

Papíripari rostanyagok kolloidkémiai szerkezetének vizsgálata víz közegben színezékrészecskék adszorpciójával*

Koltai László – Borbély Endréné Dr. – Dr. Erdélyi József**

Kulcsszavak: lucfenyő cellulóz, őrlés, fajlagos felület, metilénkék adszorpció

Keywords: spruce cellulose, beating, specific surface, methylene blue adsorption

Summary

Investigation of colloid chemical structure of the paper industry fibres by a colour particles adsorption method in water medium.

In the course of the laboratory tests surfaces of different grades of spruce cellulose fibres beaten to a different extent and cooked in different way were determined using the molecular methylene blue adsorption method in liquid medium.

It was stated that the higher the freeness is, the bigger the specific surface indicated by the methylene blue adsorption will be (Fig. 6). In the growth of the „methylene blue surface” both the fibre disruptions in the amorphous spaces and the loosening of the fibril bundles composing the fibres do play role, because they increase the accessibility of the surfaces for the methylene blue molecules. Size of the „methylene blue surface” falls in case of the investigated spruce celluloses samples with average freeness (55 SRo) within the range of 20-60 m²/g.

Bevezetés

A papírok egyik legfontosabb alapanyaga a fehéritett és fehéritetlen szulfát és szulfít cellulóz. Az utóbbit – kielégítően kiőrölve – nagy szilárdságú műszaki és csomagolópapírok, az előbbit dobozok felületi rétegeként és igényes papírokhöz használják. A szilárdság és a rugalmasság a papír fontos tulajdonságai, melyeket nagymértékben a papírok rostanyagának összetétele és az egyes cellulózok fizikai, kémiai jellemzői határozzák meg. A papírok permeabilitása szempontjából is rendkívüli fontosságú a felhasználásra kerülő cellulózok rostszerkezetének ismerete.

A papírgyártás során lejátszódó folyamatok megismeréséhez szükséges az őrlés, illetve a szuszpendálás során bekövetkező változások (roströvidülés, fibrilláció) mértékének vizsgálata egzakt fizikai-kémiai módszerekkel.

A cellulózrostok kolloid szerkezetének vizsgálatát célszerű nedves állapotban végezni, mert szárít-

tás hatására a kolloid szerkezete irreverzibilisen megváltozik. A rostszerkezet változik a feltárás és az őrlés során is. E változások követése lehetséges, ha különböző méretű részecskék a rostra adszorbeált mennyiségét mérjük és a részecskék helyigényének megfelelően kiszámítjuk a különböző felületek (molekuláris, kolloid, durva) nagyságát. E felületek változásával jellemezhetjük a cellulózrost átalakulását. A módszer használhatóságának feltétele, hogy az adszorptívum részecskék a roston monomolekuláris réteget képezzenek [1].

Munkánk során különböző mértékben őrlött, eltérő módon feltárt lucfenyő cellulózrostok különböző rendű felületeinek meghatározásával foglalkoztunk, folyadék közegben végbemenő molekuláris metilénkék adszorpciók módszer alkalmazásával.

Kutatásunk célja az volt, hogy az elméleti kolloidkémiai megfontolások alapján korábban kidolgozott kísérleti módszereket továbbfejlesszük és megvizsgáljuk alkalmazási lehetőségeiket.

A fajlagos felület fogalma és meghatározása

Fajlagos felületen a tömeg- vagy térfogategységre vonatkoztatott összfelületet értjük, mértékegysége: m²/g vagy m²/cm³.

A rostok fajlagos felületének változása befolyásolja a papír szilárdsági tulajdonságait, opacitását, töltőanyag megkötését és egyéb nyomdatechnikai tulajdonságait is. Papíripari szempontból a külső felület számít, mivel ez ad lehetőséget a H-hidak kialakulására, ami a fent említett technológiai paramétereket nagymértékben meghatározza.

Őrlés hatására a fajlagos felület növekedése következik be, mivel a rostokon a primer sejtfal leszakadása után gyorsul a szekunder sejtfal duzzadása, az így felszínre került szekunderfal fibrillálódik, valamint a felszínre került hemicellulózok vízmegkötő képessége látszólagosan növeli a külső felületre jellemző számértéket [2].

A fajlagos felület meghatározásának módszerei:

A cellulózhoz leggyakrabban alkalmazott felületmérési módszerek:

*Közlésre elfogadva 2005. november 25-én.

**Szerzők a Budapesti Műszaki Főiskola, Csomagolás- és Papírtechnológiai Tanszék munkatársai

- geometriai módszer (öröletlen rostoknál, mikroszkópos mérésen alapszik)
- optikai módszer (az áteresztett fény szóródásán alapszik)
- felületi katalitikus módszer, (felületi ezüst koloid katalízise a H_2O_2 bomlásán alapul)
- folyadék áteresztéses módszer, (rostszűrőágyon átáramlott víz sebességén alapul)
- gázadszorpciós módszer, (BET N_2 által megközelített felület száraz rostonál)
- színezékoldatok adszorpcióján alapuló módszer, (rost felületén adheráló részecskék)

A felsorolt felületvizsgáló módszerek igen gyakran eltérő eredményeket adnak, így a fajlagos felület és a papírtulajdonságok közötti kapcsolat megállapítása nagyon megnehezül [2].

Fajlagos felületvizsgálat adszorpciós módszerekkel

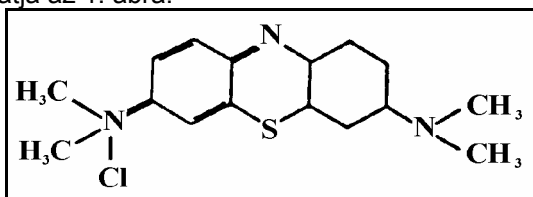
Az adszorpciós folyamatok határfelületen játszódnak le. A koloid részecskék esetén is vannak belső és felületi molekulák, amelyek energiaállapota eltérő, mivel a felületi molekulák szabad erőtere felületi többlet-energiaként jelentkezik.

A fajlagos felület meghatározására alkalmas egyik módszer valamely színezék adszorbeálása a felületen. Az adszorbeált színezék mennyiségéből a felület nagysága kiszámítható. Erre a célra a metilénkék, illetve a kongóvörös színezék alkalmazása terjedt el.

Ha szilárd részecskéket oszlatunk el folyékony közegben és a folyadékban oldott anyagok vannak, leszoríthatják a felületről az oldószer molekulákat míg maguk a szilárd felületre felhalmozódva a határfelületi energia csökkentését idézik elő. A koncentráció csökkenéséből kiszámítható, hogy mennyivel több oldott anyag van a felületi rétegben ahhoz képest, mintha ott is akkora lenne a töménység, mint az oldat belsejében. Ez a mennyiség az összes felületi többlet. Ezt a többletet a határfelület nagyságára, vagy annak hiányában a szilárd fázis tömegére vonatkoztatjuk. Az így kapott mennyiség a fajlagos adszorbeált mennyiség, melynek jele: mS [2, 3].

Metilénkék adszorpció

A metilénkék a tiazinszínezékek csoportjába tartozik. Alapvegyülete a fentazin és ennek aminoszármazéka. Vizes oldatban a színezékmolekulák kationos formában vannak jelen. Gyorsan felhúzó és erősen megkötő bázisú színezék. A molekula szerkezeti képletét mutatja az 1. ábra.



1. ábra. A metilénkék szerkezeti képlete
Fig. 1 Structure of the methylene blue

A lignin -COOH-csoportjaival, amelyek vizes közegben -COO- anionra disszociálnak, könnyen reakcióba lép. A fehéritetlen vagy lignintartalmú rostokhoz jobban kötődik ionos kötéssel. A metilénkék moláris tömege 302 g/mol. A színezékmolekulák helyigényéből számolva megállapítható, hogy 1 mg metilénkék 1 m² felületet mér [1].

A papír fajlagos felülete

A papírt különálló rostok és rosttörmelékek rugalmas hálózata alkotja. A papírt alkotó rostok és a papír tulajdonságai közötti összefüggés megértéséhez tanulmányozni kell a felületi tulajdonságokat. Az egyik ilyen tulajdonság a külső fajlagos felület, mivel bizonyos értelemben ez a tulajdonság hordozza magában azt a lehetőséget, hogy a rostok között másodlagos kötések alakuljanak ki. Nedves állapotban a rostanyag fajlagos felülete közvetlen összefüggésben áll a rostanyag víztelenedési jellegzetességeivel, és a töltőanyag, kötőanyag, műgyanták stb. visszatartásával. A szabad rostok felülete határozza meg a papír sok tulajdonságát, többek között az átlátszatlanságát, a fényvisszaverő képességét, a porozitását és a nyomdafesték tapadását.

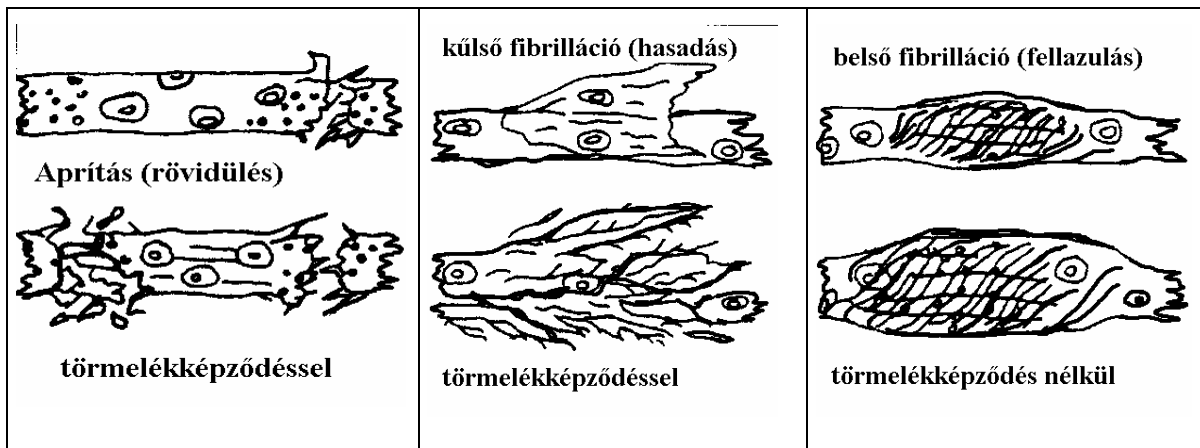
Különbséget kell tennünk a rostok összes fajlagos felülete és külső fajlagos felülete között. Egy porózus anyag külső felületének pontos meghatározása egyáltalán nem könnyű feladat. Olyan felületek vannak, amelyek valójában kétfázisúak. Ismerni kell, hogy a cellulóz-hemicellulóz-lignin komplex körül milyen fázis van, hogy meghatározható legyen melyik hogyan járul hozzá a teljes felülethez.

A papír szilárdsági tulajdonságai szempontjából a rost azon felületei lényegesek, amelyek egymással kapcsolatba léphetnek. Ez a felület befolyásolja a szárítási tulajdonságokat és a töltőanyagok adhézióját is. Ezt a felületet nevezzük külső felületnek [2, 3].

A rostok felületi tulajdonságainak változása őrlés hatására

A papíripari féltermékgyártás rostjai nem alkalmasak arra, hogy belőlük közvetlenül papírt gyártsanak. Legkülső rétegük a primer sejtfal rugalmatlan, fajlagos felülete és duzzadási hajlama korlátozott, így a rostok képlékenysége kicsi, felületük nem optimális a rost-rost kötés kialakulására. Őrléskor a rostokban legalább három folyamat játszódik le: aprítás, külső és belső felületnövekedés.

Tökéletes lapképzés csak helyesen őrlött rostanyagból lehetséges. Az őrlés igen bonyolult folyamat, elsősorban azért, mert a különböző eredetű nyersanyagok eltérő kezelést igényelnek.



2. ábra. A rostokon az őrlés során bekövetkező változások alaptípusainak sematikus ábrázolása
Fig. 2 The basic changing-types of fibres during beating (schematic)

A rosttulajdonságoknak az őrlés során bekövetkező változásai – a papíriparban általánosan használt empirikus mérőszám – a Schopper–Riegler-fok növekedésében tükröződik. A rost őrlési fokát jellemző Schopper–Riegler-fokot elvileg mindazon tényezők befolyásolják, amelyek a rostokból kialakuló vázszerkezetre hatással vannak. Ilyen tényezők:

- a rostok fajlagos felülete,
- a rostok mérete és méreteloszlása,
- a rostok alakja és mikroszerkezete,
- a rostok adhéziója.

Az érintkező felületek méretét a rost hosszának és átmérőjének, illetve falvastagságának viszonya, valamint a rosthosszúság-megoszlás befolyásolja. Az érintkező felületek között létrejövő kötések száma a kémiai összetételtől, valamint a rost felületének morfológiájától függ.

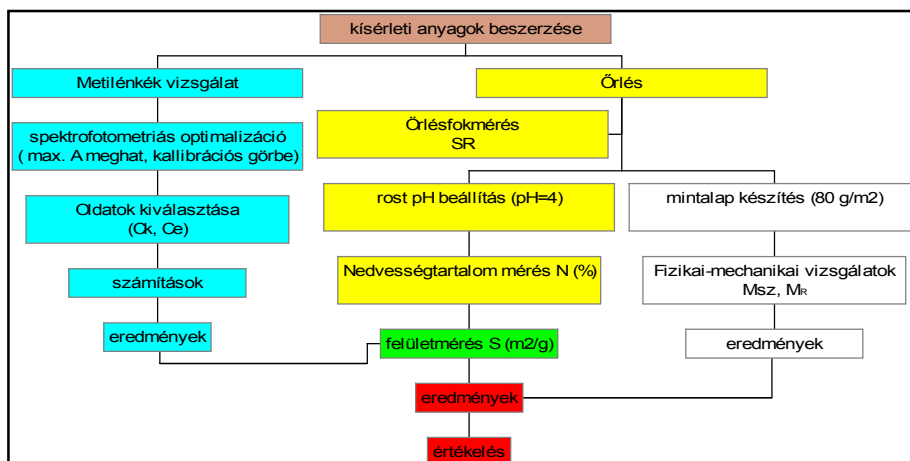
Ezek alapján megállapítható, hogy a rostanyag őrléssel elérhető tulajdonságainak, valamint az őrlésnél fellépő jelenségek és azoknak a lapképzésre és a lap szilárdsági tulajdonságaira kifejtett hatásának megítélésére az érintkező felületek méretét meghatá-

rozó módszerek, valamint kötési pontok száma, a kötés erősségére utaló módszerek a legalkalmasabbak.

Két rost sok ponton történő érintkezésének egyik feltétele, a nagy fajlagos felület. A fajlagos felület mérésével jól jellemezhető az őrlés előrehaladtával a rostok állapota és azoknak a lapképzés során a szilárdsági tulajdonságokra kifejtett hatása.

A papírok rostanyaga fajlagos felületének vizsgálata

A vizsgálatokhoz szükséges anyagok beszerzése után az elvégzendő feladatok alapvetően két részre oszthatók. El kellett végezni a cellulózzrostok őrlését, és elő kellett készíteni a metilénkék vizsgálatot. Az őrlés során a megfelelő őrlésfok elérésénél vett mintákat két részre választottuk. A rostanyag egy részéből 80 g/m²-es lapokat készítettünk a fizikai, mechanikai vizsgálatokhoz, a fennmaradó cellulóz mintákat nedves állapotban előkészítettük a felületvizsgálatra, beállítva a pH értéküket és meghatározva a nedvességtartalmukat. Az adszorpciós vizsgálatot követően összefüggést kerestünk a felületértékek és a rostanyagból készített lapok szilárdsági paraméterek között.

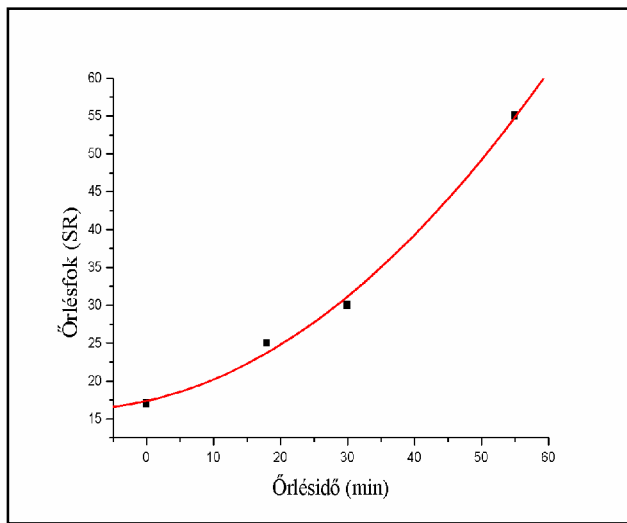


3. ábra. A kísérleti munka fázisai
Fig. 3 Phases of the experimental work

A cellulóz rostok őrlése

A cellulózmintákat laboratóriumi Walley hollandi típusú berendezésben 10, 30, 50, 70 SR^o eléréséig őrltük. A berendezés nagyjából hasonló szerkezeti megoldású, mint az üzemi hollandik. Lényeges eltérés abban van, hogy az öljnyomás nem a dobkés, hanem az alapkés emelésével, illetve süllyesztésével változtatható. A dob fordulatszáma 500/perc.

Az őrléshez, a cellulózrost fajtájától függően, 1-4 g/100 cm³ töménységű szuszpenzió szükséges. Az őrlésfokot a szabványosított módszerrel mértük, az őrlésgörbe minden pontját 3 párhuzamos mérés eredményét átlagolva vettük fel. A változást jól szemlélteti a 4. ábrán a félcellulóz őrlésgörbéje.



4. ábra. A félcellulóz őrlésgörbéje: $f(x) = 17,3461 + 0,1945X + 0,0088X^2$ (Regressziós tényező: $R = 0,9961$)

Fig. 4 Beating curve of the half cellulose

A kívánt őrlésfok elérésekor a mintákból a lapképzéshez és a felületvizsgálathoz szükséges mennyiségű anyagot kivéve, Ernst Hage típusú laboratóriumi lapképző berendezésen víztelenítettük oly mértékben, hogy a szárazanyag tartalmuk 15-20% közötti érték legyen. Végül a nedves rostanyag mintákat vízgőzzáró műanyag (PE) tasakokban légmentesen lezárva majd hűtőszekrénybe téve a felhasználásig + 4 °C-on tároltuk.

Az elérő módon feltárt és kiőrölt cellulózokból az automata lapképző berendezés segítségével 80 g/m²-es lapokat készítettünk.

A mintadarabok kondicionálása után a lapokon végzett szakítószilárdság és repesztőnyomás vizsgálatok eredményeiből meghatároztuk a MF szakítási mutató és az MR repesztési mutató értékét pontonként 5 párhuzamos vizsgálatot végezve.

Az adszorpció mértékének meghatározása

A víztartalmú cellulózrostok kolloid szerkezetének megállapítására alkalmas vizsgálati módszerek különösen fontosak, hiszen a nedves cellulózrost megszárítása irreverzibilis szerkezetváltozással jár. Vizs-

gálatunk egyik legfontosabb jellemzője, hogy a módszer víztartalmú rostoknál alkalmazzuk, tehát a kolloid szerkezetet abban az állapotában ismerjük meg, amelyben a vízben szuszpendált rostot felhasználják a papírgyártás során. Munkánkhoz a vízközegben való részecske adszorpció alkalmazását választottuk, adszorptívumként metilénkék színezéket használtunk [3.4].

A metilénkék adszorpció optimalizálása

Az abszorbancia-koncentráció függvény meghatározása

A metilénkékből először, 4-es pH értékű 3 mmol/dm³ koncentrációjú törzsoldatot, majd az oldatból hígítással különböző koncentrációjú oldatsorozatokat készítettünk.

A kalibrációs egyenes elkészítése céljából megmértük ezen oldatok abszorbanciáját a $\lambda = 480$ nm-es hullámhosszon a Spektromom 204-es típusú spektrofotométerrel volfram fényforrást használva.

A abszorbancia-koncentráció függvény meghatározásának célja, hogy az ismert koncentrációjú oldatok segítségével, az adszorbeálás utáni ismeretlen koncentrációjú oldatok metilénkék tartalmát meghatározhassuk.

Ez úgy történik, hogy miután az ismert töménységű színezék oldatból bizonyos mennyiségű oldott részecske a rost felületére adszorbeált, szűrés után visszamérjük a szűrletben a maradék színezék mennyiségét. Ehhez a szűrlet abszorbancia értékének megmérése után az abszorbancia-koncentráció függvény segítségével számítható a töménység. A két koncentráció különbségéből számítható a metilénkék molekulák maximálisan adszorbeálódott hányada, és ezzel megközelítőleg meghatározható a rost fajlagos felülete.

Felmerülhet a kérdés, hogy miért a 480 nm-es hullámhosszon fotometrálunk, és miért nem az oldat fényelnyelési maximumán? A válasz a mérési módszer pontosságával és a vizsgálat során elkövethető hibák számának minimalizálásával hozható összefüggésbe. A módszer fejlesztése során a gyakorlat azt mutatta, hogy a legnagyobb lehetőség a hibák elkövetésére az adszorpció utáni szűrletek visszamérésénél volt. A metilénkék oldat fényelnyelési maximuma a $\lambda = 655$ nm körüli értéknél található, azonban ezen a hullámhosszon az oldatok fotometrálása csak igen nagy hígítással oldható meg. Egyes esetekben az oldatok töménysége miatt akár 100-szoros hígítást is alkalmazni kell ahhoz, hogy azok a spektrofotométerrel mérhetőek legyenek – és ekkor van a legnagyobb esélye a koncentrációk és végső soron a fajlagos felület értékeinek torzulására.

Ezért, ha a kisebb hullámhosszon végezzük a mérést, nagyobb koncentrációjú oldatokat kisebb hígítással is meg lehet határozni. Igaz ugyan, hogy nem a maximumon végzzük a mérést, de összességében kisebb hibát követünk el, mintha az oldatokat nagy arányban kellene hígítani.

A minták pH értékének beállítása

A kolloid rendszerek stabilitása szempontjából fontos volt a minták pH értékének beállítása is. A vizsgált cellulózrostok Zéta-potenciálja pH = 4 értéknél negatív előjelű. Kationos és anionos színezék-adszorpcióval megállapított izoelektromos pontjaik pH = 2.90 – 3.05 közé estek.

Így a feltárás után a cellulózokat a vízzel átmostuk, majd ~0.01 mol/l koncentrációjú HCl- illetve NaOH-oldattal 3.9 – 4.1 pH értéket állítottunk be.

A maximális koncentrációjú metilénkék oldat kiválasztása

Közepes őrlésfokú minták különböző koncentrációjú metilénkék oldatokkal való vizsgálatára azért van szükség, mert a rost egy adott töménység fölött már nem „vesz” fel több festékmolekulát és fontos az is, hogy az adszorpció lejárásá után a szűrlet a kalibrációs görbének megfelelő tartományába essen. Cél szerű ezt a kezdeti és egyensúlyi koncentrációt megkeresni és a többi, más őrlésfokú mintát ezzel vizsgálni.

A kívánt koncentráció megállapításában segít, ha meghatározzuk az adszorbeált mennyiséget (m^σ -t) az alábbi képlet segítségével és ábrázoljuk az egyensúlyi (C_e) valamint a kezdeti koncentráció (C_k) függvényében.

$$m^\sigma = V \cdot (C_k - C_e) \cdot \frac{1000}{m}$$

ahol

- V : a térfogat (cm^3)

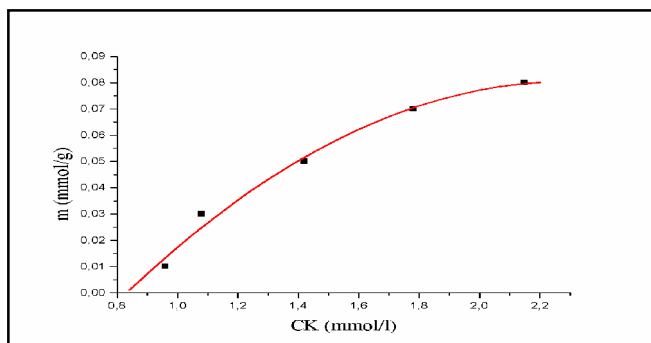
- C_k : a metilénkék kezdeti koncentrációja az adszorbeálódás kezdetekor ($mmol/dm^3$)

- C_e : egyensúlyi koncentráció, a mért abszorbancia értékből a kalibrációs függvény alapján számítva, az értéke és a hígításnak megfelelő számított érték ($mmol/dm^3$)

- m : a cellulóz abszolút száraz tömeg (g)

- m^σ : adszorbeált mennyiség ($mmol/g$)

A görbének azt a szakaszát keressük ahol, a C_e és C_k minimum 50%-os növekedése az m^σ legfeljebb 10%-os növekedését vonja maga után, így határozható meg a telítettség, ami azt jelenti, hogy az oldatból már csak kis hányad 20-30 % oldott anyag (metilénkék) adszorbeálódik, (5. ábra) a többi oldatban marad.



5. ábra. Az adszorbeált mennyiség változása a kezdeti koncentráció függvényében közepes őrlésfokú mintánál (Regressziós tényező: $R=0,9725$)

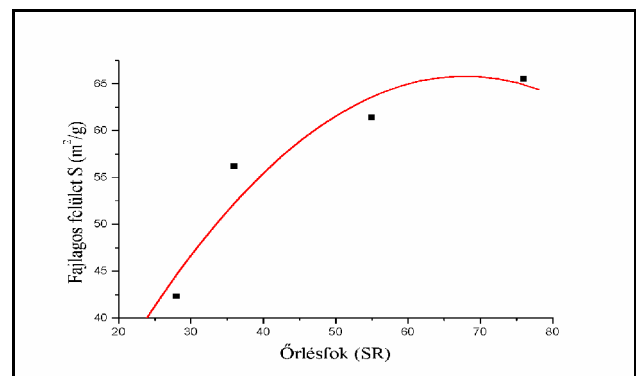
Fig. 5 The adsorbed quantity vs. initial concentration for the sample with average freeness

Különböző őrlésfokú lucfenyő cellulóz minták metilénkék adszorpciója

Az előkészítő műveletek után a különböző őrlésfokú lucfenyő cellulóz mintákat az előírásnak megfelelő nedves állapotban, lombikban színezékkoldatba szuszpendáltuk, majd az adszorpció lejátszódásához a szuszpenziót 24 órán keresztül állni hagytuk.

Az egyensúly beállta után az elegyet leszűrűtük. A szűrletekből 2,0 ml-t pipettáztunk ki és pH = 7 értékű desztillált vízzel a spektrofotométer mérési tartományának megfelelően hígítottuk, majd $\lambda = 480$ nm-en fotometráljuk. Őrlésfokként 5 párhuzamos mérést végeztünk, és az eredményeket átlagoltuk.

A vizsgálatoknál olyan tendencia volt megfigyelhető, ami azt mutatja, hogy az adszorbeált metilénkék mennyisége és így a cellulóz fajlagos felülete növekszik az őrlésfok előrehaladtával. (6. ábra). Az ordinátán az adszorbeált mennyiségből számított fajlagos felület (S), az abszcisszán az őrlésfok van feltüntetve. A fajlagos felület értéke a szakirodalmi adatok felhasználásával az adszorbeált metilénkék mennyiségéből számítható annak figyelembevételével, hogy egy mg színezék monomolekuláris rétege $1 m^2$ felületet mér.



6. ábra. A fajlagos felület változása az őrlésfok függvényében: $f(x) = 4,26 + 1,81X - 0,0133X^2$ (regressziós tényező $R: 0,9152$)

Fig. 6 Specific surface (S) vs. freeness of SR°

Jól látható, hogy a görbe kezdeti szakaszán a növekedés mértéke eltér a 30-40 SR° feletti növekedési ütemtől. Ennek oka lehet az őrlés során lejátszódó igen összetett és bonyolult folyamatok eltérő mértéke. Valószínűsíthető, hogy kezdetben a belső fibrilláció és a primer sejttal felszakadása nagyobb mértékben hozzáférhető felületet ad a kis méretű metilénkék molekulák számára, mint a lapszerkezet kialakításához szükséges, H-kötések kialakulásához elengedhetetlen rost-rost felületeknek.

A 6. ábra görbéje Microcal Origin számítógépes program segítségével készült. A mért értékek ábrázolása után a program másod- vagy harmadfokú polinomot interpolál. Az így meghatározott függvények további kutatásokban lehetőséget adnak az őrlés során bekövetkező felületi és szilárdsági paraméter változások közötti egzakt kapcsolat vagy korreláció meghatározására.

Összegzés

Általánosságban a papírok mechanikai tulajdonságait az alkalmazott rostanyag összetétele, az őrlés körülményei és az egyes cellulózok fizikai, kémiai jellemzői határozzák meg. Ezen tényezőket a fajlagos felület segítségével jellemezhetjük. Fajlagos felület alatt a tömeg- vagy térfogategységre vonatkoztatott összfelületet értjük. Mértékegysége ennek megfelelően m^2/g vagy m^2/cm^3 . A fajlagos felület befolyásolja a papír szilárdsági tulajdonságait, opacitását, töltőanyag megkötését és egyéb nyomda-technikai tulajdonságait is.

Laboratóriumi munkánk során különböző mértékben őrlt, eltérő módon feltárt lucfenyő cellulózrostok különböző rendű felületeinek meghatározását vé-

geztük folyadék közegben végbemenő molekuláris metilénkék adszorpció módszer alkalmazásával.

Megállapítottuk, hogy az őrlési fok növekedésével nő a metilénkék adszorpciójával jelzett fajlagos felület nagysága. A "metilénkék-felület" növekedésében mind az amorf helyeken bekövetkező rostszakadásnak, mind a rostokat felépítő fibrillakötegek fellazulásának szerepe van, mert növelik a metilénkék molekulák számára a felületek hozzáférhetőségét [1, 3].

A vizsgált lucfenyő cellulózok közepes őrlési fokhoz (55 SR^0) tartozó "metilénkék-felülete" $20\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$.

Irodalomjegyzék

1. *Rohrsetzer S. et al:* Cellulózrostok kolloidkémiai szerkezete I. Magyar Kémiai Folyóirat, **105** évf. 1999. 3. sz.
2. *Koltai L.- Majsai K.- G. Héring J.:* Csomagolóipari papírok rostanyagának összehasonlító fajlagos és mechanikai tulajdonság vizsgálata, Papíripar, 2004. 5. sz.
3. *R. W. Emerton :* A rost fajlagos felülete – néhány elméleti megállapítás Pulp and Paper Magazine of Canada, 1955. **56.** évf. 2. sz.
4. *Rohrsetzer Sándor :* Kolloidika, Tankönyvkiadó, Budapest 1991