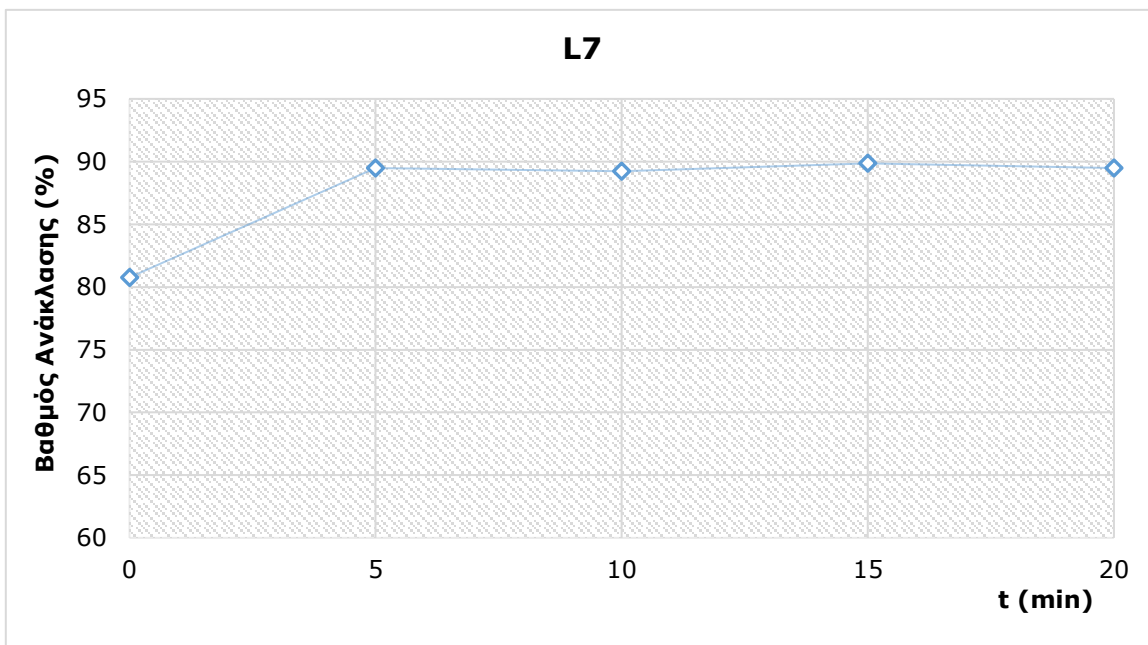
Διάγραμμα 71: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L7

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 71** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο όπως και στις άλλες περιπτώσεις μελέτης. Η συνολική

επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 9.178 mm²/m² χαρτιού σε 273 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97 %. Στο **Διάγραμμα 72** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner για την περίπτωση μελέτη του εκτυπωτή L7. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 784.889 σίγματα/m² χαρτιού σε 16.277 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 97,9 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μειώνονται από 5.241 σε 127 σίγματα/m². Η μείωση αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,5 %. Διαπιστώνεται και σε αυτή την περίπτωση πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων.



Διάγραμμα 72: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L7

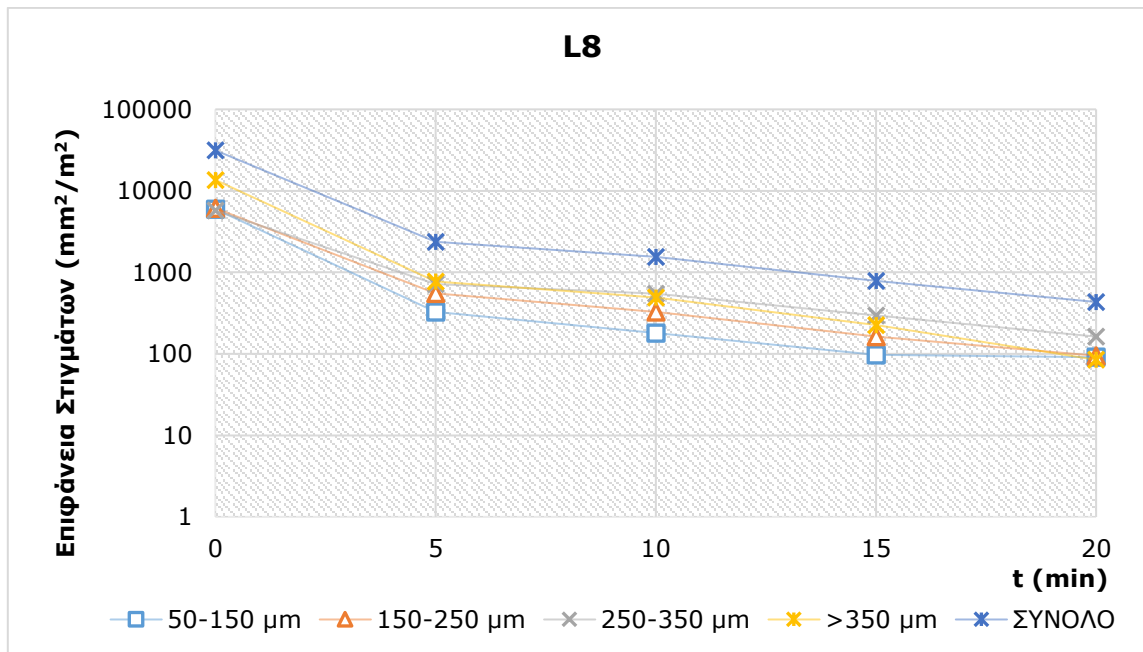


Διάγραμμα 73: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L7

Στο **Διάγραμμα 73** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L7. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 80,8 % και μετά από 5 min επίπλευσης τα

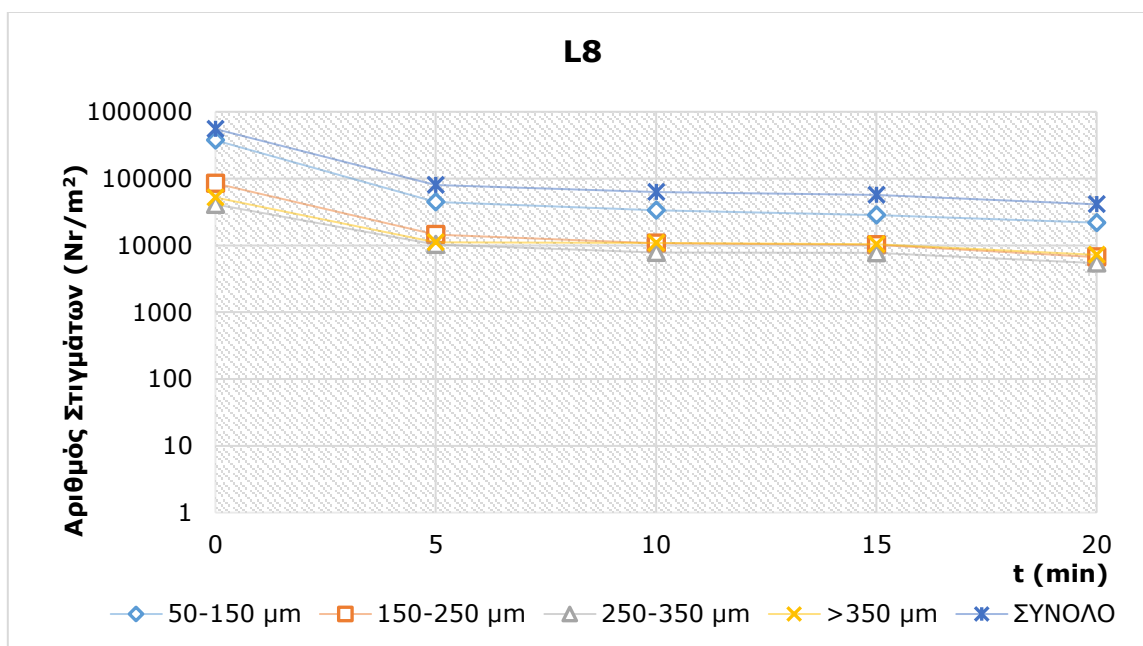
χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 89,5%, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή μέχρι το τέλος της επίπλευσης.

Στο **Διάγραμμα 74**, στο **Διάγραμμα 75** και στο **Διάγραμμα 76** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L8 (**Πίνακας 31**). Στο **Διάγραμμα 74** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης.



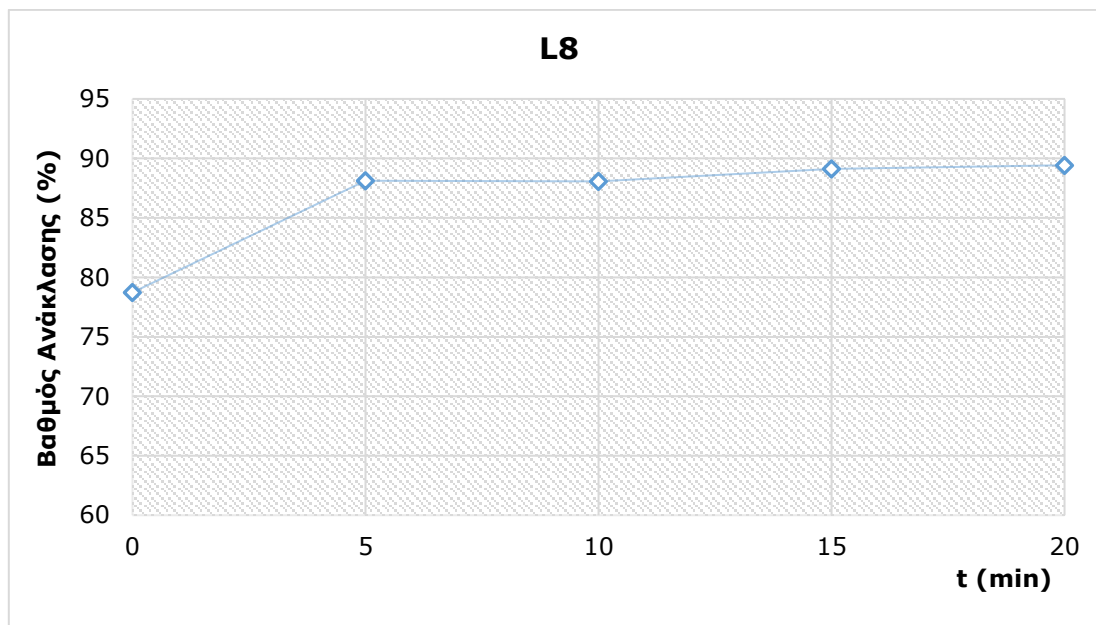
Διάγραμμα 74: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L8

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $31.486 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $433 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,6 %. Η συνολική επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων (>350 μm) μειώθηκε κατά 99,4 % ενώ των μικρότερων (50-150 μm) κατά 98,5 %.



Διάγραμμα 75: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L8

Στο **Διάγραμμα 75** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 552.395 σίγματα/m² χαρτιού σε 41.200 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 92,5 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) καταλάμβαναν στα απομελανωμένα επιφάνεια μεγέθους 52.160 mm²/m² χαρτιού ενώ στα απομελανωμένα 7.215 mm²/m². Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό μείωσης 86,2 %.

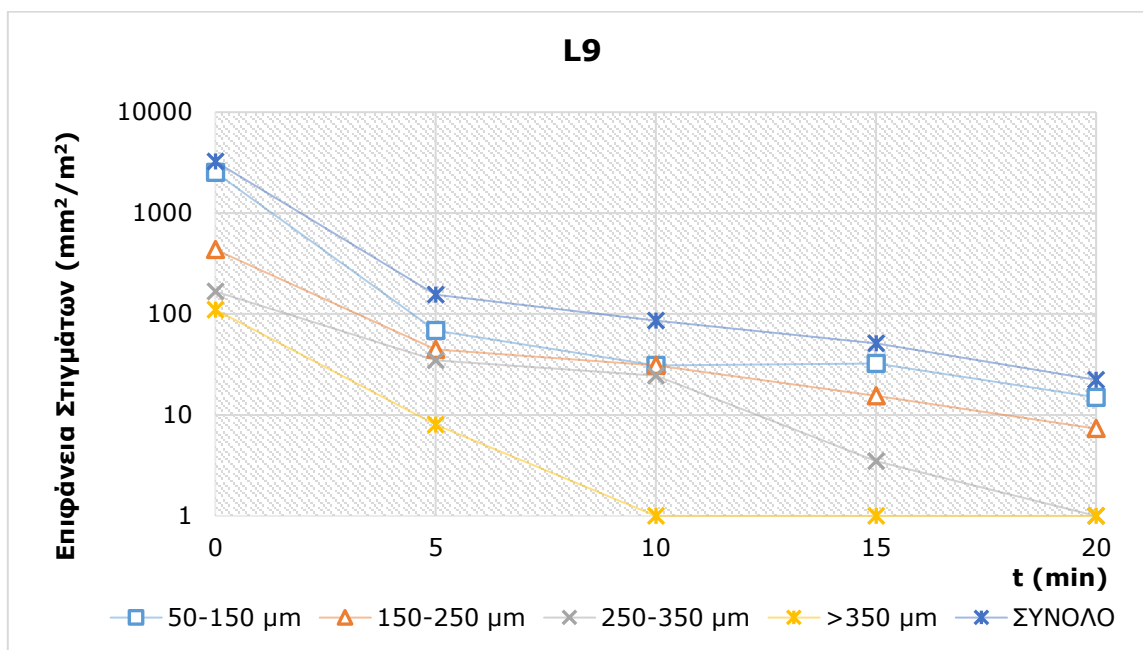


Διάγραμμα 76: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L8

Στο **Διάγραμμα 76** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L8. Ακριβώς πριν το στάδιο της επίπλευσης τα χαρτιά που παρήχθησαν εμφάνισαν βαθμό ανάκλασης 78,7 % και μετά το τέλος της επίπλευσης 89,4 %.

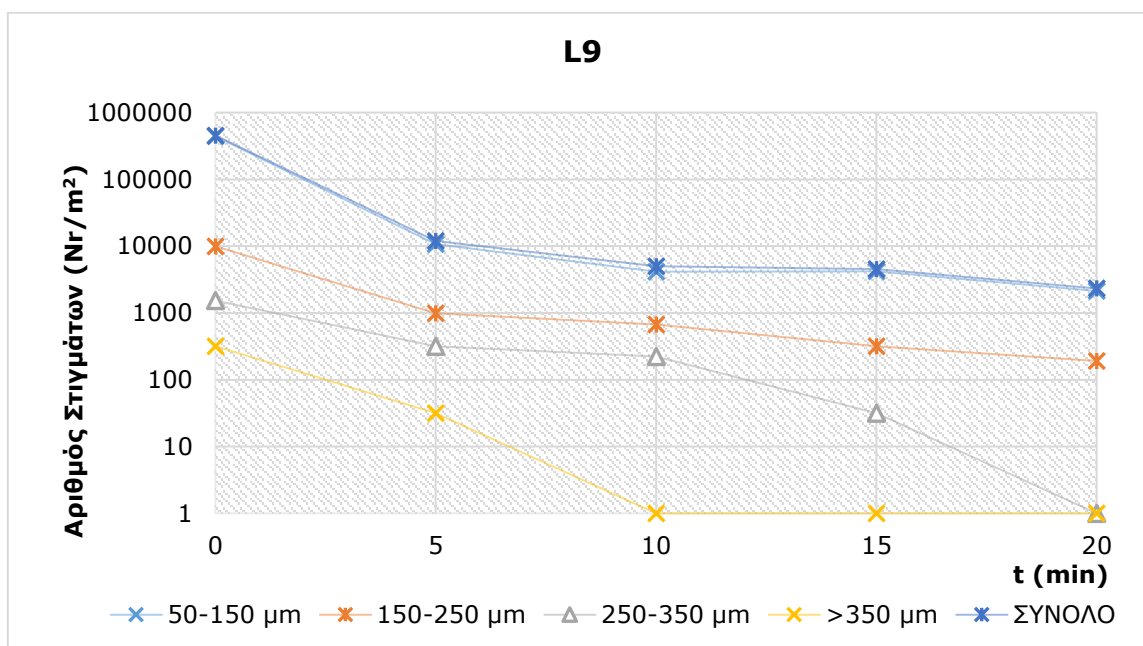
Στο **Διάγραμμα 77**, στο **Διάγραμμα 78** και στο **Διάγραμμα 79** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L9 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 77** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 3.244 mm²/m² χαρτιού σε 22 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,3 %. Πρέπει να επισημανθεί πως τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά τα 10 min επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί εξ ολοκλήρου.

Στο **Διάγραμμα 78** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 453.665 σίγματα/m² χαρτιού σε 2.324 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 99,5 %. Στο διάγραμμα αυτό, όπως και στο προηγούμενο, διαπιστώνεται πως τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετά τα 10 min επίπλευσης είχαν απομακρυνθεί πλήρως. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Συγκεκριμένα, από τα 453.665 σίγματα/m² που μετρήθηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση (t=0 min) τα 441.846 σίγματα/m² αποτελούσαν εκείνα με μέγεθος από 50 έως 150 μm, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 97,4 % επί του συνόλου. Το αντίστοιχο ποσοστό στο τέλος της επίπλευσης είναι 91,8 %.



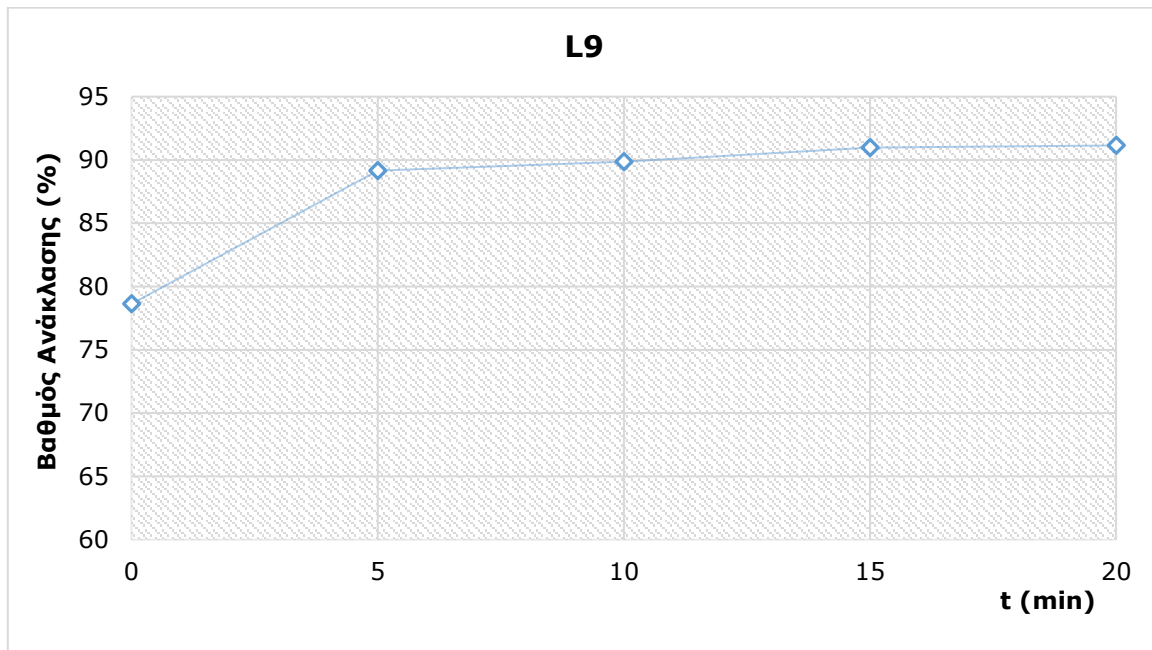
Διάγραμμα 77: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L9

Στο **Διάγραμμα 79** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L9. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 78,6 %. Τα απομελανωμένα χαρτιά είχαν βαθμό ανάκλασης 91,1 %.



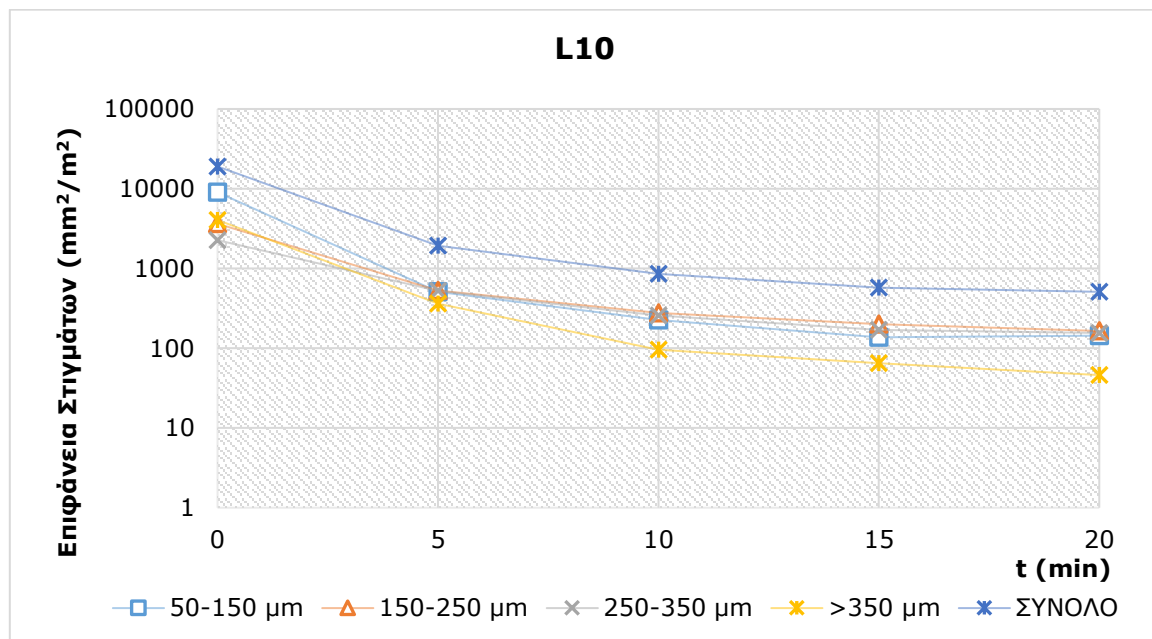
Διάγραμμα 78: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L9

Στο **Διάγραμμα 80**, στο **Διάγραμμα 81** και στο **Διάγραμμα 82** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L10 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 80** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές ($t=0$ min, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min, $t=20$ min) της επίπλευσης.



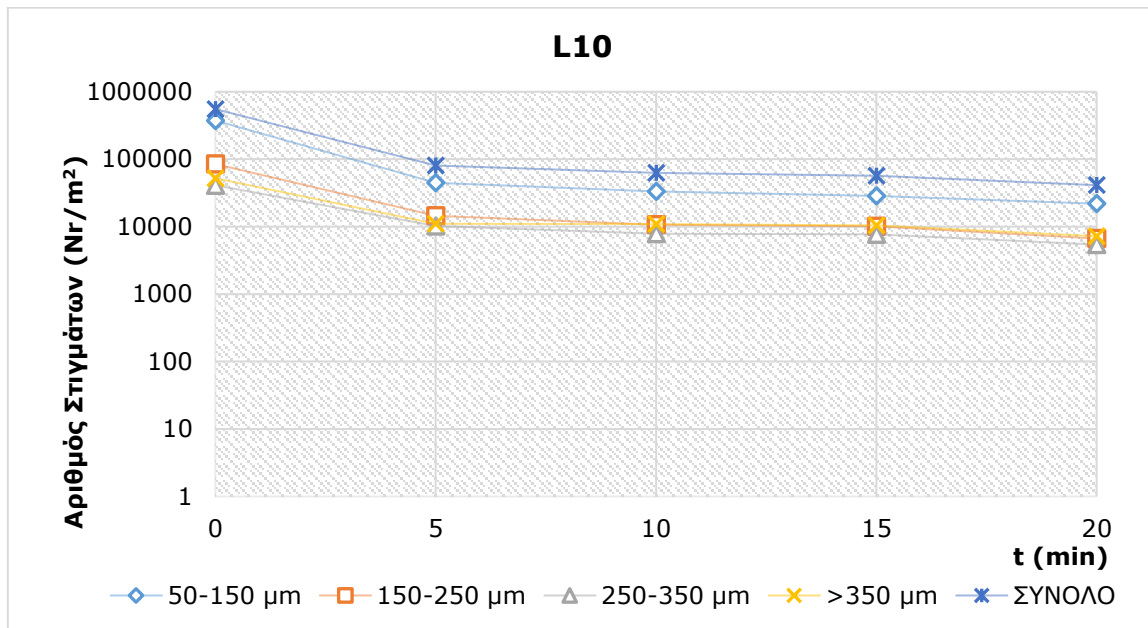
Διάγραμμα 79: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L9

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 18.997 mm²/m² χαρτιού σε 503 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,7 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) καταλάμβαναν στα απομελανωμένα επιφάνεια μεγέθους 4.055 mm²/m² χαρτιού ενώ στα απομελανωμένα 46 mm²/m². Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό μείωσης 98,9 %.



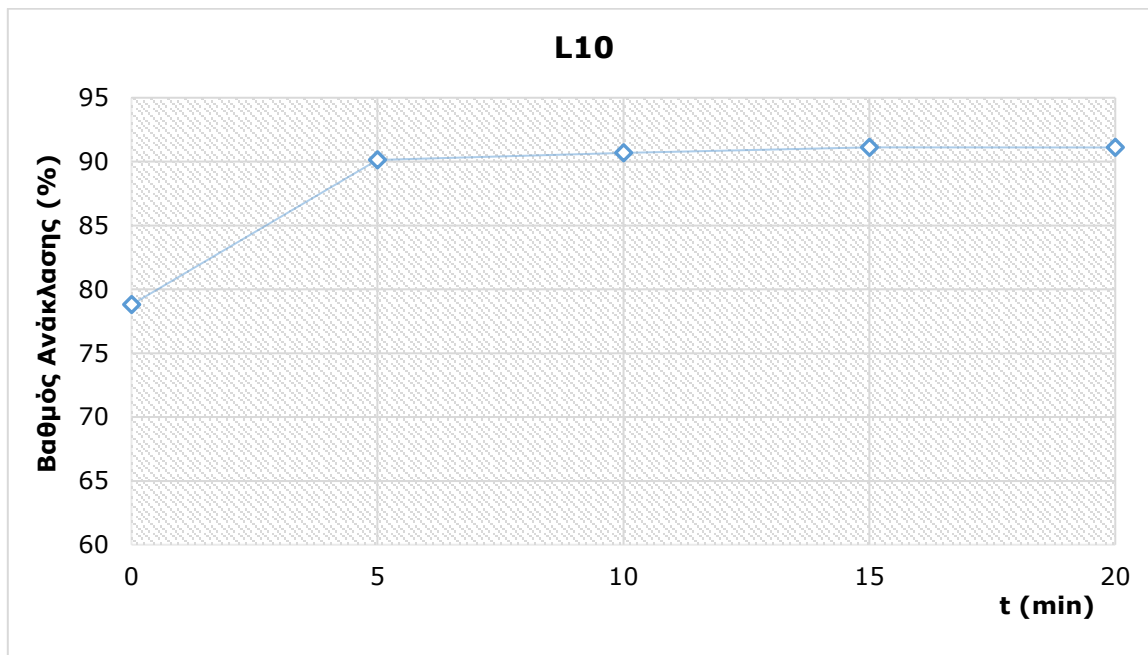
Διάγραμμα 80: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L10

Στο **Διάγραμμα 81** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 552.395 σίγματα/m² χαρτιού σε 41.200 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 92,5 %. Το πλήθος των μεγαλύτερων σωματιδίων (>350 μm) μειώθηκε από 52.160 σε 7.215 σίγματα/m², δηλαδή κατά 86,2 %, ενώ το πλήθος των μικρότερων (50-150 μm) από 374.311 σε 21.889 σίγματα/m², δηλαδή κατά 94,2 %.



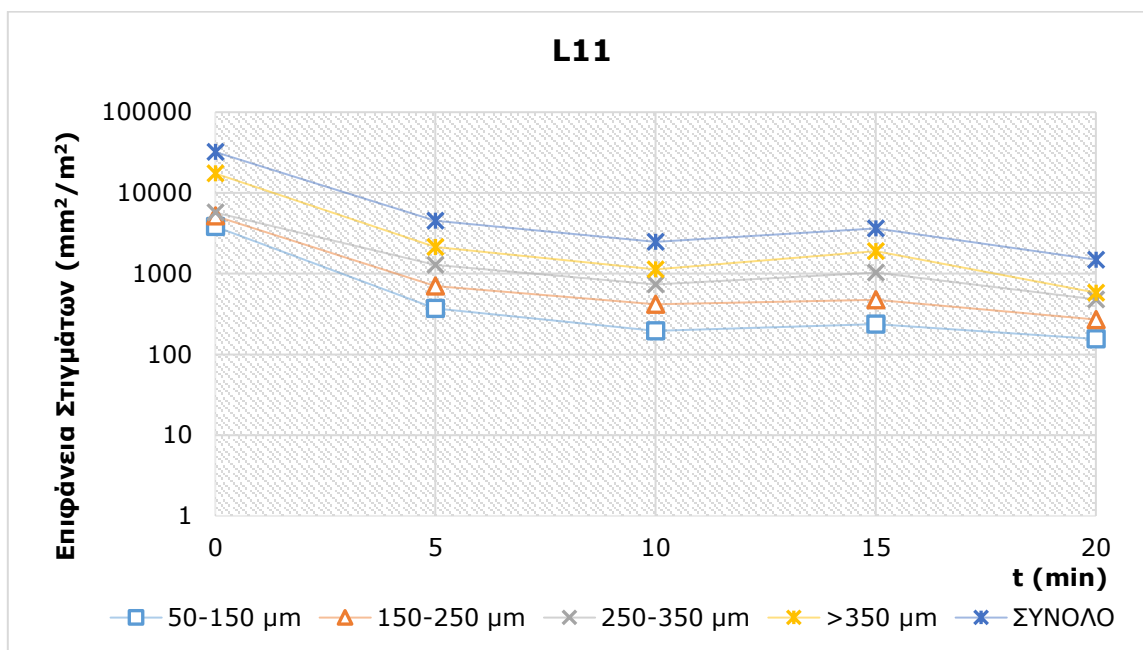
Διάγραμμα 81: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L10

Στο **Διάγραμμα 82** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στον εκτυπωτή L10. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 78,8 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 90,7 %, τιμή που διατηρήθηκε μέχρι το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 82: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L10

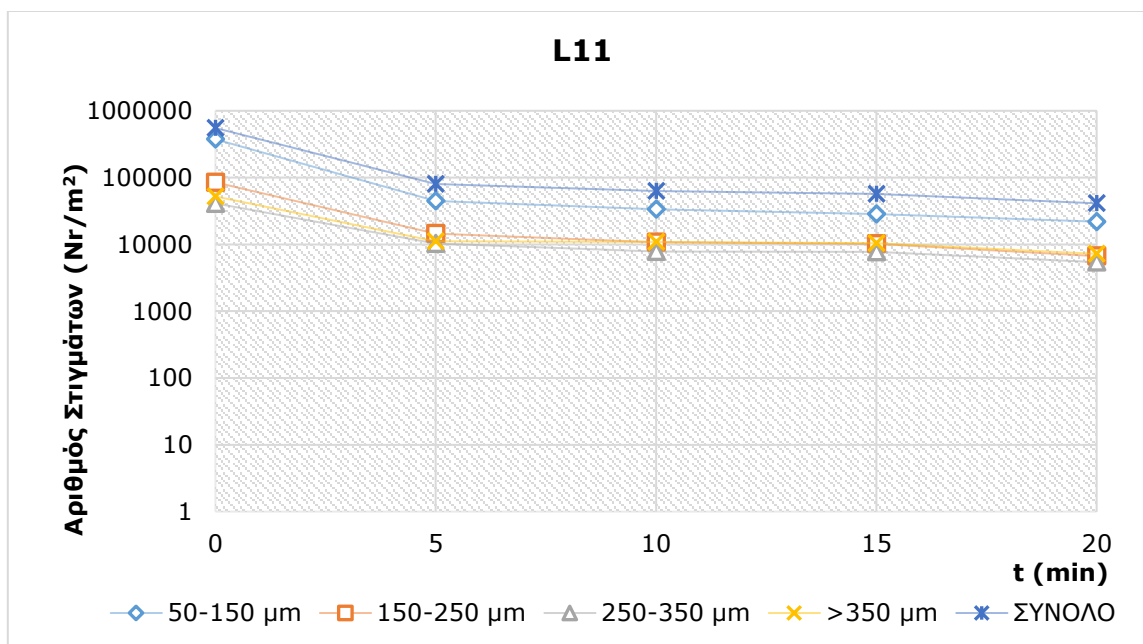
Στο **Διάγραμμα 83**, στο **Διάγραμμα 84** και στο **Διάγραμμα 85** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά έχουν τυπωθεί στον εκτυπωτή L11 (**Πίνακας 31**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 83** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές της επίπλευσης.



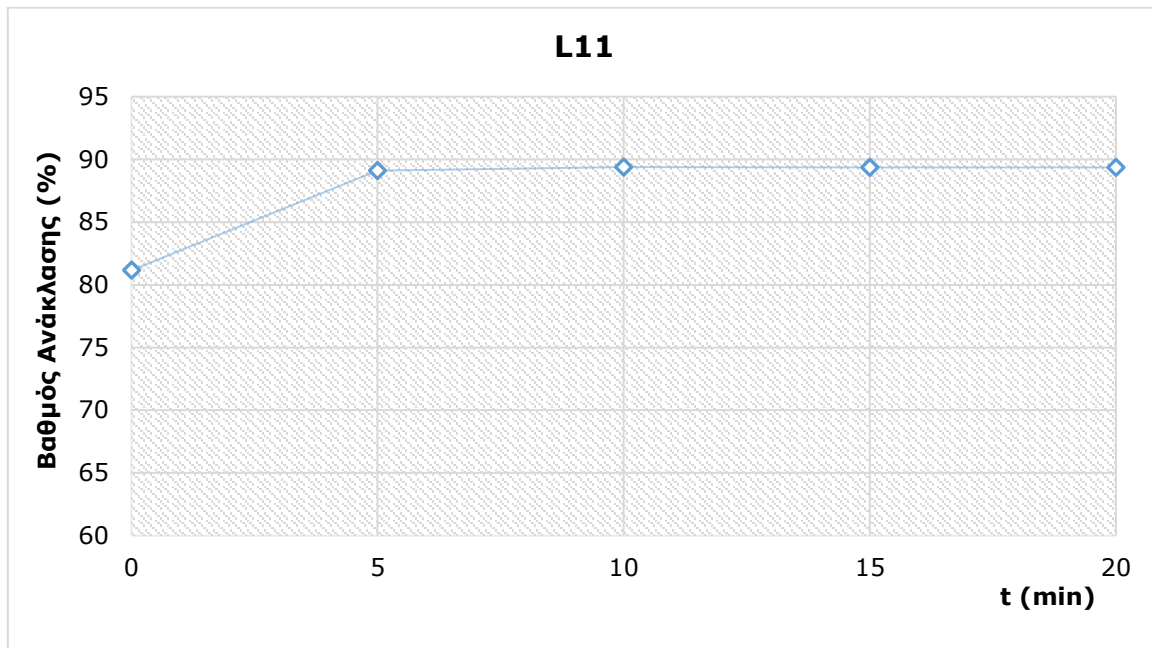
Διάγραμμα 83: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L11

Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $32.137 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $1.488 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 95,4 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) καταλάμβαναν στα απομελανωμένα χαρτιά συνολική επιφάνεια $17.419 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού ενώ στα απομελανωμένα $582 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό μείωσης 96,7 %.

Στο **Διάγραμμα 84** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner , ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 552.395 σίγματα/ m^2 χαρτιού σε 41.200 σίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 92,5 %. Το πλήθος των μεγαλύτερων σωματιδίων (>350 μm) μειώθηκε κατά 86,2 %, ενώ το πλήθος των μικρότερων (50-150 μm) κατά 96 %.



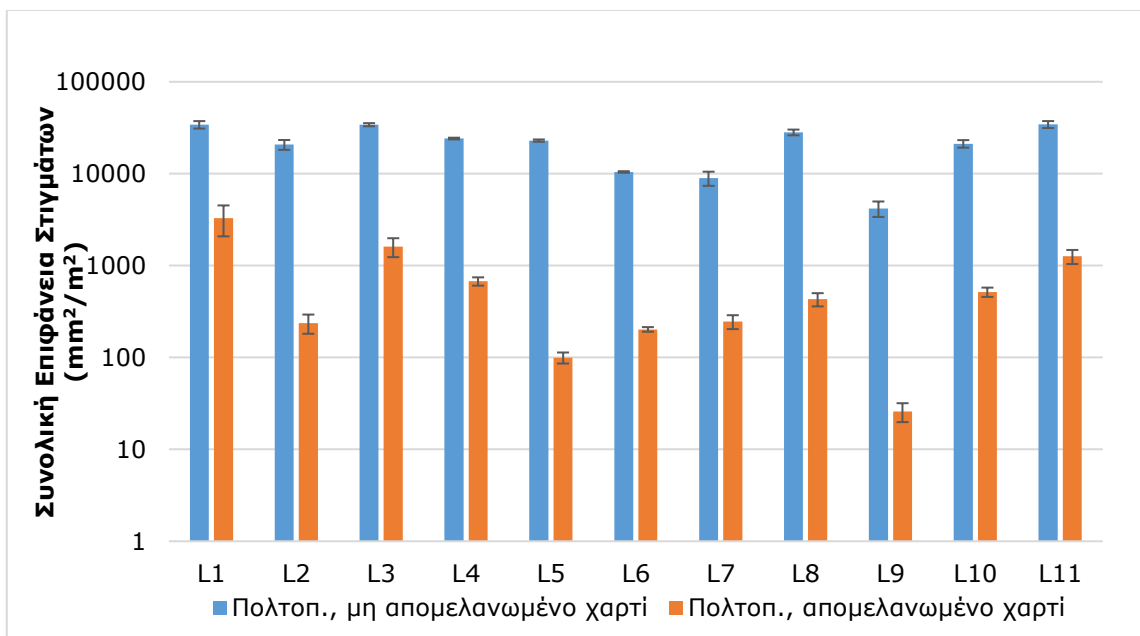
Διάγραμμα 84: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L11



Διάγραμμα 85: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για χαρτιά τυπωμένα στο μηχάνημα L11

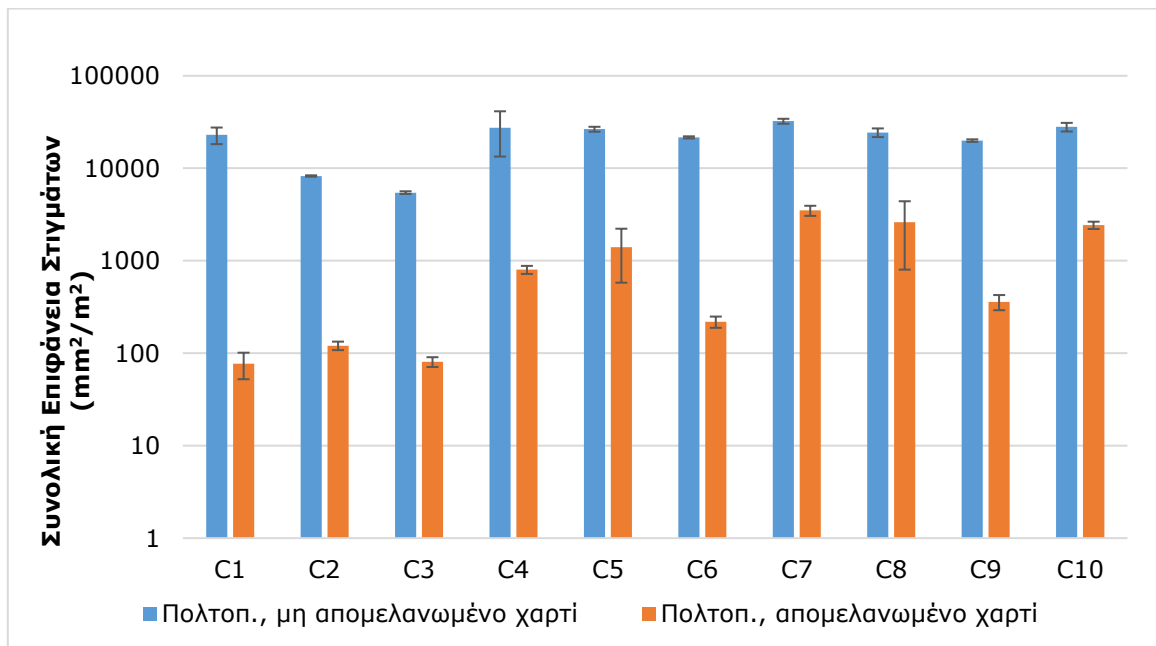
Στο **Διάγραμμα 85** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που τυπώθηκαν στο μηχάνημα L11. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 81,2 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 89,4 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.

Στο **Διάγραμμα 86** και στο **Διάγραμμα 87** δίνεται αντιστοίχως η επιφάνεια σιγμάτων (specks) πριν και μετά την απομελάνωση για την περίπτωση των χαρτιών που προέρχονται από εκτυπωτές laser και για την περίπτωση των χαρτιών που προέρχονται από φωτοαντιγραφικά μηχανήματα. Όπως έχει αναφερθεί, οι τιμές που δίνονται στα δύο διαγράμματα αφορούν μόνο τα σίγματα μεγέθους άνω των 50 μm, δηλαδή των ορατών δια γυμνού οφθαλμού.



Διάγραμμα 86: Συνολική επιφάνεια σιγμάτων, για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από εκτυπωτές laser, πριν και μετά την απομελάνωση

Παρατηρείται, λοιπόν, σημαντική διαφοροποίηση στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου αναλόγως του μηχανήματος από το οποίο προέρχονται. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των L5, L9, C1 και C3 η συνολική επιφάνεια των σιγμάτων στα χαρτιά που παράγονται μετά την επίπλευση είναι κάτω των $100 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Η απομελανωσιμότητα των συγκεκριμένων περιπτώσεων κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική για δύο λόγους: α) οι δοκιμές απομελάνωσης πραγματοποιήθηκαν σε πολύ ήπιες συνθήκες, δηλαδή με μηδαμινή χρήση βοηθητικών χημικών αντιδραστηρίων και ήπιες συνθήκες πολτοποίησης, και β) είναι αδύνατο στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη να παραχθεί απομελανωμένο χαρτί με μηδενική περιεχόμενη επιφάνεια σιγμάτων. Αναφορικά με το δεύτερο λόγο πρέπει να αναφερθεί πως πραγματοποιήθηκε μία σειρά δοκιμών απομελάνωσης με πρώτη ύλη ατύπωτο χαρτί (λευκό χαρτί χωρίς να έχει τυπωθεί). Διαπιστώθηκε πως τα χαρτιά που κατασκευάστηκαν μετά το στάδιο της επίπλευσης περιείχαν ποσότητα σιγμάτων συνολικής επιφάνειας που κυμαινόταν από 5 έως $20 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού. Το αποτέλεσμα αυτό αιτιολογείται από το γεγονός πως είναι πρακτικά αδύνατο με τον καθαρισμό (ακόμη και τον πιο ενδελεχή) των συσκευών να απομακρυνθούν πλήρως τα εναπομείναντα, από τα προηγούμενα πειράματα, σωματίδια μελανιού. Έτσι κατά τη μεταφορά του πολτού διαμέσου των σταδίων απομελάνωσης και, ακόμη, κατά τη δειγματοληψία πολτού στο στάδιο της επίπλευσης μεταφέρονται σε αυτόν σωματίδια μελανιού. Από την άποψη του οπτικού αποτελέσματος η ποσότητα αυτών των σιγμάτων είναι αμελητέα. Από την άλλη, σε περιπτώσεις όπως αυτές των L1, L3, L11, C4, C7, C8 και C10 η επιφάνεια των σιγμάτων στα χαρτιά που παράγονται μετά την απομελάνωση είναι άνω των $1000 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Η απομελανωσιμότητα των εν λόγω χαρτιών κρίνεται ως πάρα πολύ χαμηλή. Αξίζει να αναφερθεί πως, σύμφωνα με τους Carré et al. (2004) το επιθυμητό, από τις χαρτοβιομηχανίες, εύρος των τιμών της επιφάνειας σιγμάτων του απομελανωμένου χαρτιού κυμαίνεται μεταξύ των 2 και $5 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ (Carré et al. 2004).



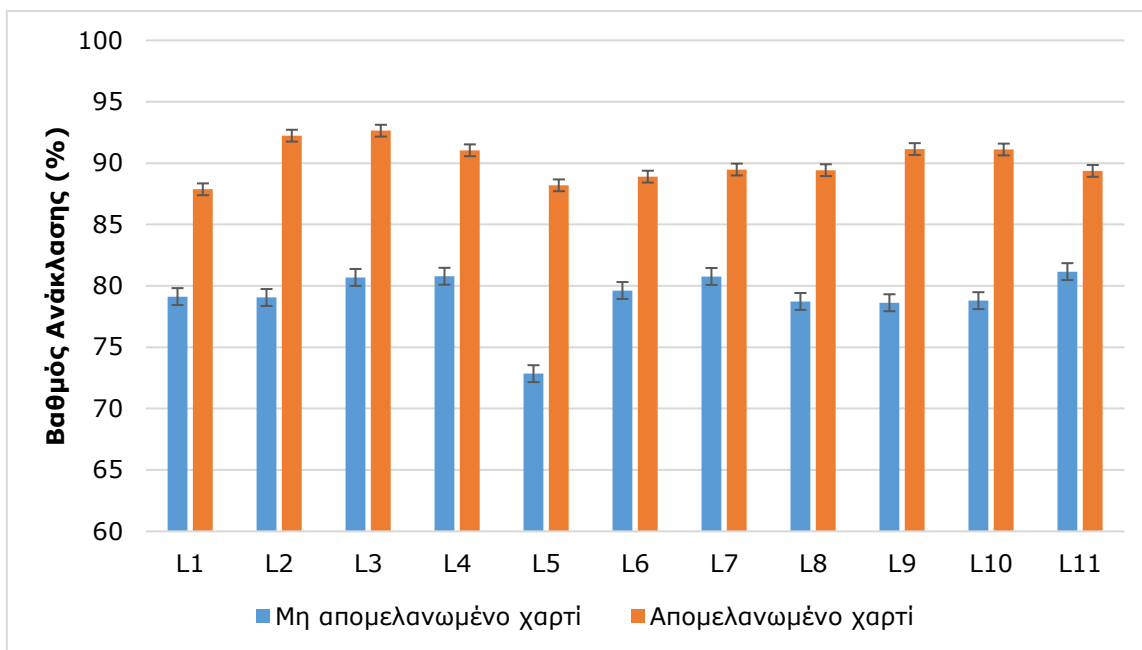
Διάγραμμα 87: Συνολική επιφάνεια σιγμάτων, για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, πριν και μετά την απομελάνωση

Αναφορικά με το βαθμό ανάκλασης (brightness) των χαρτιών που τυπώθηκαν σε εκτυπωτές laser και φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, η τιμή του οποίου αποτελεί μία ικανοποιητική ένδειξη της λευκότητας, δεν παρατηρήθηκαν πολύ σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των περιπτώσεων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα η τιμή του βαθμού ανάκλασης των απομελανωμένων χαρτιών κυμάνθηκε από 87 έως 93,5 %, περίπου.

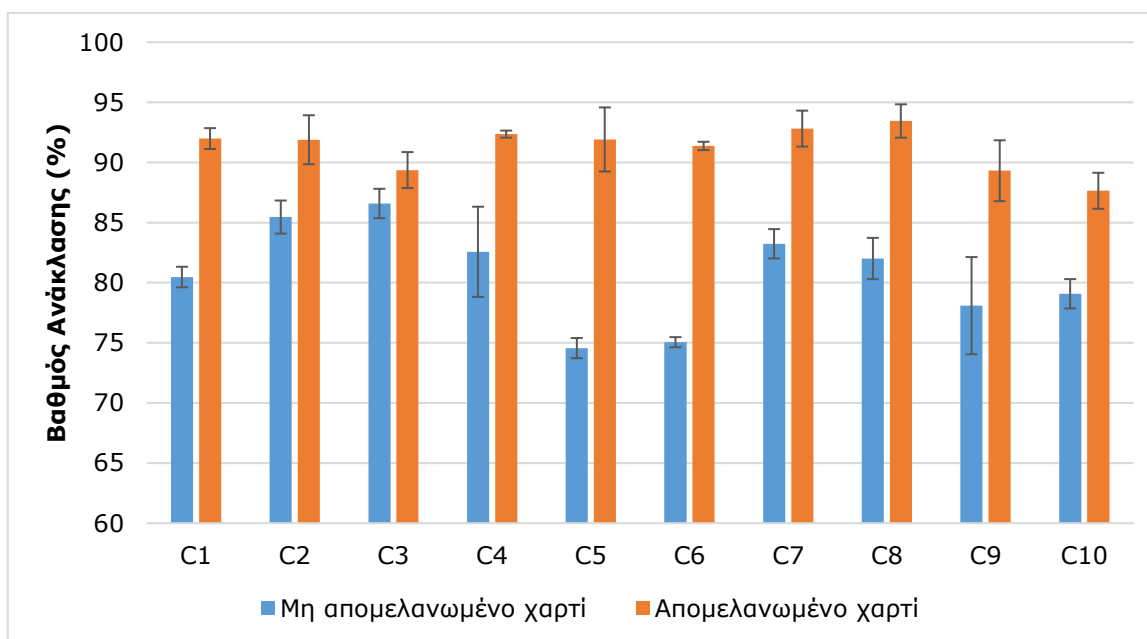
Στην περίπτωση των λευκών δοκιμών (όπου η πρώτη ύλη ήταν ατύπωτο χαρτί) η αντίστοιχη τιμή ήταν περίπου 94 %, γεγονός που υποδεικνύει πως σχεδόν όλα τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσιάζουν πολύ

υψηλή λευκότητα. Αυτό συνεπάγεται την αμελητέα ύπαρξη αόρατων σωματιδίων μελανιού στα απομελανωμένα χαρτιά.

Στο **Διάγραμμα 88** και στο **Διάγραμμα 89** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που αφορούν στο βαθμό ανάκλασης των χαρτιών που κατασκευάστηκαν πριν και μετά το στάδιο της επίπλευσης. Σε ό,τι αφορά τη σειρά πειραμάτων για τα χαρτιά που έχουν τυπωθεί σε εκτυπωτές laser παρατηρείται πως στις πέντε (5) από τις έντεκα (11) περιπτώσεις τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης μεγαλύτερο από 90 %. Ο αντίστοιχος βαθμός ανάκλασης παρουσιάστηκε στις επτά (7) από τις δέκα (10) περιπτώσεις απομελανωμένων χαρτιών που προέρχονται από εκτυπώσεις σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα.



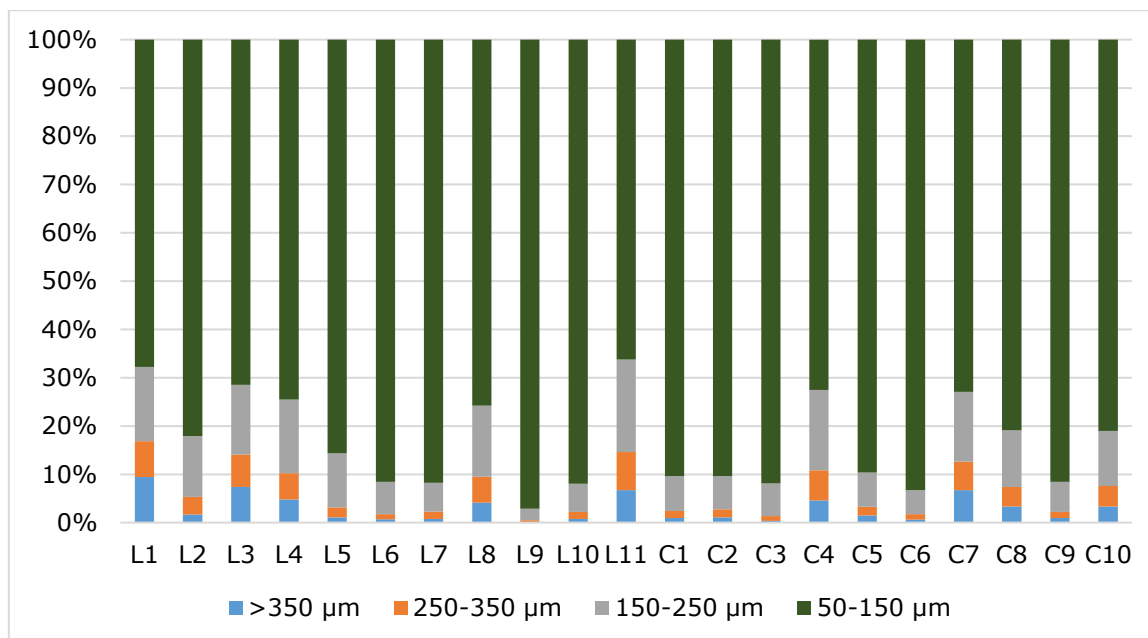
Διάγραμμα 88: Βαθμός ανάκλασης (%) για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από εκτυπωτές laser, πριν και μετά την απομελάνωση



Διάγραμμα 89: Βαθμός ανάκλασης (%) για το σύνολο των περιπτώσεων των χαρτιών που προέρχονται από φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, πριν και μετά την απομελάνωση

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα στο **Διάγραμμα 86** με αυτά στο **Διάγραμμα 88**, όπως, επίσης τα αποτελέσματα στο **Διάγραμμα 87** με αυτά στο **Διάγραμμα 89** παρατηρούμε πως ακόμη και περιπτώσεις που παρουσίασαν πολύ χαμηλή απομελανωσιμότητα από την άποψη των περιεχόμενων στιγμάτων στα τελικά φύλλα χαρτιού είχαν υψηλή τιμή βαθμού ανάκλασης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι περιπτώσεις L3, C4, C7 και C8. Σημαντικός παράγοντας απομελανωσιμότητας αποδεικνύεται το μέγεθος και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων μελανιού που παράγονται κατά την πολτοποίηση. Στο **Διάγραμμα 90** δίνεται η κατανομή των στιγμάτων στα χαρτιά των δειγμάτων που λαμβάνονται μετά την πολτοποίηση και πριν την επίπλευση (δηλαδή, πριν απομακρυνθούν τα μελάνια) ανά τάξη μεγέθους στιγμάτων μελανιού για το σύνολο των περιπτώσεων που μελετήθηκαν. Παρατηρείται πως εκείνες οι περιπτώσεις στις οποίες παράγονται μεγάλα σωματίδια μετά την πολτοποίηση (L1, L3, L4, L8, L11, C4, C7, C8, C10) είναι εκείνες που παρουσιάζουν τη μικρότερη απομελανωσιμότητα.

Στην προσπάθεια να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βάθος η επίδραση του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων toner στην αποτελεσματικότητα απομελάνωσης χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) (βλ. ενότητα 5.1) με τη βοήθεια του οποίου ελήφθησαν φωτογραφίες που μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση του φαινομένου.



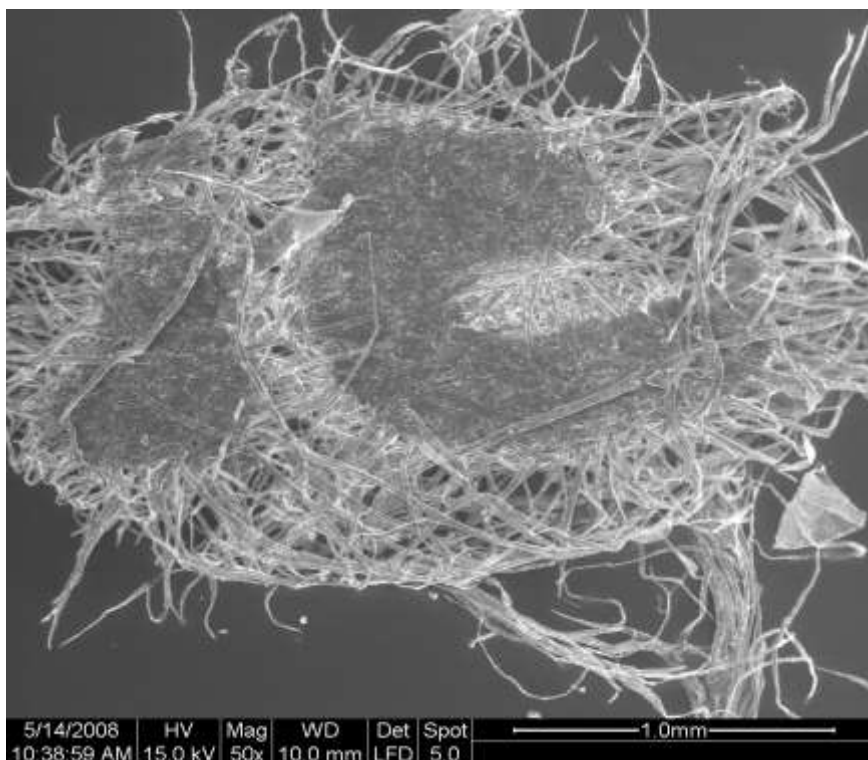
Διάγραμμα 90: Ποσοστιαία κατανομή μεγέθους στιγμάτων με το πέρας της πολτοποίησης

Στην **Εικόνα 45** φαίνεται μία ακραία περίπτωση, από την άποψη της εντάσεως του φαινομένου, όπου ένα συσσωμάτωμα μελανιού είναι πολύ μεγάλου μεγέθους και περιέχει πλήθος ινών, γεγονός που καθιστά αδύνατη την απομάκρυνσή του με τη μέθοδο της επίπλευσης, τόσο εξαιτίας των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του όσο και λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα των ινών.

Το σωματίδιο αυτό ελήφθη αμέσως μετά το στάδιο της πολτοποίησης καθώς απομονώθηκε από το αιώρημα του πολτού. Σωματίδια σαν αυτό της εικόνας έχουν ονομαστεί σε άλλη εργασία ως τριχώδη σωματίδια (hairy particles) (Vidotti et al. 1997). Στην περίπτωση της εικόνας το σωματίδιο μελέτης έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 2 mm και, ουσιαστικά, αποτελεί ένα σχηματισμό συγκολλημένων σωματιδίων toner που διαμορφώνουν ένα σχεδόν γράμμα στον οποίο έχουν περιπλεχθεί ίνες χαρτιού.

Διαπιστώνεται, λοιπόν, πως στην περίπτωση αυτή η πολτοποίηση δεν κατάφερε να κατακερματίσει τον εν λόγω σχηματισμό σε μικρότερα σωματίδια και να διαχωρίσει τα σωματίδια του toner από τις ίνες. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την **Εικόνα 46**, όπου φαίνεται ένα τμήμα τυπωμένου χαρτιού που περιέχει ένα μέρος ενός γράμματος, γίνεται φανερό πως ο σχηματισμός στην **Εικόνα 45** έχει παραμείνει όπως

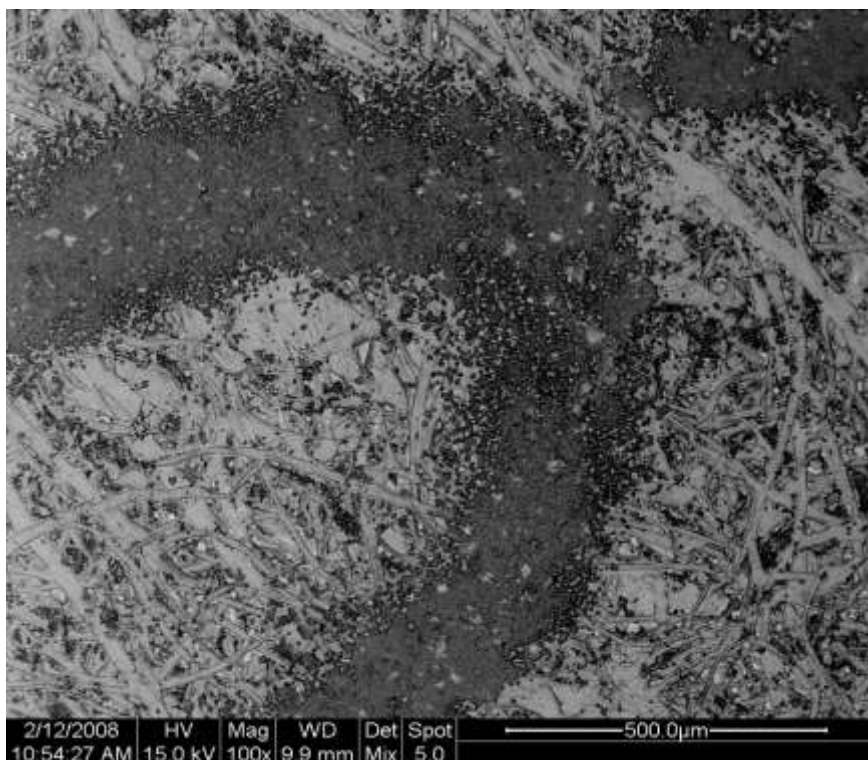
περίπου ήταν πριν το στάδιο της πολτοποίησης. Μία διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δύο εικόνων είναι η περιεκτικότητα σε πληρωτικά υλικά.



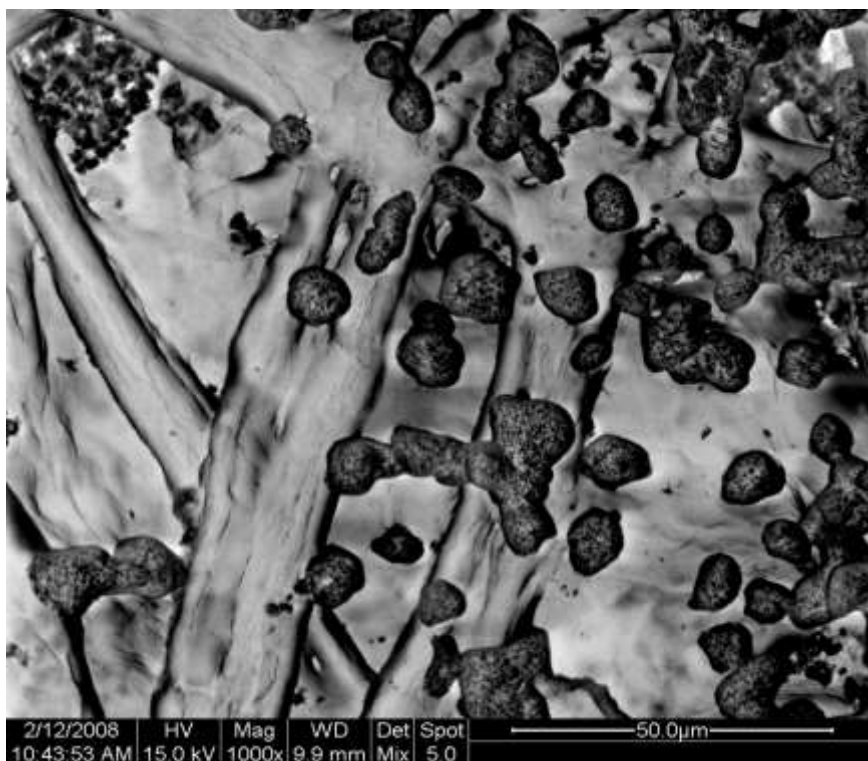
Εικόνα 45: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τριχώδες σωματίδιο μελανιού (hairy particle)

Αναλυτικότερα, στην **Εικόνα 45** δεν παρατηρούνται πληρωτικά υλικά αφού το σωματίδιο απομονώθηκε από τον πολτο μετά την πολτοποίηση με αποτέλεσμα τα πληρωτικά υλικά να υπάρχουν τώρα διασκορπισμένα στο αιώρημα του πολτού. Στην **Εικόνα 46** διαπιστώνεται πως ανάμεσα στις ίνες περιέχεται ποσότητα πληρωτικών υλικών σε ποσότητα περίπου 19 % όπως μετρήθηκε βάσει της Προτύπου Μεθόδου TAPPI T 211 om-93. Τα σωματίδια του toner που φαίνονται στην **Εικόνα 45** περιέχουν συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού.

Στην **Εικόνα 47** φαίνεται σε μεγέθυνση η κεντρική περιοχή της φωτογραφίας στην **Εικόνα 46**. Παρατηρείται πως έξω από την περιοχή του τυπωμένου γράμματος υπάρχουν διασκορπισμένα σωματίδια toner μεγέθους μικρότερου από 50 μm . Τα σωματίδια αυτά είναι αόρατα με μακροσκοπική παρατήρηση, δεν έχουν συγκολληθεί προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων και φαίνεται να απομακρύνονται ικανοποιητικά μέσω της επίπλευσης αφού η λευκότητα των απομελανωμένων χαρτιών ήταν σε γενικές γραμμές ικανοποιητική (βλ. **Διάγραμμα 88** και **Διάγραμμα 89**). Υπενθυμίζεται πως η λευκότητα του χαρτιού καθορίζεται κυρίως από την ύπαρξη έγχρωμων (στην περίπτωση μας μαύρων) αόρατων, δια γυμνού οφθαλμού, σωματιδίων μελανιών τα οποία προσδίδουν στην επιφάνεια μία σκούρα (στην περίπτωση μας γκρίζα) όψη.

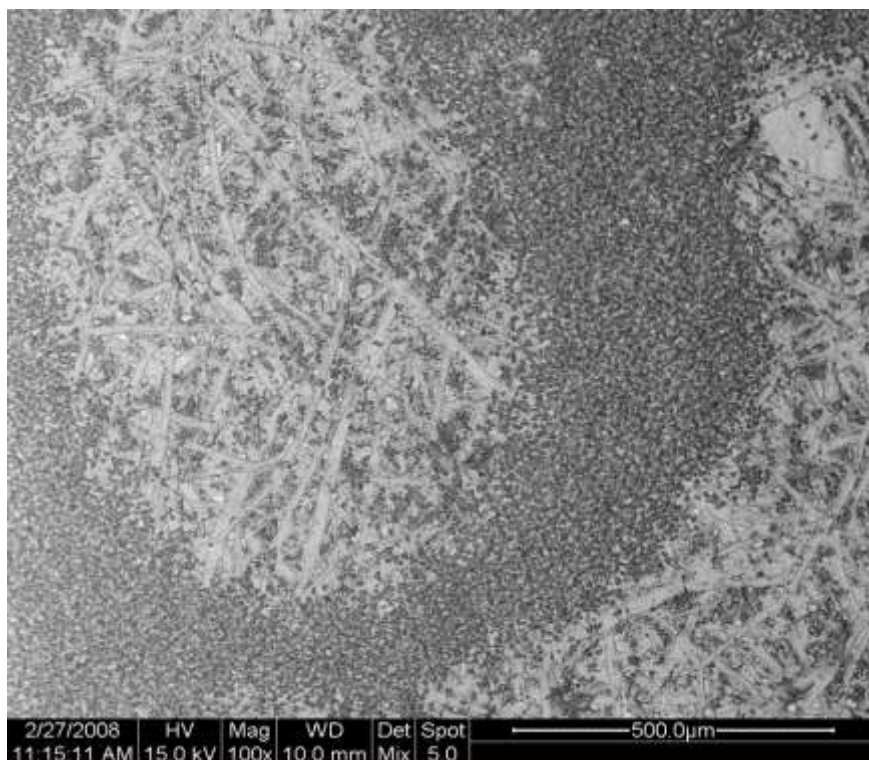


Εικόνα 46: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα τυπωμένου γράμματος σε χαρτί



Εικόνα 47: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα τυπωμένου γράμματος σε χαρτί (η Εικόνα 46 σε μεγέθυνση)

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η **Εικόνα 48** που αναπαριστά ένα σύστημα σωματιδίων toner που αποτελούν ένα τμήμα ενός γράμματος. Η διαφορά με την **Εικόνα 46** είναι πως στην περίπτωση αυτή (**Εικόνα 48**) τα σωματίδια του toner δεν έχουν συγκολληθεί ούτε μεταξύ τους, ούτε με το υπόστρωμα.

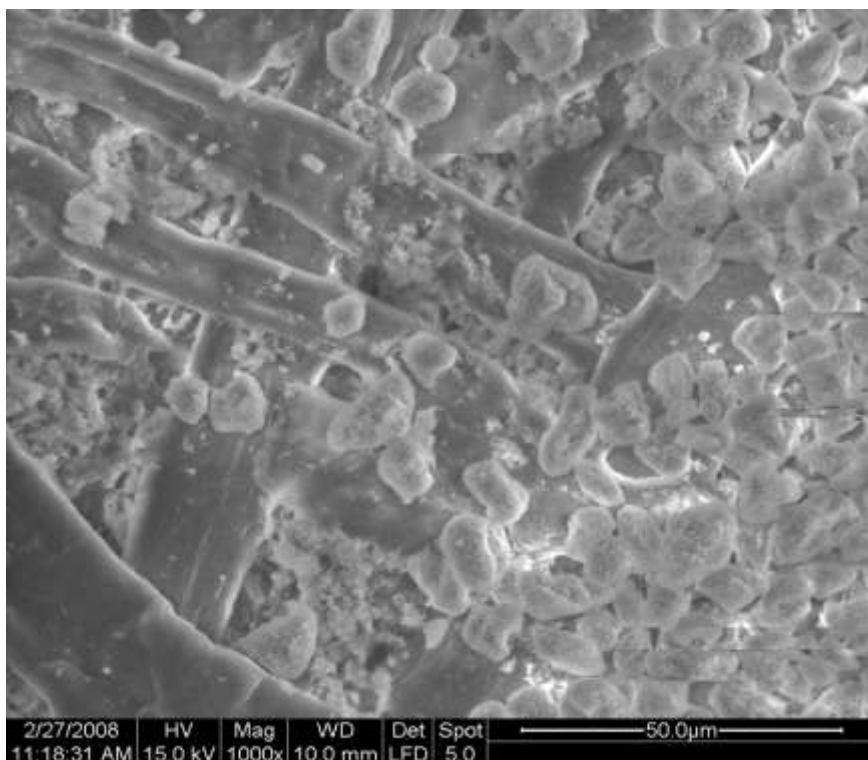


Εικόνα 48: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα ατύπωτου γράμματος σε χαρτί

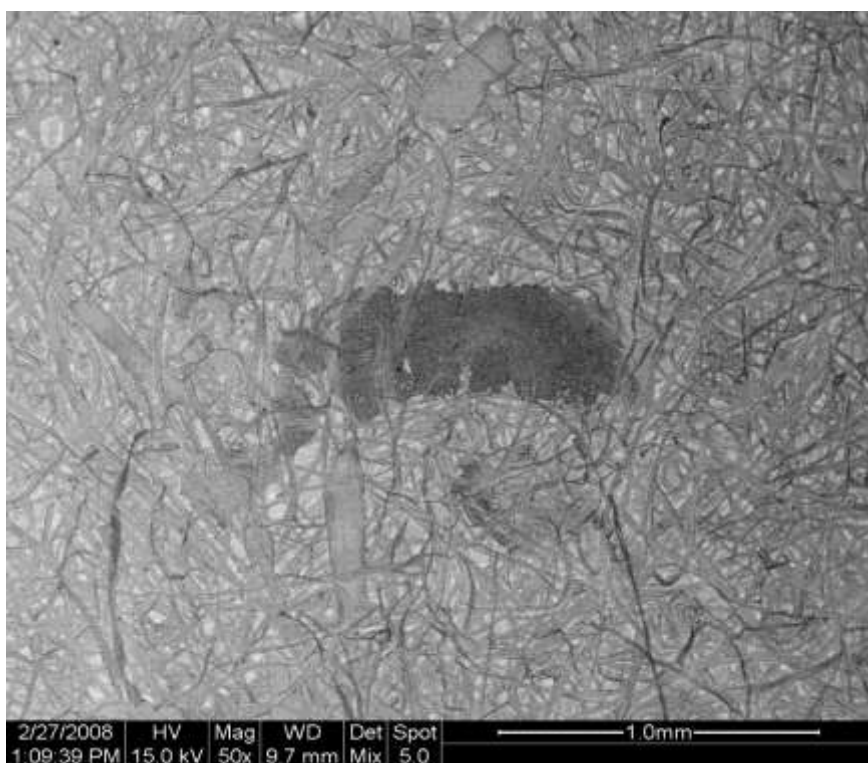
Αυτό επετεύχθη λαμβάνοντας το χαρτί από το φωτοαντιγραφικό μηχάνημα κάποια στιγμή πριν το στάδιο θέρμανσης και συμπίεσης του με τη βοήθεια των κυλίνδρων και ακριβώς μετά την επικάλυψη πάνω στο υπόστρωμα των σωματιδίων του toner και το σχηματισμό του επιθυμητού αντιγράφου. Τα σωματίδια του toner στην περίπτωση αυτή συνδέονται με το υπόστρωμα ελαφρά με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Για να γίνει αντιληπτό αυτό πρέπει να τονισθεί πως τα εν λόγω σωματίδια μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα από το χαρτί, όπως και η σκόνη από μία επιφάνεια.

Η **Εικόνα 49** αποτελεί ουσιαστικά την **Εικόνα 48** σε μεγέθυνση και μπορεί να συγκριθεί με την **Εικόνα 47**. Διαπιστώνεται, έτσι, πως τα σωματίδια του toner πριν συγκολληθούν πάνω στο χαρτί έχουν πολύ μικρό μέγεθος και η συγκόλλησή τους οδηγεί σε ένα μεγάλο συσσωμάτωμα που φέρει και ίνες. Το μέγεθος, το σχήμα και η πυκνότητα αυτών των σχηματισμών μετά την πολτοποίηση καθορίζει και την δυνατότητα απομάκρυνσής τους.

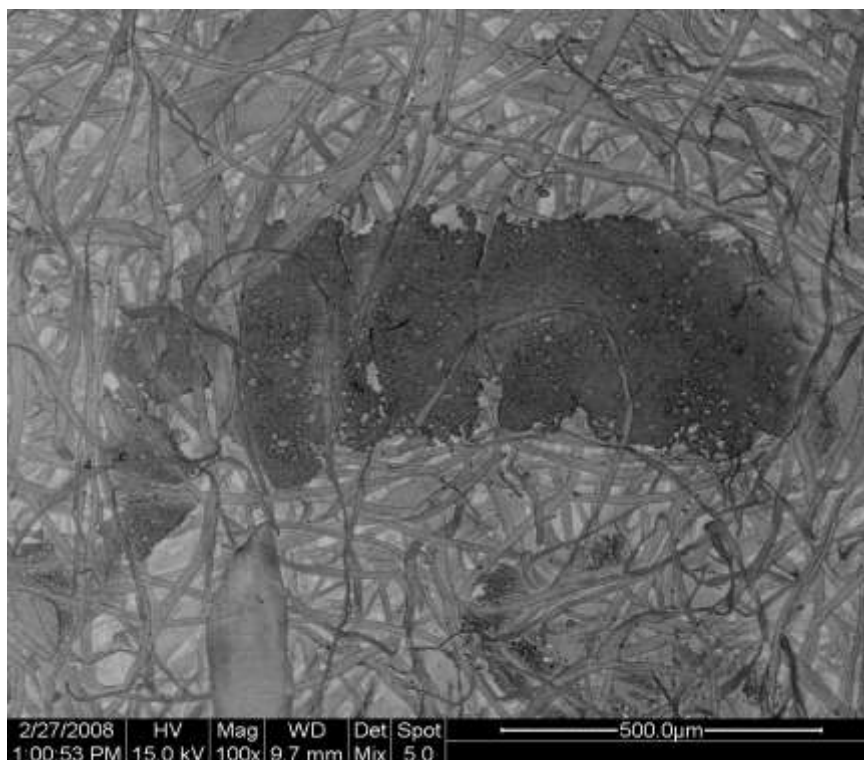
Στην **Εικόνα 50** φαίνεται μία περισσότερο τυπική περίπτωση σωματιδίου μελανιού που δεν μπορεί να απομακρυνθεί κατά την απομελάνωση λόγω μεγέθους και γεωμετρικών χαρακτηριστικών. Η εικόνα αυτή έχει ληφθεί από χαρτί που κατασκευάστηκε μετά το τέλος της επίπλευσης. Το μέγεθος του σωματιδίου toner είναι μεγαλύτερο από 500 μm και το σχήμα του είναι επιμηκυμένο. Και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά καθιστούν αδύνατη την απομάκρυνσή του μέσω των ανερχόμενων φυσαλίδων στο αιώρημα της επίπλευσης. Στην εικόνα αυτή φαίνεται, επίσης, πως τα χαρτιά που παράγονται μετά την επίπλευση περιέχουν πολύ μικρότερη ποσότητα πληρωτικών υλικών από το αρχικά χαρτιά που επιχειρήθηκε να απομελανθούν. Στην **Εικόνα 51** φαίνεται η **Εικόνα 50** σε μεγέθυνση. Διαπιστώνεται λοιπόν πως μετά την πολτοποίηση τα αποκολλημένα συσσωμάτωμα toner σχηματίζουν επίπεδους επιμήκεις σχηματισμούς. Οι εν λόγω σχηματισμοί σε άλλες εργασίες έχουν αναφερθεί ως two-dimensional flakes (Li et al. 1995).



Εικόνα 49: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά τμήμα ατύπωτου γράμματος σε χαρτί (η Εικόνα 48 σε μεγέθυνση)



Εικόνα 50: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά μεγάλων διαστάσεων και επιμήκες σωματίδιο μελανιού



Εικόνα 51: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που αναπαριστά μεγάλων διαστάσεων και επιμήκης σωματίδιο μελανιού

Εκ των ανωτέρω αποτελεσμάτων διαπιστώνεται πως τη χαμηλότερη απομελανωσιμότητα (συνολική επιφάνεια στιγμάτων μεγαλύτερη από $1.000 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ απομελανωμένου χαρτιού) παρουσιάζουν, ουσιαστικά, εκείνα τα χαρτιά που έχουν τυπωθεί με ξηρογραφικά μελάνια που περιέχουν συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού. Αναλυτικότερα, ο **Πίνακας 39** παρουσιάζει τις περιπτώσεις κατά τις οποίες τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν τα πιο φτωχά αποτελέσματα από την άποψη των οπτικών ιδιοτήτων. Διαπιστώνεται πως σε όλες τις περιπτώσεις που στο απομελανωμένο χαρτί περιέχονται στιγμάτα συνολικής επιφάνειας μεγαλύτερης από $1.000 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ το toner βασιζόταν σε συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού συνοδεύονται από οξειδία σιδήρου, τα οποία γενικώς χρησιμοποιούνται σε χαμηλής ταχύτητας μηχανήματα τύπωσης (L1, L3, L11, C4, C10), όπως αναφέρθηκε ήδη στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας. Συνεπώς, η ύπαρξη των οξειδίων του σιδήρου, η αργή ταχύτητα τύπωσης ή ο συνδυασμός τους θεωρείται πιθανόν ότι αποτελούν δυσμενείς παράγοντες απομελανωσιμότητας.

Επίσης, σημειώνεται πως κατά το στάδιο της συγκόλλησης των σωματιδίων toner στο χαρτί, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία τύπωσης των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων (με αύξηση της θερμοκρασίας του τυμπάνου έως τους $200 \text{ }^\circ\text{C}$ και με εφαρμογή πίεσης), οι ομάδες στυρενίου, και ειδικότερα οι ομάδες στυρενίου που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων, υπόκεινται σε οξειδωση και πολυμερισμό μέσω του σχηματισμού υπεροξειδίων. Τα ανωτέρω συμβαίνουν ακόμη και σε μικρό χρονικό διάστημα έκθεσης των εν λόγω σωματιδίων σε θερμότητα, ακτινοβολία και οξυγόνο. Έτσι, η συγκέντρωση σε οξυγόνο στην επιφάνεια των σωματιδίων μελανιού σχεδόν διπλασιάζεται κατόπιν της προσκόλλησης αυτών στην επιφάνεια του χαρτιού, καθώς αυξάνεται από $9,8 \%$ σε 18% . Ο πολυμερισμός των σωματιδίων toner κατά τη διεργασία τύπωσης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των (από $20 \mu\text{m}$ αρχικώς έως μερικά mm κατόπιν της διαδικασίας τύπωσης). Η συγκεκριμένη διεργασία τύπωσης οδηγεί σε χημικής φύσεως σύνδεση των μεγάλων αυτών σωματιδίων toner με τις ίνες κυτταρίνης ή/και φυσική παγίδευση των ινών κυτταρίνης στα εν λόγω σωματίδια μελανιού. Τα ανωτέρω διαπιστώθηκαν στην **Εικόνα 45** έως την **Εικόνα 51** και έρχονται σε συμφωνία με την εργασία των Nie et al. (1998).

Πίνακας 39: Χαρακτηριστικά μηχανημάτων laser και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών στην περίπτωση χαρτιών που παρουσίασαν τη μικρότερη απομελανωσιμότητα

Κωδικός μηχανήματος	Μέγιστη ταχύτητα τυπώσεων (ppm)	Σύσταση ξηρογραφικού μελανιού
L1	14	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξείδιο σιδήρου
L3	14	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξείδιο σιδήρου
L11	19	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξείδιο σιδήρου, άμορφη πυριτία
C4	20	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, οξείδιο σιδήρου, πολυμερές στυρενίου, άμορφη πυριτία
C7	55	Συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού (81-94%), άμορφος άνθρακας (5-10%), κηροί (1-5%)
C8	65	Πολυεστερική ρητίνη (50-80%), ρητίνη στυρενίου-ακρυλικού (10-40%), άμορφος άνθρακας (<15%), κηροί (<5%), βαφή (<5%)
C10	12	Συμπολυμερές στυρενίου-ακρυλικού, άμορφος άνθρακας, οξείδιο σιδήρου, βαφή συμπλ. μετάλλων

Αντίθετα, σε γενικές γραμμές τα ξηρογραφικά μελάνια που περιέχουν πολυεστερικές ρητίνες σχηματίζουν μετά την πολτοποίηση σχετικά μικρού μεγέθους σωματίδια τα οποία απομακρύνονται επιτυχώς στο στάδιο της επίπλευσης. Ο **Πίνακας 40** παρουσιάζει εκείνες τις περιπτώσεις που τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν την υψηλότερη απομελανωσιμότητα. Περιείχαν, δηλαδή, στίγματα συνολικής επιφάνειας μικρότερης από 100 mm²/m². Πρέπει να επισημανθεί πως σε καμία από αυτές τις περιπτώσεις δεν περιέχονται οξείδια σιδήρου.

Οι διαπιστώσεις αυτές είναι σύμφωνες και με άλλες σχετικές εργασίες (Snyder et al. 1993, Snyder & Berg 1994). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έρχονται εν μέρει σε αντίθεση με την εργασία των Borchartd και Lott (1995) όπου τα ξηρογραφικά μελάνια που περιείχαν πολυεστερική ρητίνη οδηγούσαν σε μεγάλα σωματίδια μετά την πολτοποίηση αντίστοιχου ή/και μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνα που περιείχαν συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού. Αντίθετα, στην ίδια εργασία μικρού μεγέθους σωματίδια παράγονταν κατά την πολτοποίηση χαρτιών τυπωμένων με ξηρογραφικά μελάνια που περιείχαν συμπολυμερή στυρενίου-βουταδιενίου (Borchartd & Lott 1995). Πρέπει, όμως, να σημειωθεί πως στη συγκεκριμένη εργασία ελέγχθηκε ένα μηχάνημα από κάθε περίπτωση και ως εκ τούτου οι συγκεκριμένες διαπιστώσεις είναι επισφαλείς.

Πίνακας 40: Χαρακτηριστικά μηχανημάτων laser και αντίστοιχων ξηρογραφικών μελανιών στην περίπτωση χαρτιών που παρουσίασαν την υψηλότερη απομελανωσιμότητα

Κωδικός εκτυπωτή laser	Ταχύτητα μέγιστη (ppm)	Σύσταση ξηρογραφικού μελανιού
L5	24	Πολυαιθυλένιο και κηροί λιπαρών αμιδίων, ρητίνη, άλλοι κηροί
L9	22	Ρητίνη, άμορφος άνθρακας, κηροί
C1	45	Πολυεστερική ρητίνη (>80%), άμορφος άνθρακας (<20%), κηροί (<10%)
C3	40	Συμπολυμερές με διακλαδώσεις (πολυεστέρα, στυρενίου-ακρυλικού) (<55%), πολυεστερικές ρητίνες (<40%), άμορφος άνθρακας (<4%), κηροί (<4%), πιγμέντο (χρωστική) (<1%), διοξείδιο του πυριτίου (<1%)

Σε μία σειρά δοκιμών Θερμιδομετρίας Διαφορικής Σάρωσης παρατηρήθηκε πως όλα τα ξηρογραφικά μελάνια παρουσίασαν παρόμοιο θερμιδομετρικό αποτύπωμα στο θερμοκρασιακό εύρος από 100 έως 150 °C, όπου εμφανίζεται το σημείο μαλάκυνσής τους (softening point). Από 25 έως 100 °C παρουσιάζονται σχετικές διαφοροποιήσεις στο θερμιδομετρικό αποτύπωμα, οι οποίες χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης.

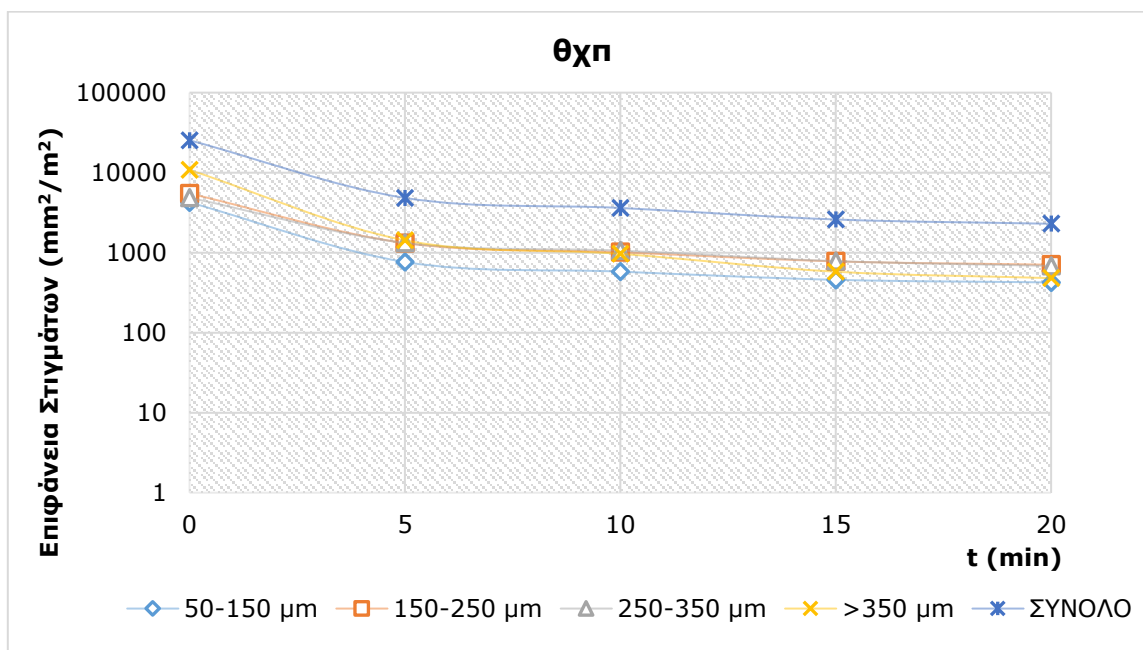
Όσον αφορά την τέφρα δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ των συνθηκών πολτοποίησης και της ποσότητας που απομακρύνεται μαζί με τον απορριπτόμενο αφρό. Συγκεκριμένα, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε στο σύνολο των πειραμάτων περιείχε σε ξηρή βάση περίπου 19 % πληρωτικά υλικά (λαμβάνοντας υπ' όψιν την προσδιοριζόμενη τέφρα στους 525 °C) ενώ το τελικό απομελανωμένο χαρτί περιείχε περίπου 7 % σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στον Β' ερευνητικό κύκλο. Αντίστοιχα το υλικό που απορρίπτεται περιείχε, σε ξηρή βάση, περίπου 63 % πληρωτικά υλικά. Η απώλεια των ινών ανερχόταν περίπου σε 10 έως 15 %.

6.3 Γ' ερευνητικός κύκλος: μελέτη και αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα

Για το φωτοαντιγραφικό μηχάνημα που οδηγεί στη μικρότερη απομελανωσιμότητα από αυτές που μελετήθηκαν στον Α' ερευνητικό κύκλο και μία από τις δυσκολότερες περιπτώσεις απομελάνωσης του Β' ερευνητικού κύκλου, μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν οι παράμετροι της πολτοποίησης που επιδρούν στην απομελανωσιμότητα των παραγομένων από το συγκεκριμένο μηχάνημα φωτοαντιγράφων και δύναται να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης στην απομάκρυνση των σωματιδίων μελανιού.

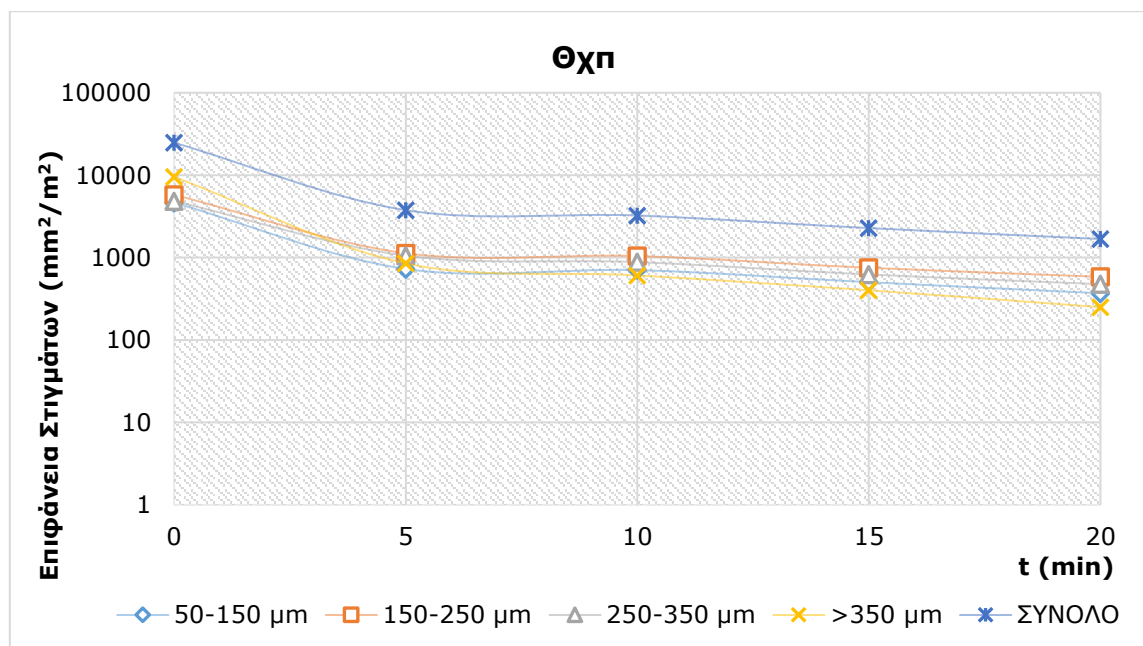
Από το **Διάγραμμα 91** έως το **Διάγραμμα 98** παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων επιφάνειας στιγμάτων (mm^2/m^2) – χρόνου επίπλευσης (min) τα πειραματικά αποτελέσματα. Διακρίνονται τέσσερις διαφορετικές τάξεις μεγέθους των σωματιδίων (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm και >350 μm) και μία της συνολικής επιφάνειας αυτών. Ο τίτλος κάθε διαγράμματος αποτελείται από τα αρχικά των τριών μεταβλητών παραγόντων (θερμοκρασία, χρόνος και περιεκτικότητα πολτοποίησης), τα κεφαλαία των οποίων υποδεικνύουν την (άνω) ακραία τιμή του παράγοντα στο εκάστοτε πείραμα.

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 91** φαίνεται η επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται σε διάφορες χρονικές στιγμές του σταδίου της επίπλευσης στην περίπτωση που η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες **θερμοκρασίας 40 °C, διάρκειας 20 min, περιεκτικότητας (pulp consistency) ξηρής ύλης 4,5% κ.β.** Διαπιστώνεται πως η συνολική επιφάνεια των στιγμάτων μειώθηκε με τη μέθοδο της επίπλευσης κατά 91,0 %, αφού τα μη απομελανωμένα χαρτιά καλυπτόταν από στίγματα κατά 25.379 mm^2/m^2 ενώ τα απομελανωμένα κατά 2.295 mm^2/m^2 . Η επιφάνεια των μεγαλύτερων στιγμάτων (> 350 μm) ήταν 10.797 mm^2/m^2 στα μη απομελανωμένα χαρτιά και 480 mm^2/m^2 στα απομελανωμένα. Η ποσοστιαία, δηλαδή, μείωση αυτών έφτασε στο 95,5 %. Τα μικρότερα στίγματα (50-150 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 90 %, αφού από επιφάνεια 4.248 mm^2/m^2 που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε 425 mm^2/m^2 στο τέλος της.



Διάγραμμα 91: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $\Pi = 4,5\%$ κ.β.

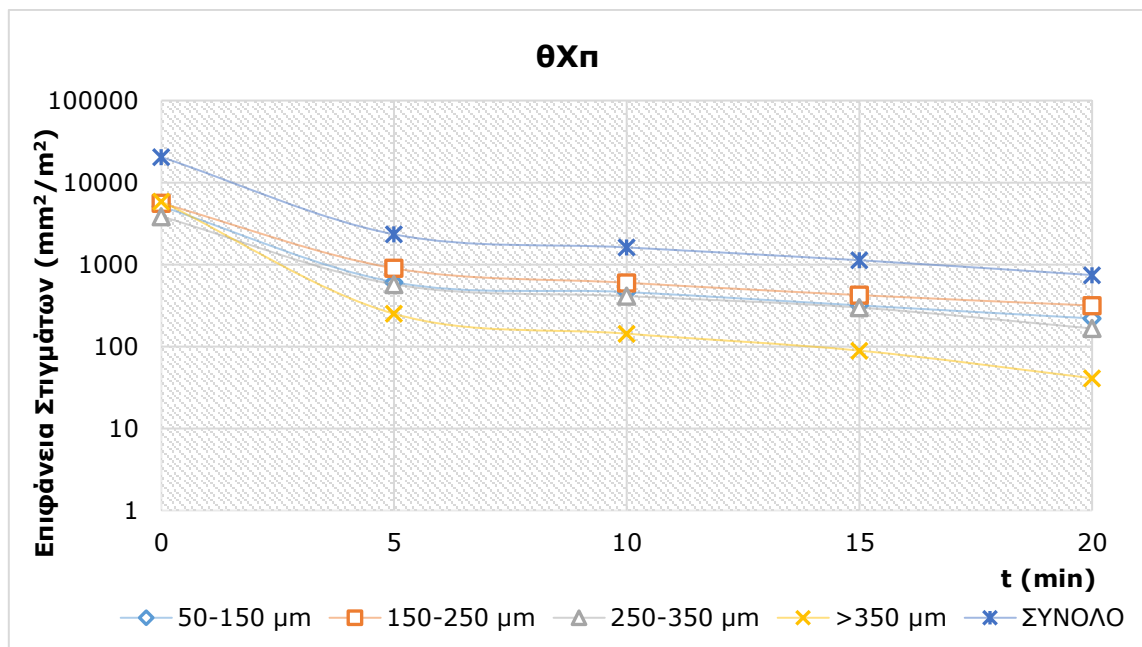
Στο **Διάγραμμα 92** φαίνεται η επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται σε διάφορες χρονικές στιγμές του σταδίου της επίπλευσης στην περίπτωση που η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες **θερμοκρασίας $60\text{ }^\circ\text{C}$, διάρκειας 20 min , περιεκτικότητας ξηρής ύλης $4,5\%$ κ.β.** Διαπιστώνεται πως η συνολική επιφάνεια των σιγμάτων μειώθηκε με τη μέθοδο της επίπλευσης κατά $93,2\%$, αφού τα μη απομελανωμένα χαρτιά καλυπτόταν από στίγματα κατά $24.779\text{ mm}^2/\text{m}^2$ ενώ τα απομελανωμένα κατά $1.683\text{ mm}^2/\text{m}^2$. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σιγμάτων ($> 350\text{ }\mu\text{m}$) ήταν $9.527\text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα μη απομελανωμένα χαρτιά και $251\text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα απομελανωμένα. Η ποσοστιαία, δηλαδή, μείωση αυτών έφτασε στο $97,4\%$.



Διάγραμμα 92: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $\Pi = 4,5\%$ κ.β.

Τα μικρότερα στίγματα (50-150 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 89 %, αφού από επιφάνεια 5.772 mm^2/m^2 που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε 586 mm^2/m^2 στο τέλος της.

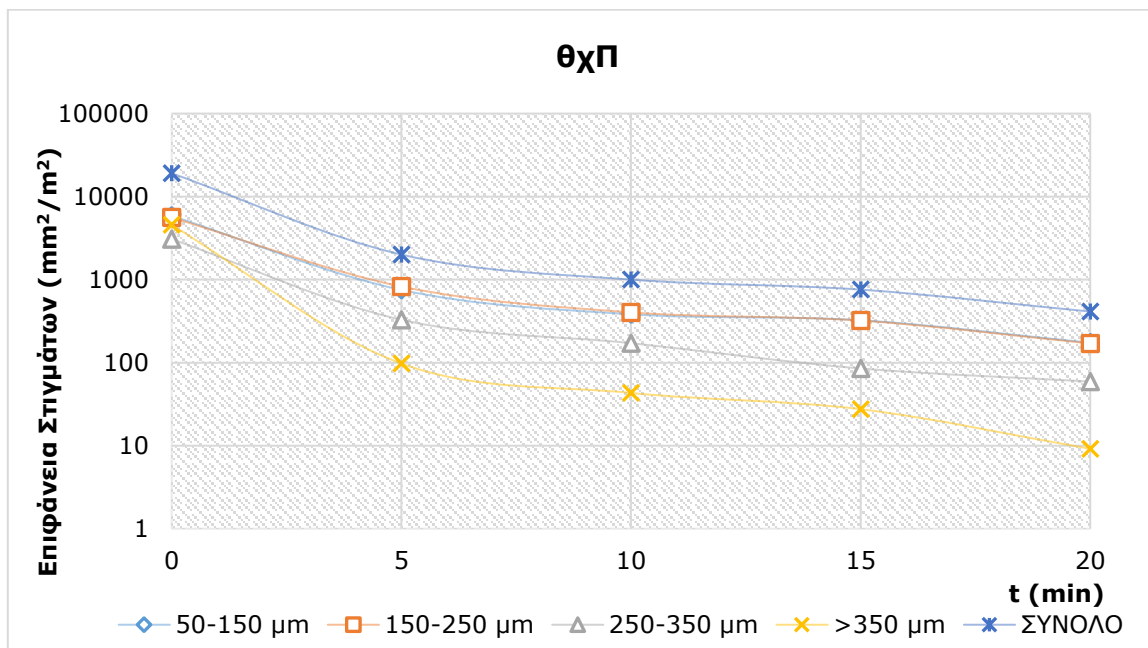
Το **Διάγραμμα 93** παρουσιάζει τη χρονική μεταβολή στην επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται κατά τη διάρκεια της επίπλευσης στην περίπτωση που οι συνθήκες πολτοποίησης ήταν: **θερμοκρασίας 40 °C, διάρκειας 40 min, περιεκτικότητας ξηρής ύλης 4,5 % κ.β.**



Διάγραμμα 93: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $\Pi = 4,5 \text{ \% κ.β.}$

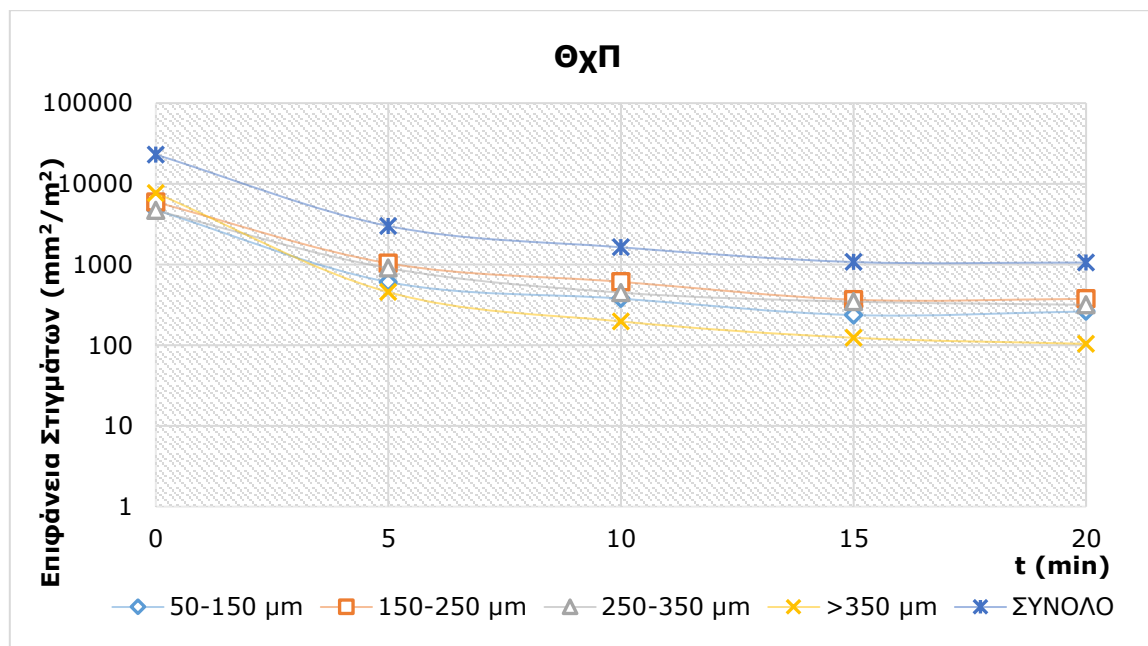
Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό φαίνεται πως η συνολική επιφάνεια των σιγμάτων μειώθηκε από 20.428 mm^2/m^2 στα χαρτιά που κατασκευάστηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση σε 743 mm^2/m^2 στα απομελανωμένα χαρτιά. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 95,5 %. Τα μεγαλύτερα στίγματα (> 350 μm), σε αυτή την περίπτωση, μειώθηκαν σχεδόν εξ ολοκλήρου, αφού στα μη απομελανωμένα χαρτιά κάλυπταν συνολική επιφάνεια 5.870 mm^2/m^2 ενώ στα απομελανωμένα αντίστοιχα 41 mm^2/m^2 . Τα μικρότερα στίγματα (50-150 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 94,3 %, αφού από επιφάνεια 5.599 mm^2/m^2 που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε 316 mm^2/m^2 μετά το τέλος της.

Στο **Διάγραμμα 94** φαίνεται η επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται σε διάφορες χρονικές στιγμές του σταδίου της επίπλευσης στην περίπτωση που η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες **θερμοκρασίας 40 °C, διάρκειας 20 min, περιεκτικότητας ξηρής ύλης 7,5 % κ.β.** Διαπιστώνεται πως η συνολική επιφάνεια των σιγμάτων μειώθηκε με τη μέθοδο της επίπλευσης κατά 97,5 %, αφού τα μη απομελανωμένα χαρτιά καλυπτόταν από στίγματα κατά 19.080 mm^2/m^2 ενώ τα απομελανωμένα κατά 480 mm^2/m^2 . Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σιγμάτων (> 350 μm) ήταν 4.555 mm^2/m^2 στα μη απομελανωμένα χαρτιά και 9 mm^2/m^2 στα απομελανωμένα. Η ποσοστιαία, δηλαδή, μείωση αυτών έφτασε στο 99,8 %. Τα μικρότερα στίγματα (50-150 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 97,0%, αφού από επιφάνεια 5.848 mm^2/m^2 που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε 174 mm^2/m^2 μετά το τέλος της.



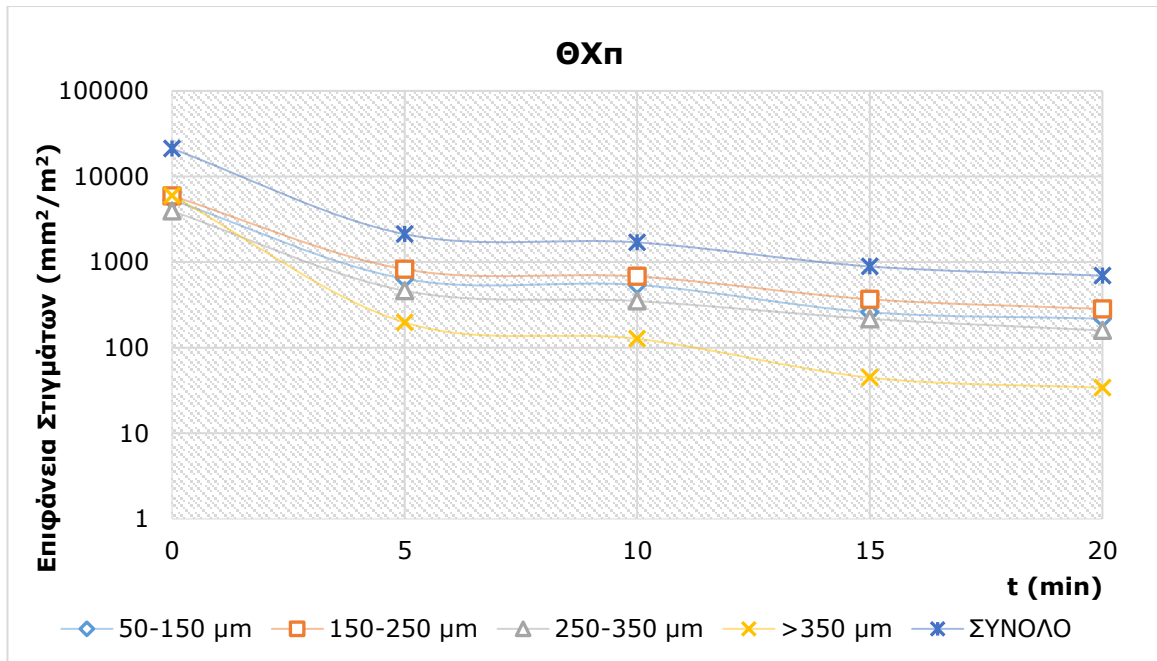
Διάγραμμα 94: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $\Pi = 7,5 \%$ κ.β.

Στο **Διάγραμμα 95** φαίνεται η επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται σε διάφορες χρονικές στιγμές του σταδίου της επίπλευσης στην περίπτωση που η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες **θερμοκρασίας $60 \text{ }^\circ\text{C}$, διάρκειας 20 min , περιεκτικότητας ξηρής ύλης $7,5 \%$ κ.β.** Διαπιστώνεται πως η συνολική επιφάνεια των σιγμάτων μειώθηκε με τη μέθοδο της επίπλευσης κατά $95,4 \%$, αφού τα μη απομελανωμένα χαρτιά καλυπτόταν από στίγματα κατά $22.993 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ ενώ τα απομελανωμένα κατά $1.059 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων σιγμάτων ($> 350 \text{ }\mu\text{m}$) ήταν $7.678 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα μη απομελανωμένα χαρτιά και $104 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα απομελανωμένα. Η ποσοστιαία, δηλαδή, μείωση αυτών έφτασε στο $98,7\%$. Τα μικρότερα στίγματα ($50\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό $95,6 \%$, αφού από επιφάνεια $5.928 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε $263 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της.



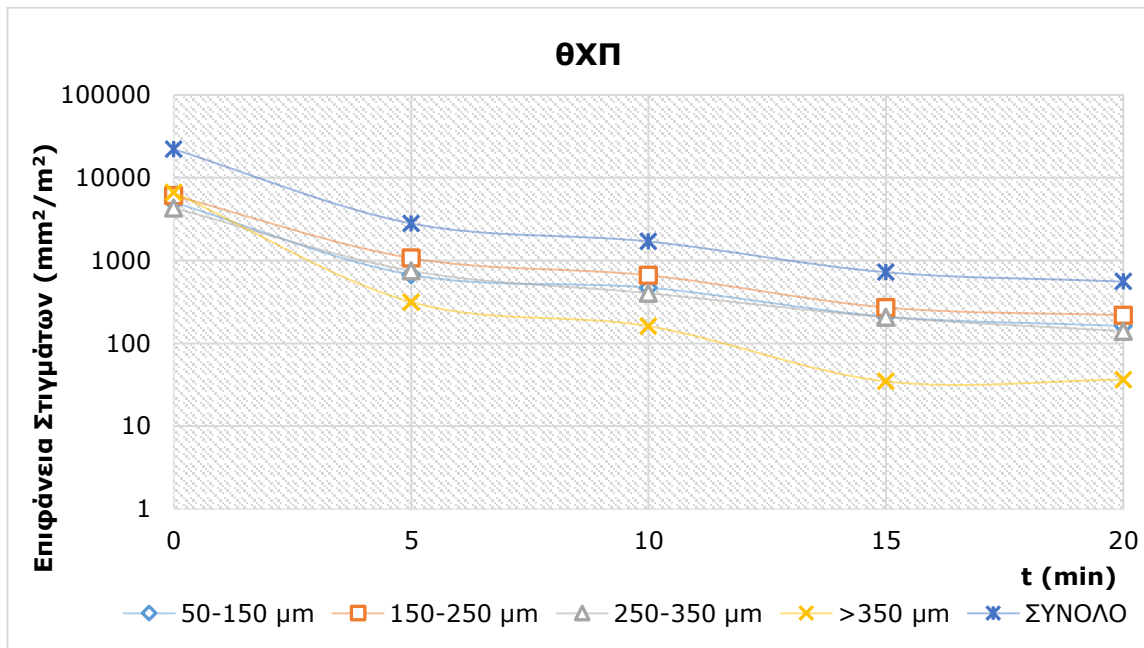
Διάγραμμα 95: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $\Pi = 7,5 \%$ κ.β.

Στο **Διάγραμμα 96** φαίνεται η επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται σε διάφορες χρονικές στιγμές του σταδίου της επίπλευσης στην περίπτωση που η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε στις συνθήκες: **θερμοκρασίας 60 °C, διάρκειας 40 min, περιεκτικότητας ξηρής ύλης 4,5 % κ.β.** Διαπιστώνεται πως η συνολική επιφάνεια των στιγμάτων μειώθηκε με τη μέθοδο της επίπλευσης κατά 96,7 %, αφού τα μη απομελανωμένα χαρτιά καλυπτόταν από στίγματα κατά 21.156 mm²/m² ενώ τα απομελανωμένα κατά 694 mm²/m². Τα μεγαλύτερα στίγματα (> 350 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 99,4 % αφού η επιφάνειά τους ήταν 5.976 mm²/m² στα μη απομελανωμένα χαρτιά και 34 mm²/m² στα απομελανωμένα. Τα μικρότερα στίγματα (50-150 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 95,2 %, αφού από επιφάνεια 5.924 mm²/m² που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε 283 mm²/m² μετά το τέλος της.



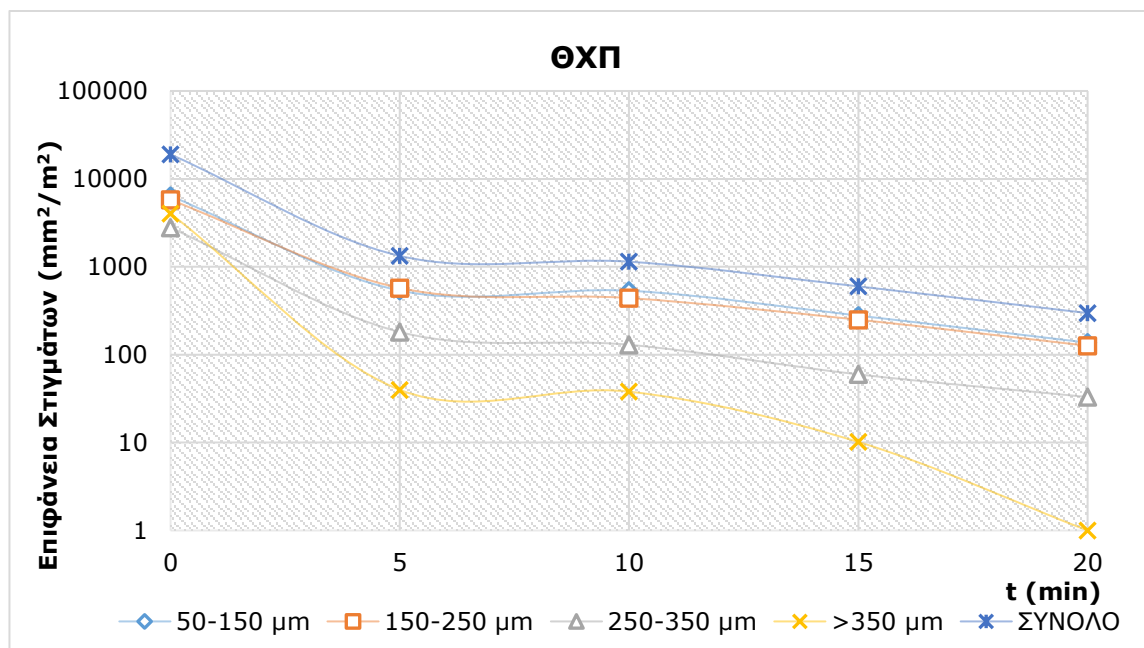
Διάγραμμα 96: Επιφάνεια στιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: T = 60 °C, t = 40 min, Π = 4,5 % κ.β.

Το **Διάγραμμα 97** παρουσιάζει τη χρονική μεταβολή στην επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται κατά τη διάρκεια της επίπλευσης στην περίπτωση που οι συνθήκες πολτοποίησης ήταν: **θερμοκρασίας 40 °C, διάρκειας 40 min, περιεκτικότητας ξηρής ύλης 7,5 % κ.β.** Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό φαίνεται πως η συνολική επιφάνεια των στιγμάτων μειώθηκε από 22.077 mm²/m² στα χαρτιά που κατασκευάστηκαν ακριβώς πριν την επίπλευση σε 559 mm²/m² στα απομελανωμένα χαρτιά. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,5 %. Τα μεγαλύτερα στίγματα (> 350 μm), σε αυτή την περίπτωση, μειώθηκαν σε ποσοστό 99,4 % αφού στα μη απομελανωμένα χαρτιά κάλυπταν συνολική επιφάνεια 6.631 mm²/m² ενώ στα απομελανωμένα αντίστοιχα 37 mm²/m². Τα μικρότερα στίγματα (50-150 μm) απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 96,4 %, αφού από επιφάνεια 6.095 mm²/m² που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε 219 mm²/m² μετά το τέλος της.



Διάγραμμα 97: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $\Pi = 7,5 \text{ \% κ.β.}$

Στο **Διάγραμμα 98** φαίνεται η επιφάνεια που καλύπτουν τα στίγματα μελανιού στα χαρτιά που κατασκευάζονται σε διάφορες χρονικές στιγμές του σταδίου της επίπλευσης στην περίπτωση που η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε στις πιο έντονες συνθήκες: **θερμοκρασίας $60 \text{ }^\circ\text{C}$, διάρκειας 40 min , περιεκτικότητας ξηρής ύλης $7,5 \text{ \% κ.β.}$**

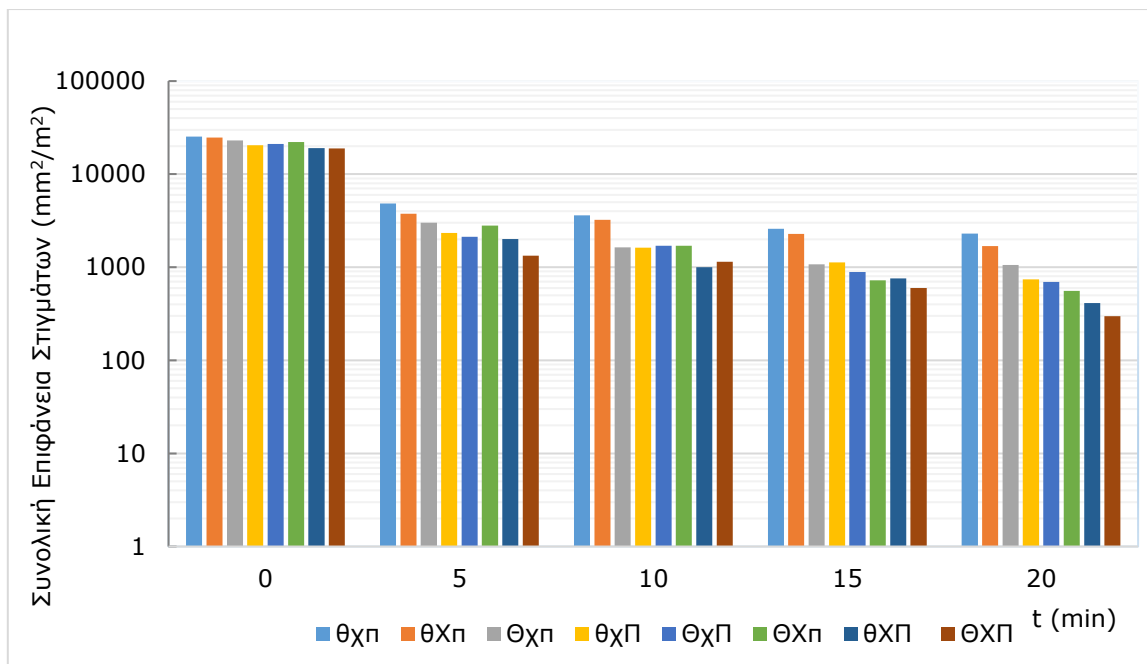


Διάγραμμα 98: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) όταν οι συνθήκες πολτοποίησης είναι: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $\Pi = 7,5 \text{ \% κ.β.}$

Διαπιστώνεται πως η συνολική επιφάνεια των σιγμάτων μειώθηκε με τη μέθοδο της επίπλευσης κατά 98,4 %, αφού τα μη απομελανωμένα χαρτιά καλυπτόταν από στίγματα κατά $18.975 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ ενώ τα απομελανωμένα κατά $297 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Τα μεγαλύτερα στίγματα ($> 350 \text{ }\mu\text{m}$) σε αυτή την περίπτωση απομακρύνθηκαν εξ ολοκλήρου μέσω της επίπλευσης αφού η επιφάνειά τους ήταν $4.027 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα μη απομελανωμένα χαρτιά και μηδενική στα απομελανωμένα. Τα μικρότερα στίγματα ($50-150 \text{ }\mu\text{m}$)

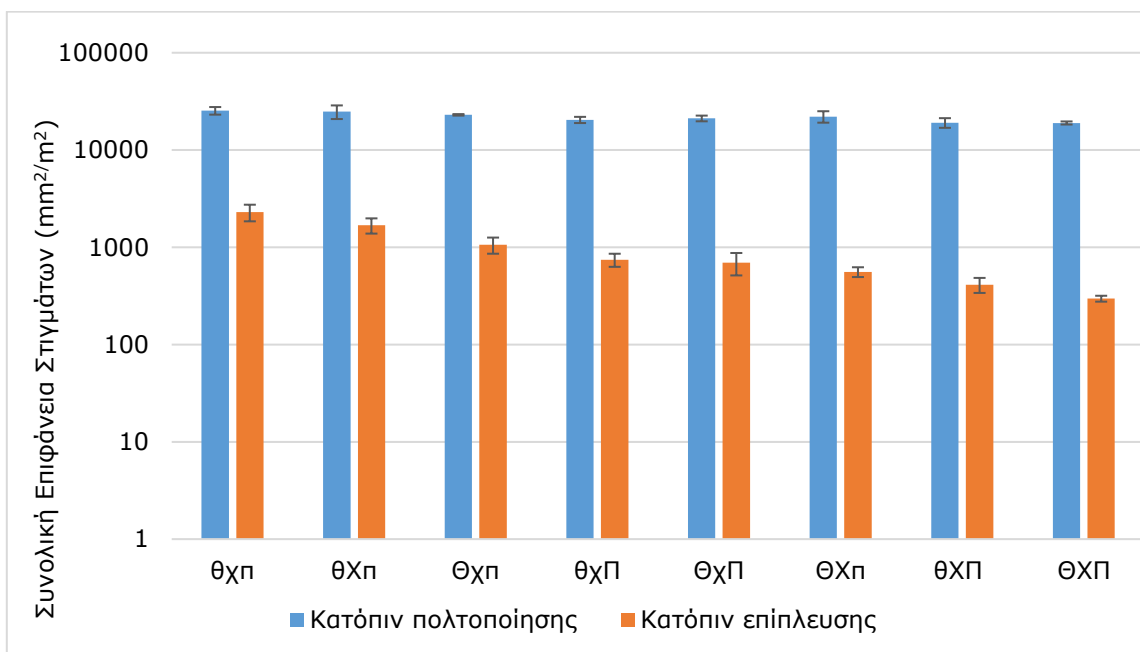
απομακρύνθηκαν σε ποσοστό που πλησιάζει στο 100 %, αφού από επιφάνεια $5.773 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ που καταλάμβαναν συνολικά πριν το στάδιο της επίπλευσης έφτασαν σε $33 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ μετά το τέλος της.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται η βελτίωση στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών με την ένταση των συνθηκών της πολτοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, οι καμπύλες όλων των τάξεων μεγέθους στιγμάτων τείνουν, με την πάροδο του χρόνου, σε χαμηλότερες τιμές ως προς τον άξονα της επιφάνειας των στιγμάτων, επειδή η αύξηση της τιμής των τριών παραγόντων προκαλεί την αύξηση του χρόνου και της έντασης της θερμομηχανικής καταπόνησης και ως εκ τούτου την ευκολότερη αποκόλληση των σωματιδίων του μελανιού από τις ίνες του χαρτιού και, επίσης, την κατάτμησή τους σε μέγεθος κατάλληλο για την απομάκρυνσή τους μέσω της επίπλευσής τους. Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να απεικονισθούν ποσοτικά στα ακόλουθα ραβδογράμματα λογαριθμικής κλίμακας.



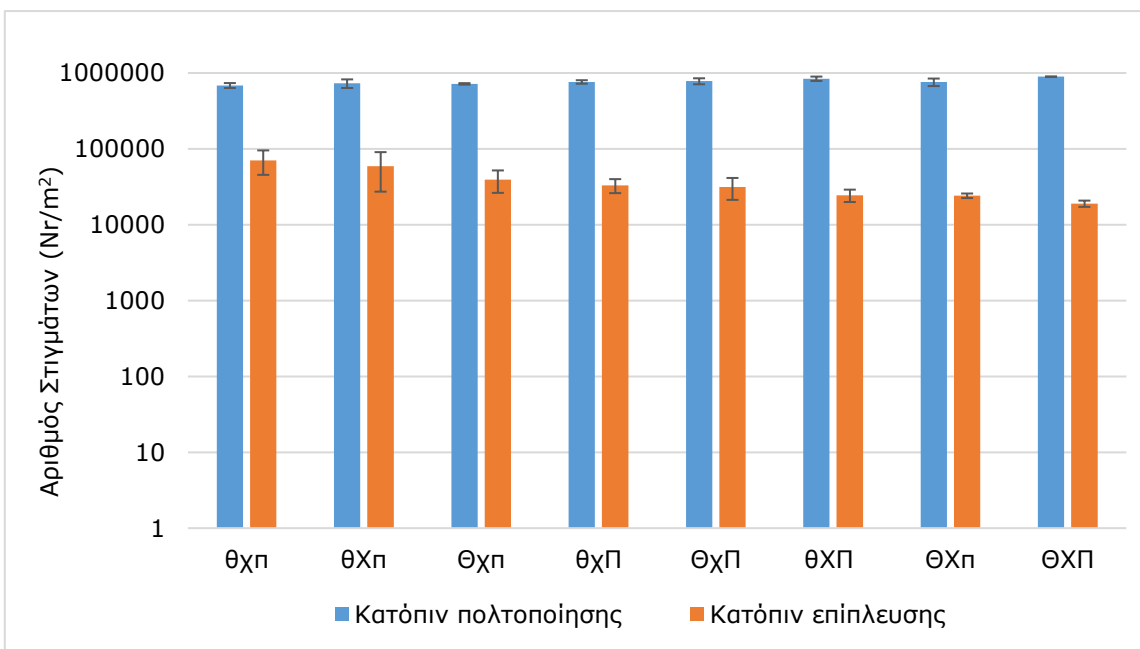
Διάγραμμα 99: Επιφάνεια στιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για το σύνολο των δυνατών περιπτώσεων διαφορετικών συνθήκης πολτοποίησης

Το **Διάγραμμα 99** παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα της επιφάνειας στιγμάτων των χαρτιών συναρτήσεως της διάρκειας της επίπλευσης. Τα περισσότερα στίγματα μελανιού στα απομελανωμένα χαρτιά παρατηρούνται όταν η θερμοκρασία, ο χρόνος και η περιεκτικότητα πολτοποίησης λάβουν τις «χαμηλές» του τιμές (περίπτωση θχπ). Αντίθετα, τα λιγότερα εναπομείναντα στίγματα εμφανίζονται μετά το πέρας εκείνων των δοκιμών που οι τρεις προαναφερθέντες παράγοντες λάβουν τις «υψηλές» τους τιμές (περίπτωση ΘΧΠ). Η μεταβολή δύο εκ των τριών παραγόντων (περιπτώσεις ΘΧπ, ΘχΠ, ΘΧΠ) προκαλεί καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με αυτά κατά τη μεταβολή ενός μόνο παράγοντα (περιπτώσεις Θχπ, ΘΧπ, θχΠ).



Διάγραμμα 100: Επιφάνεια στιγμάτων (mm²/m²) πριν και μετά την επίπλευση συναρτηίσει όλων των δυνατών περιπτώσεων

Στο **Διάγραμμα 100** και **Διάγραμμα 101** παρουσιάζεται η μεταβολή της επιφάνειας και του αριθμού των στιγμάτων πριν και μετά τη διεργασία της επίπλευσης. Όπως παρατηρείται, η συνολική επιφάνεια και ο αριθμός των στιγμάτων μετά τη διεργασία της πολτοποίησης (μη απομελανωμένα χαρτιά) παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές σε όλα τα πειράματα. Η συνολική επιφάνεια των στιγμάτων κυμαίνεται περίπου από 19.000 έως 25.000 mm²/m² και ο συνολικός αριθμός τους από 700.000 έως 900.000 στίγματα/m². Αντιθέτως, η τελική συνολική επιφάνεια (ή ο συνολικός αριθμός) των στιγμάτων στα απομελανωμένα χαρτιά διαφοροποιείται ευρέως από πείραμα σε πείραμα λόγω των διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας της πολτοποίησης.

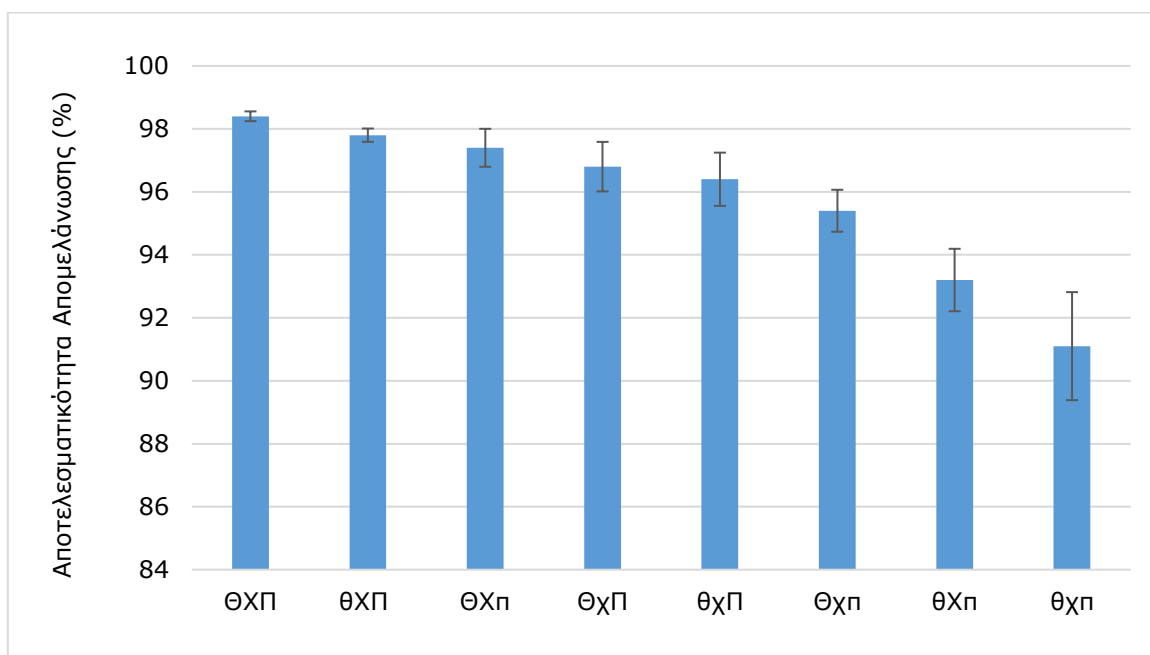


Διάγραμμα 101: Αριθμός στιγμάτων (αριθμός/m²) πριν και μετά την επίπλευση συναρτηίσει όλων των δυνατών περιπτώσεων

Επί παραδείγματι, η συνολική επιφάνεια στιγμάτων στην περίπτωση με την υψηλότερη απομελανωσιμότητα (περίπτωση πολτοποίησης συνθήκων ΘΧΠ) είναι κατά σχεδόν 11 φορές μικρότερη

από την αντίστοιχη της μικρότερης απομελανωσιμότητας (περίπτωση πολτοποίησης συνθηκών $\theta\chi\pi$). Αναλυτικότερα, η επιφάνεια των σιγμάτων του χαρτιού όταν οι τρεις παράγοντες λάβουν τις «χαμηλές» ($\theta\chi\pi$) τιμές είναι $2.295 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, όταν μεταβληθεί μία από αυτές είναι (κατά μέσο όρο) $1.162 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, όταν μεταβληθούν δύο είναι $555 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, ενώ όταν λάβουν και οι τρεις τις «υψηλές» τιμές είναι $297 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Η μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται περίπου 50 % από την αμέσως προηγούμενη, αποδεικνύοντας έτσι την μεγάλη επίδραση της τιμής των τριών παραγόντων στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών.

Στο **Διάγραμμα 102** παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης (%) για κάθε δυνατή περίπτωση. Όπως είναι φυσικό, η μικρότερη τιμή (91,1 %) εμφανίζεται για την περίπτωση $\theta\chi\pi$, ενώ η υψηλότερη (98,4 %) για την περίπτωση $\Theta\chi\text{Π}$. Επιπλέον, σύμφωνα με το διάγραμμα, ο παράγων περιεκτικότητα φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη επίπτωση μεταξύ των τριών παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης, ενώ ο συνδυασμός των ακραίων τιμών του χρόνου και της περιεκτικότητας πολτοποίησης προκαλεί το καλύτερο αποτέλεσμα μεταξύ των περιπτώσεων $\Theta\chi\text{Π}$, $\Theta\chi\text{Π}$, $\Theta\chi\text{Π}$.



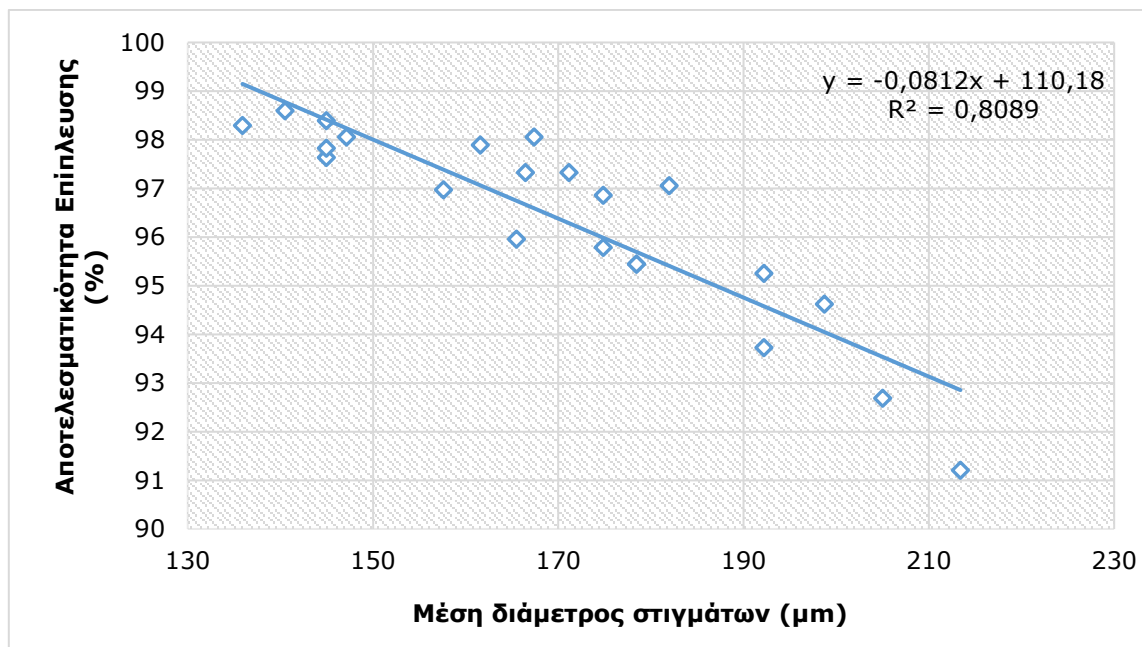
Διάγραμμα 102: Αποτελεσματικότητα της διεργασίας της επίπλευσης (%) συναρτήσει όλων των δυνατών περιπτώσεων πολτοποίησης

Συνοψίζοντας, τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν την επίδραση της αύξησης των τιμών των τριών παραγόντων, καθώς και των αλληλεπιδράσεών τους στην απομελανωσιμότητα των παραγόμενων χαρτιών. Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 στους 60 °C κατά τη διάρκεια της πολτοποίησης, δηλαδή αύξηση κατά 20 °C πάνω από την συνήθη θερμοκρασία διεξαγωγής των δοκιμών απομελάνωσης, προκάλεσε – μετά τη διεργασία της επίπλευσης – τη μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων κατά 95,4 %. Ο διπλασιασμός της χρονικής διάρκειας του χρόνου πολτοποίησης από 20 σε 40 min επέφερε τη μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων κατά 93,2 %. Τέλος, η αύξηση της περιεκτικότητας του αιωρήματος των ινών στον κάδο του πολτοποιητή από 4,5 σε 7,5 % επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα, μειώνοντας την επιφάνεια των σιγμάτων στα $743 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ και επιτυγχάνοντας κατά επέκταση μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων κατά 96,4 %.

Όσον αφορά στην ταυτόχρονη αύξηση δύο εκ των τριών παραγόντων, όπως μπορεί εύκολα να προβλεφθεί, αυτή επέφερε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα στην απομελανωσιμότητα των παραγόμενων χαρτιών. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας του αιωρήματος των ινών στον πολτοποιητή με ταυτόχρονη επιμήκυνση της χρονικής διάρκειας λειτουργίας του (περίπτωση $\Theta\chi\text{Π}$) προκάλεσε την

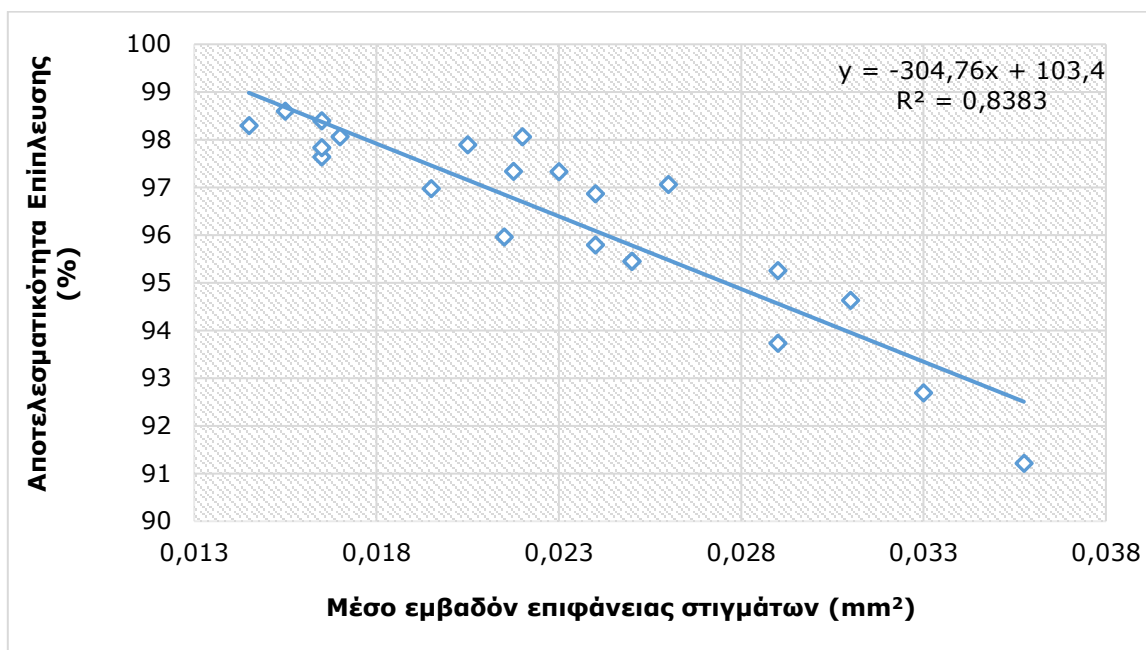
ελάττωση της επιφάνειας των σιγμάτων κατά 97,5%. Το βέλτιστο αποτέλεσμα επετεύχθη από την αλληλεπίδραση των παραγόντων χρόνου – περιεκτικότητας πολτοποίησης (ΘΧΠ, 97,8 %), ενώ το λιγότερο αποτελεσματικό από το συνδυασμό θερμοκρασίας – περιεκτικότητα πολτοποίησης (ΘΧΠ, 96,7 %).

Επίσης, το ποσοστό απομάκρυνσης των σωματιδίων toner με μικρό μέγεθος (50-150 μm) δεν διαφέρει σημαντικά στο σύνολο των δειγμάτων, ενώ αντίθετα, η απομάκρυνση των σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις.



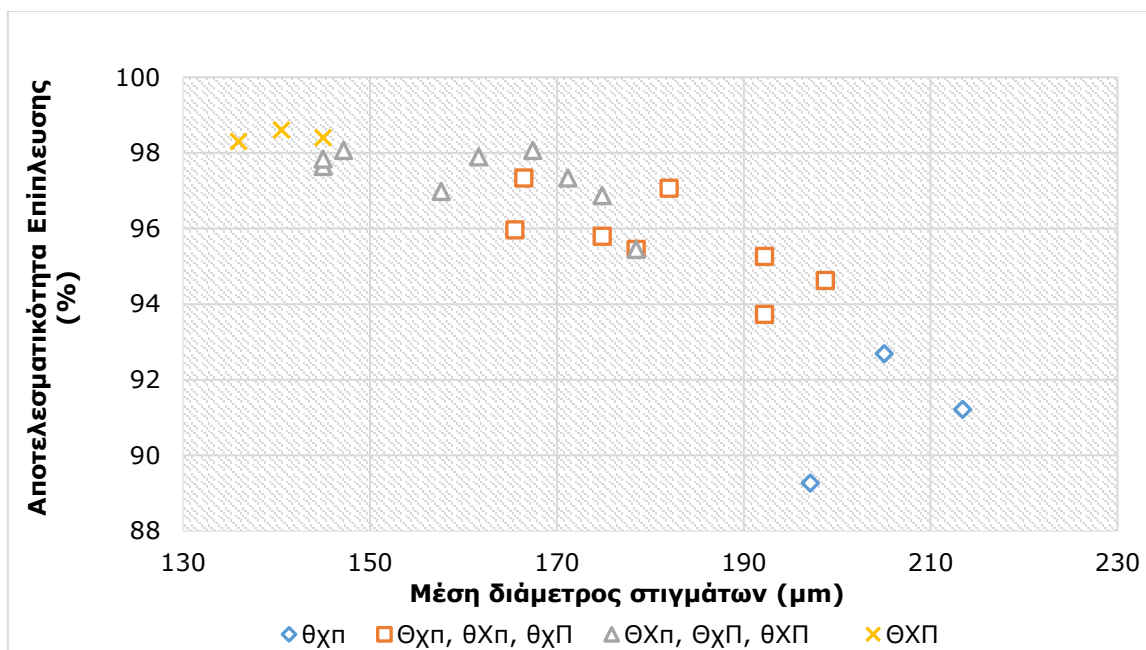
Διάγραμμα 103: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέση διάμετρο των σιγμάτων (μm) στο σύνολο των απομελανωμένων δειγμάτων

Στο **Διάγραμμα 103** και στο **Διάγραμμα 104** φαίνεται η συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της επίπλευσης με τη μέσο μέγεθος του συνολικού αριθμού των σιγμάτων που υπήρχαν στο παραγόμενο (μετά την επίπλευση) χαρτί. Παρατηρείται μεγάλη διασπορά στην τιμή της μέσης διαμέτρου των σιγμάτων, φαινόμενο που οφείλεται στις διαφορετικές τιμές των παραγόντων (θερμοκρασίας, χρόνου, περιεκτικότητας) που δοκιμάστηκαν στην πολτοποίηση. Οι εν λόγω μεταβολές των τιμών των παραγόντων είχαν, λοιπόν, αποτέλεσμα τη μεταβολή του μεγέθους των σιγμάτων κατά τη διάρκεια της πολτοποίησης. Επίσης, διαπιστώνεται πως η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης παρουσιάζεται βελτιωμένη στις περιπτώσεις που η μέση διάμετρος των σιγμάτων είναι μικρή. Αντίθετα, στις περιπτώσεις μεγάλης μέσης διαμέτρου σιγμάτων, η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Ειδικότερα, διακρίνοντας το σύνολο των δειγμάτων σε αυτά, τα οποία έχουν απομελανωθεί υπό την επίδραση της (άνω) ακραίας τιμής μίας, δύο ή τριών παραγόντων, μπορεί να σχηματιστεί το ακόλουθο διάγραμμα (**Διάγραμμα 105**). Από αυτό παρατηρείται η ταυτόχρονη τάση αύξησης της αποτελεσματικότητας της επίπλευσης και μείωσης της διαμέτρου των σιγμάτων με την επίδραση της (άνω) ακραίας τιμής των παραγόντων. Έτσι, κατά την περίπτωση των τυπικών συνθηκών πολτοποίησης (ΘΧΠ), η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης υπολογίζεται 91,1 % και η μέση διάμετρος των σιγμάτων 205 μm. Όταν αυξηθεί η τιμή ενός μόνο παράγοντα κατά την πολτοποίηση (ΘΧΠ ή ΘΧΠ ή ΘΧΠ) η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης αυξάνεται στο 95 % και η μέση διάμετρος των σιγμάτων μειώνεται στα 182 μm. Η αύξηση της τιμής δύο παραγόντων (ΘΧΠ ή ΘΧΠ ή ΘΧΠ) αυξάνει την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης στο 97,3 % και μειώνει τη μέση διάμετρο των σιγμάτων στα 161 μm. Ενώ τέλος, όταν αυξηθούν οι τιμές και των τριών παραγόντων (ΘΧΠ) η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης είναι 98,4 % και η μέση διάμετρος των σιγμάτων 140 μm.



Διάγραμμα 104: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέσο εβαδόν επιφάνειας των σιγμάτων (mm²) στο σύνολο των απομελανωμένων δειγμάτων

Λαμβάνοντας υπ’ όψιν όλα τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι η αύξηση των τιμών των μελετούμενων παραγόντων στην πολτοποίηση προκαλεί την ελάττωση του μεγέθους των μεγάλων σωματιδίων (>350 μm), προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο την ευκολότερη απομάκρυνσή τους με τη μέθοδο της επίπλευσης.



Διάγραμμα 105: Αποτελεσματικότητα απομελάνωσης (%) ως προς τη μέση διάμετρο των σιγμάτων (μm), με ταυτόχρονη διάκριση την αύξηση ή μη (περίπτωση θχπ) ενός (περίπτωση Θχπ, θΧπ, θχΠ), δύο (περίπτωση ΘΧπ, ΘχΠ, θΧΠ) ή τριών (περίπτωση ΘΧΠ) παραγόντων κατά την πολτοποίηση

Το συμπέρασμα αυτό, μπορεί να επαληθευτεί υπολογίζοντας τον αριθμό των σιγμάτων πριν και μετά την επίπλευση. Έτσι, τα μεγάλα σωματίδια (>350 μm) μειώνονται σε μεγάλο ποσοστό με την επίδραση της υψηλών τιμών της θερμοκρασίας, του χρόνου και της περιεκτικότητας πολτοποίησης. Χαρακτηριστικά, παρατίθεται ο **Πίνακας 41**, ο οποίος παρουσιάζει τον αρχικό και τελικό αριθμό των μεγάλων σιγμάτων, καθώς και το ποσοστό της μείωσή τους.

Πίνακας 41: Αρχικός και τελικός αριθμός των μεγάλων σιγμάτων (>350 μm) και η υπολογιζόμενη μείωσή τους συναρτήσει των συνθηκών πολτοποίησης

	Αρχικός αριθμός μεγάλων σιγμάτων	Τελικός αριθμός μεγάλων σιγμάτων	Ποσοστιαία μείωση (%)
Συνήθεις συνθήκες (θχπ)	30.343 ± 612	2.160 ± 112	92,9
Μεταβολή ενός παράγοντα*	22.203 ± 467	605 ± 93	97,3
Μεταβολή δύο παραγόντων**	16.926 ± 401	132 ± 19	99,2
Μεταβολή τριών παραγόντων (ΘΧΠ)	11.759 ± 212	6 ± 3	99,9

* Τα αποτελέσματα έχουν προέλθει από τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων των περιπτώσεων Θχπ, ΘΧπ, θχΠ.

** Τα αποτελέσματα έχουν προέλθει από τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων των περιπτώσεων ΘΧπ, ΘχΠ, ΘΧΠ.

Από τον ανωτέρω πίνακα παρατηρείται πως, αυξανόμενης της έντασης των συνθηκών πολτοποίησης, μειώνεται ο αριθμός των μεγάλων σιγμάτων (>350 μm) πριν τη διεργασία της επίπλευσης. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε ακόμη μεγαλύτερη μείωση των σωματιδίων αυτών μετά το στάδιο της επίπλευσης. Αναλυτικότερα, λοιπόν, διαπιστώνεται πως με την επίδραση της υψηλότερης τιμής της θερμοκρασίας και περιεκτικότητας και την αύξηση του χρόνου πολτοποίησης, τα μεγάλα σίγματα διαιρούνται σε μικρότερα (50-150 μm) με αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των μεγάλων σωματιδίων (>350 μm) και να αυξάνεται ο αριθμός των μικρότερων (50 - 150 μm), όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 42**).

Πίνακας 42: Αρχικός αριθμός των μικρών σιγμάτων (50-150 μm) συναρτήσει των συνθηκών πολτοποίησης

	Αρχικός αριθμός μικρών σιγμάτων
Συνήθεις συνθήκες (θχπ)	366.803 ± 987
Μεταβολή ενός παράγοντα*	402.908 ± 1.033
Μεταβολή δύο παραγόντων**	448.413 ± 921
Μεταβολή τριών παραγόντων (ΘΧΠ)	532.237 ± 1.234

* Τα αποτελέσματα έχουν προέλθει από τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων των περιπτώσεων Θχπ, ΘΧπ, θχΠ.

** Τα αποτελέσματα έχουν προέλθει από τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων των περιπτώσεων ΘΧπ, ΘχΠ, ΘΧΠ.

Το γεγονός αυτό οδηγεί στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της επίπλευσης να απομακρύνει σίγματα όλων των μεγεθών. Ιδιαίτερη αξία πρέπει να δοθεί στην ισχυρή μείωση των μεγάλων σωματιδίων (>350 μm) μετά τη διεργασία της επίπλευσης που παρατηρείται με την αύξηση της έντασης των συνθηκών πολτοποίησης. Αυτός πιθανώς να οφείλεται στα εξής: α. έχει μειωθεί το μέσο μέγεθος αυτών των μεγάλων σωματιδίων, β. έχει επιτευχθεί διαχωρισμός σωματιδίων από τις ίνες και γ. έχει, ενδεχομένως, μεταβληθεί το σχήμα των σιγμάτων, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται ευκολότερα με τις φυσαλίδες αέρα.

Παραγοντικός Σχεδιασμός Τριών Μεταβλητών

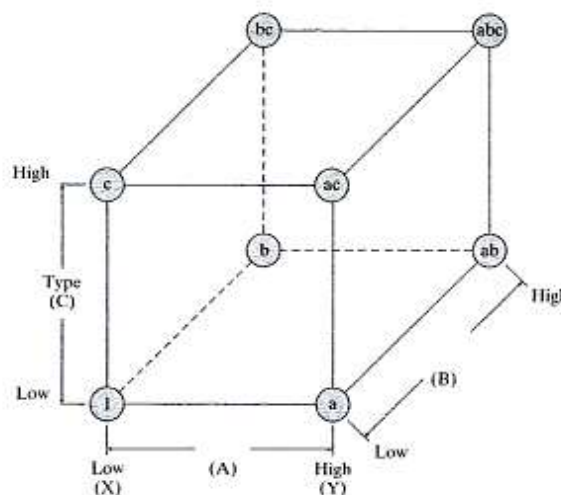
Για την επεξεργασία ενός 2^3 σχεδιασμού υπάρχουν $2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$ δυνατοί συνδυασμοί. Η επανάληψη κάθε συνδυασμού τρεις φορές οδηγεί σε $8 \times 3 = 24$ πειράματα. Τα αποτελέσματα των πειραματικών αποτελεσμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 43: Αποτελέσματα από έναν 2^3 παραγοντικό σχεδιασμό

Δυνατοί Συνδυασμοί	Σημεία	Πειραματικές Μετρήσεις (mm ² /m ²)			Σύνολο (mm ² /m ²)	Μ.Ο. (mm ² /m ²)
θχπ	(1)	2.143	3.004	1.739	6.885	2.295
Θχπ	a	668	1.471	1.038	3.177	1.059
θΧπ	b	1.344	1.102	2.605	5.050	1.683
θχΠ	c	551	762	918	2.230	743
ΘΧπ	ab	494	623	559	1.676	559
ΘχΠ	ac	428	616	1.038	2.082	694
θΧΠ	bc	379	496	363	1.237	412
ΘΧΠ	abc	274	308	311	892	297

Σημειώνεται ότι η συντομογραφία (a, b, c) χρησιμοποιείται για την αναγνώριση των τιμών των τριών παραγόντων. Ο **Πίνακας 43** παρουσιάζει τους δυνατούς συνδυασμούς που στοιχίζονται κατά σειρά και προσδιορίζονται από ένα σύντομο «κωδικό» που δείχνει ποιος παράγοντας έχει την υψηλή του τιμή. Παραδείγματος χάριν, ο συνδυασμός στον οποίο μόνο η θερμοκρασία παρουσιάζει την άνω ακραία τιμή γράφεται ως a. Όταν η θερμοκρασία και ο χρόνος λαμβάνουν τις ακραίες τιμές τους, τότε ο συνδυασμός γράφεται ως ab. Τέλος, στην περίπτωση που και οι τρεις παράγοντες λαμβάνουν τις χαμηλές τιμές τους ο «κωδικός» γράφεται ως (1) (Levine et al. 2001, Montgomery 2017).

Οι οχτώ, συνολικά, συνδυασμοί (και η μέση τους απόκριση) παρουσιάζονται στο χώρο σύμφωνα με το ακόλουθο γεωμετρικό σχήμα.



Εικόνα 52: Γεωμετρική αναπαράσταση ενός 2^3 σχεδιασμού (Levine et al. 2001, Κίτσος 1994)

Το μέγεθος της επιδράσεων των τριών παραγόντων στην απομελανωσιμότητα των φύλλων χαρτιού μπορεί να υπολογιστεί από τους παρακάτω τύπους (Levine et al. 2001, Montgomery 2017, Κίτσος 1994):

$$A = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc]$$

$$B = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac]$$

$$C = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab]$$

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τριών παραγόντων υπολογίζονται από τους εξής τύπους:

$$AB = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)]$$

$$AC = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc]$$

$$BC = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc]$$

Τέλος, η ABC αλληλεπίδραση προσδιορίζεται από τη μέση διαφορά των αλληλεπιδράσεων AB για τα δύο επίπεδα τιμών του παράγοντα C. Επομένως, έχουμε:

$$ABC = \frac{1}{4 \cdot n} \cdot [abc - bc - ac + c - ab + b + a + (1)]$$

Οι τιμές στην αγκύλη κάθε συνδυασμού ονομάζονται αντιθέσεις (contrasts). Σημειώνεται πως n είναι ο αριθμός των επαναλήψεων του κάθε πειράματος (στην προκειμένη περίπτωση n=3). Ο **Πίνακας 44** είναι βοηθητικός για τον υπολογισμό των αντιθέσεων. Συγκεκριμένα, πολλαπλασιάζεται το σύνολο όλων των επαναλήψεων για ένα συνδυασμό από τα σήματα της συγκεκριμένης αντίθεσης και αθροίζεται σε όλους τους συνδυασμούς σε μία ξεχωριστή στήλη (Levine et al. 2001). Δηλαδή ο παρακάτω πίνακας παρέχει το πρόσημο των συντελεστών των μεταβλητών που υπεισέρχονται σε ένα 2³ πείραμα.

Πίνακας 44: Πίνακας αντιθέσεων (Levine et al. 2001)

Αντίθεση							
Σημεία	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-	-	-	+	+	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
c	-	-	+	+	-	-	+
ab	+	+	-	+	-	-	-
ac	+	-	+	-	+	-	-
bc	-	+	+	-	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

Σύμφωνα με τα παραπάνω υπολογίζονται οι επιδράσεις (effects) ως εξής:

$$A = -631, B = -460, C = -862, AB = 11, AC = 549, BC = 96, ABC = -44$$

Σημειώνεται πως για κάθε 2^k παραγοντικό πείραμα, η επίδραση (effect) υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Κίτσος 1994):

$$Effect = \frac{Contrast}{n \cdot 2^{k-1}}$$

όπου: n = ο αριθμός των επαναλήψεων για κάθε συνδυασμό A, B και C

k = ο αριθμός των παραγόντων

Συνεπώς, στην προκειμένη περίπτωση έχουμε:

$$Effect = \frac{Contrast}{3 \cdot 2^{3-1}} = \frac{Contrast}{12}$$

Τα παραπάνω αποτελέσματα ερμηνεύονται ως εξής:

- Η μέση μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων είναι $631 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, όταν η θερμοκρασία του αιωρήματος της πολτοποίησης αυξηθεί από τους 40 στους 60 °C.
- Η μέση μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων είναι $460 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, όταν ο χρόνος πολτοποίησης αυξηθεί από τα 20 στα 40 min.
- Η μέση μείωση της επιφάνειας των σιγμάτων είναι $862 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, όταν η περιεκτικότητα της πολτοποίησης αυξηθεί από 4,5 % στο 7,5 %.
- Σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης φαίνεται πως εμφανίζει η περιεκτικότητα (C = -862), η θερμοκρασία (A = -631), αλλά και ο χρόνος (B = -460). Επίσης, σημαντική φαίνεται και η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας (AC = 549).
- Οι αλληλεπιδράσεις δε φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης εν συγκρίσει με την επίδραση των κύριων παραμέτρων (A, B, C).

Το Άθροισμα Τετραγώνων (Sum of Squares) για κάθε επίδραση δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$SS = \frac{(Contrast)^2}{n \cdot 2^k}$$

όπου: n = ο αριθμός των επαναλήψεων για κάθε συνδυασμό A, B και C

k = ο αριθμός των παραγόντων

Συνεπώς, τα απαιτούμενα Άθροισμα Τετραγώνων θα είναι:

SSA = 2.388.966, SSB = 1.269.600, SSC = 4.458.264, SSAB = 726, SSAC = 1.808.406, SSBC = 55.296, SSABC = 11.616

Το Ολικό Άθροισμα Τετραγώνων (Total Sum of Squares) δίνεται από τη σχέση:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn}$$

όπου: a = αριθμός επίπεδο του παράγοντα A (στην προκειμένη περίπτωση $a = 2$)

b = αριθμός επίπεδο του παράγοντα B (στην προκειμένη περίπτωση $b = 2$)

c = αριθμός επίπεδο του παράγοντα C (στην προκειμένη περίπτωση $c = 2$)

n = ο αριθμός των επαναλήψεων για κάθε συνδυασμό A, B και C (στην προκειμένη περίπτωση $n = 3$)

Έτσι, το Ολικό Άθροισμα Τετραγώνων υπολογίζεται: $SS_T = 12.742.198$

Πίνακας 45: Πίνακας εύρεσης εκτίμησης επίδρασης και ποσοστιαίας συνεισφοράς

	Εκτίμηση Επίδρασης	Άθροισμα Τετραγώνων	Ποσοστιαία Συνεισφορά
Θερμοκρασία (A)	-631	2.388.966	18,748 %
Χρόνος (B)	-460	1.269.600	9,964 %
Περιεκτικότητα (C)	-862	4.458.264	34,988 %
AB	11	726	0,006 %
AC	549	1.808.406	14,192 %
BC	96	55.296	0,434 %
ABC	-44	11.616	0,091 %
Σφάλμα (SS _E)		2.749.324	21,577 %
Ολικό (SS _T)		12.742.198	

Το Σφάλμα Αθροίσματος Τετραγώνων (Error Sum of Squares) δίνεται από τη σχέση:

$$SS_E = SS_T - SSA - SSB - SSC - SSAB - SSAC - SSBC - SSABC$$

Σύμφωνα με την ανωτέρω σχέση το Σφάλμα Αθροίσματος Τετραγώνων στην περίπτωση μας είναι: $SS_E = 2.749.324$

Ο ακόλουθος πίνακας συνοψίζει τις τιμές των εκτιμήσεων των επιδράσεων (Effect Estimate) και των Αθροισμάτων των Τετραγώνων (Sum of Squares).

Στη στήλη «Ποσοστιαία Συνεισφορά» (Percent Contribution) δίνεται η επί τοις εκατό συνεισφορά του Αθροίσματος Τετραγώνων της κάθε περίπτωσης στο Ολικό Άθροισμα Τετραγώνων. Το εν λόγω μέγεθος είναι μία πρόχειρη, αλλά αποτελεσματική ένδειξη της σημαντικότητας του κάθε συνδυασμού των παραγόντων A, B και C. Σημειώνεται πως, βάσει αυτής της προσέγγισης, οι τρεις κύριες παράμετροι (A, B και C) όντως επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης, καθώς η Ποσοστιαία Συνεισφορά τους υπολογίζεται σε 63,7 %. Εν αντιθέσει, το άθροισμα των Ποσοστιαίων Συνεισφορών των αλληλεπιδράσεων AB, BC και ABC είναι περίπου 0,5 %, υποδεικνύοντας, έτσι, τη μικρή αλληλεπίδραση των συγκεκριμένων συνδυασμών.

Η Ανάλυση Διακύμανσης όπως δίνεται στον ακόλουθο πίνακα επιβεβαιώνει τις ανωτέρω διαπιστώσεις.

Πίνακας 46: Πίνακας υπολογισμού P-Value

	Άθροισμα Τετραγώνων (SS)	Βαθμοί Ελευθερίας	Μέσο Τετράγωνο (MS)	F	P-Value
Θερμοκρασία (A)	2.388.966	1	2.388.966	13,903	0,0018
Χρόνος (B)	1.269.600	1	1.269.600	7,389	0,0152
Περιεκτικότητα (C)	4.458.264	1	4.458.264	25,945	0,0001
AB	726	1	726	0,004	0,9504
AC	1.808.406	1	1.808.406	10,524	0,0051
BC	55.296	1	55.296	0,322	0,5783
ABC	11.616	1	11.616	0,068	0,7976
Σφάλμα (SS _E)	2.749.324	16	171.833		
Ολικό (SS _T)	12.742.198	23			

Από τον ανωτέρω πίνακα φαίνεται πως οι κύριες παράμετροι (A, B και C) έχουν σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης (όλες έχουν πολύ χαμηλή P-Value). Επίσης, η αλληλεπίδραση AC κρίνεται ως σημαντική λόγω της χαμηλής P-Value που παρουσιάζει.

Για να κατανοηθεί η διάρθρωση του ανωτέρω πίνακα, καθώς και η σημασία των περιεχόμενων σε αυτόν δεικτών, κρίνεται να αναφερθούν τα ακόλουθα:

Η Ανάλυση Διακύμανσης (Analysis of Variance -ANOVA-) ενός 2^3 παραγοντικού σχεδιασμού συνοψίζεται στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 47**):

Πίνακας 47: Ανάλυση διακύμανσης ενός 2^3 παραγοντικού σχεδιασμού

	Βαθμοί Ελευθερίας (DF)	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Τετράγωνο	F
A	a-1	SSA	$MSA=SSA/(a-1)$	$F=MSA/MSE$
B	b-1	SSB	$MSB=SSB/(b-1)$	$F=MSB/MSE$
C	c-1	SSC	$MSC=SSC/(c-1)$	$F=MSC/MSE$
AB	$(a-1)(b-1)$	SSAB	$MSAB=SSAB/(a-1)(b-1)$	$F=MSA/MSE$
AC	$(a-1)(c-1)$	SSAC	$MSAC=SSAC/(a-1)(c-1)$	$F=MSAC/MSE$
BC	$(b-1)(c-1)$	SSBC	$MSBC=SSBC/(b-1)(c-1)$	$F=MSBC/MSE$
ABC	$(a-1)(b-1)(c-1)$	SSABC	$MSABC=SSABC/(a-1)(b-1)(c-1)$	$F=MSABC/MSE$
Σφάλμα	$abc(n-1)$	SSE	$MSE=SSE/abc(n-1)$	$F=MSABC/MSE$
Σύνολο	$bcn-1$	SST		

όπου:

a = αριθμός επιπέδων του παράγοντα A

b = αριθμός επιπέδων του παράγοντα B

c = αριθμός επιπέδων του παράγοντα C

n = ο αριθμός των επαναλήψεων για κάθε συνδυασμό A, B και C

Αναφορικά με την P-Value (ή εναλλακτικά "Observed Significance Level") πρέπει να επισημανθεί πως είναι ένα μέγεθος που οδηγεί στην απόρριψη ή μη της μηδενικής υπόθεσης (H_0). Συγκεκριμένα, είναι το χαμηλότερο επίπεδο σημαντικότητας για το οποίο η μηδενική υπόθεση δύναται να απορριφθεί για συγκεκριμένο σύνολο δεδομένων. Ο κανόνας για την απόφαση της απόρριψης της μηδενικής υπόθεσης υπό την προσέγγιση της P-Value δίνεται ακολούθως:

- Αν η P-Value είναι μεγαλύτερη ή ίση του επιπέδου σημαντικότητας, τότε η μηδενική υπόθεση δεν απορρίπτεται
- Αν η P-Value είναι μικρότερη του επιπέδου σημαντικότητας, τότε η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται

Συνήθως στην πράξη, αν η P-Value είναι πολύ μικρή -κάτω από 0,05 ή 0,01- η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται.

Για παράδειγμα, λοιπόν, στην προκειμένη περίπτωση παραγοντικού σχεδιασμού έχουμε για τον παράγοντα C, P-Value ίση με 0,0001. Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρή (μικρότερη και από βαθμό σημαντικότητας 0,001) και ως εκ τούτου υπάρχουν «στοιχεία» για την απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης και έτσι, συμπεραίνεται η διαφορετική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης των δύο επιλεχθέντων επιπέδων-τιμών περιεκτικότητας. Η υψηλότερη, εκ των δύο περιπτώσεων, περιεκτικότητα οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα απομελάνωσης.

Πρέπει να σημειωθεί πως στην εργασία αυτή ο υπολογισμός της P-Value πραγματοποιήθηκε μέσω σχετικού on-line ελεύθερου υπολογιστικού προγράμματος της εταιρείας GraphPad Software (GraphPad Software 2008).

6.4 Δ' ερευνητικός κύκλος: διερεύνηση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

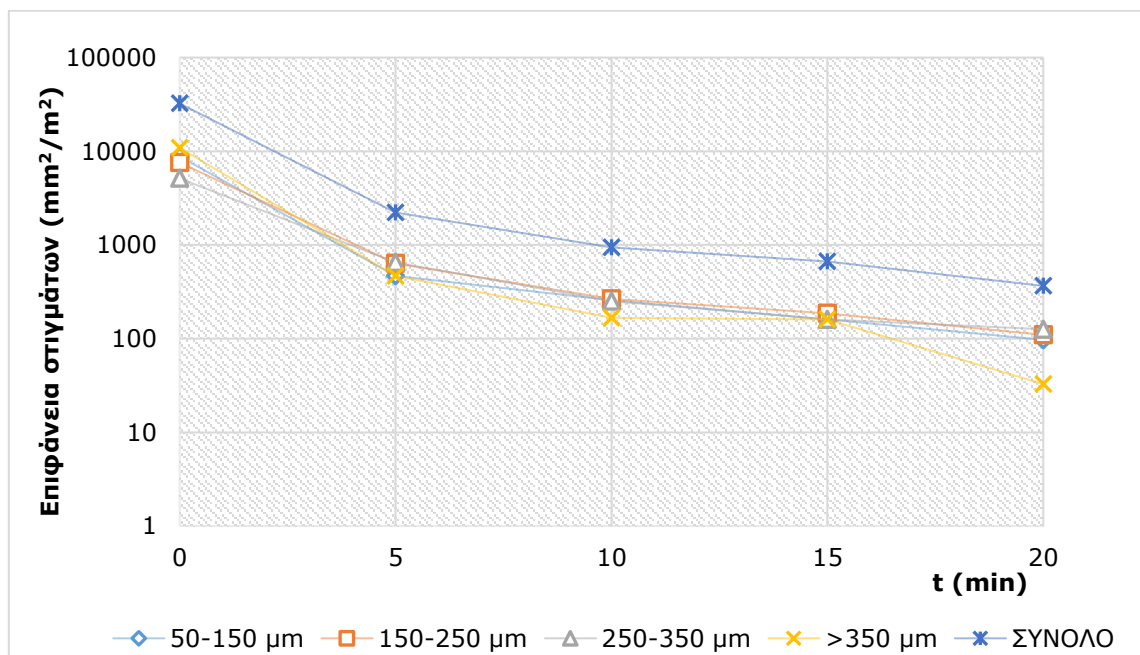
Κάθε πείραμα απομελάνωσης διεξήχθη τουλάχιστον τρεις φορές, με σκοπό την επαλήθευση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Διακρίνονται έξι περιπτώσεις πειραμάτων. Η πρώτη αφορά δοκιμές απομελάνωσης χωρίς το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας. Οι υπόλοιπες πέντε περιπτώσεις αφορούν σε πειράματα ενζυμικής απομελάνωσης, κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό ενζυμικό σκεύασμα. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονται στη μέση τιμή των τριών πειραμάτων, τα οποία διεξάγονται για κάθε ενζυμικό σκεύασμα και παρουσιάζονται σε διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: **α)** Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min), **β)** Αριθμό σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min), **γ)** Βαθμό ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min).

Για την ευκολότερη εξαγωγή συμπερασμάτων, διακρίνονται τέσσερις τάξεις μεγέθους σωματιδίων μελανιού (50-150 μm , 150-250 μm , 250-350 μm , >350 μm), ενώ τα δύο πρώτα διαγράμματα της κάθε περίπτωσης είναι λογαριθμικά.

Οι δοκιμές απομελάνωσης, οι οποίες είχαν σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της ενζυμικής απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοτυπικά μηχανήματα, διεξήχθησαν από τον Ιανουάριο του 2010 έως τον Σεπτέμβριο του 2010.

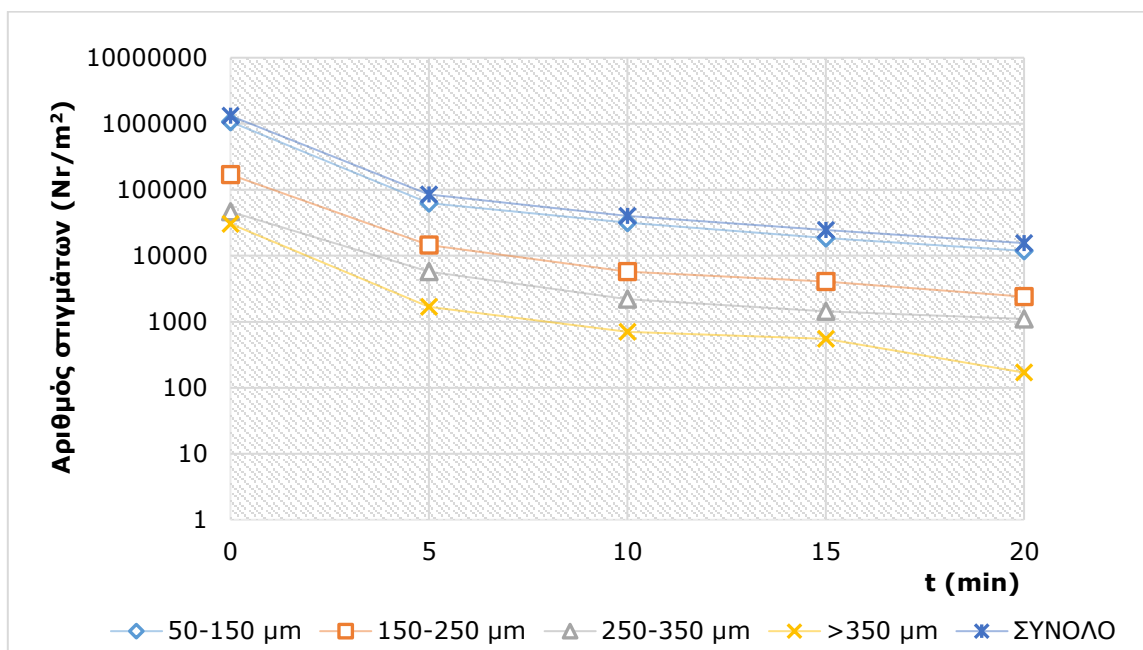
Περίπτωση Ι: Απομελάνωση χωρίς το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας

Στο **Διάγραμμα 106**, στο **Διάγραμμα 107** και στο **Διάγραμμα 108** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν χωρίς τη χρήση ενζύμου.



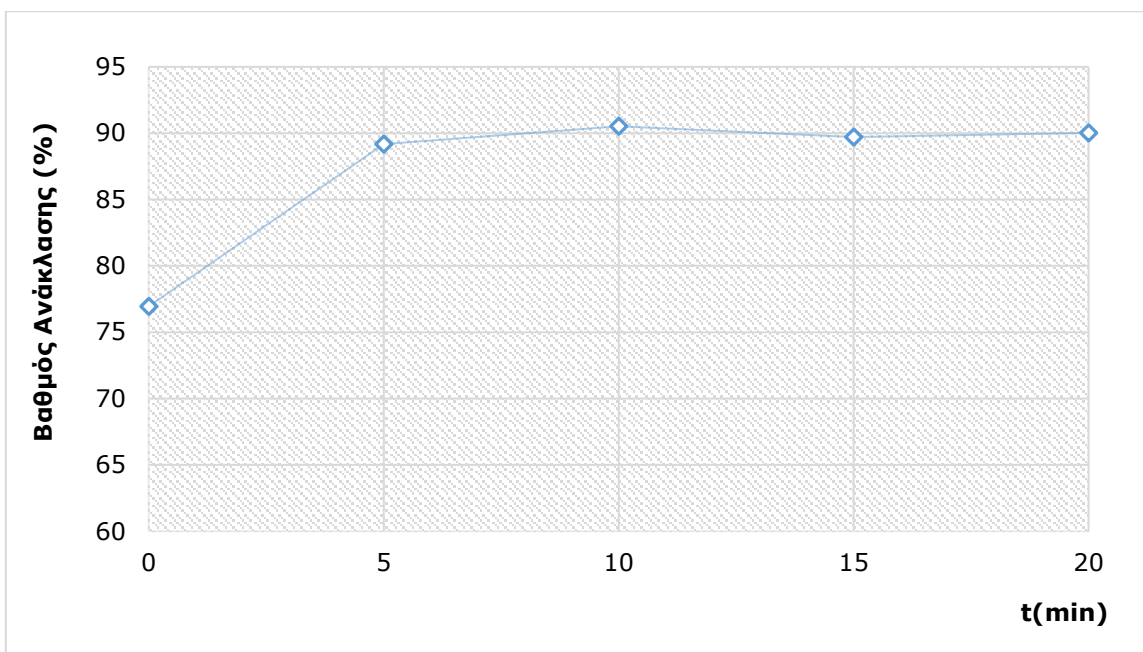
Διάγραμμα 106: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 106** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από $32.343 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού σε $366 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,9%. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια $10.872 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και $33 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού μετά το τέλος της.



Διάγραμμα 107: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου

Στο **Διάγραμμα 107** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης.



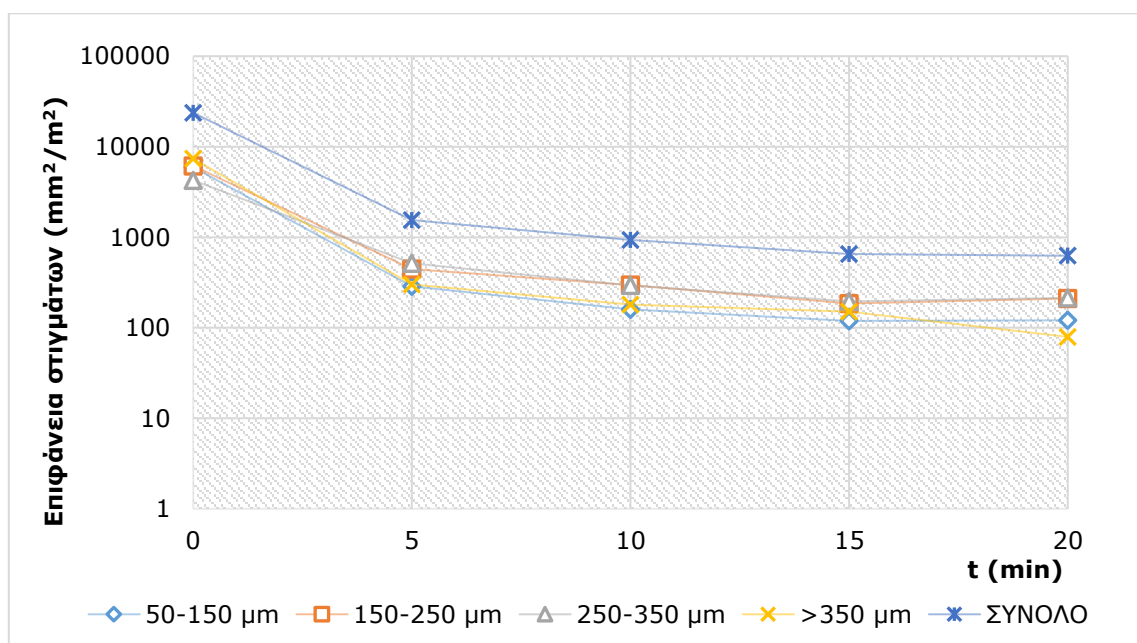
Διάγραμμα 108: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου

Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από $1.317.302$ στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 15.534 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης $98,8\%$. Τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu m$) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 30.473 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 170 τέτοια στίγματα ανά m^2 χαρτιού. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια ($50-150 \mu m$) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων.

Στο **Διάγραμμα 108** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για απομελανωμένα χαρτιά χωρίς την παρουσία ενζύμου. Σε αυτή την περίπτωση τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 77 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 90,5 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.

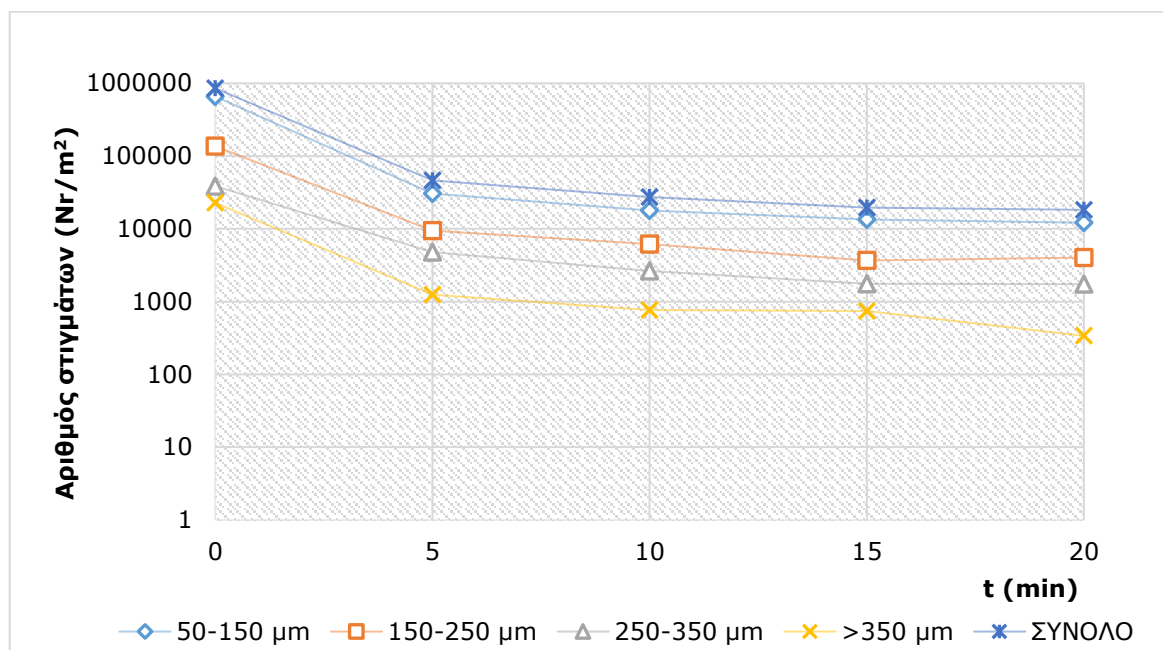
Περίπτωση ΙΙΑ: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία *Novozymes 342*

Στο **Διάγραμμα 109**, στο **Διάγραμμα 110** και στο **Διάγραμμα 111** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ένζυμο με την εμπορική ονομασία *Novozymes 342* (**Πίνακας 33**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 109** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 23.701 mm²/m² χαρτιού σε 625 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,4 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 7.368 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 79 mm²/m² χαρτιού μετά το τέλος της.



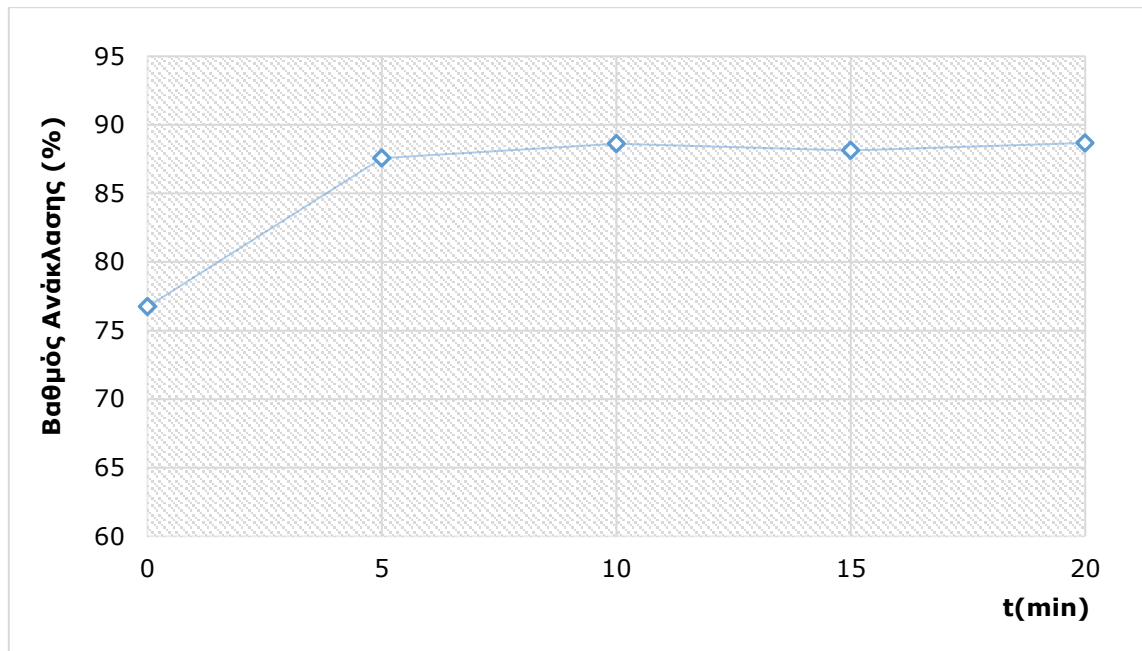
Διάγραμμα 109: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος *Novozymes 342*

Στο **Διάγραμμα 110** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 856.105 σίγματα/m² χαρτιού σε 18.249 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 97,9 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 22.749 ανά m² χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 339 τέτοια σίγματα ανά m² χαρτιού. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 856.105 σίγματα/m² χαρτιού μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 18.249 σίγματα/m². Η μείωσή τους, λοιπόν, αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,9 %.



Διάγραμμα 110: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342

Στο **Διάγραμμα 111** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) της σειράς δοκιμών απομελάνωσης που χρησιμοποιήθηκε ενζυμικό σκευάσμα Novozymes 342. Τα χαρτιά πριν το στάδιο της επίπλευσης παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 76,7 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 88,6 %, τιμή που διατηρήθηκε μέχρι το τέλος της επίπλευσης.

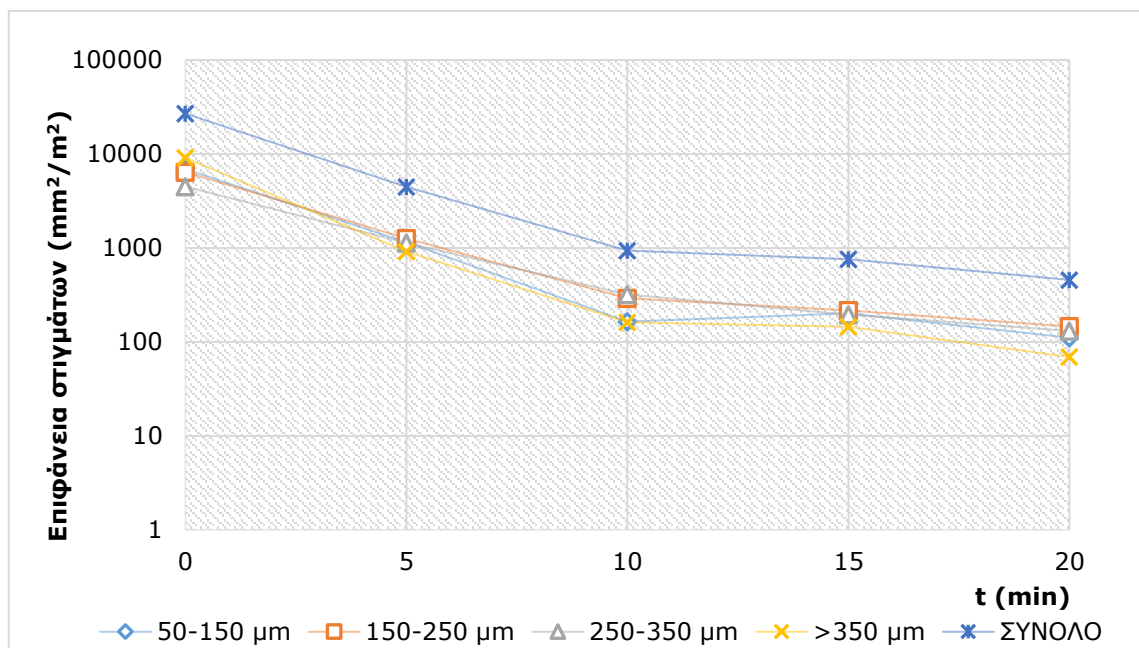


Διάγραμμα 111: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342

Περίπτωση IIB: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

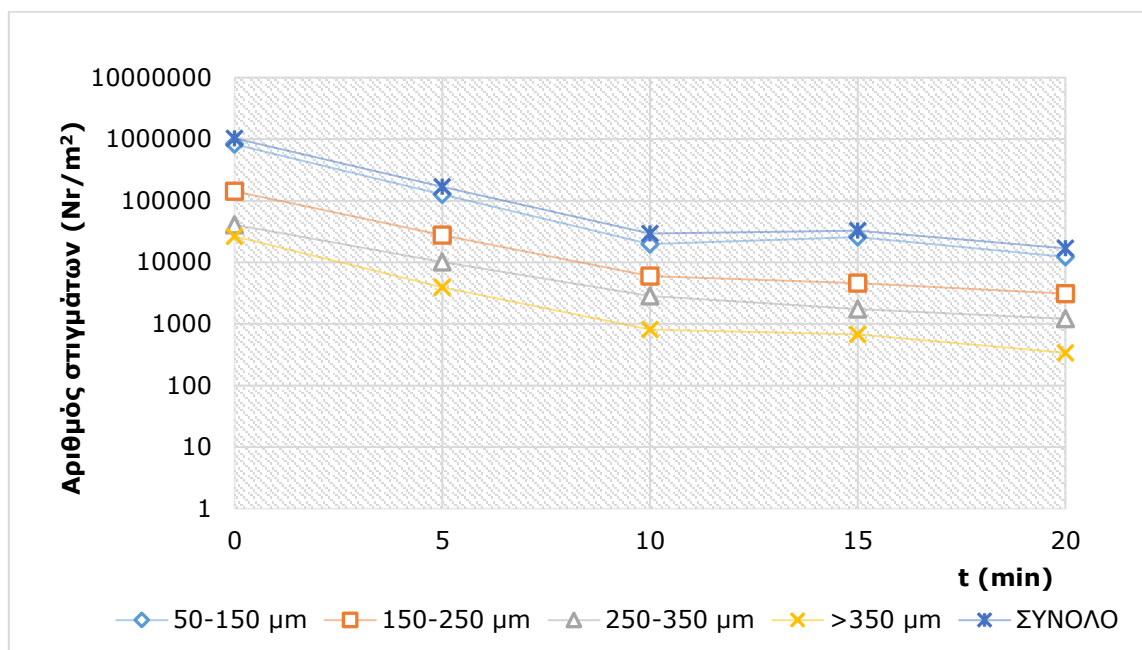
Στο **Διάγραμμα 112**, στο **Διάγραμμα 113** και στο **Διάγραμμα 114** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελάνωθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας,

στην οποία χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ένζυμο με την εμπορική ονομασία Novozymes 342 (**Πίνακας 33**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 112** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων στιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η μεταβολή των εναπομεινάντων στιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών. Η συνολική επιφάνεια στιγμάτων μειώθηκε από 26.964 mm²/m² χαρτιού σε 457 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των στιγμάτων έφτασε το 98,3 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 9.147 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 69 mm²/m² χαρτιού μετά το τέλος της.



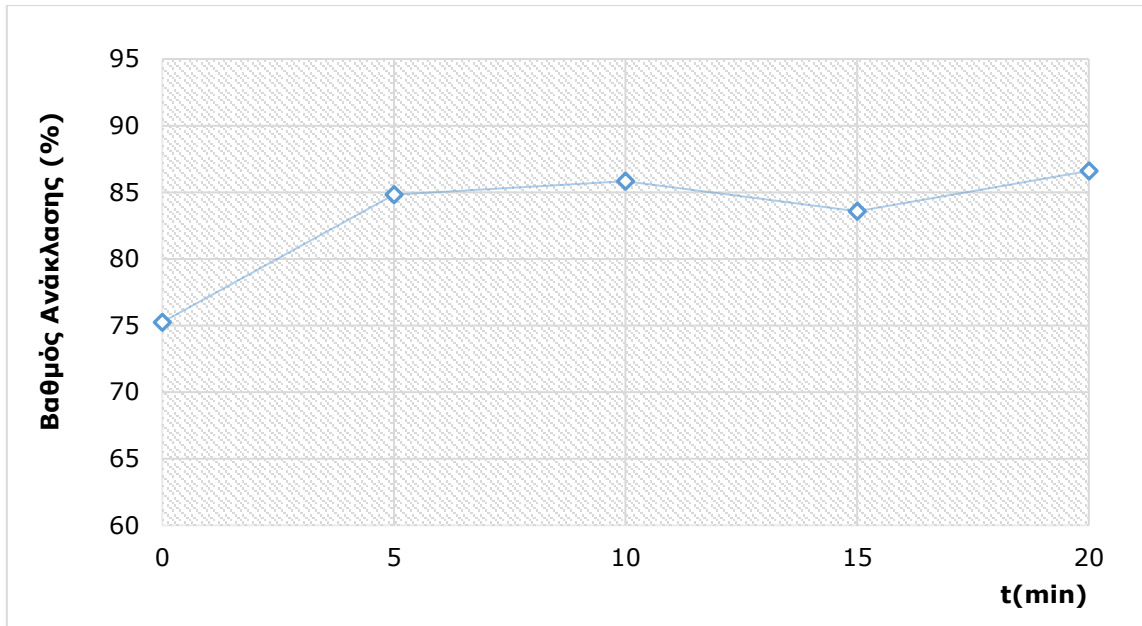
Διάγραμμα 112: Επιφάνεια στιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των στιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 113** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων στιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός στιγμάτων μειώθηκε από 1.033.467 στίγματα/m² χαρτιού σε 16.892 στίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98,4 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 26.462 ανά m² χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 340 τέτοια στίγματα ανά m² χαρτιού. Τιμές που αντιστοιχούν σε ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 98,7 %. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των στιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 823.743 στίγματα/m² χαρτιού μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 12.244 αυτού του μεγέθους στίγματα στην ίδια επιφάνεια χαρτιού, μειωμένα, δηλαδή, σε ποσοστό 98,5 %.



Διάγραμμα 113: Αριθμός σπιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σπιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 114** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) της σειράς δοκιμών απομελάνωσης που χρησιμοποιήθηκε ενζυμικό σκευάσμα Novozymes 342, το οποίο όμως είχε απενεργοποιηθεί. Τα χαρτιά πριν το στάδιο της επίπλευσης παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 75,2 % και μετά το τέλος της επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 86,6 %.

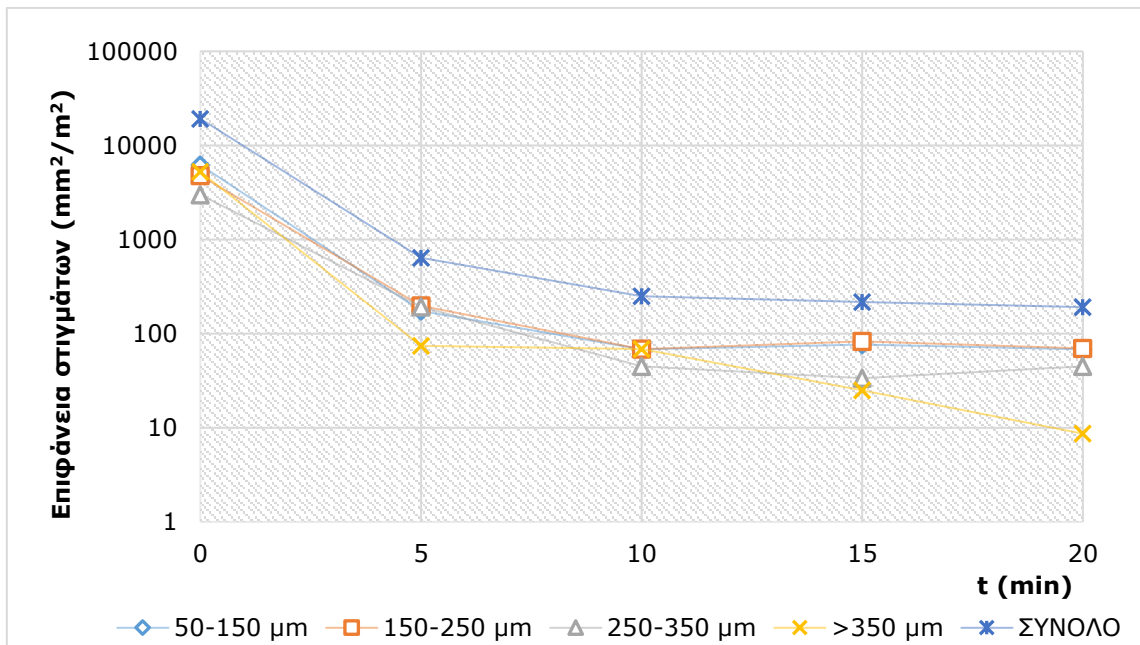


Διάγραμμα 114: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

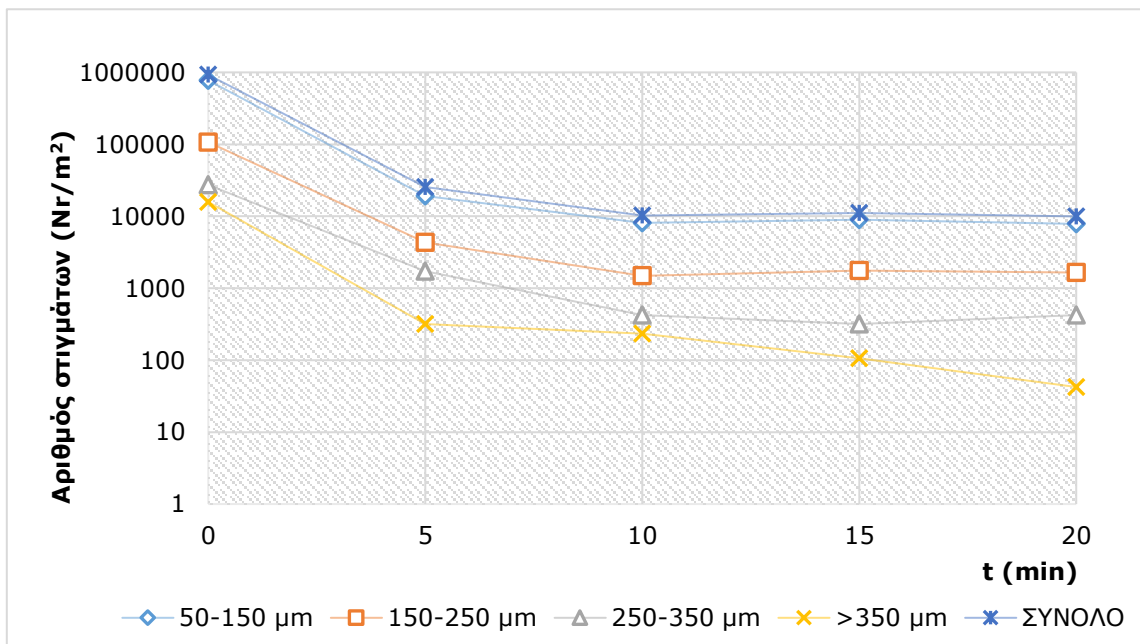
Περίπτωση IIIA: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Cellusoft CR

Στο **Διάγραμμα 115**, στο **Διάγραμμα 116** και στο **Διάγραμμα 117** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελάνωθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε ένζυμο με την εμπορική ονομασία Cellusoft CR (**Πίνακας 33**).

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 115** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 19.217 mm²/m² χαρτιού σε 192 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 99,0 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 5.244 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 9 mm²/m² χαρτιού μετά το τέλος της.



Διάγραμμα 115: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR

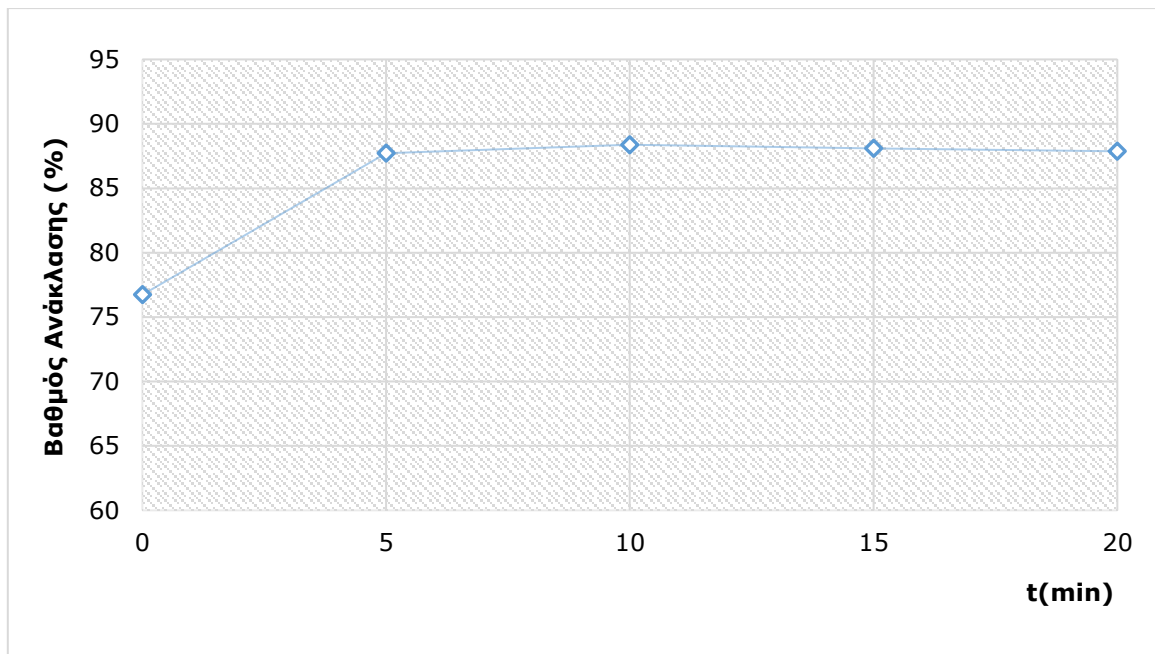


Διάγραμμα 116: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR

Στο **Διάγραμμα 116** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 925.476 σίγματα/m² χαρτιού σε 9.953 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98,9 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια

(>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 15.788 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 42 τέτοια στίγματα ανά m^2 χαρτιού. Η μείωση αυτών των σιγμάτων έφτασε το 99,7 %. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 775.148 στίγματα/ m^2 χαρτιού μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 7.831 στίγματα/ m^2 . Το ποσοστό μείωσής τους είναι, λοιπόν, 99,0 %.

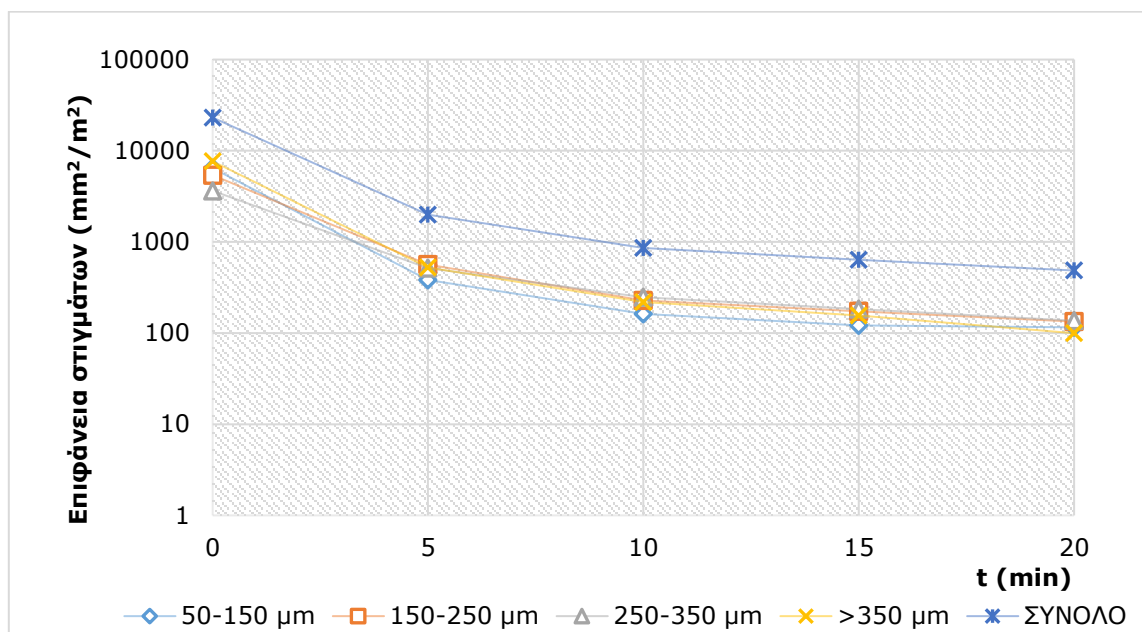
Στο **Διάγραμμα 117** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκευάσμα Cellusoft CR. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 76,7 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 88,4 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.



Διάγραμμα 117: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR

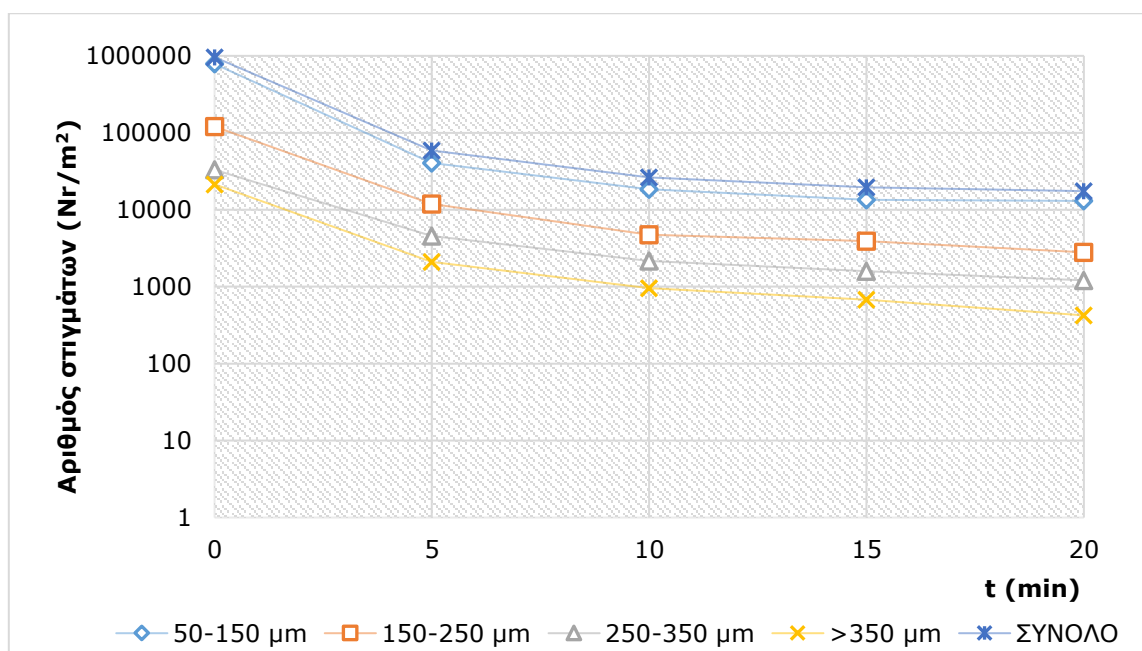
Περίπτωση IIIB : Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 118**, στο **Διάγραμμα 119** και στο **Διάγραμμα 120** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ένζυμο με την εμπορική ονομασία Cellusoft CR (**Πίνακας 33**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 118** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 23.118 mm^2/m^2 χαρτιού σε 485 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,9 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 7.655 mm^2/m^2 χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 100 mm^2/m^2 χαρτιού μετά το τέλος της.



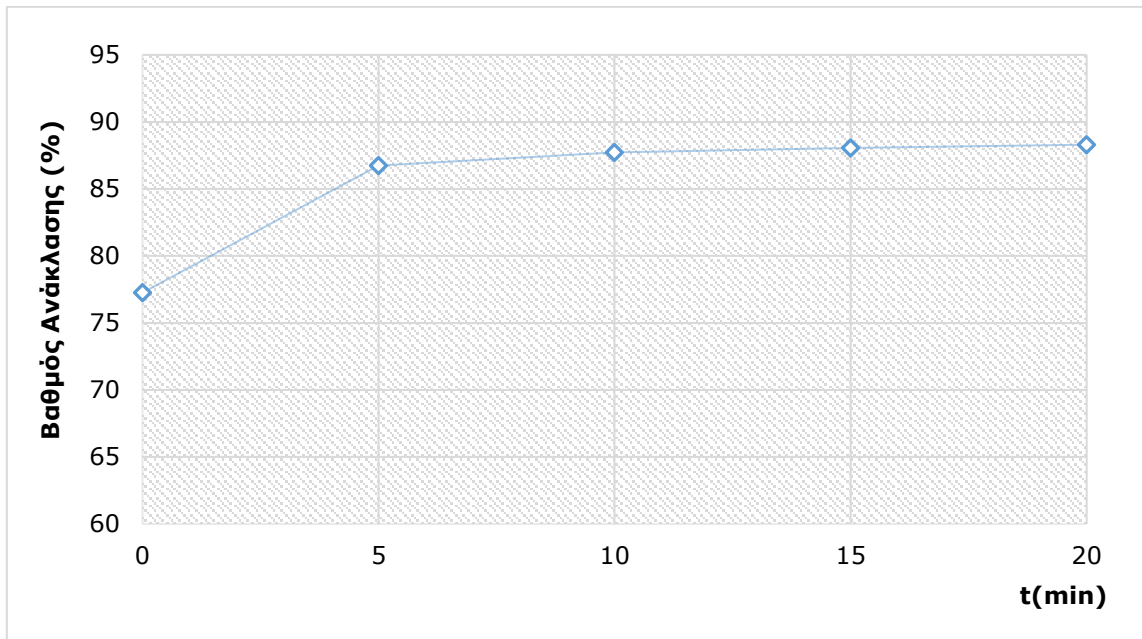
Διάγραμμα 118: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 119** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 961.020 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 17.465 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98,2 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 21.412 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 424 τέτοια στίγματα ανά m^2 χαρτιού. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 786.183 στίγματα/ m^2 χαρτιού μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 17.465 στίγματα/ m^2 . Η μείωσή τους αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,8 %.



Διάγραμμα 119: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

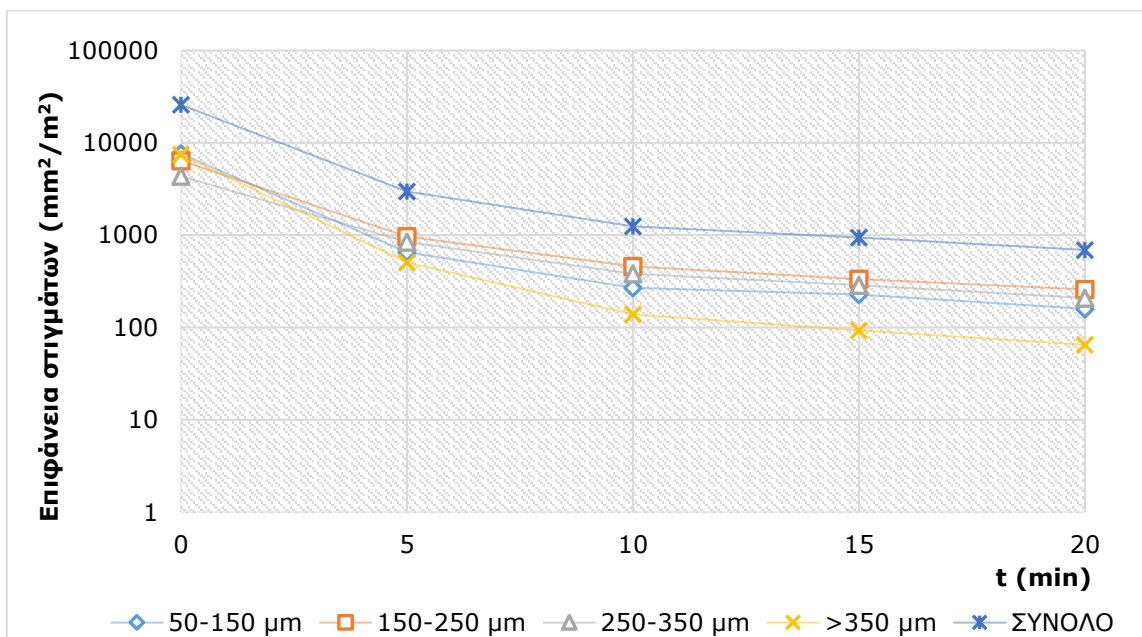
Στο **Διάγραμμα 120** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) της σειράς δοκιμών απομελάνωσης που χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft CR. Τα χαρτιά πριν το στάδιο της επίπλευσης παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 77,3 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 87,7 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή μέχρι το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 120: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft CR (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

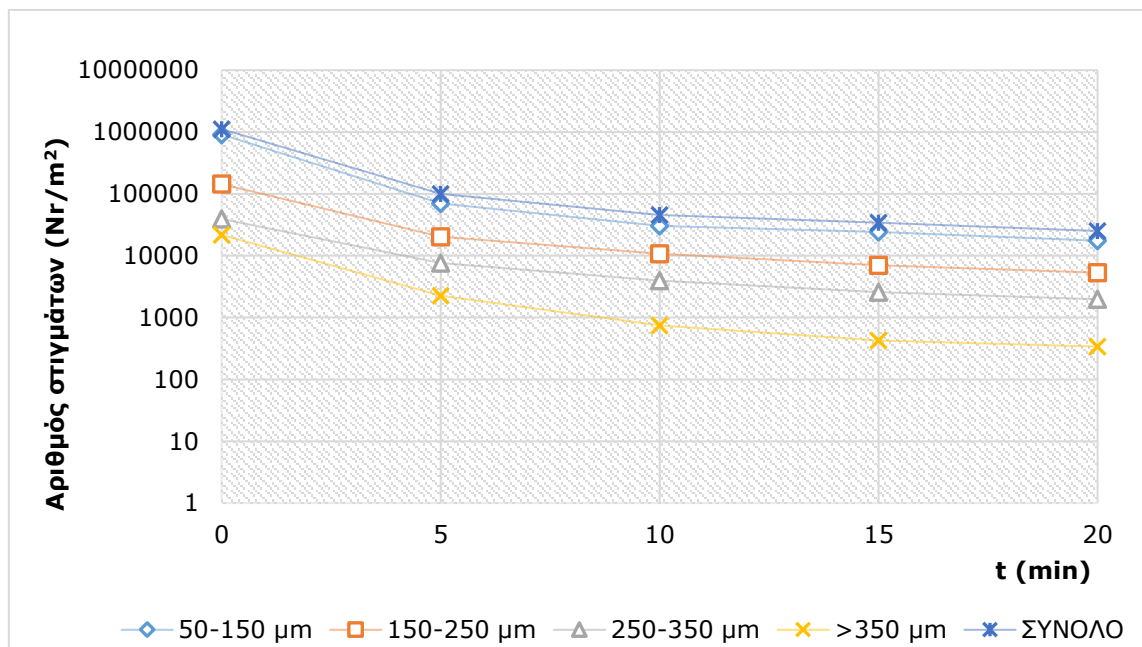
Περίπτωση IVA: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Cellusoft AP

Στο **Διάγραμμα 121**, στο **Διάγραμμα 122** και στο **Διάγραμμα 123** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft AP (**Πίνακας 33**).



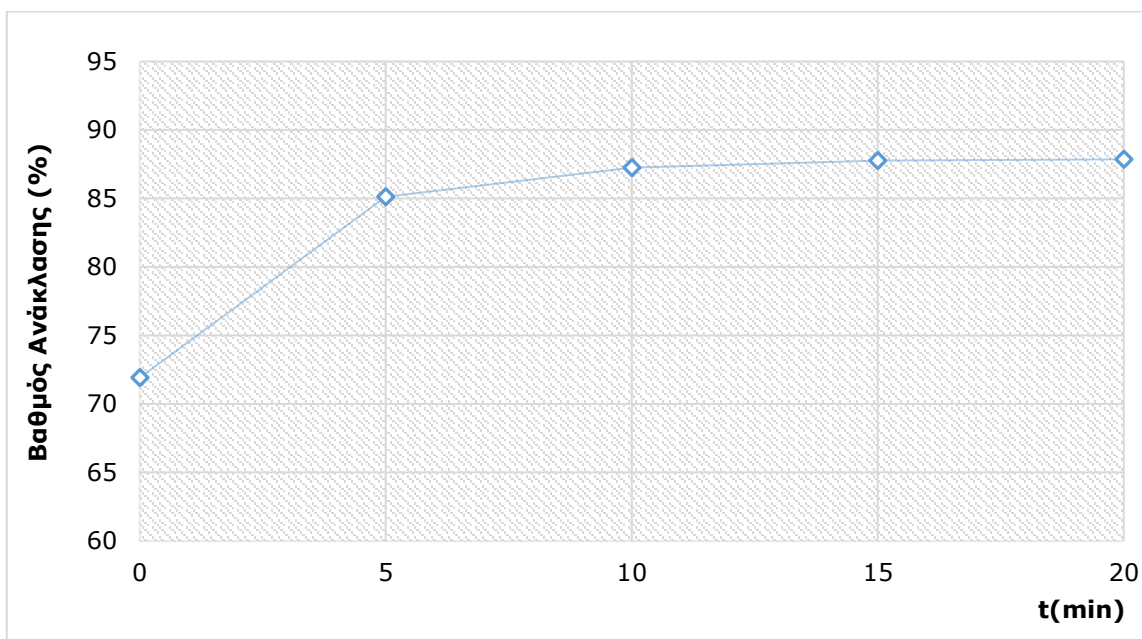
Διάγραμμα 121: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP

Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 121** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 25.801 mm²/m² χαρτιού σε 692 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,3 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 7.436 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 340 mm²/m² χαρτιού μετά το τέλος της.



Διάγραμμα 122: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP

Στο **Διάγραμμα 123** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP. Παρατηρήθηκε αύξηση του βαθμού ανάκλασης από την τιμή 71,9 % στην τιμή 87,9 %.

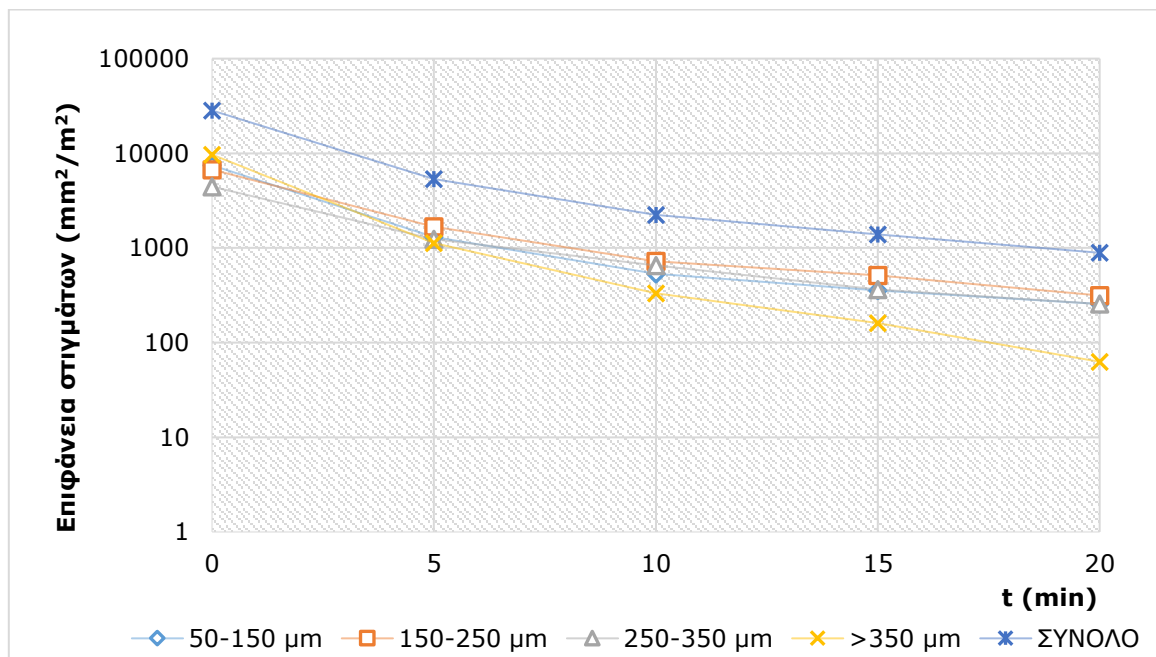


Διάγραμμα 123: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP

Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 122**, στην περίπτωση της χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP, ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.116.928 σίγματα/ m^2 χαρτιού σε 25.125 σίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 97,7 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 21.751 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 340 τέτοια σίγματα ανά m^2 χαρτιού. Τιμές που αντιστοιχούν σε ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 98,4 %. Τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 912.000 σίγματα/ m^2 χαρτιού, μεγέθους από 50 έως 50 μm , ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 17.486 σίγματα αυτού του μεγέθους ανά m^2 χαρτιού. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 98,1 %.

Περίπτωση IVB: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

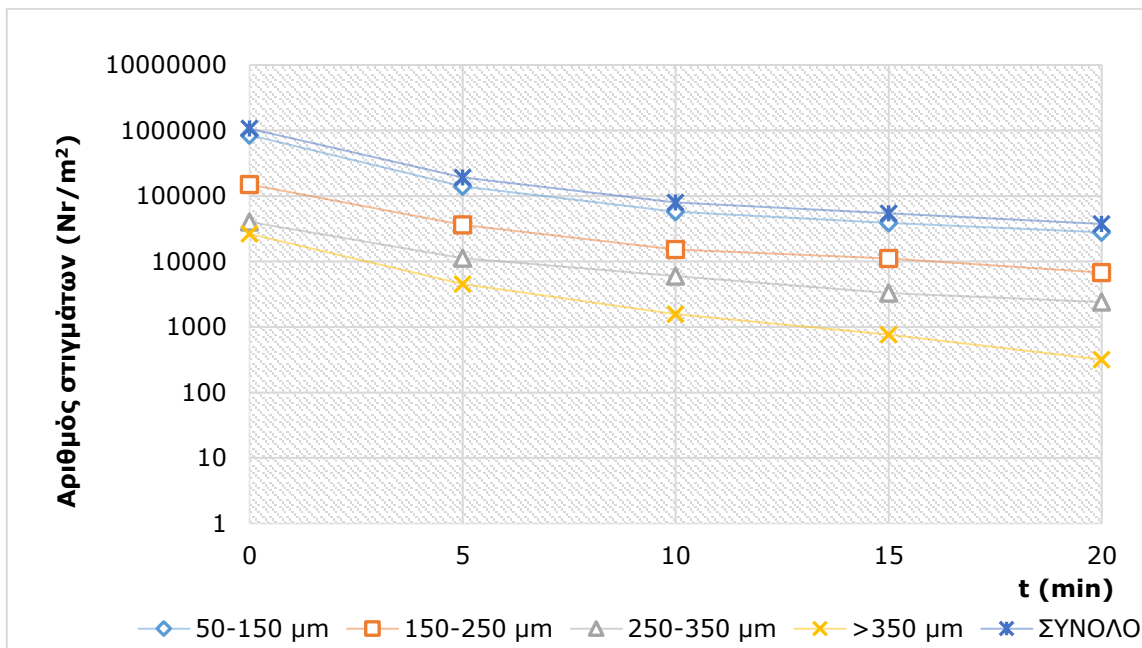
Στο **Διάγραμμα 124**, στο **Διάγραμμα 125** και στο **Διάγραμμα 126** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ένζυμο με την εμπορική ονομασία Cellusoft AP (**Πίνακας 33**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 124** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η μεταβολή των εναπομεινάντων σιγμάτων έχει κατηγοριοποιηθεί ανά τάξη μεγέθους αυτών. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 28.279 mm^2/m^2 χαρτιού σε 888 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 96,9 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 9.674 mm^2/m^2 χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 63 mm^2/m^2 χαρτιού μετά το τέλος της.



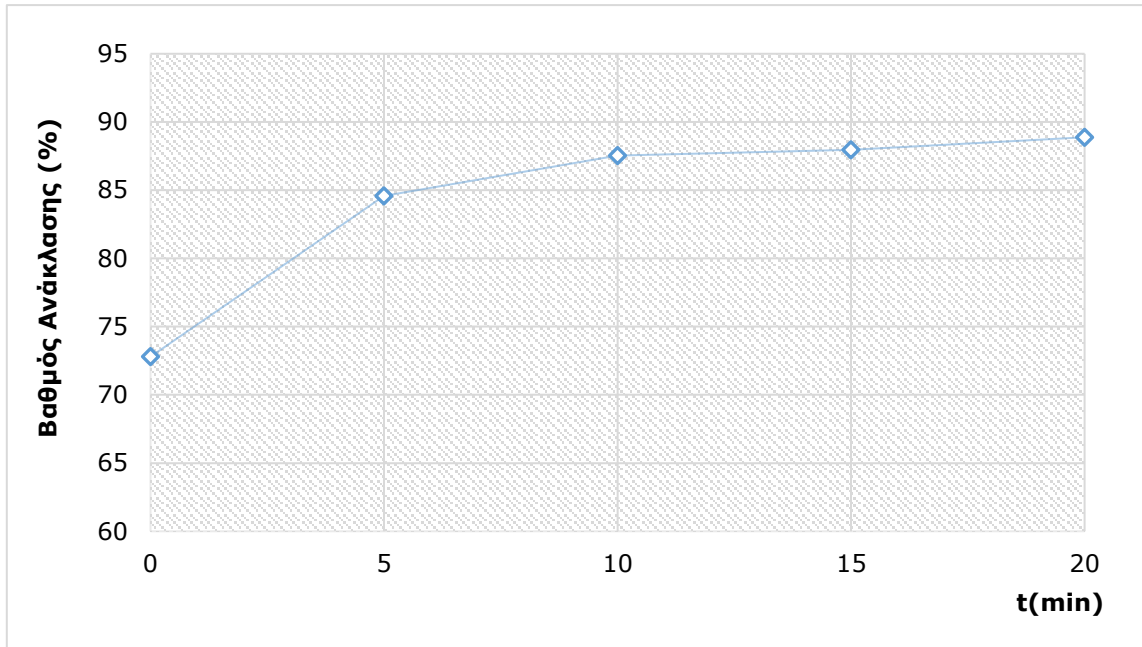
Διάγραμμα 124: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 125** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.066.624 σίγματα/ m^2 χαρτιού σε 37.412 σίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 96,5 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 26.356 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 318 τέτοια σίγματα ανά m^2 χαρτιού. Τιμές που αντιστοιχούν σε

ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 98,8 %. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 850.651 σίγματα/m² χαρτιού μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 27.926 σίγματα/m². Η μείωσή τους, λοιπόν, αντιστοιχεί σε ποσοστό 96,7 %.



Διάγραμμα 125: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

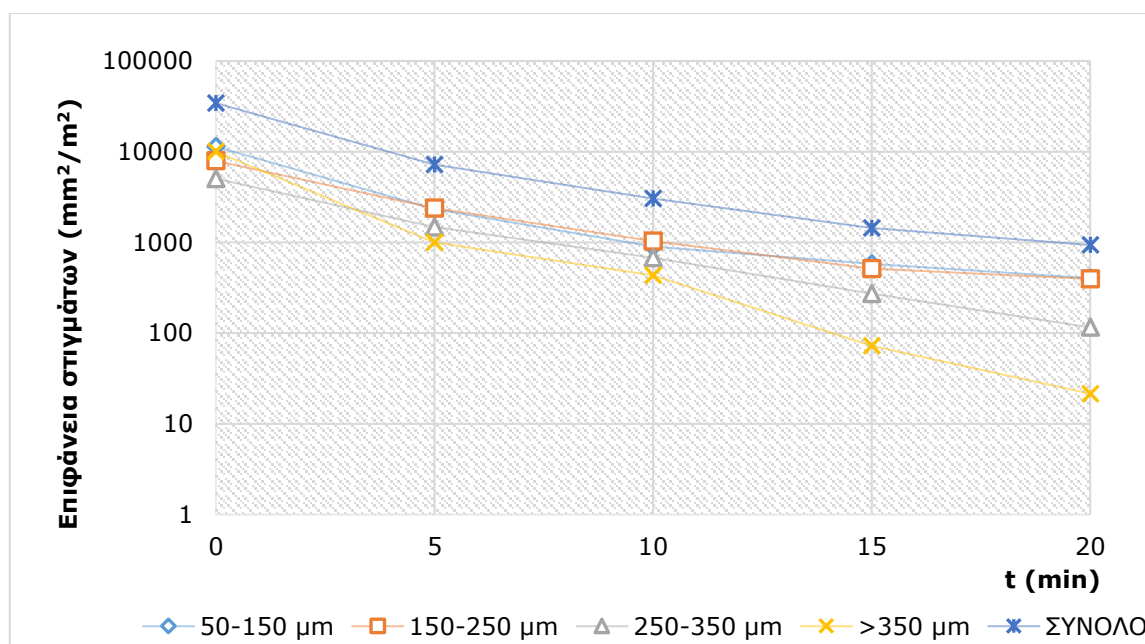


Διάγραμμα 126: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 126** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που απομελανώθηκαν με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος **Cellusoft AP** (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου). Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 80,5 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 91,9 %, τιμή που πρακτικά διατηρήθηκε για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.

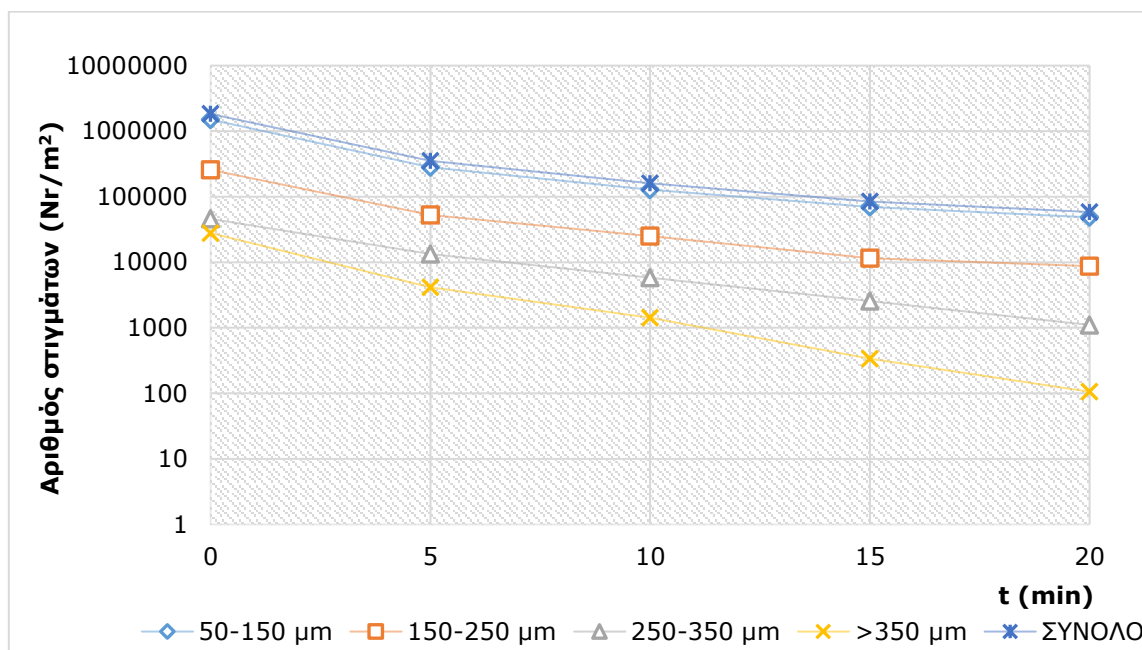
Περίπτωση VA: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Accellerase 1500

Στο **Διάγραμμα 127**, στο **Διάγραμμα 128** και στο **Διάγραμμα 129** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε ένζυμο με την εμπορική ονομασία Accellerase 1500 (**Πίνακας 33**). Στο **Διάγραμμα 127** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 34.320 mm²/m² χαρτιού σε 936 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 97,3 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 10.015 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 22 mm²/m² χαρτιού όταν αυτή είχε ολοκληρωθεί.



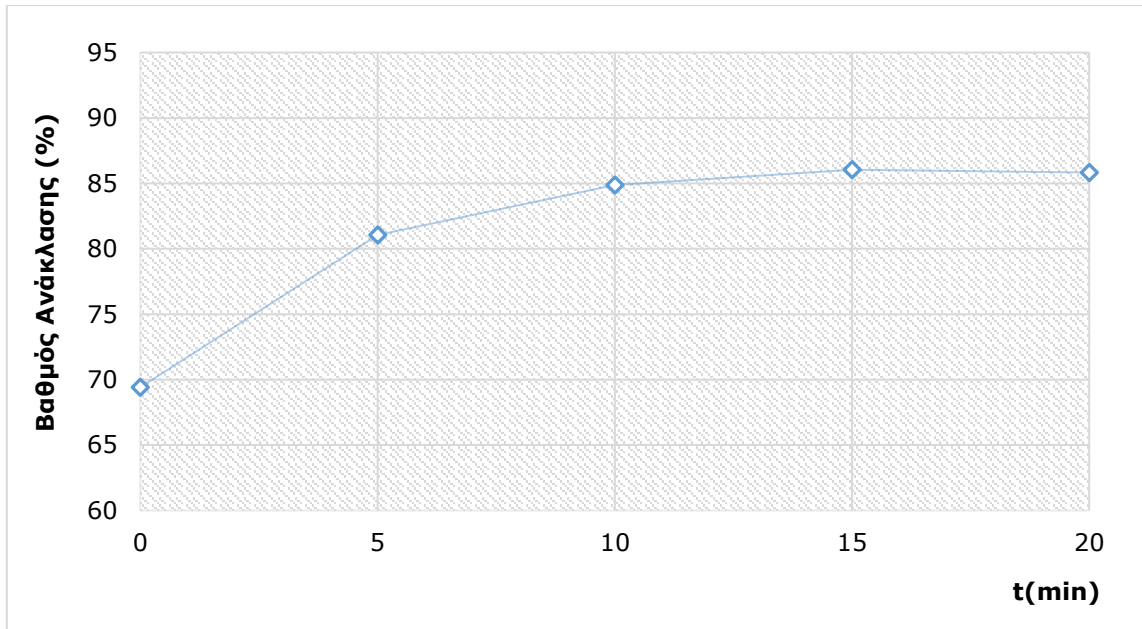
Διάγραμμα 127: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500

Στο **Διάγραμμα 127** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.830.321 σίγματα/m² χαρτιού σε 58.399 σίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98,8 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 27.884 ανά m² χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 106 τέτοια σίγματα ανά m² χαρτιού. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε μείωση του αριθμού των μεγαλύτερων σωματιδίων μελανιού που φτάνει σε ποσοστό 99,6 %. Επίσης, φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν και σε αυτή την περίπτωση σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων.



Διάγραμμα 128: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500

Στο **Διάγραμμα 129** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που απομελανώθηκαν με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 69,4 % και μετά από 20 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 85,8 %.

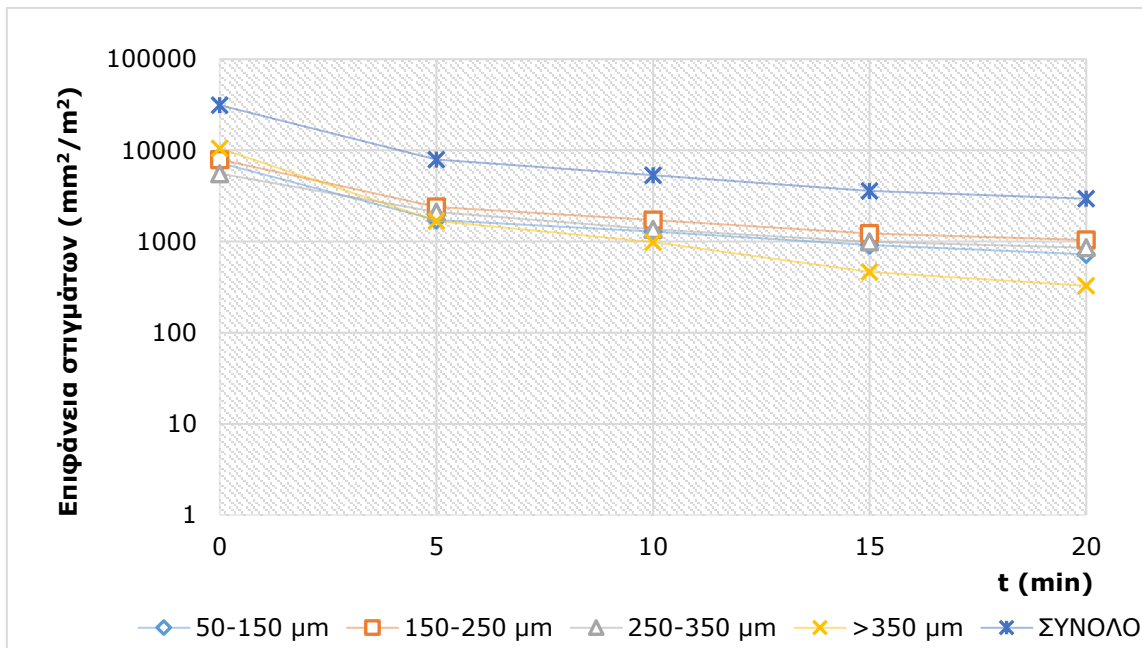


Διάγραμμα 129: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500

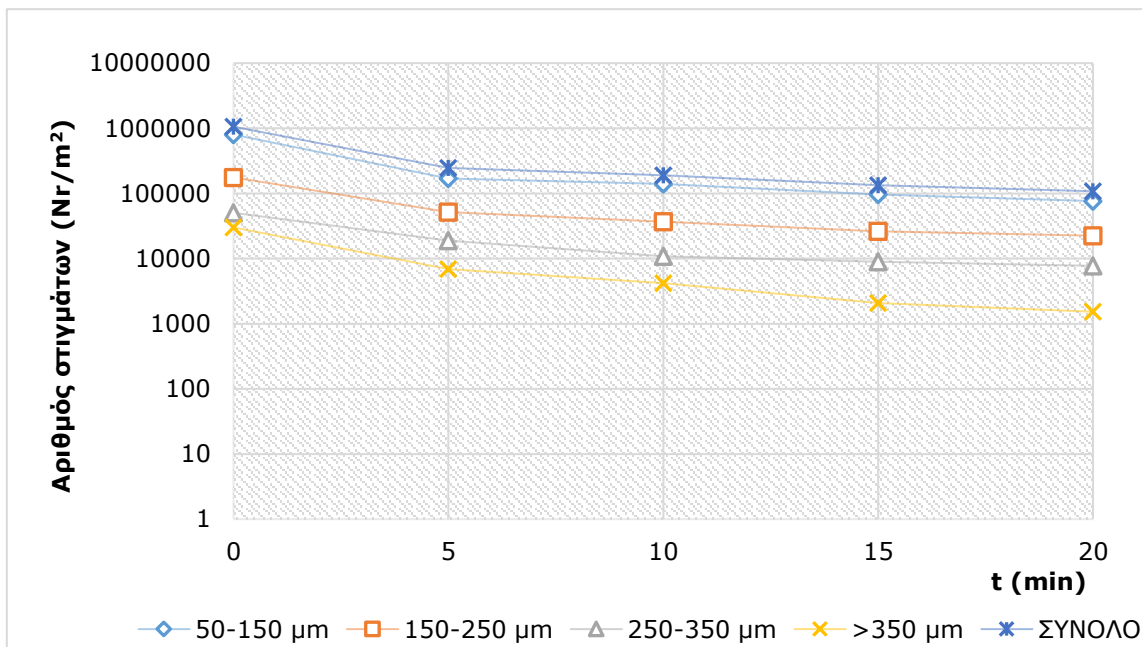
Περίπτωση VB: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 130**, στο **Διάγραμμα 131** και στο **Διάγραμμα 132** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ένζυμο με την εμπορική ονομασία Accellerase 1500

(Πίνακας 33). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 130** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 31.338 mm²/m² χαρτιού σε 2.950 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 90,6 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 10.537 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 327 mm²/m² χαρτιού μετά το τέλος της.



Διάγραμμα 130: Επιφάνεια σιγμάτων (mm²/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

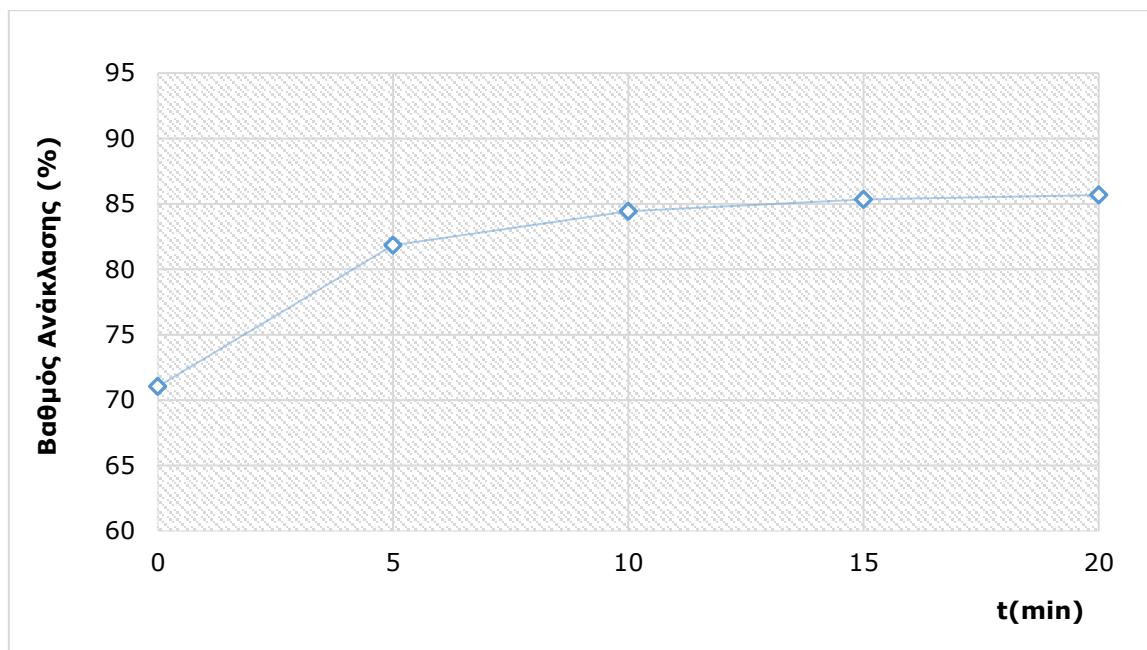


Διάγραμμα 131: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 131** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές

στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.056.831 στίγματα/m² χαρτιού σε 108.120 στίγματα/m², αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 89,8 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 30.049 ανά m² χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 1.528 τέτοια στίγματα ανά m² χαρτιού, τιμή που αντιστοιχεί σε ποσοστιαία μείωση 94,9 %. Επίσης, φαίνεται πως, και σε αυτή την περίπτωση, τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 799.934 στίγματα/m² χαρτιού μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 76.352 στίγματα/m², μειωμένα, επομένως, σε ποσοστό 90,5 %.

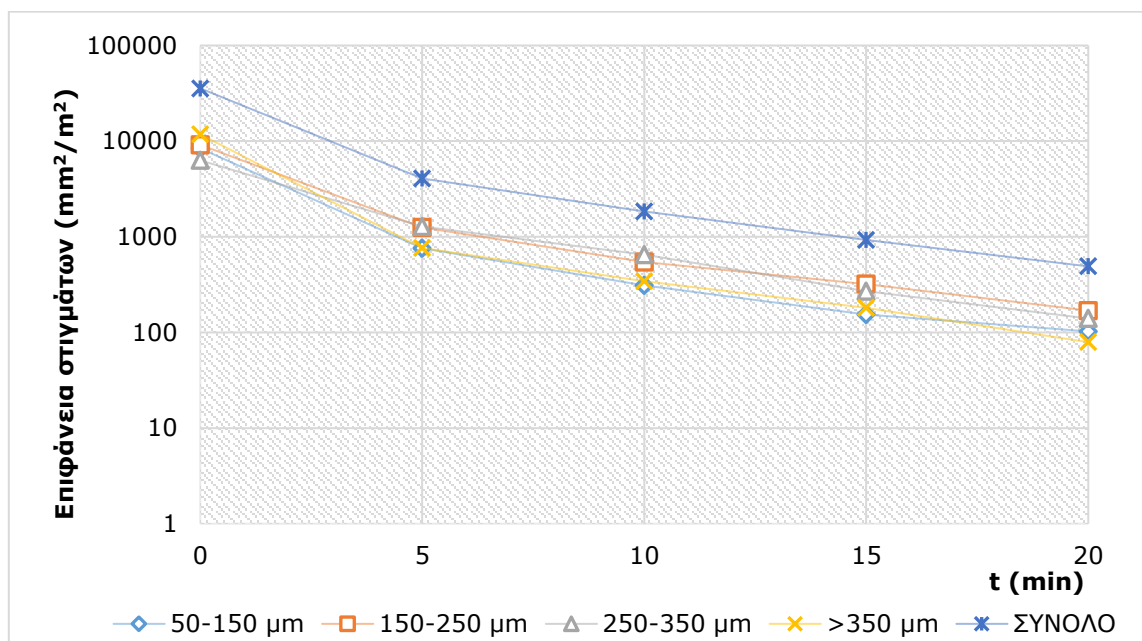
Στο **Διάγραμμα 132** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που απομελανώθηκαν με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου). Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 71 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 84,4 %, τιμή που διατηρήθηκε μέχρι το τέλος της επίπλευσης.



Διάγραμμα 132: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Accellerase 1500 (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

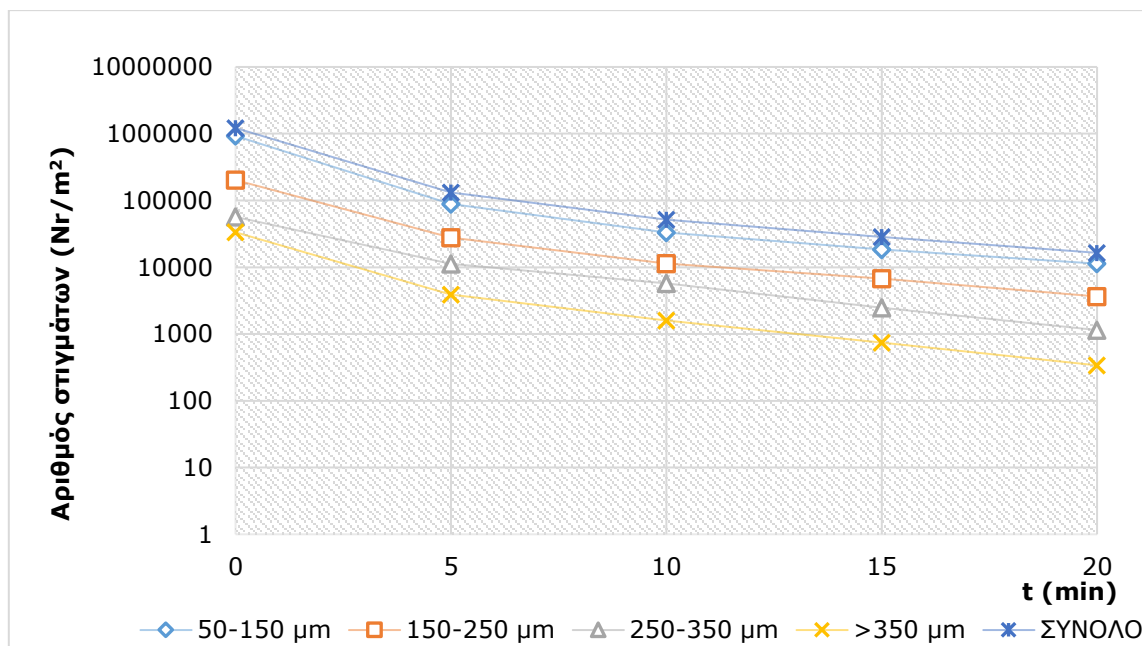
Περίπτωση VIA: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Cellusoft L

Στο **Διάγραμμα 133**, στο **Διάγραμμα 134** και στο **Διάγραμμα 135** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε ένζυμο με την εμπορική ονομασία Cellusoft L (**Πίνακας 33**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 133** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 35.621 mm²/m² χαρτιού σε 491 mm²/m². Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 98,6 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 11.765 mm²/m² χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 491 mm²/m² χαρτιού μετά την ολοκλήρωσή της.



Διάγραμμα 133: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L

Στο **Διάγραμμα 134** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης.

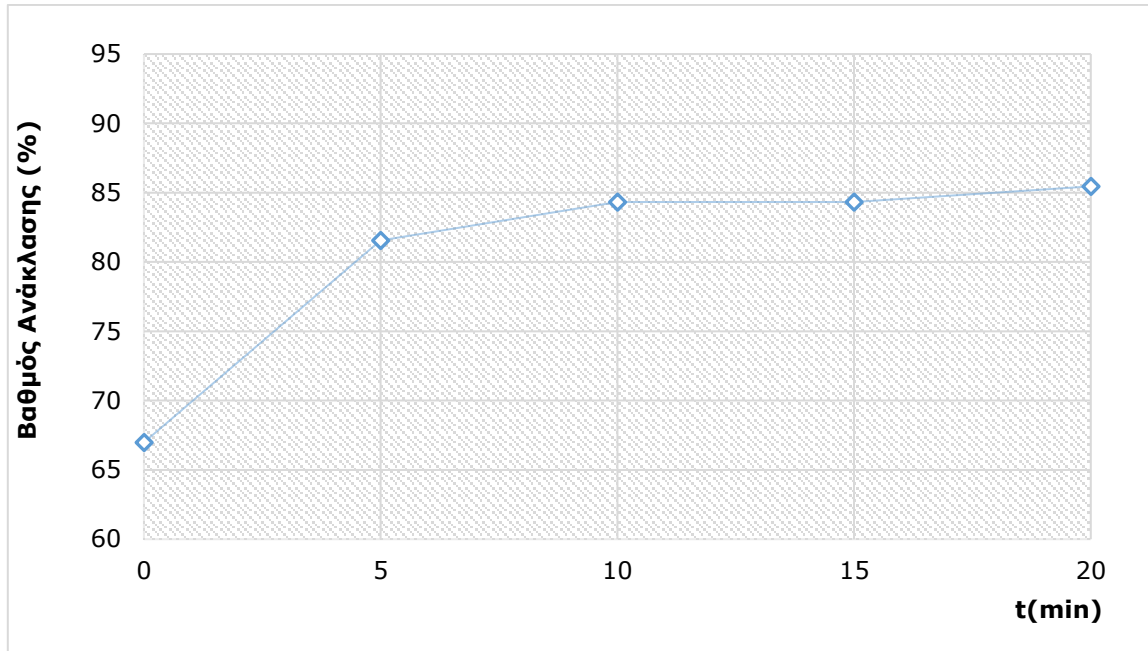


Διάγραμμα 134: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L

Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 1.218.236 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 16.447 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 98,7 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 33.423 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 340 τέτοια στίγματα ανά m^2 χαρτιού. Τιμές που αντιστοιχούν σε ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 99,0 %. Επίσης φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 925.836 στίγματα/ m^2 χαρτιού

μεγέθους από 50 έως 150 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 11.311 στίγματα αυτού του μεγέθους ανά m^2 χαρτιού. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό 98,8 %.

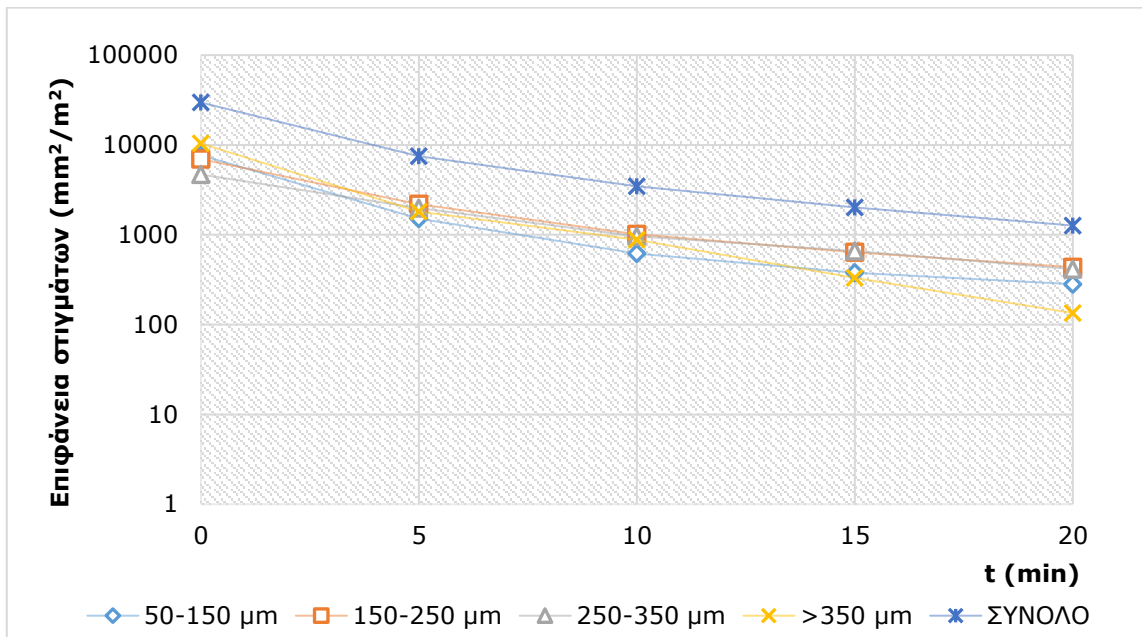
Στο **Διάγραμμα 135** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που απομελανώθηκαν με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L. Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 67,0 % και μετά από 10 min επίπλευσης τα χαρτιά έφτασαν σε βαθμό ανάκλασης 84,3 %, τιμή που παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τα επόμενα 10 min επίπλευσης.



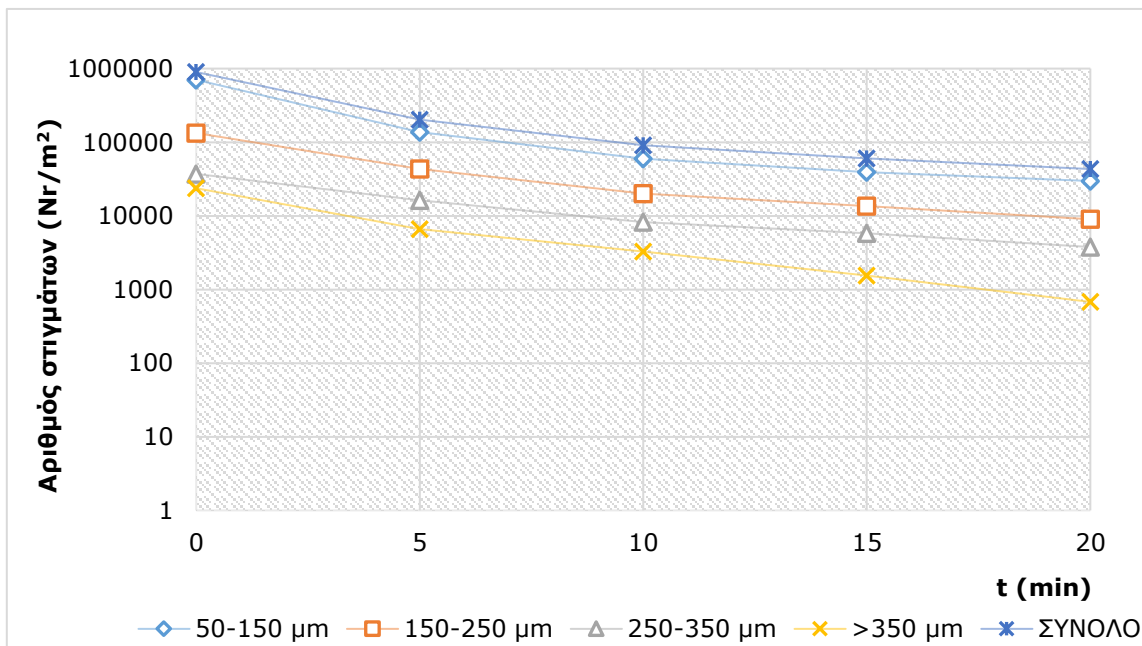
Διάγραμμα 135: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L

Περίπτωση VIB: Ενζυμική απομελάνωση με τη χρήση του σκευάσματος με την εμπορική ονομασία Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 136**, στο **Διάγραμμα 137** και στο **Διάγραμμα 138** φαίνεται η αποτελεσματικότητα απομελάνωσης στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν με τη βοήθεια ενζυμικής επεξεργασίας, στην οποία χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο ένζυμο με την εμπορική ονομασία Cellusoft L (**Πίνακας 33**). Αναλυτικότερα, στο **Διάγραμμα 136** φαίνεται η επιφάνεια των εναπομεινάντων σιγμάτων toner στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές. Η συνολική επιφάνεια σιγμάτων μειώθηκε από 29.685 mm^2/m^2 χαρτιού σε 1.267 mm^2/m^2 . Έτσι το ποσοστό μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σιγμάτων έφτασε το 95,8 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια 10.383 mm^2/m^2 χαρτιού, πριν το στάδιο της επίπλευσης, και 135 mm^2/m^2 χαρτιού μετά το τέλος της. Στο **Διάγραμμα 137** φαίνεται ο αριθμός των εναπομεινάντων σιγμάτων toner, ανά τάξη μεγέθους αυτών, στα προς εξέταση χαρτιά που κατασκευάστηκαν από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικές στιγμές της επίπλευσης. Ο συνολικός αριθμός σιγμάτων μειώθηκε από 897.209 στίγματα/ m^2 χαρτιού σε 43.206 στίγματα/ m^2 , αντιστοιχώντας σε ποσοστό μείωσης 95,2 %. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (>350 μm) μετρήθηκαν στα μη απομελανωμένα χαρτιά σε πλήθος 23.703 ανά m^2 χαρτιού, ενώ στα απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 679 τέτοια στίγματα ανά m^2 χαρτιού. Τιμές που αντιστοιχούν σε ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 97,1 %. Επίσης, φαίνεται πως τα μικρότερα σωματίδια (50-150 μm) αποτελούν σχεδόν το σύνολο του πλήθους των σιγμάτων. Στα μη απομελανωμένα χαρτιά μετρήθηκαν 703.274 στίγματα/ m^2 χαρτιού μεγέθους από 50 έως 50 μm ενώ στα απομελανωμένα μετρήθηκαν 29.752 στίγματα/ m^2 , με ποσοστό μείωσης το 95,8 %.

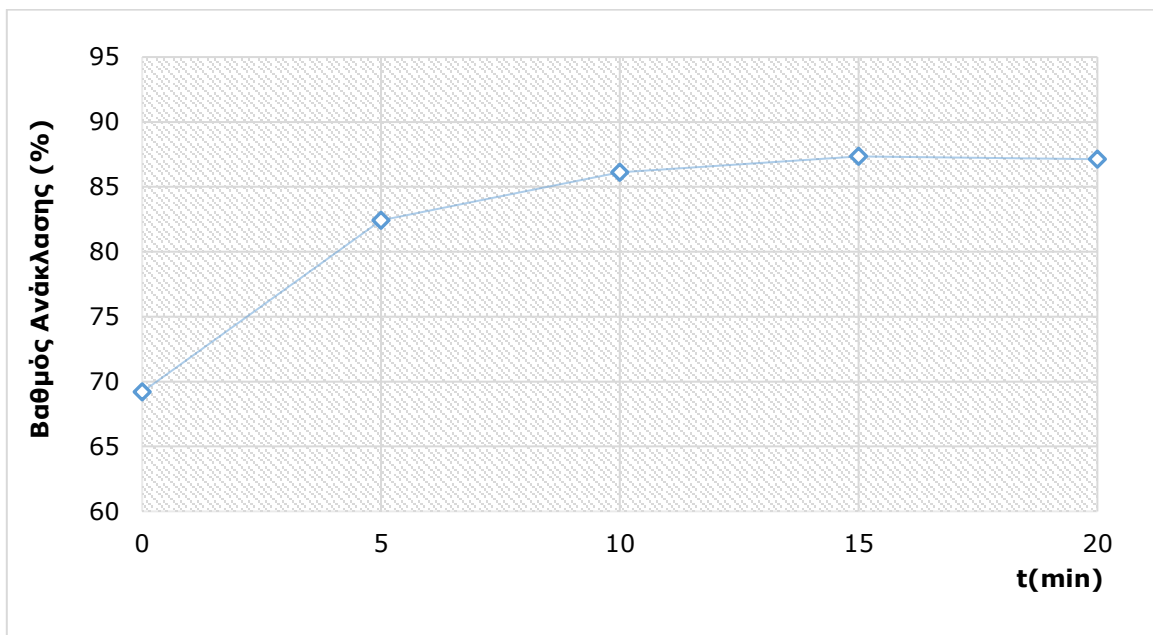


Διάγραμμα 136: Επιφάνεια σιγμάτων (mm^2/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)



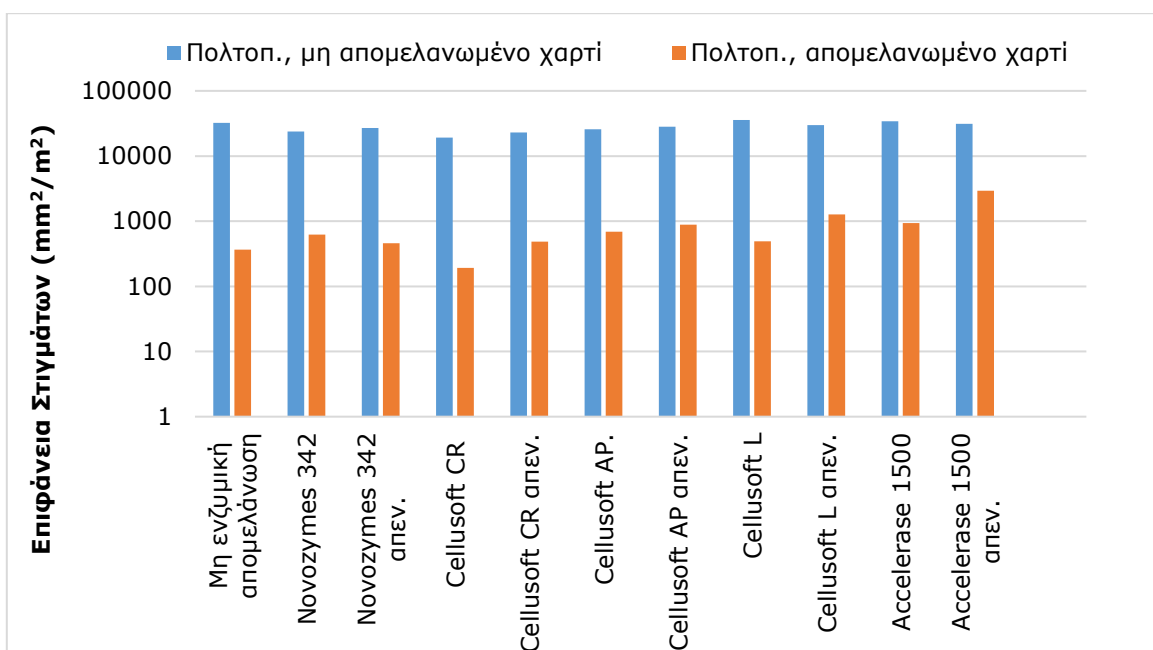
Διάγραμμα 137: Αριθμός σιγμάτων (Nr/m^2) συναρτήσει του χρόνου επίπλευσης (min) και της τάξης μεγέθους των σιγμάτων (μm) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου)

Στο **Διάγραμμα 138** φαίνεται ο βαθμός ανάκλασης (%) των παραγόμενων χαρτιών σε συνάρτηση με τον χρόνο της επίπλευσης για την περίπτωση των χαρτιών που απομελανώθηκαν με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου). Τα μη απομελανωμένα χαρτιά παρουσίασαν βαθμό ανάκλασης 69,2 % και τα απομελανωμένα 87,1 %.



Διάγραμμα 138: Βαθμός ανάκλασης (%) συναρτήσεως του χρόνου επίπλευσης (min) για απομελανωμένα χαρτιά με τη χρήση ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft L (περίπτωση απενεργοποιημένου ενζύμου).

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα, παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα των μελετηθέντων περιπτώσεων, όσον αφορά στη συνολική επιφάνεια των στιγμάτων πριν και μετά την επίπλευση.



Διάγραμμα 139: Συνολική επιφάνεια στιγμάτων (mm²/m²) στην αρχή και στο τέλος της επίπλευσης για το σύνολο των μελετηθέντων περιπτώσεων.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται πως οι δοκιμές απομελάνωσης με τη χρήση ενζύμων παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες στις οποίες τα ένζυμα είχαν προηγουμένως απενεργοποιηθεί. Εξάιρεση αποτελεί η περίπτωση των δοκιμών εκείνων που χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Novozymes 342. Στην περίπτωση αυτή οι «τυφλές» δοκιμές απομελάνωσης παρουσίασαν μικρότερη μέση τιμή επιφάνειας στιγμάτων στο απομελανωμένο χαρτί απ’ ό,τι οι αντίστοιχες δοκιμές ενζυμικής απομελάνωσης. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των «τυφλών» δοκιμών με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 η μέση τιμή της συνολικής επιφάνειας στιγμάτων στα παραγόμενα φύλλα χαρτιού μετά από την 20λεπτη διάρκεια της διεργασίας της

επίπλευσης είναι $457 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ με τυπική απόκλιση $83 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Οι αντίστοιχες τιμές για την προαναφερθείσα ενζυμική απομελάνωση είναι $625 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ και $98 \text{ mm}^2/\text{m}^2$.

Ακόμη, διαπιστώνεται πως μόνο μία περίπτωση ενζυμικής απομελάνωσης (αυτή στην οποία χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft CR) παρουσίασε καλύτερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση μελανιών σε σχέση με εκείνες τις δοκιμές κατά τις οποίες δεν πραγματοποιήθηκε το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας (δοκιμές μη ενζυμικής απομελάνωσης).

Οι δύο προαναφερθείσες διαπιστώσεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως η χρήση ενζύμων βελτιώνει την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης αλλά, από την άλλη, οι συνθήκες ενζυμικής επεξεργασίας συνιστούν καθοριστικό παράγοντα για την αποτελεσματικότητα αυτή. Έτσι, γενικά, παρατηρείται πως για τις συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασίας, τιμής pH, χρόνου) ενζυμικής επεξεργασίας η χρήση ενζύμου οδηγεί σε αποτελεσματικότερη απομελάνωση αλλά, παράλληλα, η εφαρμογή των ιδίων συνθηκών κατά την επίπλευση δύναται να οδηγήσει σε χαμηλότερα επίπεδα απομελανωσιμότητας σε σχέση με τις περιπτώσεις εκείνες κατά τις οποίες δεν χρησιμοποιείται η ενζυμική επεξεργασία.

Από τις συνθήκες της ενζυμικής επεξεργασίας το σημαντικότερο ρόλο στην αποτελεσματικότητα απομελάνωσης έχει η τιμή του pH, αφού σε αρκετές περιπτώσεις διαφοροποιείται σημαντικά σε σύγκριση με τις τιμές pH της πολτοποίησης και της επίπλευσης. Συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις μη ενζυμικής απομελάνωσης η τιμή του pH στην πολτοποίηση είναι 7,3-7,5 κατά την έναρξη της διεργασίας και φθάνει το 8,0-8,2 στο τέλος της. Αντίστοιχα, η τιμή του pH στην επίπλευση είναι 7,6-7,8 κατά την έναρξη της διεργασίας και φθάνει το 8,1-8,3 στο τέλος της. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί πως σε μερικές εργασίες φαίνεται πιθανό η απομελάνωση να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα για τιμές pH οι οποίες ευρίσκονται στην αλκαλική περιοχή (βλ. **Πίνακα 25**). Γίνεται, λοιπόν, κατανοητό πως ενδέχεται οι όξινες συνθήκες που υφίστανται στις περισσότερες περιπτώσεις ενζυμικής απομελάνωσης που μελετήθηκαν να δυσχεραίνουν την απομάκρυνση των σωματιδίων μελανιού στο στάδιο της επίπλευσης.

Πίνακας 48: Ποσοστά περιεχόμενης τέφρας στην πρώτη ύλη (τυπωμένο χαρτί)

	Τέφρα στους 525 °C (%)	Τυπική απόκλιση (%)	Τέφρα στους 900 °C (%)	Τυπική απόκλιση (%)
Πρώτη ύλη (τυπωμένο χαρτί)	21,0	0,6	11,5	0,4

Η προσθήκη του νιτρικού οξέος οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των πληρωτικών υλικών που υπάρχουν στο χαρτοπολτό. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τις μετρήσεις της τέφρας του απορριπτόμενου υλικού⁴⁸ από το στάδιο της επίπλευσης αλλά και από τις εικόνες που ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) στα δείγματα χαρτιού που παρήχθησαν από τον χαρτοπολτό προτού λάβει χώρα το στάδιο της επίπλευσης. Επίσης, το γεγονός αυτό αιτιολογείται από το ότι τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές απομελάνωσης φαίνεται να περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο αντιδρά με το νιτρικό οξύ και παράγεται νιτρικό ασβέστιο το οποίο είναι ευδιάλυτο ($\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$). Συγκεκριμένα, στις μετρήσεις τέφρας που διεξήχθησαν στα τυπωμένα χαρτιά (**Πίνακας 48**) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση αυτής από τους 525 °C στους 900 °C. Αυτή η μείωση στην τιμή της περιεχόμενης τέφρας υποδεικνύει την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου στο χαρτί που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τις δοκιμές απομελάνωσης⁴⁹.

Διαπιστώθηκε, λοιπόν, πως σε εκείνες τις περιπτώσεις απομελάνωσης όπου η ενζυμική επεξεργασία απαιτούσε μεγάλη προσθήκη νιτρικού οξέος, ούτως ώστε να επιτευχθούν όξινες συνθήκες, το

⁴⁸ Το υλικό που απορρίπτεται κατά το στάδιο της επίπλευσης είναι ο αφρός, ο οποίος είναι φορτισμένος κυρίως με τα μελάνια, όπως και με τα άλλα υδρόφοβα υλικά (π.χ. ανόργανα πληρωτικά υλικά).

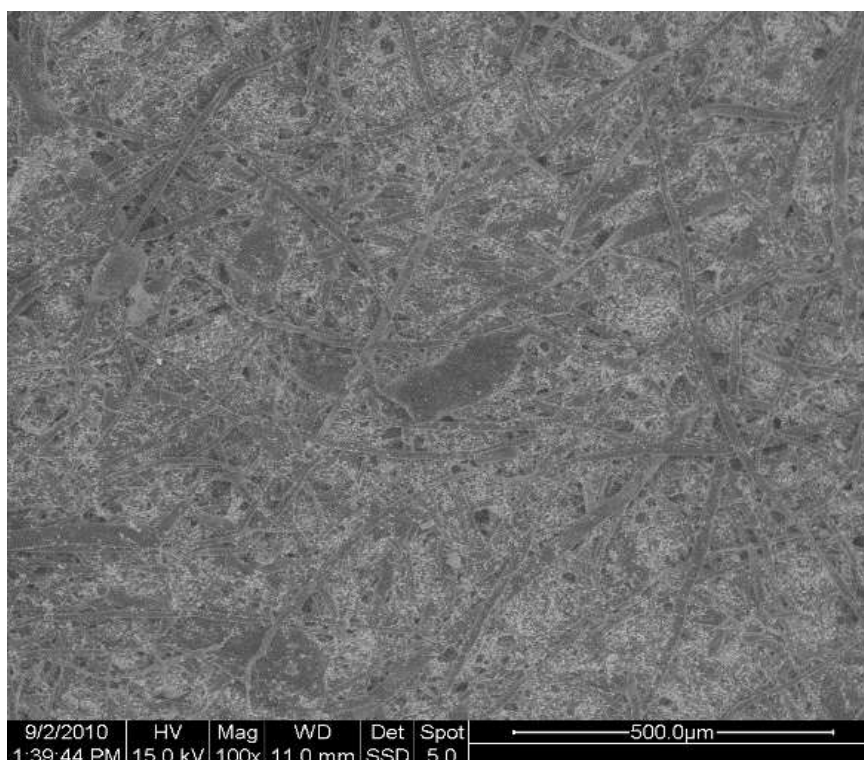
⁴⁹ Σημειώνεται πως σε θερμοκρασία 898 °C το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται πλήρως σε οξειδίο του ασβεστίου με ταυτόχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα.

απορριπτόμενο υλικό του σταδίου της επίπλευσης περιείχε μικρότερα ποσοστά πληρωτικών υλικών. Τα ανωτέρω φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα (**Πίνακας 49**), όπου παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της τέφρας του ξηρού υπολείμματος του απορριφθέντος υλικού (μέσω του σχηματιζόμενου αφρού) για κάθε μία από τις περιπτώσεις των χρησιμοποιηθέντων ενζυμικών σκευασμάτων, αλλά και της περίπτωσης που πραγματοποιήθηκε απομελάνωση χωρίς τη χρήση ενζύμων.

Πίνακας 49: Ποσοστά περιεχόμενης τέφρας στο δείγμα του απορριπτόμενου υλικού

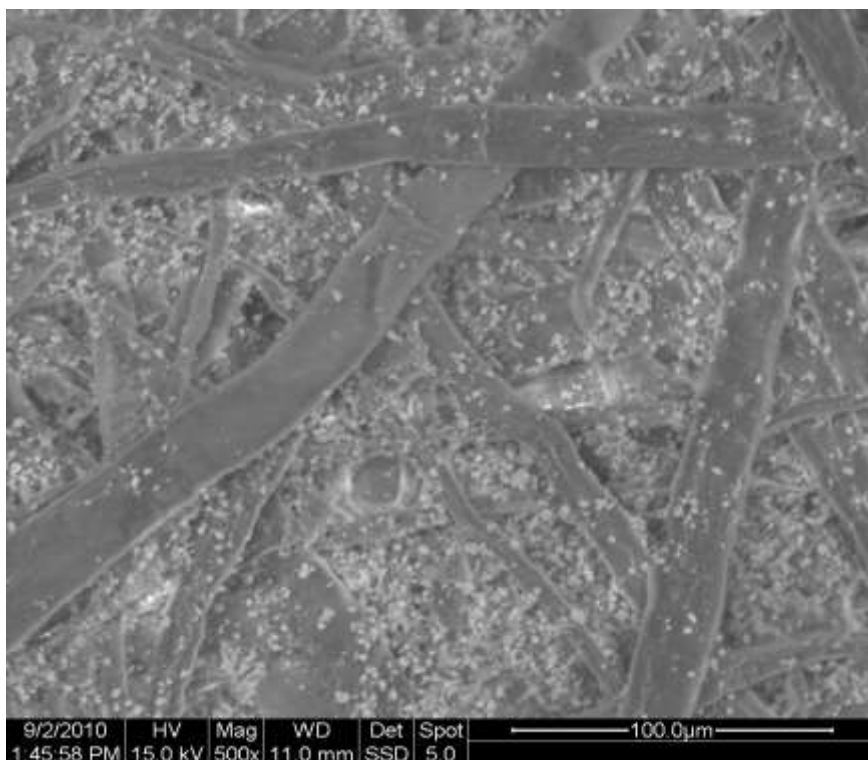
	Ξηρή μάζα απορριπτόμενου υλικού			
	Τέφρα στους 525 °C (%)	Τυπική απόκλιση (%)	Τέφρα στους 900 °C (%)	Τυπική απόκλιση (%)
Μη ενζυμική απομελάνωση	51,8	0,3	31,0	0,2
Accellerase 1500	29,8	0,2	20,8	0,5
Novozymes 342	49,5	1,0	30,0	0,6
Cellusoft CR	52,0	1,7	31,2	0,5
Cellusoft AP	33,1	0,9	23,4	0,4
Cellusoft L	30,8	0,2	21,5	0,2

Έτσι παρατηρείται πως στην περίπτωση των ενζυμικών απομελανώσεων όπου χρησιμοποιήθηκαν ενζυμικά σκευάσματα τα οποία απαιτούσαν όξινες συνθήκες (Accellerase 1500, Cellusoft AP και Cellusoft L, βλ. **Πίνακα 33**), το απορριπτόμενο υλικό της επίπλευσης περιείχε σημαντικά μικρότερα ποσοστά τέφρας (29,8 % w/w, 33,1 % w/w και 30,8 w/w αντίστοιχα) εν συγκρίσει με τις περιπτώσεις της μη ενζυμικής απομελάνωσης και των περιπτώσεων που χρησιμοποιήθηκαν τα ενζυμικά σκευάσματα Novozymes 342 και Cellusoft CR όπου η περιεχόμενη τέφρα στο απορριπτόμενο υλικό μέσω του αφρού στο κελί επίπλευσης ήταν 51,8 % w/w, 49,5 % w/w και 52 % w/w, αντίστοιχα.



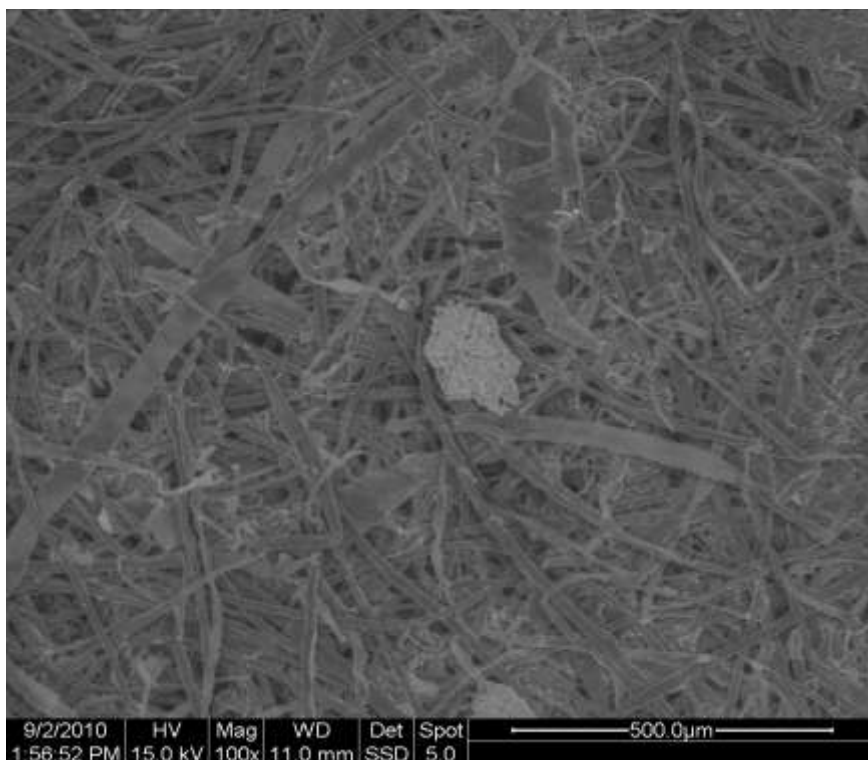
Εικόνα 53: Εικόνα (μεγέθυνσης x100) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση στην περίπτωση μη ενζυμικής απομελάνωσης

Επίσης, στις εικόνες που ελήφθησαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και αφορούσαν στα χαρτιά που κατασκευάζονταν προτού πραγματοποιηθεί το στάδιο της επίπλευσης παρατηρείται ξεκάθαρα η διαφοροποίηση στην ποσότητα των περιεχομένων πληρωτικών υλικών. Για παράδειγμα, στην **Εικόνα 53** και στην **Εικόνα 54** παρουσιάζονται εικόνες χαρτιών προ της επίπλευσης για την περίπτωση της μη ενζυμικής απομελάνωσης φαίνεται μεγάλη ποσότητα πληρωτικών υλικών διεσπαρμένων μεταξύ των ινών. Αντίθετα, στην **Εικόνα 55** και στην **Εικόνα 56** όπου παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εικόνες για την περίπτωση της ενζυμικής απομελάνωσης με το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft L (στην οποία απαιτούνται όξινες συνθήκες ενζυμικής επεξεργασίας) παρατηρείται πως η ποσότητα των πληρωτικών υλικών είναι πολύ μικρή.

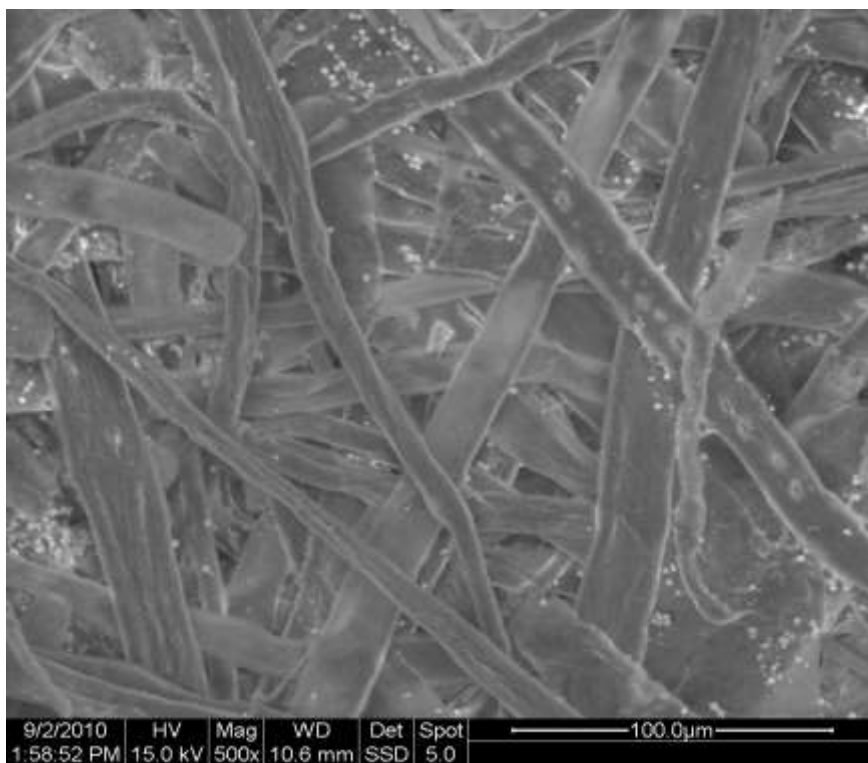


Εικόνα 54: Εικόνα ηλεκτρονικού (μεγέθυνσης x500) μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση στην περίπτωση μη ενζυμικής απομελάνωσης

Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως στις περιπτώσεις της όξινης ενζυμικής επεξεργασίας παρατηρούνταν το φαινόμενο του μη ικανοποιητικού αφρισμού στο στάδιο της επίπλευσης. Ο ικανοποιητικός αφρισμός στο στάδιο της επίπλευσης κρίνεται αναγκαίος ούτως ώστε να επιτευχθεί η, όσο το δυνατόν, μεγαλύτερη απομάκρυνση μελανιού από το αιώρημα ινών. Το φαινόμενου του μη ικανοποιητικού αφρισμού πιθανώς να οφείλεται στη μείωση των δυσδιάλυτων ανόργανων πληρωτικών υλικών του αιωρήματος που λαμβάνει χώρα στην όξινη ενζυμική επεξεργασία. Η ύπαρξη των εν λόγω πληρωτικών υλικών φαίνεται να συμβάλλει στη δημιουργία αφρού με επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως είναι το ικανοποιητικό πάχος και η σταθερότητά του στη διάρκεια της επίπλευσης. Κρίθηκε, λοιπόν, αναγκαία η προσθήκη επιπλέον ποσότητας τασιενεργού ουσίας, ούτως ώστε ο αφρός που παράγεται να παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με τις περιπτώσεις εκείνες όπου δεν είχε πραγματοποιηθεί όξινη ενζυμική επεξεργασία. Για το σκοπό αυτό είχαν πραγματοποιηθεί μερικές προκαταρκτικές δοκιμές απομελάνωσης στις οποίες ελέγχθηκε το στάδιο της διαδικασίας στο οποίο πρέπει να προστίθεται η τασιενεργός ουσία και η ποσότητα αυτής. Βάσει αυτών των δοκιμών επιλέχθηκε η προσθήκη περίπου 0,1 g τασιενεργής ουσίας στην αρχή του σταδίου της επίπλευσης και επιτεύχθηκε ο ικανοποιητικός αφρισμός των προαναφερθεισών περιπτώσεων και, κατ' επέκταση, η διασφάλιση της ασφαλούς σύγκρισης των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφορετικών δοκιμών απομελάνωσης.



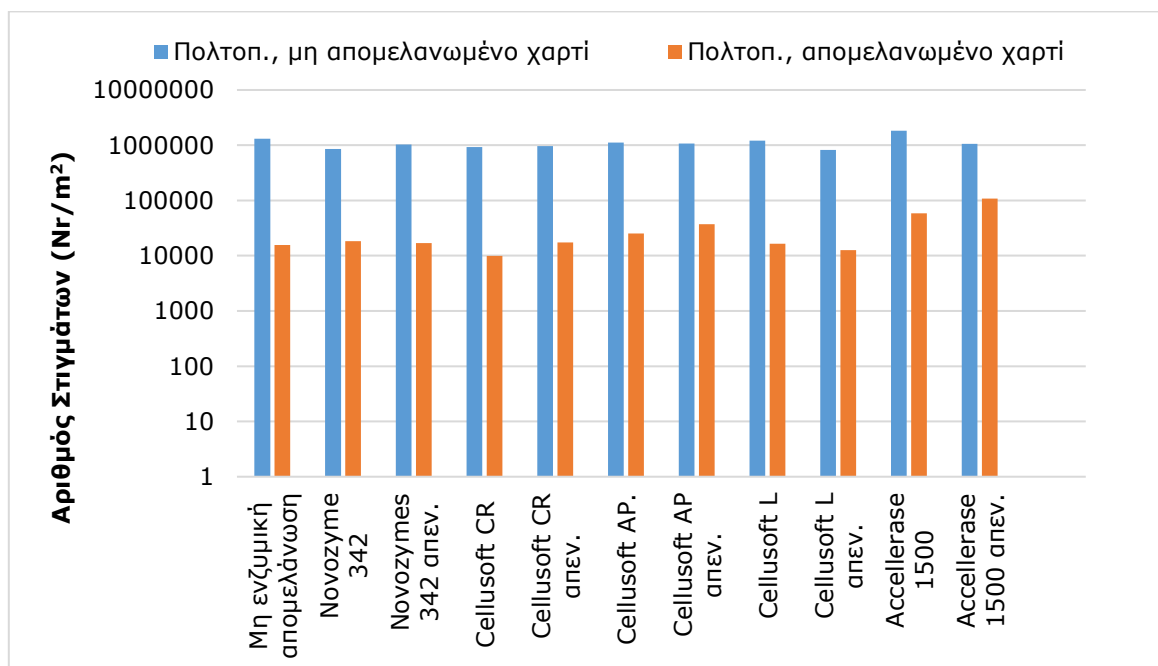
Εικόνα 55: Εικόνα (μεγέθυνσης x100) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση περίπτωσης ενζυμικής απομελάνωσης με τη χρήση του σκευάσματος Cellusoft L.



Εικόνα 56: Εικόνα ηλεκτρονικού (μεγέθυνσης x500) μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δείγματος χαρτιού πριν την επίπλευση περίπτωσης ενζυμικής απομελάνωσης με τη χρήση του σκευάσματος Cellusoft L

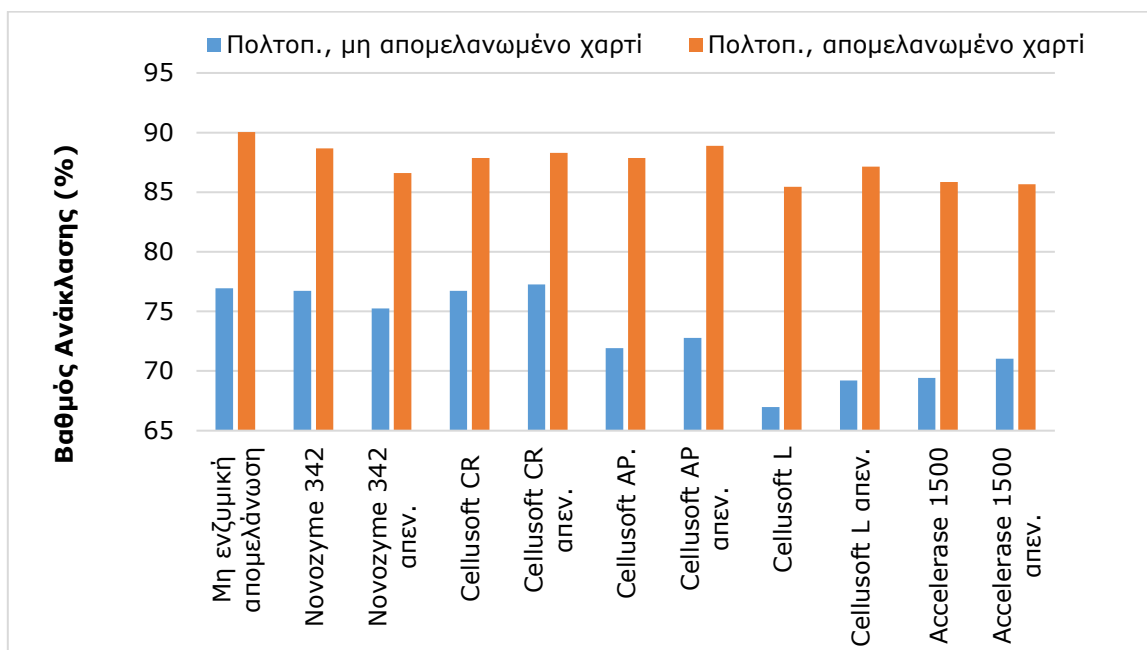
Μελετώντας την αποτελεσματικότητα των δοκιμών απομελάνωσης, προσεγγίζοντάς τη με τα αποτελέσματα που αφορούν στον συνολικό αριθμό των σιγμάτων (και όχι την συνολική επιφάνεια αυτών, όπως έγινε προηγουμένως) που φέρουν τα χαρτιά που παράγονται πριν και μετά την επίπλευση διαπιστώνονται (βλ. **Διάγραμμα 140**) τα ίδια με όσα αναφέρθηκαν ανωτέρω.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του βαθμού ανάκλασης (βλ. **Διάγραμμα 141**) των χαρτιών που παράγονται πριν και μετά την επίπλευση υποδεικνύουν πως η όξινη ενζυμική επεξεργασία οδηγεί γενικά σε μείωση της λευκότητας. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως οι περιπτώσεις εκείνες στις οποίες λαμβάνει χώρα η όξινη επεξεργασία του χαρτοπολτού (είτε με τη χρήση ενζύμων είτε με τη χρήση απενεργοποιημένων ενζύμων) παρουσιάζουν μικρότερες τιμές βαθμού ανάκλασης εν συγκρίσει με την περίπτωση της μη ενζυμικής απομελάνωσης αλλά και με τις περιπτώσεις εκείνες όπου πραγματοποιείται ενζυμική επεξεργασία σε ουδέτερες ή αλκαλικές περιοχές του pH. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται τόσο στα χαρτιά που παράγονται πριν όσο και μετά από το στάδιο της επίπλευσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί ως εξής: το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται στα χαρτιά ως πληρωτικό υλικό αυξάνει το βαθμό ανάκλασής τους και, ως εκ τούτου, η μείωση της ποσότητάς του που λαμβάνει χώρα στο στάδιο της όξινης ενζυμικής επεξεργασίας οδηγεί στη μείωση της αντίστοιχης ποσότητας στα χαρτιά που παράγονται και, κατ' επέκταση, σε μείωση του βαθμού ανάκλασης των τελευταίων. Επιπλέον, τα ένζυμα, καθώς προσβάλλουν την κυτταρίνη, δύνανται να προκαλούν την αποκόλληση των μελανιών από τις ίνες και, παράλληλα, την μείωση του μεγέθους αυτών μέσω του διαχωρισμού τμημάτων των συσσωματωμάτων μελανιού που συγκρατούνται με τη βοήθεια των ιών. Η μείωση του μεγέθους των μελανιών κάτω των 40-60 μm οδηγεί σε μείωση της λευκότητας των χαρτιών. Το φαινόμενο αυτό ενδέχεται να αιτιολογεί και το γεγονός πως οι περισσότερες περιπτώσεις δοκιμών ενζυμικής απομελάνωσης παρουσιάζουν χειρότερα αποτελέσματα στη λευκότητα των προς εξέταση χαρτιών σε σύγκριση με τις αντίστοιχες όπου τα ένζυμα είναι απενεργοποιημένα.



Διάγραμμα 140: Συνολικός αριθμός σιγμάτων (Nr/m²) στην αρχή και στο τέλος της επίπλευσης για το σύνολο των μελετηθέντων περιπτώσεων

Αξίζει ακόμη να τονισθεί πως η τιμή του βαθμού ανάκλασης του ατύπωτου χαρτιού που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τις δοκιμές απομελάνωσης του παρόντος ερευνητικού κύκλου είναι περίπου 95 %. Στο σύνολο των περιπτώσεων που μελετήθηκαν σε αυτόν τον ερευνητικό κύκλο, η τιμή του βαθμού ανάκλασης των απομελανωμένων χαρτιών κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 86 % έως 90% περίπου. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως σχεδόν η πλειονότητα των απομελανωμένων χαρτιών παρουσιάζουν υψηλή λευκότητα. Αυτό συνεπάγεται την αμελητέα ύπαρξη αόρατων σωματιδίων μελανιού στα απομελανωμένα χαρτιά.



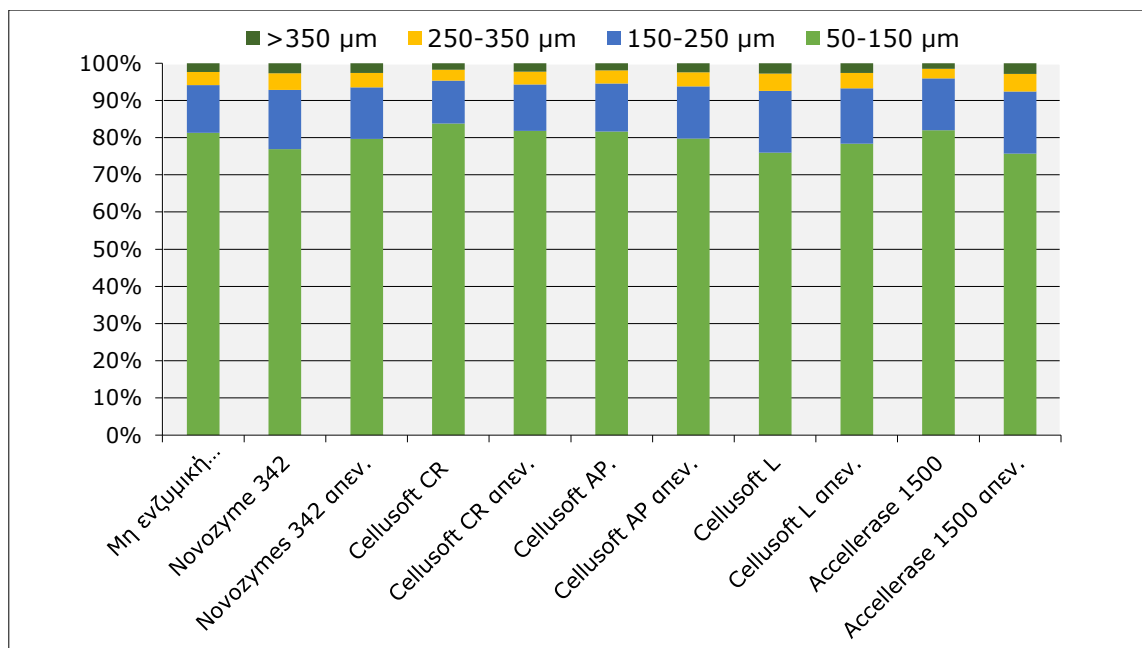
Διάγραμμα 141: Βαθμός ανάκλασης (%) στην αρχή και στο τέλος της επίπλευσης για το σύνολο των μελετηθέντων περιπτώσεων.

Ακόμη διαπιστώνεται πως σημαντικός παράγοντας απομελανωσιμότητας αποτελεί το μέγεθος των σωματιδίων μελανιού που παράγονται κατά την πολτοποίηση. Στο **Διάγραμμα 142** δίνεται η κατανομή των στιγμάτων στα χαρτιά των δειγμάτων που λαμβάνονται πριν το στάδιο της επίπλευσης ανά τάξη μεγέθους για το σύνολο των περιπτώσεων που μελετήθηκαν. Αφορά μόνο τα σωματίδια μελανιού που έχουν μέγεθος άνω των 50 μm και, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, είναι ορατά με γυμνό μάτι. Παρατηρείται πως εκείνες οι περιπτώσεις στις οποίες παρατηρείται αυξημένος αριθμός μεγάλων σωματιδίων μελανιού πριν την επίπλευση είναι, γενικά, εκείνες που παρουσιάζουν τη μικρότερη απομελανωσιμότητα (βλ. **Διάγραμμα 142**).

Η επίπλευση παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σωματιδίων μελανιών για τις περιπτώσεις εκείνες που το μέγεθος αυτών κυμαίνεται μεταξύ 50 μm και 150 μm, περίπου. Έτσι, όταν πριν το στάδιο της επίπλευσης το αιώρημα των ινών περιέχει πολλά σωματίδια μεγάλου μεγέθους αναμένεται να παρουσιάζονται δυσχέρειες στην απομάκρυνσή τους. Από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία εκείνη που αντιστοιχεί στην ενζυμική απομελάνωση με το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft CR εμφάνισε τα λιγότερα μεγάλα σωματίδια μελανιού πριν το στάδιο της επίπλευσης και, ως εκ τούτου, αιτιολογείται το ότι παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα από την άποψη της απομελανωσιμότητας. Επίσης, παρατηρήθηκε πως σχεδόν σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις ενζυμικής επεξεργασίας (περιλαμβανομένων και εκείνων των απενεργοποιημένων ενζύμων) παρουσιάζονται περισσότερα μεγάλα σωματίδια μελανιών απ' ό,τι στην μη ενζυμική απομελάνωση. Το φαινόμενο αυτό απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση καθώς ο μηχανισμός δράσης των ενζύμων (κυτταρινασών) δεν το αιτιολογεί.

Συγκρίνοντας τα ανωτέρω αποτελέσματα με άλλες, σχετικές με την ενζυμική απομελάνωση, εργασίες θα πρέπει να αναφερθεί πως στις περισσότερες περιπτώσεις φαίνεται πως η αλκαλική ενζυμική επεξεργασία είναι αποτελεσματικότερη (από την άποψη της απομελανωσιμότητας) σε σύγκριση με την όξινη. Θα πρέπει όμως να επισημανθεί πως συχνά οι σχετικές εργασίες καταλήγουν σε αντικρουόμενα συμπεράσματα σε ό,τι αφορά την επίδραση του pH, στο στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας, στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης (Tsatsis et al. 2017). Συγκεκριμένα σύμφωνα με τους Vyas & Lacke (2003) η αλκαλική ενζυμική επεξεργασία είχε θετική επίδραση στην απομελάνωση (Vyas & Lacke 2003). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η εργασία των Franks & Munk (1995) (Franks & Munk 1995).

Επιπλέον, οι Sreenath et al. (1996) συμπέραναν πως οι καταλληλότερες κυτταρινάσες για την απομελάνωση είναι αυτές που είναι ενεργές σε ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες (Sreenath et al. 1996). Οι Elegir et al. (2000) πραγματοποίησαν ενζυμική απομελάνωση σε ουδέτερες συνθήκες και διαπίστωσαν αύξηση της απομάκρυνσης σωματιδίων μελανιού (Elegir et al. 2000). Μία άλλη σημαντική παρατήρηση έγινε στην εργασία των Pala et al. (2004) οι οποίοι εργάστηκαν στην αλκαλική περιοχή του pH και δεν παρατήρησαν αυξημένη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους (απουσία, δηλαδή, ενζυμικής επεξεργασίας) (Pala et al. 2004). Από την άλλη, στις εργασίες των Lee et al. (2007), Viesturs et al. (1999) και Geng & Li (2003) αντίθετες διαπιστώσεις παρατηρήθηκαν, αφού οι όξινες συνθήκες ενζυμικής επεξεργασίας βελτίωσαν την απομελάνωση μέσω της μεθόδου της επίπλευσης (Viesturs et al. 1999, Geng & Li 2003, Lee et al. 2007). Στην εργασία των Geng & Li (2003) η ενζυμική επεξεργασία λάμβανε χώρα σε ελαφρά όξινες συνθήκες (pH 6).



Διάγραμμα 142: Ποσοστιαία κατανομή μεγέθους σιγμάτων πριν το στάδιο της επίπλευσης.

Οι Lee et al. (2007) επιχειρώντας να εξηγήσουν την αντίθεση των αποτελεσμάτων τους με αυτά των εργασιών των Vyas et al. (2003) και Franks et al. (1995) υποστήριξαν πως σε όξινες συνθήκες η διαλυτοποίηση μερικών εκ των πληρωτικών υλικών του χαρτιού, όπως είναι το ανθρακικό ασβέστιο, υποβοηθάει την απομελάνωση. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές θεωρούν πως, καθώς τα σωματίδια του toner δεν συνδέονται μονάχα με τις ίνες αλλά και με τα πληρωτικά υλικά, μία τέτοια δράση δύναται να βοηθήσει στο διαχωρισμό μελανιών και ινών και, έτσι, να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Επίσης, διαπίστωσαν πως οι όξινες συνθήκες απομελάνωσης επιφέρουν με κάποιο τρόπο τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του toner σε μέγεθος κατάλληλο για την απομάκρυνσή τους με την μέθοδο της επίπλευσης.

Επιπροσθέτως, σε άλλη σχετική εργασία αναφέρεται πως η πολτοποίηση σε αλκαλικές συνθήκες δεν επιτρέπει την κατάτμηση των μελανιών που περιέχουν πολυμερή και, επομένως, εφόσον απελευθερωθούν από τις ίνες έχουν την μορφή μεγάλων σωματιδίων. Σε ό,τι αφορά το συγκεκριμένο φαινόμενο, δεν έχει αποσαφηνιστεί η επίδραση των ενζύμων (Park & Park 2001).

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής διαπιστώνεται πως η αλκαλική επεξεργασία είναι περισσότερη αποτελεσματική στην απομάκρυνση των σωματιδίων μελανιών μέσω της επίπλευσης, φαινόμενο που είναι, γενικά, περισσότερο αποδεκτό (βλ. **Πίνακα 25**).

Ακόμη, από το ενζυμικά σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, μόνο αυτό με την εμπορική ονομασία Novozymes 342 έχει δοκιμαστεί σε άλλες σχετικές έρευνες που έχουν μελετηθεί στο

πλαίσιο της εργασίας αυτής (Pala et al. 2004, Jeffries et al.1995, Heise et al. 1996, Elegir et al. 2000). Γενικά, παρατηρήθηκε πως η χρήση αυτού βελτιώνει τη αποτελεσματικότητα απομελάνωσης τόσο σε σύγκριση με δοκιμές όπου χρησιμοποιήθηκαν απενεργοποιημένα ένζυμα όσο και σε σύγκριση με δοκιμές μη ενζυμικής απομελάνωσης. Εξάιρεση αποτελεί η εργασία των Pala et al. (2004) στην οποία δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης μεταξύ της χημικής (συμβατικής) επεξεργασίας και της ενζυμικής (Pala et al. 2004). Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, οι δοκιμές απομελάνωσης όπου στο στάδιο της ενζυμικής χρησιμοποιείται το σκεύασμα Nonozymes 342 παρουσίασαν ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις δοκιμές μη ενζυμικής απομελάνωσης.

ΜΕΡΟΣ Δ – Συμπεράσματα έρευνας και προτάσεις

Στο **ΜΕΡΟΣ Δ** παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της εργαστηριακής έρευνας ανά ερευνητικό κύκλο (**Κεφάλαιο 7**). Αναλυτικότερα, αρχικά παρουσιάζονται τα συμπεράσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων και του ελέγχου της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου (Α' ερευνητικός κύκλος). Στη συνέχεια ακολουθούν τα συμπεράσματα της μελέτης της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser (Β' ερευνητικός κύκλος). Μετά παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα (Γ' ερευνητικός κύκλος). Και τέλος τα συμπεράσματα από την εξέταση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου (Δ' ερευνητικός κύκλος) και οι προτάσεις που μπορούν να προκύψουν από το σύνολο των συμπερασμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – Συμπεράσματα έρευνας και προτάσεις

7.1 Α' ερευνητικός κύκλος: προκαταρκτικά πειράματα και βασικός έλεγχος της επίδρασης του υποστρώματος και της μελάνης στην απομελάνωση χαρτιών γραφείου

Στο πλαίσιο των προκαταρκτικών δοκιμών που είχαν ως στόχο τη μελέτη των βασικών χαρακτηριστικών της διεργασίας απομελάνωσης, διαπιστώθηκε πως η απόδοση της επίπλευσης, με την πιλοτική μονάδα που χρησιμοποιήθηκε σε όλους τους κύκλους της παρούσας διδακτορικής διατριβής, κυμαινόταν από 75 έως 80 % κατά βάρος ξηρού χαρτιού (κ.β.ξ.χ.). Επομένως, η απώλεια χαρτόμαζας κατά το στάδιο της επίπλευσης ήταν ελαφρώς ανώτερη του 20 %. Η απώλεια αυτή οφείλεται στην απομάκρυνση υλικού μέσω του απορριπτόμενου αφρού. Ένα μέρος του υλικού αυτού είναι μελάνια, τα οποία πρέπει να απομακρύνονται, ενώ το άλλο μέρος αποτελείται από ίνες και πληρωτικά υλικά. Η απώλεια ινών πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων ασβεστίου στο νερό, καθώς αυτά σχηματίζουν συμπλέγματα με τα σωματίδια μελανιού και τις ίνες. Η περιεκτικότητα του απορριπτόμενου αφρού σε στερεά (ίνες, μελάνια, πληρωτικά) κυμαινόταν μεταξύ του 2,8 και 3,6 % κ.β. Η περιεκτικότητα του αιωρήματος, στην εργαστηριακή μονάδα επίπλευσης, μειωνόταν στο 0,7 % κ.β.ξ.χ. στο τέλος κάθε επίπλευσης, λόγω της συνεχούς απομάκρυνσης του αφρού και της λήψης των πέντε δειγμάτων.

Οι τιμές του pH του χαρτοπολτού κατά τη διάρκεια των διεργασιών απομελάνωσης δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις που να σχετίζονται με τα είδη της χαρτόμαζας που ελέγχθησαν. Συγκεκριμένα, η τιμή του pH αυξανόταν τόσο κατά τη διάρκεια της πολτοποίησης (από 7,7-7,9 σε 8,3-8,5) όσο και κατά τη διάρκεια της επίπλευσης (από 7,9-8,1 σε 8,5-8,7), πιθανώς εξαιτίας της ύπαρξης ανθρακικού ασβεστίου στο χαρτί.

Το **υπόστρωμα δε φάνηκε να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο** στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου. Το γεγονός αυτό αιτιολογείται και από το ότι τα συνήθη χαρτιά που χρησιμοποιούνται σε τυπικές εφαρμογές γραφείου έχουν ως επί το πλείστον παρόμοια χαρακτηριστικά και σύσταση. Αντίθετα, **παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση της απομελανωσιμότητας** των χαρτιών γραφείου **αναλόγως του toner και του φωτοαντιγραφικού μηχανήματος** που χρησιμοποιήθηκε κατά τον κύκλο ζωής τους.

Αναλυτικότερα, στο πλαίσιο του Α' ερευνητικού κύκλου διαπιστώθηκε πως οι δοκιμές απομελάνωσης στη χαρτόμαζα που προέρχονταν από το μηχάνημα Gestetner Unibind Dsm 645 έδειξαν πως τα μεγαλύτερα σωματίδια μελανιού (εκείνα με διάμετρο μεγαλύτερη από 200 μm) είχαν ουσιαστικά απομακρυνθεί εξ ολοκλήρου αφού το ποσοστό απομάκρυνσης τους ξεπέρασε το 99,9 %. Παρόμοια αποτελέσματα εξήχθησαν και για την περίπτωση του μηχανήματος Sharp AR-405, καθώς το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης ανήλθε περίπου στο 99 %. Αντίθετα, οι αντίστοιχες δοκιμές στη χαρτόμαζα που

προέρχονταν από το μηχάνημα Rex Rotary 9008 και Canon NP 6220 παρουσίασαν τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης για τα σωματίδια μελανιού με διάμετρο μεγαλύτερη από 200 μm με τιμές που κυμάνθηκαν περίπου στο 94,5 %. Η μειωμένη απομελανωσιμότητα των χαρτιών που τυπώθηκαν στο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα Canon NP 6220 πιθανώς συνδέεται με την ύπαρξη ποσότητας οξειδίου του σιδήρου στο toner του εν λόγω μηχανήματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση μετά την πολτοποίηση σχηματίζονταν πολύ μεγάλα (>350 μm) και επιμηκυμένα σωματίδια μελανιού που ήταν αδύνατον να απομακρυνθούν ικανοποιητικά με την ακολουθούμενη διαδικασία. Το ποσοστό απομάκρυνσης των σωματιδίων toner με μέγεθος 50-150 μm δεν διέφερε σημαντικά στο σύνολο των πειραμάτων. Επομένως, **η απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο των 150 μm φάνηκε πως είναι πιθανό να αποτελεί καθοριστική παράμετρο απομελανωσιμότητας**. Καθώς η διάμετρος του σωματιδίου μεγαλώνει, η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης μειώνεται, λόγω της χαλαρής προσκόλλησης του τεμαχιδίου μελανιού στη φυσαλίδα του αέρα. Έτσι, είναι πιο εύκολο να αποκολληθεί εξαιτίας των διατμητικών τάσεων οι οποίες αναπτύσσονται κατά την ανοδική κίνηση της φυσαλίδας μέσα στη μάζα του ρευστού.

Επίσης, διαπιστώθηκε πως μετά την πάροδο των δέκα πρώτων λεπτών στο στάδιο της επίπλευσης οι μεταβολές στην απομάκρυνση των σωματιδίων μελανιού περιορίζονταν. Ακόμη, η αρχική ποσότητα των σωματιδίων μελανιού δεν φάνηκε να επηρεάζει την τελική (μετά την επίπλευση) ποσότητα αυτών, επειδή η διαφορά της επιφάνειας των στιγμάτων πριν και μετά την επίπλευση είναι πολύ μεγάλη, καθιστώντας αμελητέες τις μικρές διαφορές στην επιφάνεια των στιγμάτων των μη απομελανωμένων χαρτιών. Είναι προφανές πως οι διαφορές αυτές στα μη απομελανωμένα χαρτιά δεν μπορούν να παρατηρηθούν μακροσκοπικά.

Τέλος, **ο βαθμός ανάκλασης (μέτρο λευκότητας) των απομελανωμένων χαρτιών είναι περίπου ίδιος με τον αντίστοιχο των ατύπων**. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως σωματίδια μελανιού μικρότερα των 40-60 μm δεν υπήρχαν στα εξεταζόμενα απομελανωμένα φύλλα χαρτιού.

7.2 Β' ερευνητικός κύκλος: μελέτη της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser

Στο πλαίσιο του συγκεκριμένου ερευνητικού κύκλου **αποδεικνύεται πλήρως η σημαντικά διαφορετική απομελανωσιμότητα που παρουσιάζουν χαρτιά τυπωμένα σε διαφορετικά φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser**. Από τις είκοσι μία (21) περιπτώσεις που μελετήθηκαν οι τέσσερις (4) παρουσίασαν απομελανωμένα χαρτιά των οποίων η συνολική επιφάνεια των στιγμάτων είναι **μικρότερη των 100 mm²/m²**. Η απομελανωσιμότητα των συγκεκριμένων περιπτώσεων κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική για δύο λόγους: **α.** οι δοκιμές απομελάνωσης πραγματοποιήθηκαν σε πολύ ήπιες συνθήκες πολτοποίησης και χωρίς τη χρήση πρόσθετων χημικών αντιδραστηρίων πέρα της αναγκαίας επιφανειοδραστικής ουσίας, **β.** είναι αδύνατο να παραχθεί απομελανωμένο χαρτί με μηδενική περιεχόμενη επιφάνεια στιγμάτων. Σε ό,τι αφορά τον δεύτερο λόγο πρέπει να αναφερθεί πως πραγματοποιήθηκε μία σειρά δοκιμών απομελάνωσης με πρώτη ύλη ατύπωτο χαρτί (λευκό χαρτί χωρίς να έχει τυπωθεί). Διαπιστώθηκε πως τα χαρτιά που κατασκευάστηκαν μετά στο στάδιο της επίπλευσης περιείχαν ποσότητα στιγμάτων συνολικής επιφάνειας που κυμαινόταν από 5 έως 20 mm²/m² χαρτιού. Το αποτέλεσμα αυτό αιτιολογείται από το γεγονός πως είναι πρακτικά αδύνατο ακόμη και με τον πιο ενδελεχή καθαρισμό των συσκευών να απομακρυνθούν πλήρως τα εναπομείναντα, από τα προηγούμενα πειράματα, σωματίδια μελανιού. Από την άλλη, σε επτά (7) από τις περιπτώσεις μελέτης η επιφάνεια των στιγμάτων στα χαρτιά που παράγονται μετά την απομελάνωση είναι **μεγαλύτερη των 1.000 mm²/m²**. Η απομελανωσιμότητα των εν λόγω χαρτιών κρίνεται ως πάρα πολύ χαμηλή.

Σε ό,τι αφορά το **βαθμό ανάκλασης (brightness)**, **δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις** μεταξύ των περιπτώσεων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα η τιμή του βαθμού

ανάκλασης των απομελανωμένων χαρτιών κυμάνθηκε από 87 έως 93 %. Στην περίπτωση των λευκών δοκιμών (όπου η πρώτη ύλη ήταν ατύπωτο χαρτί) η αντίστοιχη τιμή ήταν περίπου 94 %, γεγονός που υποδεικνύει πως σχεδόν όλα τα απομελανωμένα χαρτιά παρουσιάζουν πολύ υψηλή λευκότητα. Αυτό συνεπάγεται την αμελητέα ύπαρξη αόρατων σωματιδίων μελανιού στα απομελανωμένα χαρτιά.

Σημαντικοί παράγοντες απομελανωσιμότητας αποδείχθηκε πως αποτελούν το μέγεθος και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων μελανιού που παράγονται κατά την πολτοποίηση. Παρατηρήθηκε πως οι περιπτώσεις στις οποίες παράγονται μεγάλα σωματίδια μετά την πολτοποίηση είναι εκείνες που παρουσιάζουν τη μικρότερη απομελανωσιμότητα. Στη διαπίστωση αυτή συνηγορούν και οι παρατηρήσεις με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Στο πλαίσιο αυτών διαπιστώθηκε πως στις περιπτώσεις όπου, κατά το στάδιο ξηρογραφικής μεθόδου, στο οποίο πραγματοποιείται η θέρμανση και η συμπίεση των σωματιδίων toner με το χαρτί, δημιουργούνται μεγάλα συσσωματώματα σωματιδίων toner η πολτοποίηση δε δύναται να τα κατατμήσει σε κατάλληλο μέγεθος ώστε να απομακρυνθούν ικανοποιητικά με τη μέθοδο της επίπλευσης. Έτσι, η εμφάνιση αυτών των συσσωματωμάτων στο αιώρημα ινών μετά την πολτοποίηση συνοδεύεται, σε όλες τις περιπτώσεις, με μειωμένη απομελανωσιμότητα. Αυτά τα συσσωματώματα περιέχουν συχνά ίνες, γεγονός που δυσχεραίνει, λόγω της υδροφιλικότητας των τελευταίων, ακόμη περισσότερο την επίπλευσή τους άρα και την απομάκρυνσή τους από το αιώρημα των ινών. Επίσης, σχεδόν σε όλες αυτές τις περιπτώσεις τα χαρτιά είχαν τυπωθεί με ξηρογραφικά μελάνια που περιέχουν **συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού**. Αντίθετα, σε γενικές γραμμές, τα ξηρογραφικά μελάνια που περιέχουν **πολυεστερικές ρητίνες** σχηματίζουν μετά την πολτοποίηση σχετικά μικρού μεγέθους σωματίδια τα οποία απομακρύνονται επιτυχώς στο στάδιο της επίπλευσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού συνοδεύονται από οξειδία σιδήρου, τα οποία κατά κανόνα χρησιμοποιούνται σε χαμηλής ταχύτητας μηχανήματα τύπωσης. **Συνεπώς, η ύπαρξη συμπολυμερών στυρενίου-ακρυλικού και οξειδίων σιδήρου στο toner, η αργή ταχύτητα τύπωσης ή ο συνδυασμός τους φαίνεται να αποτελούν δυσμενείς παράγοντες απομελανωσιμότητας.** Σε μία σειρά δοκιμών Θερμιδομετρίας Διαφορικής Σάρωσης παρατηρήθηκε πως όλα τα ξηρογραφικά μελάνια παρουσίασαν παρόμοιο θερμιδομετρικό αποτύπωμα στο θερμοκρασιακό εύρος από 100 έως 150 °C, όπου εμφανίζεται το σημείο μαλάκυνσής τους. Από 25 έως 100 °C παρουσίασαν μερικές διαφοροποιήσεις στο θερμιδομετρικό αποτύπωμα, οι οποίες χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης.

Όσον αφορά την τέφρα δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ των συνθηκών πολτοποίησης και της ποσότητας που απομακρύνεται μαζί με τον απορριπτόμενο αφρό. Συγκεκριμένα, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε στο σύνολο των πειραμάτων περιείχε σε ξηρή βάση, περίπου, 19 % πληρωτικά υλικά, λαμβάνοντας υπ' όψιν την προσδιοριζόμενη τέφρα στους 525 °C, ενώ το τελικό απομελανωμένο χαρτί περιείχε περίπου 7 % για το σύνολο των πειραμάτων. Το υλικό που απορριπτόταν από το κελί επίπλευσης περιείχε σε ξηρή βάση περίπου 63 % πληρωτικά υλικά. Η απώλεια των ινών ανερχόταν περίπου σε 10 έως 15 %.

7.3 Γ' ερευνητικός κύκλος: μελέτη και αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης στην απομελανωσιμότητα χαρτιών τυπωμένων στο ίδιο φωτοαντιγραφικό μηχάνημα

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων και η μετέπειτα στατιστική τους επεξεργασία οδήγησε στη διαπίστωση πως **οι οπτικές ιδιότητες των παραγόμενων φύλλων χαρτιού διαφοροποιούνται, ανάλογα με τις επικρατούσες κάθε φορά συνθήκες της πολτοποίησης.** Για τα συγκεκριμένα πειράματα η «χαμηλή» τιμή της θερμοκρασίας ορίσθηκε στους 40 °C, ενώ η «υψηλή» στους 60 °C. Η «χαμηλή» τιμή του χρόνου πολτοποίησης στα 20 min και η «υψηλή» στα 40 min, ενώ η «χαμηλή» τιμή της περιεκτικότητας στο 4,5 % και η «υψηλή» στο 7,5 %.

Η αύξηση των τιμών της θερμοκρασίας, του χρόνου και της περιεκτικότητας πολτοποίησης, είτε καθενός παράγοντα ξεχωριστά είτε συνδυαστικά, επέφερε τη μείωση της συνολικής επιφάνειας των στιγμάτων των παραγόμενων φύλλων χαρτιού. Η **μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα** παρατηρήθηκε κατά την περίπτωση της «υψηλής» τιμής και των τριών παραγόντων (**ΘΧΠ**), οπότε επιτεύχθηκε ποσοστό μείωσης συνολικής επιφάνειας στιγμάτων **98,4 %**, ενώ στην περίπτωση των «χαμηλών» τους τιμών (**θχπ**) διαπιστώθηκε αντίστοιχη μείωση κατά **91,1 %**.

Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 στους 60 °C κατά τη διάρκεια της πολτοποίησης, δηλαδή αύξηση κατά 20 °C πάνω από τη συνήθη θερμοκρασία διεξαγωγής των δοκιμών απομελάνωσης, προκάλεσε, με τη διεργασία της επίπλευσης, τη μείωση της επιφάνειας των στιγμάτων κατά 95,4 %. Ο διπλασιασμός της διάρκειας του χρόνου πολτοποίησης από 20 σε 40 min επέφερε τη μείωση της επιφάνειας των στιγμάτων κατά 93,2 %. Τέλος, η αύξηση της περιεκτικότητας του αιωρήματος των ινών στον κάδο του πολτοποιητή από 4,5 σε 7,5 % επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα, μειώνοντας την επιφάνεια των στιγμάτων στα 743 mm²/m² και επιτυγχάνοντας κατά επέκταση μείωση της επιφάνειας των στιγμάτων κατά 96,4 %.

Όσον αφορά στην ταυτόχρονη αύξηση των τιμών δύο εκ των τριών παραγόντων, όπως μπορεί εύκολα να προβλεφθεί, επέφερε καλύτερα αποτελέσματα στην απομελάνωσιμότητα των παραγόμενων χαρτιών απ' ό,τι η αύξηση των τιμών ενός μόνο παράγοντα. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας του αιωρήματος των ινών στον πολτοποιητή με την ταυτόχρονη επιμήκυνση της χρονικής διάρκειας λειτουργίας του (περίπτωση ΘΧπ) προκάλεσε την ελάττωση της επιφάνειας των στιγμάτων κατά 97,5 %. Το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε από την αλληλεπίδραση των παραγόντων χρόνου και περιεκτικότητας πολτοποίησης (ΘΧΠ, 97,8 %), ενώ το λιγότερο αποτελεσματικό από το συνδυασμό θερμοκρασίας και περιεκτικότητας πολτοποίησης (ΘχΠ, 96,7 %).

Επίσης, το ποσοστό απομάκρυνσης των σωματιδίων toner με μικρό μέγεθος (50-150 μm) δεν διαφέρει σημαντικά στο σύνολο των δειγμάτων, ενώ αντίθετα, η απομάκρυνση των σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις. Διαπιστώνεται, όπως και στον Β' ερευνητικό κύκλο, πως η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης παρουσιάζεται βελτιωμένη στις περιπτώσεις που η μέση διάμετρος των στιγμάτων είναι μικρή. Αντίθετα, στις περιπτώσεις μεγάλης μέσης διαμέτρου στιγμάτων, η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται η ταυτόχρονη τάση αύξησης της αποτελεσματικότητας της επίπλευσης και μείωσης της διαμέτρου των στιγμάτων με την επίδραση της (άνω) ακραίας τιμής των παραγόντων. Έτσι, κατά την περίπτωση των τυπικών συνθηκών πολτοποίησης (θχπ), η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης υπολογίζεται 91,1 % και η μέση διάμετρος των στιγμάτων 205 μm. Όταν αυξηθεί η τιμή ενός μόνο παράγοντα κατά την πολτοποίηση (Θχπ ή ΘΧπ ή θχΠ) η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης αυξάνεται στο 95 % και η μέση διάμετρος των στιγμάτων μειώνεται στα 182 μm. Η αύξηση της τιμής δύο παραγόντων (ΘΧπ ή ΘχΠ ή ΘΧΠ) αυξάνει την αποτελεσματικότητα της επίπλευσης στο 97,3 % και μειώνει τη μέση διάμετρο των στιγμάτων στα 161 μm. Ενώ τέλος, όταν αυξηθούν οι τιμές και των τριών παραγόντων (ΘΧΠ) η αποτελεσματικότητα της επίπλευσης είναι 98,4 % και η μέση διάμετρος των στιγμάτων 140 μm.

7.4 Δ' ερευνητικός κύκλος: εξέταση της συμβολής των ενζύμων στην απομελάνωση χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου

Σε ό,τι αφορά τα αποτελέσματα του Δ' ερευνητικού κύκλου, η σύγκριση των αποτελεσμάτων απομελάνωσης έγινε βάσει της εξής διάκρισης: **α.** σύγκριση μεταξύ των δοκιμών που περιείχαν το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας και εκείνων των δοκιμών που υπήρχε το στάδιο αυτό αλλά τα ένζυμα είχαν απενεργοποιηθεί («τυφλές» δοκιμές), **β.** σύγκριση μεταξύ των δοκιμών που περιείχαν το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας και της συμβατικής δοκιμής απομελάνωσης όπου το στάδιο αυτό παραλείπεται.

Διαπιστώθηκε, λοιπόν, πως οι δοκιμές απομελάνωσης με τη χρήση ενζύμων παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες στις οποίες τα ένζυμα είχαν

προηγουμένως απενεργοποιηθεί. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση την οποία χρησιμοποιήθηκε ένζυμο με την εμπορική ονομασία Cellusoft CR η συνολική επιφάνεια των εναπομεινάντων στιγμάτων toner στα προς εξέταση απομελανωμένα χαρτιά ήταν $192 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού, μειωμένη σε ποσοστό 99,0 % σε σχέση με τα μη απομελανωμένα χαρτιά. Τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) κάλυπταν συνολικά επιφάνεια $9 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού. Από την άλλη, στην ίδια περίπτωση όπου τα ένζυμα είχαν απενεργοποιηθεί η συνολική επιφάνεια στιγμάτων ήταν $485 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στα απομελανωμένα χαρτιά, με τα μεγαλύτερα σωματίδια να καλύπτουν περίπου το 20 % αυτής. Η χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Cellusoft AP οδήγησε σε συνολική επιφάνεια στιγμάτων $692 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ στην περίπτωση που τα ένζυμα ήταν ενεργοποιημένα και σε επιφάνεια $888 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ όταν ήταν απενεργοποιημένα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ένζυμο με την εμπορική ονομασία Accellerase 1500 τα απομελανωμένα χαρτιά περιείχαν στίγματα συνολικής επιφάνειας $936 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ όταν στο στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκαν ενεργοποιημένα ένζυμα και $2.950 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ όταν τα ένζυμα είχαν προηγουμένως απενεργοποιηθεί. Εξαιρέση στην προηγούμενη τάση αποτέλεσε η περίπτωση των δοκιμών στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Novozymes 342. Στην περίπτωση αυτή οι «τυφλές» δοκιμές απομελάνωσης παρουσίασαν μικρότερη τιμή συνολικής επιφάνειας στιγμάτων στο απομελανωμένο χαρτί απ' ό,τι οι αντίστοιχες δοκιμές ενζυμικής απομελάνωσης. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των «τυφλών» δοκιμών με τη χρήση του ενζυμικού σκευάσματος Novozymes 342 η μέση τιμή της συνολικής επιφάνειας στιγμάτων στα παραγόμενα φύλλα χαρτιού μετά από την εικοσάλεπτη διάρκεια της διεργασίας της επίπλευσης ήταν $457 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Οι αντίστοιχες τιμές για την προαναφερθείσα ενζυμική απομελάνωση ήταν $625 \text{ mm}^2/\text{m}^2$.

Σε ό,τι αφορά τη σύγκριση μεταξύ των δοκιμών που υπήρχε το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας και της συμβατικής δοκιμής απομελάνωσης όπου το στάδιο αυτό δεν πραγματοποιήθηκε **διαπιστώθηκε πως μόνο μία περίπτωση ενζυμικής απομελάνωσης (αυτή στην οποία χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft CR) παρουσίασε καλύτερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση μελανίων σε σχέση με εκείνες τις δοκιμές κατά τις οποίες δεν πραγματοποιήθηκε το στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας.** Αναλυτικότερα, στην περίπτωση που τα χαρτιά απομελανώθηκαν χωρίς τη χρήση ενζύμου η συνολική επιφάνεια στιγμάτων μειώθηκε σε $366 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ χαρτιού, με τα μεγαλύτερα σωματίδια ($>350 \mu\text{m}$) να καλύπτουν συνολικά $33 \text{ mm}^2/\text{m}^2$. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το ενζυμικό σκεύασμα Cellusoft CR τα απομελανωμένα χαρτιά καλύπτονταν με στίγματα συνολικής επιφάνειας $192 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, εκ της οποίας τα $9 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ αφορούσε στα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από $350 \mu\text{m}$. **Στην περίπτωση αυτή η ενζυμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε ελαφρά αλκαλικές συνθήκες.**

Οι δύο προαναφερθείσες διαπιστώσεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως η χρήση ενζύμων βελτιώνει την αποτελεσματικότητα απομελάνωσης αλλά, από την άλλη, οι συνθήκες ενζυμικής επεξεργασίας συνιστούν καθοριστικό παράγοντα του βαθμού της αποτελεσματικότητας αυτής. Έτσι, γενικά, παρατηρείται πως για τις συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασίας, τιμής pH, χρόνου) ενζυμικής επεξεργασίας η χρήση ενζύμου οδηγεί σε αποτελεσματικότερη απομελάνωση αλλά, παράλληλα, η εφαρμογή των ιδίων συνθηκών δύναται να οδηγήσει σε χαμηλότερα επίπεδα απομελανωσιμότητας μέσω της μεθόδου της επίπλευσης σε σχέση με τις περιπτώσεις εκείνες κατά τις οποίες δεν χρησιμοποιείται η ενζυμική επεξεργασία.

Από τις συνθήκες της ενζυμικής επεξεργασίας το σημαντικότερο ρόλο στην αποτελεσματικότητα απομελάνωσης έχει η τιμή του pH, αφού σε αρκετές περιπτώσεις διαφοροποιείται σημαντικά σε σύγκριση με τις τιμές pH της πολτοποίησης και της επίπλευσης. Συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις μη ενζυμικής απομελάνωσης η τιμή του pH στην πολτοποίηση είναι 7,3-7,5 κατά την έναρξη της διεργασίας και φθάνει το 8,0-8,2 στο τέλος της. Αντίστοιχα, η τιμή του pH στην επίπλευση είναι 7,6-7,8 κατά την έναρξη της διεργασίας και φθάνει το 8,1-8,3 στο τέλος της. Γίνεται, λοιπόν, κατανοητό πως ενδέχεται οι όξινες συνθήκες που υφίστανται στις περισσότερες

περιπτώσεις ενζυμικής απομελάνωσης που μελετήθηκαν να δυσχεραίνουν την απομάκρυνση των σωματιδίων μελανιού στο στάδιο της επίπλευσης. **Η προσθήκη του νιτρικού οξέος οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των πληρωτικών υλικών που υπάρχουν στο χαρτοπολτό.** Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τις μετρήσεις της τέφρας του απορριπτόμενου υλικού από το στάδιο της επίπλευσης αλλά και από τις εικόνες που ελήφθησαν από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) στα δείγματα χαρτιού που παρήχθησαν από τον χαρτοπολτό προτού λάβει χώρα το στάδιο της επίπλευσης. Επίσης, το γεγονός αυτό αιτιολογείται από το ότι τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές απομελάνωσης φαίνεται να περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο αντιδρά με το νιτρικό οξύ και παράγεται νιτρικό ασβέστιο το οποίο είναι ευδιάλυτο ($\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$). Συγκεκριμένα, στις μετρήσεις τέφρας που διεξήχθησαν στα τυπωμένα χαρτιά παρατηρήθηκε σημαντική μείωση αυτής από τους 525 °C στους 900 °C. Αυτή η μείωση στην τιμή της περιεχόμενης τέφρας υποδεικνύει την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου στο χαρτί που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τις δοκιμές απομελάνωσης. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, πως σε εκείνες τις περιπτώσεις απομελάνωσης όπου η ενζυμική επεξεργασία απαιτούσε μεγάλη προσθήκη νιτρικού οξέος, ούτως ώστε να επιτευχθούν όξινες συνθήκες, το απορριπτόμενο υλικό του σταδίου της επίπλευσης περιείχε μικρότερα ποσοστά πληρωτικών υλικών. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση των ενζυμικών απομελανώσεων όπου χρησιμοποιήθηκαν ενζυμικά σκευάσματα τα οποία απαιτούσαν όξινες συνθήκες (Accellerase 1500, Cellusoft AP και Cellusoft L), το απορριπτόμενο υλικό της επίπλευσης περιείχε σημαντικά μικρότερα ποσοστά τέφρας (29,8 % w/w, 33,1 % w/w και 30,8 % w/w αντίστοιχα) εν συγκρίσει με τις περιπτώσεις της μη ενζυμικής απομελάνωσης και των περιπτώσεων που χρησιμοποιήθηκαν τα ενζυμικά σκευάσματα Novozyme 342 και Cellusoft CR όπου η περιεχόμενη τέφρα στο απορριπτόμενο υλικό μέσω του αφρού στο κελί επίπλευσης ήταν 51,8 % w/w, 49,5 % w/w και 52 % w/w, αντίστοιχα.

Σε ό,τι αφορά τα αποτελέσματα του βαθμού ανάκλασης των χαρτιών που παράγονται πριν και μετά την επίπλευση υποδεικνύουν πως η όξινη ενζυμική επεξεργασία οδηγεί γενικά σε μείωση της λευκότητας. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως οι περιπτώσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα η όξινη επεξεργασία του χαρτοπολτού (είτε με τη χρήση ενζύμων είτε με τη χρήση απενεργοποιημένων ενζύμων) παρουσιάζουν μικρότερες τιμές βαθμού ανάκλασης εν συγκρίσει με την περίπτωση της μη ενζυμικής απομελάνωσης αλλά και με τις περιπτώσεις εκείνες όπου πραγματοποιείται ενζυμική επεξεργασία σε ουδέτερες ή αλκαλικές περιοχές του pH. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται τόσο στα χαρτιά που παράγονται πριν όσο και μετά από το στάδιο της επίπλευσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί ως εξής: το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται στα χαρτιά ως πληρωτικό υλικό αυξάνει το βαθμό ανάκλασής τους και ως εκ τούτου, η μείωση της ποσότητάς του, που λαμβάνει χώρα στο στάδιο της όξινης ενζυμικής επεξεργασίας, οδηγεί στη μείωση της αντίστοιχης ποσότητας στα χαρτιά που παράγονται και, κατά επέκταση, σε μείωση του βαθμού ανάκλασης των τελευταίων. Επιπλέον, τα ένζυμα, καθώς προσβάλλουν την κυτταρίνη, προκαλούν την αποκόλληση των μελανιών από τις ίνες και, παράλληλα, την μείωση του μεγέθους αυτών μέσω του διαχωρισμού τμημάτων των συσσωματωμάτων μελανιού τα οποία συγκρατούνται με τη βοήθεια των ινών. Η μείωση του μεγέθους των μελανιών κάτω των 40-60 μm οδηγεί σε μείωση της λευκότητας των χαρτιών. Το φαινόμενο αυτό ενδέχεται να αιτιολογεί και το γεγονός πως οι περισσότερες περιπτώσεις δοκιμών ενζυμικής απομελάνωσης παρουσιάζουν χειρότερα αποτελέσματα στη λευκότητα των προς εξέταση χαρτιών σε σύγκριση με τις αντίστοιχες όπου τα ένζυμα είναι απενεργοποιημένα.

Όπως και στους υπόλοιπους ερευνητικούς κύκλους έτσι και σε αυτόν, η επίπλευση φαίνεται να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σωματιδίων μελανιών για τις περιπτώσεις εκείνες που το μέγεθος αυτών κυμαίνεται μεταξύ 50 μm και 150 μm, περίπου. Έτσι, όταν πριν το στάδιο της επίπλευσης το αιώρημα των ινών περιέχει πολλά σωματίδια μεγάλου μεγέθους αναμένεται να παρουσιάζονται δυσχέρειες στην απομάκρυνσή τους. Από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία εκείνη που αντιστοιχεί στην ενζυμική απομελάνωση με το ενζυμικό

σκεύασμα Cellusoft CR εμφάνισε τα λιγότερα μεγάλα σωματίδια μελανιού πριν το στάδιο της επίπλευσης και, ως εκ τούτου, αιτιολογείται το ότι παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα από την άποψη της απομελανωσιμότητας.

Συγκρίνοντας τα ανωτέρω αποτελέσματα με άλλες, σχετικές με την ενζυμική απομελάνωση εργασίες θα πρέπει να αναφερθεί πως στις περισσότερες περιπτώσεις φαίνεται πως η αλκαλική ενζυμική επεξεργασία είναι αποτελεσματικότερη, από την άποψη της απομελανωσιμότητας, σε σύγκριση με την όξινη. Θα πρέπει όμως να επισημανθεί πως συχνά οι σχετικές εργασίες, λίγες σε αριθμό, καταλήγουν σε αντικρουόμενα συμπεράσματα σε ό,τι αφορά την επίδραση του pH, στο στάδιο της ενζυμικής επεξεργασίας, στην αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης.

Συνοψίζοντας όλα τα προαναφερθέντα διαπιστώνεται πως το σύννηθες υπόστρωμα δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομελανωσιμότητα των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου, σε αντίθεση με το είδος του toner και του φωτοαντιγραφικού μηχανήματος που χρησιμοποιούνται για την τύπωση αυτών των χαρτιών. Οι διαφοροποιήσεις που μπορούν να παρατηρηθούν στα εναπομείναντα στίγματα μελανιού μετά την επίπλευση είναι πολύ μεγάλες, αφού υπάρχουν περιπτώσεις εξαιρετικής αποτελεσματικότητας απομελάνωσης (επιφάνεια στιγμάτων μικρότερη των $100 \text{ mm}^2/\text{m}^2$) αλλά και το αντίθετο (επιφάνεια στιγμάτων μεγαλύτερη των $1000 \text{ mm}^2/\text{m}^2$). Η ύπαρξη συμπολυμερών στυρενίου-ακρυλικού και οξειδίων σιδήρου στο toner και η αργή ταχύτητα τύπωσης καθιστά τα χαρτιά αυτά να χαρακτηριστούν ως χαρτιά με μειωμένη δυνατότητα απομελάνωσης. Επίσης, η απομάκρυνση των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο των $150 \mu\text{m}$ είναι ένας καθοριστικός παράγοντας απομελανωσιμότητας, αφού φαίνεται να είναι εκείνα που δύσκολα απομακρύνονται μέσω της μεθόδου της επίπλευσης και, επίσης, εκείνα που παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικά ποσοστά απομάκρυνσης μεταξύ των περιπτώσεων που μελετήθηκαν. Αντίθετα, τα μικρότερα σωματίδια απομακρύνονται ικανοποιητικά γεγονός στο οποίο συνηγορεί και ο βαθμός ανάκλασης των απομελανωμένων χαρτιών που είναι αρκετά υψηλός σε όλες τις περιπτώσεις και αρκετά κοντά με αυτόν που εμφανίζουν τα ατύπωτα χαρτιά.

Η αύξηση της έντασης των συνθηκών πολτοποίησης μπορεί να μειώσει το μέγεθος των στιγμάτων και να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της απομελάνωσης. Η αύξηση της περιεκτικότητας και του χρόνου πολτοποίησης επιδρούν περισσότερο προς την κατεύθυνση αυτή απ' ό,τι η αύξηση της θερμοκρασίας. Η χρήση ενζύμων, κυρίως στις ουδέτερες και αλκαλικές περιοχές του pH, μπορεί, επίσης, να οδηγήσει σε κάποια βελτίωση της αποτελεσματικότητας της απομελάνωσης.

Ολοκληρώνοντας, το σημαντικό ζήτημα, για τις βιομηχανίες ανακύκλωσης χάρτου, που αφορά την απομελάνωση και κατ' επέκταση αξιοποίηση των χαρτιών που συνιστούν απορρίμματα γραφείου θα ήταν προτιμότερο να τεθεί σε μία νέα βάση, σύμφωνα με την οποία να αίρεται η τακτική της κοινής αντιμετώπισης των διαφορετικών κλασμάτων παλαιόχαρτου που είναι τυπωμένα με ξηρογραφικά μελάνια, αφού τα κλάσματα αυτά παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικά χαρακτηριστικά ως προς την απομελανωσιμότητά τους. Η συνεργασία των βιομηχανιών αυτών με τις βιομηχανίες κατασκευής φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και μελανιών toner θα μπορούσε να οδηγήσει στην εφαρμογή κανόνων μέσω των οποίων τα χαρτιά που χαρακτηρίζονται ως απορρίμματα γραφείου να εμφανίζουν υψηλή απομελανωσιμότητα, και έτσι να μπορούν να αξιοποιηθούν ως πρώτη ύλη για ανακυκλωμένα χαρτιά υψηλής ποιότητας. Σε ό,τι αφορά τη δυνατότητα αξιοποίησης των ενζύμων στην απομελάνωση των χαρτιών προτείνεται η συνέχιση της έρευνας να επικεντρωθεί σε ενζυμικά σκευάσματα που λειτουργούν βέλτιστα σε αλκαλικές συνθήκες και να περιλάβει και άλλα είδη χαρτιών τυπωμένων με την ξηρογραφική μέθοδο (χαρτιών τυπωμένων σε διαφορετικά φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser). Επίσης, προτείνεται να μελετηθεί η επίδραση της ενζυμικής επεξεργασίας στις μηχανικές ιδιότητες των απομελανωμένων χαρτιών.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- AB Lorentzen & Wettre (1968). *L&W Sheet Former Model SCA, Technical Leaflet 32-E 7411*. 1-8.
- Abraha, M., & Kifle, Z. (2019). Deinking of Black Toner Ink from Laser Printed Paper by Using Anionic Surfactant. *Biomolecular Engineering* 4(1): 23-30.
- Ackerman, C., Müller, J., Putz, H.-J. & Götsching, L. (1994). Injector aerated flotation cell. Operating Instructions. Institut für Papierfabrikation, Darmstadt, Germany.
- Aehle, W. (Ed.). (2007). *Enzymes in industry: production and applications*. John Wiley & Sons.
- Ahmadi, A., Williamson, B. H., Theis, T. L. & Powers, S. E. (2003). Life-cycle inventory of toner produced for xerographic processes. *Journal of Cleaner Production* 11(5): 573-582.
- Asghar, M. N., Khan, S. & Mushtaq, S. (2008). Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge. *Journal of Environmental Management* 88(4): 1285-1299.
- Asimov, I. (2001). *Το χρονικό των Επιστημονικών Ανακαλύψεων*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Atchinson, J. E. & McGovern, J. N. (1987). History of Paper and the Importance of Non-Wood Plant Fibers. *Pulp and Paper Manufacture (3rd ed., Vol. III)*. Hamilton F., Leopold, B. & Kocurek, M. J. (Eds.) Tappi.
- Bajpai, P. (2014). Deinking with Enzymes. Recycling and Deinking of Recovered Paper. Bajpai, P. (Ed.) Elsevier.
- Balda, S., Sharma, A., Capalash, N., & Sharma, P. (2019). Microbial Enzymes for Eco-friendly Recycling of Waste Paper by Deinking. In *Microbes for Sustainable Development and Bioremediation* (pp. 43-54). CRC Press.
- Balcar, C., Kostka, A., Havranek, J., & Lalak, M. (1977). *U.S. Patent No. 4,013,505*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Beauchamp, C. J., Charest, M. H., & Gosselin, A. (2002). Examination of environmental quality of raw and composting de-inking paper sludge. *Chemosphere* 46(6): 887-895.
- Behin, J. & Vahed, S. (2007). Effect of alkyl chain in alcohol deinking of recycled fibers by flotation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 297(1-3): 131-141.
- Beneventi, D., Manera, L., Carré, B. & Gandini, A. (2003). Dynamic surface tension of flotation deinking systems: from model surfactant mixtures to process waters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 219(1-3): 201-213.
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of pulping and papermaking*. Elsevier.
- Billmeyer, F. W., & Saltzman, M. (1981). *Principles of color technology*. John Wiley & Sons
- Biswas, P., Bharti, A. K., Kadam, A., & Dutt, D. (2019). Bio-deinking of mixed office waste paper by *Penicillium citrinum* NCIM-1398 and its comparative study with conventional chemical deinking. *BioResources* 14(3), 6544-6557.
- Blanco, M. A., Negro, C. & Tijero, J. (1998). Cost E1: paper recycling: an introduction to problems and their solutions. No. 676.142 C837c. European Communities.
- Bliss, T. & Ostoja-Starzewski, M. (1997). Suspended solids washing overview. *Paper Recycling Challenge, Vol. 2: Deinking and Bleaching*. Doshi, M. R., Dyer J. M. (Eds.) Doshi & Associates Inc.
- Bloom, F., & Heindel, T. J. (1997). A theoretical model of flotation deinking efficiency. *Journal of Colloid and Interface Science* 190(1): 182-197.

- Bloom, F. & Heindel, T. J. (1997). Mathematical modelling of the flotation deinking. *Mathematical and Computer Modelling* 25(5): 13-58.
- Bobu, E. & Ciolacu, F. (2007). Environmental aspects of enzyme deinking. *Professional Papermaking (published by Wochenblatt für Papierfabrikation)* 4(1): 6-13.
- Bolanča, I., & Bolanča, Z. (2004). Chemical and enzymatic deinking flotation of digital prints. In *4th International DAAAM conference "Industrial Engineering-Innovation as competitive edge for SME". Tallinn, Estonia* (pp. 173-176).
- Borchardt, J. K. (1994). Mechanistic insights into de-inking. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 88(1): 13-25.
- Borchardt, J.K., Matalamaki, D.W., Lott, V.G. & Rask, J.H. (1994). Pilot mill and laboratory deinking studies using office paper furnishes containing photocopied and laser-printed papers. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 449-475). Tappi Press.
- Borchardt, J. K., Rask, J. H., York, G. A., & Cathie, K. (1995). Microscopic Analysis of Toner-Printed Paper After Pulping. *Progress in Paper Recycling* 4(4): 16-25.
- Borchardt, J. K. (1997). An Introduction to Deinking Chemistry. *Paper Recycling Challenge, Vol. 2: Deinking and Bleaching*. Doshi, M. R., Dyer J. M. (Eds.) Doshi & Associates Inc.
- Borchardt, J. K. (2000). Recycling, paper. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Borchardt, J. K., & Lott, V. G. (1995). Deinking Toner Ink Containing Furnishes. Part 3: Are Microscopic Ink Particles Formed on Pulping? In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 17-36). Tappi Press.
- Cahn, R. W. (2001). The Coming of Materials Science. Chapter 7 - Functional Materials. Pergamon.
- Calmanti, G., Gafa, S., Dadea, G. M., Gatti, A., & Burzio, F. (1980). *U.S. Patent No. 4,231,841*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Carr, W. F. (1991). New trends in deinking technology: removing difficult inks from wastepaper. *Tappi Journal* 74(2): 127-132
- Carr, W. W., Sarma, D. S., Cook, F. L. & Shi, S. W. (1998). Studies on toners for textile xerography. *Journal of Electrostatics* 43(4): 249-266.
- Carré, B., Magnin, L. & Carole, A. (2004). Digital prints: a survey of the various deinkability behaviours. In *7th Research Forum on Recycling [proceedings]*. PAPTAC.
- Cathie, K. & Crow, H. (1991). Difficult to deink wastepaper grades - The way forward. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 85-89). Tappi Press.
- Cathie, K. & Guest, D. (1991). *Wastepaper*. Pira International.
- Cathie, K. & Burdett, S. (1992). Understanding why laser printed papers deink differently. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 619-619). Tappi Press.
- Cathie, K., Pearson, N. & International, P. (1994). Future changes in printing processes and ink formulations and their effect on the deinking industry. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 313-318). Tappi Press.
- CEPI (2005). Key Statistics 2005. Confederation of European Paper Industries. Διαθέσιμο σε: www.cepi.org (το αρχείο δεν είναι διαθέσιμο ηλεκτρονικά από το 2017 και ύστερα)

- CEPI (2013). European List of Standard Grades of Paper and Board for Recycling. Guidance on the revised EN 643. Διαθέσιμο σε: http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/recycling/2013/CEPI_EN%20643_brochure_FINAL_0.pdf (τελευταία επίσκεψη 22.12.2017)
- CEPI (2016). Key Statistics 2016. Confederation of European Paper Industries. Διαθέσιμο σε: http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2017/KeyStatistics2016_Final.pdf (τελευταία επίσκεψη 18.12.2017)
- CEPI & ERPA (2002). European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board. Confederation of European Paper Industries. Διαθέσιμο σε: <http://www.cepi.org/publication/european-list-standard-grades-recovered-paper-and-board> (τελευταία επίσκεψη 22.12.2017)
- CEPI, FEFCO, & ERPA. (2007). Proceedings-Spotlight on Paper Collection and Recycling: Challenges and Opportunities of the Future. Διαθέσιμο σε: www.cepi.org (το αρχείο δεν είναι διαθέσιμο ηλεκτρονικά από το 2017 και ύστερα)
- Chaiarrekij, S., Dhingra, H. & Ramarao, B. V. (2000). Deinking of recycled pulps using column flotation: energy and environmental benefits. *Resources, Conservation and Recycling* 28(3-4): 219-226.
- Commission of the European Communities (2005). Taking Sustainable Use of Resources Forward: A Thematic Strategy on The Prevention and Recycling of Waste. COM (2005) 666. Διαθέσιμο: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52005DC0666&from=EN> (τελευταία επίσκεψη 18.02.2018)
- Copeland, R. A. (2004). *Enzymes: a practical introduction to structure, mechanism, and data analysis*. John Wiley & Sons.
- Costa, C. A. & Rubio, J. (2005). Deinking flotation: influence of calcium soap and surface-active substances. *Minerals Engineering* 18(1): 59-64.
- Darlington, W. B., Hai, S. H. & Hipolit, K. J. (1991). A New Process for Deinking Electrostatic-Printed Secondary Fiber. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 95-100). Tappi Press.
- Das, A., Paul, T., Halder, S. K., Jana, A., Maity, C., Mohapatra, P. K. D., ... & Mondal, K. C. (2013). Production of cellulolytic enzymes by *Aspergillus fumigatus* ABK9 in wheat bran-rice straw mixed substrate and use of cocktail enzymes for deinking of waste office paper pulp. *Bioresource technology* 128: 290-296.
- Dewitz, A. (2004). Paper for Digital Printing . RIT - School of Print Media. Διαθέσιμο σε: <http://printmode.net/downloads/paper-fordigital-printing.pdf> (τελευταία επίσκεψη το 2010)
- Diamond , A. S. & Weiss, D. S. (2001). *Handbook of Imaging Materials* (2nd ed.). CRC Press.
- Dorris, G. M. & Sayegh, N. N. (1994). Role of Print Layer Thickness and Cohesiveness on Deinking of Toner-Printed Papers. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]*. Tappi Press.
- Dorris, G. M. & Sayegh, N. N. (1994). The role of print layer thickness and cohesiveness on deinking of toner-printed papers. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 1274-1289). Tappi Press.
- DR LANGE Micro Color. (n.d.). Εγχειρίδιο χρήσης του χρωματόμετρου "DR LANGE Micro Color" της εταιρείας "Dr. Bruno Lange GmbH".
- Drelich, J., Pletka, J., Boyd, P., Raber, E., Herron, D. & Luhta, E. (2001). Interfacial chemistry aspects of de-inking flotation of mixed office paper. In *SME annual meeting*, Denver, Colorado.
- Duke, C. B., Noolandi, J. & Thieret, T. (2001). The surface science of xerography. *Surface Science* 500(1) 1005-1023.

- Elegir, G., Panizza, E. & Canetti, M. (2000). Neutral enzyme assisted deinking of xerographic office waste with a cellulase/amylase mixture. *Tappi Journal* 88(11).
- Environmental Defence (2002). *Life cycle environmental comparison – Virgin paper and recycled paper-based systems*. Paper task force, White Paper No 3. Environmental Defence, New York, USA. Διαθέσιμο σε: <http://www.environmentaldefense.org/>
- EPPIC. (n.d.). Διαθέσιμο σε: <http://dev.nsta.org/evwebs/1755F/toner.html> (τελευταία επίσκεψη 26.02.2018)
- Epple, M. & Berg, J. C. (1994). The effect of adsorbed surfactants on the electrostatic properties and wettability of a photocopy toner. *Progress in Paper Recycling* 3(2): 52-59.
- Eriksson, T. Π., & McCool, M. A. (1997). A Review of Flotation Deinking Cell Technology. *Paper Recycling Challenge, Vol. 2: Deinking and Bleaching*. Doshi, M. R., Dyer J. M. (Eds.) Doshi & Associates Inc.
- European Recovered Paper Council (2007). European Declaration on Paper Recycling, 2006 – 2010. Διαθέσιμο σε: <http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/recycling/2007/2007MonitoringReport.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- Eurostat (2017). Municipal waste landfilled, incinerated, recycled and composted in the EU-27, 1995 to 2015 update. Διαθέσιμο σε: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Municipal_waste_landfilled,_incinerated,_recycled_and_composted_in_the_EU-27,_1995_to_2015_update.png (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- FEFCO (n.d.). Environmental Benefits of Re-Cycling Versus Re-Use Corrugated Board Packaging As Illustration. Διαθέσιμο σε: <http://www.opakowania.net/porady/dok/Triptide-03.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- FEFCO, GROUPEMENT Ondulē, ECO (2006). European Database for Corrugated Board Life Cycle Studies. Διαθέσιμο σε: <http://www.fefco.org/lca>
- Ferguson, L. D. (1992a). Deinking chemistry: part 1. *Tappi Journal* 75(7): 75-83.
- Ferguson, L. D. (1992b). Deinking chemistry: part 2. *Tappi Journal* 75(8): 49-57.
- Ferguson, L. D. (1992c). Introduction to printing technology and ink chemistry. In *Deinking Seminar*. Tappi Press.
- Finch, J. A. & Hardie, C. A. (1999). An example of innovation from the waste management industry: deinking flotation cells. *Minerals Engineering* 12(5): 467-475.
- Fivga, A., Jahangiri, H., Bashir, M. A., Majewski, A. J., Hornung, A., & Ouadi, M. (2020). Demonstration of Catalytic Properties of De-inking Sludge Char as a Carbon Based Sacrificial Catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 146: 2362-2373.
- Fluharty, A. (2005). Comparing conventional toner with chemically produced toner using life-cycle assessment. UIC. Διαθέσιμο σε: <http://vienna.bioengr.uic.edu/RET/Reports/Posters/2005/Fluharty.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- Fluharty, A. (2008). A comparison of conventional toner to chemically produced toner using life cycle assessment. UIC. Διαθέσιμο σε: <http://vienna.bioengr.uic.edu/RET.html>
- Forester, W. K. (1987). Deinking of UV-cured inks. *Tappi Journal* 70(5): 127-130.
- Forstall, F. (2002). *Industry and Trade Summary: Wood Pulp and Waste Paper*. USITC. Διαθέσιμο σε: <https://www.usitc.gov/publications/332/pub3490.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)

- Franks, N. E. & Munk, N. (1995). Alkaline cellulases and the enzymatic deinking of mixed office waste. In *Tappi pulping conference [proceedings]* (pp. 343-348). Tappi Press.
- Fricker, A., Thompson, R. & Manning, A. (2007). Novel solution to new problems in paper deinking. *Pigment & Resin Technology* 36(3): 141-152.
- Galland, G., Vernac, Y., Carre, B. & Rousset, X. (2001). Effect of Pulping Conditions on Ink Redeposition and Ink Removal When Recycling Waterbased Ink Printed Papers. In *Tappi pulping conference [proceedings]*. Tappi Press.
- Gehlhof, W. S. (1998). The Benefits of Using Enzymes to Improve Flotation Deinking of Office Paper Furnishes. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 277-289). Tappi Press.
- Geng, X. & Li, K. (2003). Deinking of recycled mixed office paper using two endo-glucanases, CelB and CelE, from the anaerobic fungus *Orpinomyces* PC-2. *Tappi Journal* 2(7): 29-32.
- Gil, H. H., Muñoz, O. A., Dovale S., A. M., Chala L., V. H., Casas B., A. E., Quintana M., G. C. & Velasquez J., J. A. (2013). Study of the enzymatic/neutral deinking process of waste photocopy paper. *O Papel* 74(8): 61-65.
- Gilkey, M., Shinohara, H. & Yoshida, H. (1988). Cold dispersion unit boosts deinking efficiency at Japanese tissue mills. *Pulp and Paper*: 100-103.
- GraphPad Software (2008). GraphPad Software. Διαθέσιμο σε: <https://www.graphpad.com/>
- Greer, C. S. & Cospser, D. R. (1994). Low temperature deinking of non-impact printed office waste. Results of laboratory, pilot and commercial trials of a new "laser" deinking program. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 423-437). Tappi Press.
- Gübitz, G. M., Mansfield, S. D., Böhm, D. & Saddler, J. N. (1998). Effect of endoglucanases and hemicellulases in magnetic and flotation deinking of xerographic and laser-printed papers. *Journal of Biotechnology* 65(2-3): 209-215.
- Guo, Y., Fu, Y. & Zhang, W. (2007). Creep properties and recoverability of double-wall corrugated paperboard. *Experimental Mechanics* 48(3): 327-333.
- Hamilton, F. R. (1987). Pulping Systems. *Pulp and Paper Manufacture (3rd ed., Vol. III)*. Hamilton F., Leopold, B. & Kocurek, M. J. (Eds.) Tappi.
- Harrison, A. (1989). Flotation deinking is critical in unit process method of deinking. *Pulp and Paper* 63(3): 60-69.
- Heindel, H. J. (1997). The fundamentals of flotation deinking. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 521-533). Tappi PRESS.
- Heise, O. U., Unwin, J. P., Klungness, J. H., Fineran, W. G., Sykes, M. & Abubakr, S. (1995). Industrial scale-up of enzyme enhanced deinking of non-impact printed papers. In *Tappi pulping conference [proceedings]* (pp. 349-354). Tappi Press.
- Heise, O. U., Unwin, J. P., Klungness, J. H., Fineran, W. G., Sykes, M. & Abubakr, S. (1996). Industrial scaleup of enzyme-enhanced deinking of nonimpact printed toners. *Tappi Journal* 79(3): 207-212.
- Hernandez, R. & Selke, S. (2007). Packaging: Corrugated Paperboard. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 6637-6642).
- Hipolit, C. L., Longhini, D. A. & Freis, R. E. (1995). Techniques for deinking electrostatic printed office waste paper. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 47-52). Tappi Press.
- Holik, H. (Ed.). (2006). *Handbook of paper and board*. John Wiley & Sons.

- Horacek, R. G. & Jarrehult, B. (1991). Chemical application expands in washing/flotation deinking systems. *Paper Recycling—Strategies, Economics, and Technology*. Patrick K. L. (Ed.) Miller Freeman.
- Hubbe, M. A. (2005). Paper. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Hunter, D. (1978). *Papermaking: the history and technique of an ancient craft*. Courier Corporation.
- Ibarra, D., Monte, M. C., Blanco, A., Martínez, A. T., & Martínez, M. J. (2012). Enzymatic deinking of secondary fibers: cellulases/hemicellulases versus laccase-mediator system. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* 39(1): 1-9.
- Ibrahim, C. O. (2008). Development of applications of industrial enzymes from Malaysian indigenous microbial sources. *Bioresource Technology* 99(11): 4572-4582.
- IPPC (2001). *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. European Commission.
- Janes, R. L. & Walaipachera, W. (1994). Effects of flotation variables on electrostatic ink removal and fiber loss. In *Tappi Pulping Conference*. Tappi Press.
- Jeffries, T. W., Klungness, J. H., Sykes, M. S. & Rutledge-Cropsey, K. (1993). Preliminary results of enzyme-enhanced versus conventional deinking of xerographic printed paper. In *Tappi Recycling Symposium Notes* (pp. 183-1888). Tappi Press.
- Jeffries, T. W., Sykes, M., Rutledge-Cropsey, K., Klungness, J. H. & Abubark, S. (1995). Enhanced Removal of Toners from Office Waste Papers by Microbial Cellulases. In *6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Advances on Applied and Fundamental Research [proceedings]* (pp. 141-144) Facultas Universitätsverlag Wien.
- Jobbins, J. M. & Franks, N. E. (1997). Enzymatic deinking of MOW: Process condition optimization. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 411-421). Tappi Press.
- Johnson, D. A. & Thompson, E. V. (1995, February). Fiber and toner detachment during repulping of mixed office waste containing photocopied and laser-printed paper. *Tappi Journal* 78(2): 41-46.
- Kaya, F., Heitmann Jr., J. A. & Joyce, T. W. (1995). Influence of surfactants on the enzymatic hydrolysis of xylan and cellulose. *Tappi Journal* 78(10): 150-157.
- Kemper, M. (1999). State-of-the-art and new technologies in flotation deinking. *International Journal of Mineral Processing* 56(1-4): 317-333.
- Kinsella, S. (2012). Paperwork: Comparing Recycled to Virgin Paper. RePaper Project. Διαθέσιμο σε: <http://conservatree.org/learn/WhitePaper%20Why%20Recycled.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- Kirwan M. J. (Ed.) (2005). *Paper and paperboard packaging technology*. Blackwell Pub.
- Kokta, B. V. & Ahmed, A. (1998). Steam Explosion Pulping. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Young, R. A. & Akhtar M. (Eds.) John Wiley & Sons.
- Kosmatka, S. (2007). Cement. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Kumar, N. V., Rani, M. E., Gunaseeli, R., & Kannan, N. D. (2018). Paper pulp modification and deinking efficiency of cellulase-xylanase complex from *Escherichia coli* SD5. *International journal of biological macromolecules* 111: 289-295.
- Labidi, J., Pelach, M. A., Turon, X. & Mutje, P. (2007). Predicting flotation efficiency using neural networks. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46(4): 314-322.

- Lapointe, M., Marchildon, L., & Bonnelly, B. (1990). The Deinking of Xerographic Paper Flotation. *Recycling Paper: From Fiber to Finished Product*. Coleman, M. (Ed.) (pp. 317-330) Tappi.
- Larsson, A., Stenius, P. & Odberg, L. (1984). Surface chemistry in flotation deinking. Part 1: The floatability of model ink particles. *Svensk Papperstidning* 87: 158-164.
- Larsson, A., Stenius, P. & Odberg, L. (1984). Surface Chemistry in flotation deinking. Part 2: The importance of ink particle size. *Svensk Papperstidning* 87: 165-169.
- Larsson, A., Stenius, P. & Odberg, L. (1985). Surface chemistry in flotation deinking. Part 3: Deposition of ink and calcium soap particles on fibers. *Svensk Papperstidning* 88: 2-7.
- Lavigne, J. R. (1993). *Pulp and Paper Dictionary*. Miller Freeman.
- Layton, Jr, E. T. (1983). *The Development of Xerography*. The American Society of Mechanical Engineers.
- Leach, R. & Pierce, R. (Eds.) (1999). *The printing ink manual*. Springer Netherlands.
- Lee, C. K., Darah, I. & Ibrahim, C. O. (2007). Enzymatic deinking of laser printed office waste papers: Some governing parameters on deinking efficiency. *Bioresource Technology* 98(8): 1684-1689.
- Lee, C. K., Ibrahim, D. & Omar, I. C. (2013). Enzymatic deinking of various types of waste paper: Efficiency and characteristics. *Process Biochemistry* 48(2): 299-305.
- Lee, K. C., Tong, W. Y., Ibrahim, D., Arai, T., Murata, Y., Mori, Y., & Kosugi, A. (2017). Evaluation of enzymatic deinking of non-impact ink laser-printed paper using crude enzyme from *Penicillium rolfsii* c3-2 (1) IBRL. *Applied biochemistry and biotechnology* 181(1): 451-463.
- Lens, P., Westermann, P., Haberbauer, M. & Moreno, A. (Eds.) (2005). *Biofuels for fuels cells: renewable energy from biomass fermentation*. IWA publishing.
- Lentilucci, E. (1994). Fundamentals of Xerography. Διαθέσιμο σε: <http://edge.rit.edu/edge/P09503/public/Xerography.pdf> (τελευταία επίσκεψη 16.02.2018)
- Levine, D. M., Ramsey, P. P. & Smidt, R. K. (2001). *Applied statistics for engineers and scientists: using Microsoft Excel and Minitab*. Pearson.
- Li, C., Hipolit, K., Longhini, D. A. & Freis, R. (1995). Techniques for Deinking Electrostatic Printed Office Waste Paper. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 47-52). Tappi Press.
- Liljenwall, R. (Ed.). (2004). *The power of point of purchase advertising: Marketing at retail*. Point-of-Purchase Advertising Intl.
- Linck, E. & Britz, H. (1990). Ink and Speck Removal Efficiency-A Matter of the Right Flotation Cells. In *Tappi Pulping Conference: [proceedings]* (pp. 123-131). Tappi Press.
- Lou, R., Wu, S., Lv, G., & Yang, Q. (2012). Energy and resource utilization of deinking sludge pyrolysis. *Applied Energy* 90(1): 46-50.
- Lund, H. F. (Ed.). (2001). *The McGraw-Hill Recycling Handbook* (2nd ed.). McGraw-Hill, Incorporated.
- MacGuire, F. (1997). Briefing. Paper Recycling: Exposing the Myths. Friends of the Earth. London, U.K.
- Marchildon, L. Castro, C., Lapointe, M. & Daneault, C. (1992). Comparison Between CO₂ and Air in the Batch Flotation. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 957-957). Tappi Press.
- Markström, H. (1999). *Testing methods and instruments for corrugated board* (5th ed.). Lorentzen & Wettre.

- Marques, S., Pala, H., Alves, L., Amaral-Collaco, M. T., Gama, F. M. & Girio, F. M. (2003). Characterisation and application of glycanases secreted by *Aspergillus terreus* CCM1 498 and *Trichoderma viride* CCM1 84 for enzymatic deinking of mixed office wastepaper. *Journal of Biotechnology* 100(3): 209-210.
- Masters, G. M., & Ela, W. P. (1991). *Introduction to environmental engineering and science* (Vol. 3). Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.
- Mauchauffé, R., Lee, S. J., Han, I., Kim, S. H., & Moon, S. Y. (2019). Improved de-inking of inkjet-printed paper using environmentally friendly atmospheric pressure low temperature plasma for paper recycling. *Scientific Reports* 9(1): 1-11.
- McCool, M. A. & Silveri, L. (1987). Removal of specks and nondispersed ink from a deinking furnish. *Tappi Journal* 77(11): 75-79.
- McKinney, R. W. (1988). Evaluation of deinking performance: a review of test methods. *Tappi Journal* 71(1): 129-131.
- Merck, E. (1974). *Testing of water*. Merck.
- Mirković, I., Bolanča, Z. & Majnarić, I. (2014). Prints recycling in function of the press conditions and substrate characteristics. *Procedia Engineering* 69: 150-157.
- Moe, S. T. & Røring, A. (2001). Theory and Practice of Flotation Deinking. In *6th Research Forum on Recycling [proceedings]* (pp. 55-60) PAPTAC.
- Mohandass, C. & Raghukumar, C. (2005). Biological deinking of inkjet-printed paper using *Vibrio alginolyticus* and its enzymes. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 32(9): 424-429.
- Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A. & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management* 29(1): 293-308.
- Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments*. John Wiley & sons.
- Moon, T. & Nagarajan, R. (1998). Deinking xerographic and laser-printed paper using block copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 132(2-3): 275-288.
- Moore, R. (2007). Myths about Chemically Produced Toner. VP Product Development, Katun Corporation. Διαθέσιμο σε: <http://www.katun.com/la/wp-content/uploads/2011/04/whitepaper-4946-ChemicalTNR.pdf>
- Mørkbak, A., Degn, P., & Zimmermann, W. (1999). Deinking of soy bean oil based ink printed paper with lipases and a neutral surfactant. *Journal of biotechnology* 67(2-3): 229-236.
- Munsell, J. (1864). *A chronology of Paper and Paper-Making* (3rd Ed.). J. Munsell.
- Murray, H. H. (2007). Clays. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Nie, X. & Miller, J. D. (1995). Thermogravimetric/mass spectrometric (TG/MS) characterization of toner particles from photocopied wastepaper and the impact of these features on flotation deinking. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 179-202). Tappi Press.
- Nie, X., Miller, J. D. & Yeboah, Y. D. (1998). The effect of ink types and printing processes on flotation deinking efficiency of wastepaper recycling. *Environmental Engineering and Policy* 1(1): 47-58.
- Nimmanterdwong, P., Boonprasop, S., Thummakul, T., Phongboonchoo, Y., Piumsomboon, P., Feng, Y. & Chalermssinsuwan, B. (2016). Statistical experimental design of a novel deinking reactor based on centrifugal force under electric field concept. *International Journal of Mineral Processing* 157: 120-127.

- Norman, J., Sell, N. & Danelski, M. (1994). Deinking laser-print paper using ultrasound. *Tappi Journal* 77(3): 151-158.
- Offill, L. G., & Venditti, R. A. (1995). Effect of Ultrasonic Treatment on the Size Distribution of Toner Particles in Wastepaper. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 53-60). Tappi Press
- Okada, E. & Urushibata, H. (1991). Deinking of Toner Printed Paper. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 857-864). Tappi Press
- Oliveira, A. P., Torem, M. L. (1996). The influence of some metallic cations on deinking flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 110(1): 75-85.
- Olson, C., Richmann, S., Sutman, F. & Letscher, M. (1993). Deinking of laser-printed stock using chemical densification and forward cleaning. *Tappi Journal* 76(1): 136-144.
- Ortner, H. E. (1987). The Flotation Deinking. *Pulp and Paper Manufacture (3rd ed., Vol. III)*. Hamilton F., Leopold, B. & Kocurek, M. J. (Eds.) (pp. 206-207) Tappi.
- Pan, R., Bousfield, D. W. & Thompson, E. V. (1992). Modelling particle-bubble dynamics and adhesion in air bubble/solid particle/liquid systems. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 941-941). Tappi Press.
- Pala, H., Mota, M. & Gama, F. M. (2004). Enzymatic versus chemical deinking of non-impact ink printed paper. *Journal of Biotechnology* 108(1): 79-89.
- Pala, H., Mota, M. & Gama, F. (2006). Factors influencing MOW deinking: Laboratory scale studies. *Enzyme and Microbial Technology* 38(1-2): 81-87.
- Park, J., & Park, K. (2001). Improvement of the physical properties of reprocessed paper by using biological treatment with modified cellulase. *Bioresource Technology* 79(1): 91-94.
- Pathak, P., Bhardwaj, N. K., & Singh, A. K. (2011). Optimization of chemical and enzymatic deinking of photocopier waste paper. *BioResources* 6(1): 447-463.
- Patt, R., Kordsachia, O., Süttinger, R., Ohtani, Y., Hoesch, J. & Ehrler, P. (2000). Paper and Pulp. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Pelach, M. A., Pastor, F. J., Puig, J., Vilaseca, F., & Mutje, P. (2003). Enzymic deinking of old newspapers with cellulase. *Process Biochemistry* 38(7): 1063-1067.
- Petzold, G. & Schwarz, S. (2015). Investigation of an improved deinking process of waste paper: The influence of surface tension and charge in suspension on ink removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 480: 398-404.
- Pinder, K. L. & Carriere, S. (1996). Low Temperature Deinking of Xerographically Printed Office Recovered Paper: Particle Size Reduction. *Progress in Paper Recycling* 5: 58-66.
- Pinnington, T. (2005). *The Corrugated Industry: In Pursuit of Excellence*. Michael Brunton.
- PITA Raw Materials Working Group (2005). PITA guide to commonly used test methods for paper and board. Διαθέσιμο σε http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2391_TestMethods.pdf (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- Polaina, J. & MacCabe, A. P. (Eds.) (2007). *Industrial Enzymes: Structure, Function and Applications*. Dordrecht: Springer.
- Puneet, P., Bhardwaj, N. K., & Singh, A. K. (2010). Enzymatic deinking of office waste paper: an overview. *IPPTA* 22(2): 83-88.

- Qian, Y. & Goodell, B. (2005). Deinking of laser printed copy paper with a mediated free radical system. *Bioresource Technology* 96(8): 913-920.
- Quick, T. H. (1981). *U.S. Patent No. 4,276,118*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Quick, T. H. & Hodgson, K. T. (1986). Xerography deinking - a fundamental approach. *Tappi Journal* 69(3): 102-106.
- RDC & Pira (2003). Evaluation of Costs and Benefits for the Achievement of Reuse and Recycling Targets for the Different Packaging Materials in the Frame of the Packaging and the Packaging Waste Directive 94/62/EC. Διαθέσιμο σε: <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/packaging/costsbenefits.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- Rozic, M., Macefat Rozmaric, M. & Orescanin, V. (2005). Elemental analysis of ashes of office papers by EDXRF spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 229(1): 117-122.
- Rutland, M., & Pugh, R. J. (1997). Calcium soaps in flotation deinking; fundamental studies using surface force and coagulation techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 125(1): 33-46.
- Saint Amand, F. J. (1999). Hydrodynamics of deinking flotation. *International Journal of Mineral Processing* 56(1): 277-316.
- Sauvé, C. P. (1999). The effect of flotation deinking process parameters on air bubble size and deinking efficiency (Doctoral dissertation, McGill University Libraries).
- Saxena, A. & Prakram, S. (2017). Role of various enzymes for deinking paper: a review. *Critical Reviews in Biotechnology* 37(5): 598-612.
- Scott, W. E. (1989). *Properties of paper: An introduction*. Tappi Press.
- Seifert, P. (1997). Deinking Technology Basics. *Paper Recycling Challenge, Vol. 2: Deinking and Bleaching*. Doshi, M. R., Dyer J. M. (Eds.) Doshi & Associates Inc.
- Shrinath, A., Szewczak, J. T., & Bowen, I. J. (1991). A review of ink-removal techniques in current deinking technology. *Tappi Journal* 74(7): 85-93.
- Singh, A., Yadav, R. D., Kaur, A. & Mahajan, R. (2012). An ecofriendly cost-effective enzymatic methodology for deinking of school waste paper. *Bioresource Technology* 120: 322-327.
- Sipi, K. (2002). Toner-paper interactions induced by the fixing process in electrophotographic printing. *Licentiate's Thesis, HUT, Finland*.
- Skals, P. B., Krabek, A., Nielsen, P. H. & Wenzel, H. (2008). Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry. *International Journal of Life Cycle Assessment* 13(2): 124-132.
- Snyder, B. A., Schmidt, D. C. & Berg, J. C. (1993). Characterization and flotation studies of electrostatic inks. *Progress in paper Recycling* 3(1) 17-26.
- Snyder, B. A. & Berg, J. C. (1994). Effect of particle size and density in flotation deinking of electrostatic papers. *Tappi Journal* 77(7): 157-159.
- Soni, R., Nazir, A., Chadha, B. S. & Saini, H. S. (2008). Novel sources of fungal cellulases for efficient deinking of composite paper waste. *Bioresources* 3(1): 234-246.
- Spangenberg, R. J. (Ed.) (1993). *Secondary fiber recycling*. Tappi Press.

- Sreenath, H. K., Yang, V. W., Burdsall Jr, H. H. & Jeffries, T. W. (1996). Toner removal by alkaline-active cellulases from desert Basidiomycetes. In *ACS Symposium Series* (Vol. 655, pp. 267-279). Washington, DC: American Chemical Society.
- Statista. (n.d.). Statista. Διαθέσιμο σε: <https://www.statista.com>
- Stawicki, B., & Read, B. (Eds.) (2010). *The Future of Paper Recycling in Europe: Opportunities and Limitations: COST Action E48*. Paper Industry Technical Association.
- Strasser, S. (1999). *Waste and want. A social history of trash*. Macmillan
- Stryer, L. (1994). *Βιοχημεία*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Sutman, F. J., Philippe, I. J. & LeBlanc, P. (1994). Medium consistency forward cleaning development for laser deinking systems. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 309-406). Tappi Press.
- Sykes, M., Jeffries, T., Abubakr, S., & Klungness, J. & Cropsey K. (1995). Enzymatic deinking of sorted mixed office waste: recommendations for scale-up. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 61-64). Tappi Press.
- Tappi Methods [T 211 om-93, T413 om-93].
- Theander, K., & Pugh, R. J. (2004). Surface chemicals concepts of flotation de-inking. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 240(1-3): 111-130.
- Thompson, C. G. (1992). *Recycled papers: the essential guide*. The MIT Press.
- Thompson, G. & Forster, C. (2003). Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. *Water Research* 37(11): 2636-2644.
- Thompson, R., Manning, A. & Lane, J. (2000). An investigation of the effect of temperature and exposure to ultrasound on the de-inking of mixed recoverable office waste. *Surface Coatings International* 83(7): 322-328.
- Tsatsis, D. E. & Koroneos, C. J. (2009). Environmental Impacts of Corrugated Cardboard Life Cycle. *1st International Exergy, Life Cycle Assessment, and Sustainability Workshop & Symposium (ELCAS)*.
- Tsatsis, D. E., Papachristos, D. K. & Economides, D. G. (2011). Biological Deinking For Recycling Of Xerographic Printed Papers. *2nd International Exergy, Life Cycle Assessment, and Sustainability Workshop & Symposium (ELCAS)*.
- Tsatsis, D. E., Papachristos, D. K., Valta, K. A., Vlyssides, A. G. & Economides, D. G. (2017). Enzymatic deinking for recycling of office waste paper. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(2): 1744-1753.
- Tsatsis, D. E., Valta, K. A., Vlyssides, A. G., & Economides, D. G. (2019). Assessment of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(4): 103258.
- Turai, L. L. & Teng, C. H. (1978). Ultrasonic deinking of waste paper. *Tappi Journal* 61(2): 31-34.
- Turvey, R. W. (1991). An Overview on the Deinking Process. *22nd International Symposium on Wet End Chemistry Developments for the 90's in Miami*.
- Urbani, T. J. (2001). Effect of corrugated flute shape on fibreboard edgewise crush strength and bending stiffness. *Journal of Pulp and Paper Science* 10: 330-335.
- Van de Ven, T. G., Sauvé, C. P. & Garnier, G. (2001). Deinking of recycled fibers in a flotation flow loop. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 192(1-3): 53-60.

- Vashisth, S., Bennington, C. P., Grace, J. R., & Kerekes, R. J. (2011). Column Flotation Deinking: State-of-the-art and opportunities. *Resources, Conservation and Recycling* 55(12): 1154-1177.
- Vidotti, R. M., Johnson, D. A., & Thompson, E. V. (1992). Comparison of Bench Scale and Pilot Plant Flotation of Photocopies Office Waste Paper. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 643-643). Tappi Press
- Vidotti, R. M., Johnson, D. A. & Thompson, E. V. (1995). Hydrodynamic particle volume and its relationship to mixed office waste paper flotation efficiency. Part I. In *Tappi Pulping Conference [proceedings]* (pp. 203-214). Tappi Press.
- Vidotti, R. M., Johnson, D. A. & Thompson, E. V. (1997). Influence of toner detachment during mixed office waste paper repulping on flotation efficiency, Part I: Particle Fractionation. *Pulp and Paper Canada* 98(4): 55-59.
- Viesturs, U., Leite, M., Eisimonte, M., Eremeeva, T. & Treimanis, A. (1999). Biological deinking technology for the recycling of office waste papers. *Bioresource Technology* 67(3): 255-265.
- Virtanen, Y. & Nilsson, S. (2013). *Environmental impacts of waste paper recycling*. Routledge.
- Vyas, S. & Lachke, A. (2003). Biodeinking of mixed office waste paper by alkaline active cellulases from alkalotolerant *Fusarium* Sp. *Enzyme and Microbial Technology* 32(2): 236-245.
- Wagner, J., Putz, H.-J., Schabel, S. & Faul, A. (2004). Development of a European Deinkability Test Method and Results of Selected Types of Printed Products. In *7th Research Forum on Recycling*. Quebec. Διαθέσιμο σε: https://www.researchgate.net/profile/Andreas_Faul/publication/242151224_Development_of_a_european_deinkability_test_method_and_results_of_selected_type_of_printed_products/links/568ba75b08ae1975839f8a4f/Development-of-a-european-deinkability-test-method-and-results-of-selected-type-of-printed-products.pdf (τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2019)
- Wang, J., Wan, J., Ma, Y., & Wang, Y. (2019). Macroscopic and microscopic properties of fibers after enzymatic deinking of mixed office waste paper. *Cellulose* 26(18): 9863-9875.
- Welt, T. (1996). *Enzymatic deinking effectiveness and mechanisms* (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).
- Welt, T. & Dinus, R. J. (1994). Enzymatic deinking-a review. Institute of Paper Science and Technology. Διαθέσιμο σε: <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/1836/tps-542.pdf> (τελευταία επίσκεψη Μάρτη 2019)
- Woodward T.W. (1991). Deinking chemistry. In *Tappi Chemical Processing Aids Short Course Notes* (pp. 85-105). Tappi Press.
- World Resources Institute (2007). Διαθέσιμο σε: www.wri.org
- World Resources Institute. (n.d.). Διαθέσιμο σε: www.wri.org
- Xerox. (1999). The story of xerography. Διαθέσιμο σε: <https://www.xerox.com/downloads/usa/en/s/Storyofxerography.pdf> (τελευταία επίσκεψη Φεβρουάριος 2018)
- Xing, Y., Gui, X., Pan, L., Pinchasik, B.-E., Cao, Y., Liu, J., . . . Butt, H.-J. (2017). Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation. *Advances in Colloid and Interface Science* 246: 105-132.
- Xu, Q., Fu, Y., Gao, Y., & Qin, M. (2009). Performance and efficiency of old newspaper deinking by combining cellulase/hemicellulase with laccase-violuric acid system. *Waste management* 29(5): 1486-1490.
- Virtanen, Y., & Nilsson, S. (2013). *Environmental impacts of waste paper recycling*. Routledge.

- Yarar, B. (2000). Flotation. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Zeyer, C., Joyce, T. W., Heitmann, J. A. & Rucker, J. W. (1994). Factors influencing enzyme deinking of recycled fiber. *Tappi Journal* 77(10): 169-177.
- Zhang, X., Renaud, S., & Paice, M. (2008). Cellulase deinking of fresh and aged recycled newsprint/magazines (ONP/OMG). *Enzyme and microbial technology* 43(2): 103-108.
- Zhao, Y., Deng, Y. & Zhu, J. Y. (2004). Roles of surfactants in flotation deinking. *Progress in paper recycling* 14(1): 41-45.
- Zhenying, S., Shijin, D., Xuejun, C., Yan, G., Junfeng, L., Hongyan, W. & Zhang, S. (2009). Combined de-inking technology applied on laser printed paper. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48(2): 587-591.
- Zhu, J. Y., Tan, F., Scallon, K. L., Zhao, Y. L. & Deng, Y. (2005). Deinking selectivity (Z-factor): a new parameter to evaluate the performance of flotation deinking process. *Separation and Purification Technology* 43(1): 33-41.
- Zollner, H. K. & Schroeder, L. R. (1997). Enzymatic deinking of non-impact printed white office paper with α -amylase. In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 403-409). Tappi Press.
- Zollner, H. K., & Schroeder, L. R. (1998). " α -Amylase-Assisted Deinking of Copy Paper-Part 2". In *Tappi Recycling Symposium [proceedings]* (pp. 261-275). Tappi Press.
- Βαλτά, Α. (2015). Έρευνα ελληνικής και ξένης αγοράς για τα πληρωτικά υλικά. Έργο ΜΕΟΠΥ. Αθήνα: ΙΓΜΕ.
- ΕΛΣΤΑΤ (2016). Ελληνική Στατιστική Αρχή. Διαθέσιμο <http://www.statistics.gr/> (τελευταία επίσκεψη 21.02.2018)
- ΕΥΔΑΠ (n.d.). Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας. Διαθέσιμο σε: www.eydap.gr (τελευταία επίσκεψη 10.12.2017)
- Καρακασίδης, Ν. (1999). Όργανα και μέθοδοι ποιοτικού ελέγχου. Ελληνικό Ινστιτούτο Συσκευασίας, Ελληνικός Οργανισμός Εξωτερικού Εμπορίου.
- Κίτσος, Χ. Π. (1994). Στατιστική Ανάλυση Πειραματικών Σχεδιασμών. Αθήνα: Εκδόσεις Νέων Τεχνολογιών.
- Κλώνης, Ι. (1997). *Ενζυμική Βιοτεχνολογία*. Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Λούκος, Χ., Ματθαίου, Σ., Αλεξίου, Μ., Εμμανουλοπούλου, Ε., Μαλακού, Μ., Βλέσσας, Μ. & Μανσούρ, Κ. (2008). *Βιομηχανίες χάρτου στην Ελλάδα (19ος-20ος αιώνας)*. Πολιτιστικό Ίδρυμα Ομίλου Πειραιώς.
- Μακρής, Β. Ι. & Κέκος, Δ. (2001). *Αρχές Βιοτεχνολογίας*. Σημειώσεις μαθήματος. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
- Μανσούρ, Α. Κ. (2001). Το Χαρτί/Χαρτόνι στη Συσκευασία Τροφίμων. 2ο Διεθνές Συνέδριο Τεχνολογίας Τροφίμων Αρτοποιίας, Ζαχαροπλαστικής και Παγωτού. Πειραιάς: Πανελλήνια Ένωση Τεχνολόγων Τροφίμων.
- Μανσούρ, Κ. (2008). Προσωπική επικοινωνία με τον Κ. Μανσούρ, Χημικό Χαρτοποιίας.
- Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας. (2011β). *Οδηγία Εργασίας ΟΕ-504Α-12: Προσδιορισμός Υγρασίας σε Στερεά*. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- Οικονομίδης, Δ. (1989). *Τεχνολογία Βιομηχανικής Αξιοποίησης των Κυτταρινούχων Φυτικών Υλών*. Σημειώσεις του μαθήματος "Οργανικών Χημικών Βιομηχανιών" Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

- Οικονομίδης, Δ. (2005). *Ανακύκλωση Παλιόχαρτου*. Σημειώσεις του μαθήματος "Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Καθάρων Βιομηχανιών". Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- Στατιστική βάση δεδομένων του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργία των Ηνωμένων Εθνών. (n.d.). Διαθέσιμο σε <http://www.fao.org/faostat/en/#home>
- Σταφυλίδης (2009.). *Λεξικό τεχνολογίας & επιστημών*. Αθήνα: Εκδόσεις Σταφυλίδη.
- Σύμπραξη γραφείων μελετών. (1991). *Η Οδηγία 96/61/ΕΚ για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Περιορισμό της Ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές Προτάσεις για τις Διαθέσιμες Τεχνικές. Παραγωγή Χαρτοπολτού, Χάρτου & Χαρτονιού. Βαφεία Φινιριστήρια. Δέψη Δέρματος*. Αθήνα: ΥΠΕΧΩΔΕ.
- Τσάτσης, Δ. Ε. (2008). *Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων ανακυκλωμένου χαρτιού συσκευασίας (και διαχείριση ενέργειας και αποβλήτων) (Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία)*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Τσάτσης, Δ. Ε., Καλοφωτιάς, Η. Β., Διαμαντής, Γ. Ι. & Οικονομίδης, Δ. Γ. (2009). Μελέτη της αποτελεσματικότητας απομελάνωσης χαρτιών τυπωμένων σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και εκτυπωτές laser. *7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής [πρακτικά]*. Πάτρα: ΠΕΣΧΜ.
- Τσάτσης, Δ. Ε., Καρούσης, Α. Ι. & Οικονομίδης, Δ. Γ. (2007). Αξιολόγηση της Επίπλευσης ως Διεργασίας Απομελάνωσης σε Χαρτιά που Συνιστούν Απορρίμματα Γραφείου Συνεδρίου. *6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής [πρακτικά]*. Αθήνα: ΠΕΣΧΜ.
- Φιλιππακοπούλου, Θ. (2007). *Μελέτη Λεύκανσης Απομελανωμένου Παλιόχαρτου Εφημερίδων και Περιοδικών (Διδακτορική Διατριβή)*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Φιλίππου, Ι. Λ. (1986). *Χημεία και χημική τεχνολογία του ξύλου*. Θεσσαλονίκη: Γιαχούδη-Γιαπούλη.
- Χαλκιοπούλου, Φ. (2008). *Η παραγωγή των ανθρακικών πληρωτικών στην Ελλάδα Σήμερα*. Διακριτικό 3190484: Ενδιάμεσες – Συνδυαστικές Μελέτες – Εκθέσεις. Αθήνα: ΙΓΜΕ.