

بهبود ویژگی‌های نوری خمیر سودای باگاس با استفاده از رنگبری تکمیلی به وسیله هیدروسولفیت سدیم^۱

علی عبدالخانی^۲ سید احمد میر شکرایی^۳

چکیده

خمیر کاغذ سودای باگاس با هیپوکلریت سدیم و هیدروسولفیت سدیم براساس توالی‌های اکسایشی (هیپوکلریت سدیم) - کاهش (هیدروسولفیت سدیم) و به طور معکوس رنگبری شد. ویژگی‌های نوری خمیر تهیه شده پس از رنگبری تعیین گردید. به این منظور تیمارهای کهنه‌سازی نوری و حرارتی تسریع شده انجام شد و ویژگی‌هایی همچون روشنی (R)، سفیدی (L^*)، فاکتور زردی (b^*)، فاکتور سبزی (a^*) و مقدار جذب (k) و پخش نور (S)، در مراحل قبل و بعد از تیمار اندازه‌گیری شدند. همچنین، در این بررسی اثر درصد خشکی خمیر کاغذ و یون فلزی Fe^{2+} و عوامل کی‌لیت ساز (EDTA) بر رنگین شدن کاغذ مطالعه شد. نتایج نشان دادند که استفاده از یک مرحله رنگبری کاهش پس از رنگبری با هیپوکلریت سدیم در مقایسه با رنگبری کاهش - اکسایشی، ویژگی‌های نوری بهتری به کاغذ می‌بخشد.

واژه‌های کلیدی: خمیر سودای باگاس، هیپوکلریت سدیم، هیدرو سولفیت سدیم، ویژگی‌های نوری، کهنه سازی تسریع شده، رنگبری تکمیلی.

۱- تاریخ دریافت: ۸۷/۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۰/۲۹

۲- کارشناس علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران (E-mail: Abdulkhani@nrf.ut.ac.ir)

۳- دانشیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور

مقدمه

استفاده شده و تاثیر آن بر روشنی خمیر و پایداری آن مشخص گردد.

مواد و روش‌ها

خمیر مورد آزمایش، خمیر سودای باگاس کارخانه پارس خوزستان تهیه گردید. ویژگی‌های خمیر کاغذ سودای باگاس مورد استفاده در جدول (۱) نشان داده شده است. خمیر قهوه‌ای با استفاده از هیپوکلریت سدیم و هیدروسولفیت سدیم در دو مرحله اکسایش - کاهش و اکسایش رنگبری گردید. رنگبری تحت شرایط زیر انجام شد:

الف: مرحله هیپوکلریت سدیم

متغیرها	سطوح
غلظت براساس کلر فعال	۵٪
دما	۶۰ °C
زمان	۶۰ دقیقه
pH	۱۰
درصد خشکی	۴ و ۸٪

ب: مرحله هیدروسولفیت سدیم

متغیرها	سطوح
غلظت	۳٪ و ۵٪
دما	۶۰ °C
زمان	۴۵ دقیقه
pH	۹
درصد خشکی	۴
EDTA	۰/۲۵٪

جدول ۱- ویژگی‌های خمیر کاغذ سودای رنگبری نشده مورد

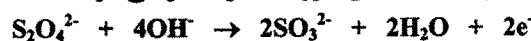
استفاده در آزمایش‌ها

روانی	۵۲۰ mICSF
شاخص ترکیدن	۲ Kpam ² /g
شاخص پارگی	۵ mN.m ² /g
شاخص کشش	۷۲ Nm/g
روشنی (ISO درصد)	۴۰٪
عدد کاپا	۸-۹
ماتی (درصد)	۹۰-۹۳

امروزه باگاس به عنوان یک منبع لیگنوسولولزی با قابلیت‌های صنعتی بسیار بالا شناخته شده است. اما هنوز جنبه‌هایی در ارتباط با ویژگی‌های مورفولوژیکی و ویژگی‌های شیمیایی آن وجود دارد که نیازمند بررسی عمیق‌تر به منظور دستیابی به شرایط بهینه در فرایندهای صنعتی مختلف می‌باشد.

سوابق تحقیق نشان می‌دهد که سودا متداولترین فرایند پخت باگاس است (۱). برای رنگبری خمیر کاغذ سودای باگاس از توالی‌های متعددی استفاده می‌شود. از میان ترکیبات کلر دار، هیپوکلریت سدیم قدیمی‌ترین ماده رنگبر شناخته شده است که دارای ویژگی‌های اکسیدکنندگی و رنگبری قوی است (۲). در جریان رنگبری خمیر کاغذ با هیپوکلریت سدیم سفیدی قابل قبولی به دست می‌آید، ولی بر اثر واکنش‌های اکسایشی رنگبری، ترکیباتی تشکیل می‌شوند که پایداری روشنی خمیر را در اثر شرایط محیطی کاهش می‌دهند (۲). هیدروسولفیت (دی‌تیونیت) سدیم در فرایندهای تجاری رنگبری کاهشی خمیر کاغذهای مکانیکی به مقدار زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳). تجربه به دست آمده در به کارگیری هیدروسولفیت سدیم به عنوان عامل رنگبر نشان می‌دهد که بیشترین مقدار روشنی، در محیط اسیدی که قدرت کاهندگی هیدروسولفیت به شدت پایین است به دست می‌آید (۳). ولی مطالعات مربوط به پتانسیل اکسایش - کاهش نشان می‌دهد که توانایی کاهندگی هیدروسولفیت در محیط قلیایی بسیار زیاد است (۲). تحت شرایط اسیدی ضعیف، هیدروسولفیت قابلیت کاهش آلدئیدهای α ، β - اشباع نشده، فلاونوئیدها و گروه‌های کینوئیدی را دارا می‌باشد (۴).

هیدروسولفیت در محیط قلیایی به صورت زیر واکنش می‌دهد و سبب کاهش گروه‌های رنگساز می‌شود (۵).



در این تحقیق سعی شده است تا از ویژگی‌های کاهندگی هیدروسولفیت سدیم در محیط قلیایی به منظور بررسی تغییرات ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ سودای باگاس

دانکن انجام شد. مقدار تکرار آزمایش‌ها در هر مورد ۴ بار بود.

نتایج

رنگبری اکسایشی-کاهشی

استفاده از هیدروسولفیت سدیم پس از یک مرحله رنگبری با هیپوکلریت سدیم و یک مرحله شستشوی میانی، روشنی خمیر را تا ۴ واحد (مقیاس ISO) افزایش می‌دهد (شکل ۱). به کارگیری توالی اکسایشی (هیپوکلریت)-کاهشی (هیدروسولفیت) تاثیر گذاری بیشتری را از لحاظ روشنی و مقدار جذب نور (k/s) نشان می‌دهد (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد که درصد خشکی عامل اساسی در تعیین ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ نیست هیپوکلریت سبب اکسایش گروه‌های فنولی لیگنین می‌گردد (۲) و از طرفی سبب شکل‌گیری گروه‌های کتونی و آلدهیدی در ساختار کربوهیدرات‌ها نیز شده (۳) که این گروه‌ها بر اثر اکسایش (اکسیژن، نور، حرارت) به ترکیبات رنگی پیچیده‌تری تبدیل می‌شوند. به کارگیری هیدروسولفیت به عنوان عامل کاهنده سبب کاهش گروه‌های آلدهیدی می‌گردد و به این ترتیب با تثبیت ساختارهای یادشده، روشنی خمیر افزایش می‌یابد. استفاده از هیدروسولفیت به عنوان مرحله اول رنگبری (پیش تیمار) نمی‌تواند چنین اثرهایی را داشته باشد، زیرا گروه‌های احیا شده، توسط هیپوکلریت دوباره اکسید می‌شوند و گروه‌های عاملی جدیدی تشکیل می‌شوند که سبب ناپایداری روشنی کاغذ می‌گردند (شکل ۱).

پایداری ویژگی‌های نوری

نتایج نشان می‌دهد (شکل‌های ۴ و ۵) که نمونه ۱ بر اثر تیمار حرارتی تغییر رنگ بیشتری نسبت به نمونه ۳ نشان می‌دهد. لذا می‌توان عنوان کرد که روشنی به دست آمده در اثر رنگبری با هیدروسولفیت پایدار نبوده و در اثر حرارت، گروه‌های احیا شده دوباره اکسید می‌شوند.

کاغذهای دست ساز طبق استاندارد TAPPI شماره T2720m-92 ساخته شدند. برای تهیه کاغذهای دست ساز از آب مقطر، آب شیر و آب حاوی یون Fe^{2+} ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) استفاده شد. مقدار روشنی خمیر بر اساس استاندارد ISO و تغییرات رنگ طبق مقیاس CIELAB (L^* , a^* , b^*) به وسیله دستگاه Technidyne Brightmeter (T16-1C) به ترتیب براساس استانداردهای TAPPI شماره T4520m92 و T5240m-94 تعیین گردیدند. تیمارهای کهنه‌سازی نوری تسریع شده^۱ به وسیله ۶ عدد لامپ UV از نوع Phillips با حداکثر طول موج (λ_{max}) ۳۶۴nm به مدت ۷ ساعت انجام شد. در طی تیمار نوری، دمای محیط به وسیله ۲ عدد هواکش IE4 در حدود ۲۶-۲۷ درجه سانتیگراد ثابت نگهداشته شد. تیمار کهنه‌سازی گرمایی براساس روش ارایه شده توسط Ni در دمای $103 \pm 3^{\circ}C$ و به مدت یک ساعت انجام شد (۶). در هر مورد ویژگی‌های نوری کاغذهای دست ساز با اندازه‌گیری درصد روشنی، زردی، سبزی و همچنین مقدار جذب و پخش نور بررسی گردید. مقدار تغییر رنگ کاغذ بر اثر نور و گرما با اندازه‌گیری عدد PC^۲ تعیین شد. در محاسبه عدد PC سعی شد شرایط ارایه شده توسط گیرتز^۳ ۱۹۴۵ رعایت گردد (۷). مقدار عدد PC به وسیله معادلات کیوبلکا-مانک به صورت زیر محاسبه شد (۸):

$$F(K_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

$$PC = 100 [F(R_{\infty})_{after} - F(R_{\infty})_{before}]$$

که در این معادلات:

K: ضریب جذب نور،

s: ضریب پخش نور،

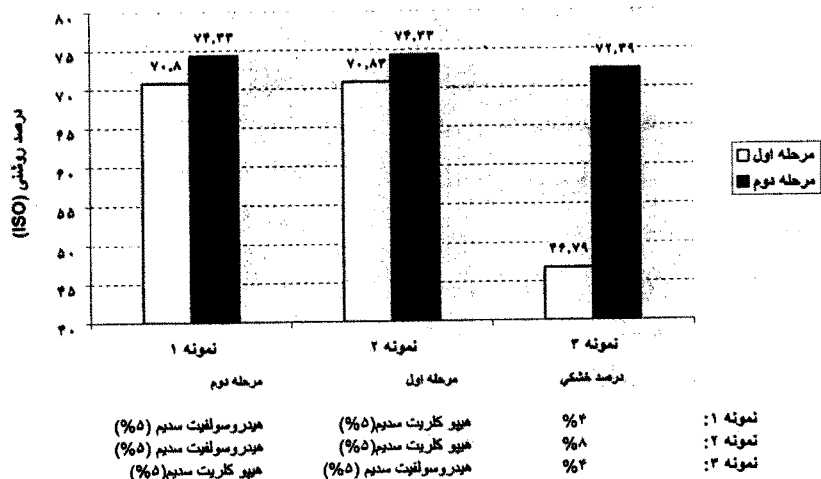
R_{∞} : مقدار روشنی بر حسب درصد (ISO) می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها براساس طرح بلوک‌های کاملا تصادفی و تفکیک میانگین‌ها به وسیله معیار چند دامنه‌ای

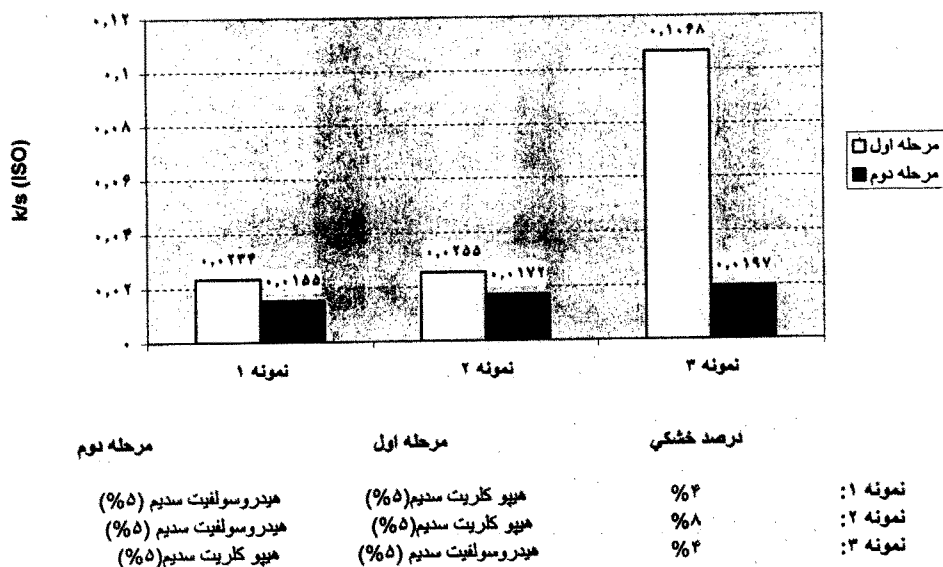
۱- Accelerated aging

۲- Post color number

۳- Giertz



شکل ۱- تاثیر ترتیب به کارگیری توالی‌های رنگبری مختلف اکسایشی و کاهش بر روشنی خمیر کاغذ سودای باگاس



شکل ۲- تاثیر ترتیب به کارگیری توالی‌های رنگبری مختلف اکسایشی و کاهش بر مقدار جذب نور خمیر کاغذ

این نوع خمیر کاغذها اغلب شامل گروه‌های آلدهیدی، کتونی و گروه‌های کربوکسیل هستند (۹) و خمیر کاغذهای شیمیایی در مقایسه با تیمار نوری به حرارت حساسیت بیشتری دارند (۲). ولی نتایج این تحقیق نشان داد که نمونه‌های تیمار شده در اثر نور تغییر رنگ زیادی می‌دهند

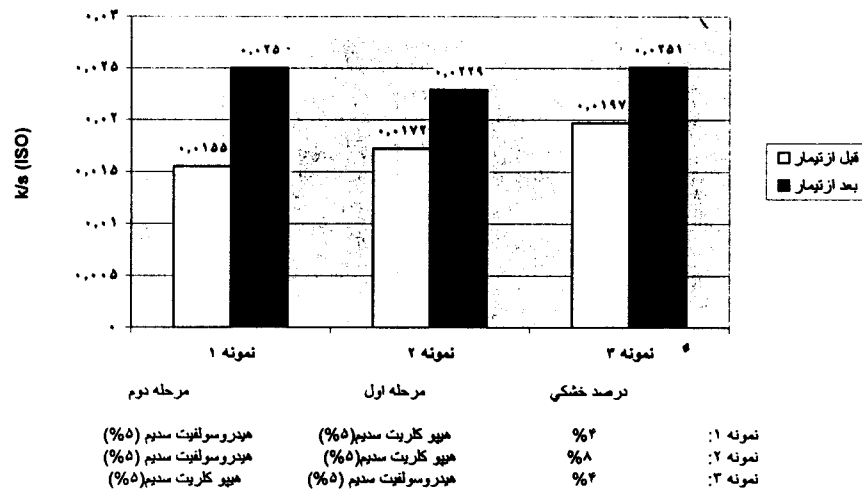
(شکل ۳) نشان می‌دهد که بر اثر تیمار نوری مقدار k/s خمیرهای ۱ و ۳ در حد تقریباً یکسانی قرار دارد. به عبارت دیگر، بین تغییر رنگ ایجاد شده در هر دو نمونه اختلاف قابل ملاحظه‌ای وجود ندارد تحقیقات انجام شده بر روی خمیر کاغذهای شیمیایی نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی

گروه‌های کربوکسیل اکسید می‌شوند (۹). گروه‌های کربوکسیل در حضور اکسیژن رادیکالی به سرعت واکنش داده و سبب واکنش‌هایی می‌شوند که در نهایت به رنگی شدن خمیر منجر می‌گردند. این در حالی است که در طی تیمار حرارتی گروه‌های آلدهیدی تغییر ناچیزی پیدا می‌کنند. گروه‌های کربوکسیل ساختار سلولز نیز در اثر حرارت واکنش‌پذیری بیشتری پیدا می‌کند.

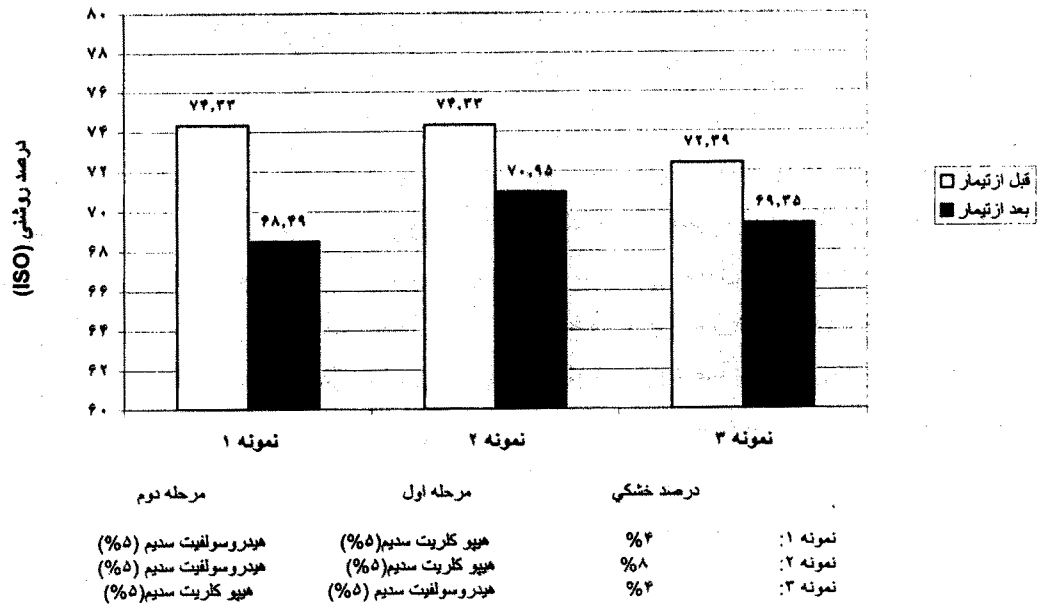
مجموعه واکنش‌های فوق سبب تغییر رنگ خمیر می‌شوند. اگرچه مقدار تغییر رنگ در اثر حرارت کمتر از نور است، ولی تحقیقات مختلف ثابت کرده است که روند تخریب حرارتی در طولانی مدت بسیار بیشتر از تخریب نوری است. زیرا همان‌طوری که عنوان گردید، حرارت سبب تغییر ساختارهای کربوهیدرات‌ها نیز می‌شود در حالی که نور بر ساختارهای لیگنین تاثیر بیشتری می‌گذارد.

و مقدار تغییر رنگ با افزایش زمان تیمار بیشتر می‌شود. این پدیده به دلیل عدم به کارگیری یک عامل لیگنین‌زدایی در مرحله اول رنگبری است و در واقع هیپوکلریت به عنوان یک رنگبر نمی‌تواند نقش عامل لیگنین‌زدایی را نیز داشته باشد. بنابراین، مقدار لیگنین باقیمانده سبب تغییر رنگ خمیر در اثر نور از طریق اکسایش گروه‌های فنولی می‌شود. به کارگیری هیدروسولفیت نیز نمی‌تواند روند تغییر رنگ را به مقدار زیادی تحت تاثیر قرار دهد. زیرا اولاً واکنش کاهش بعضی از گروه‌های عاملی خمیر برگشت‌پذیر است و ثانیاً دسترسی هیدروسولفیت به تمام ساختارهای خمیر امکان‌پذیر نیست و عملاً بخشی از این گروه‌های عاملی همیشه آمادگی لازم برای تشکیل گروه‌های رنگساز را دارا می‌باشند.

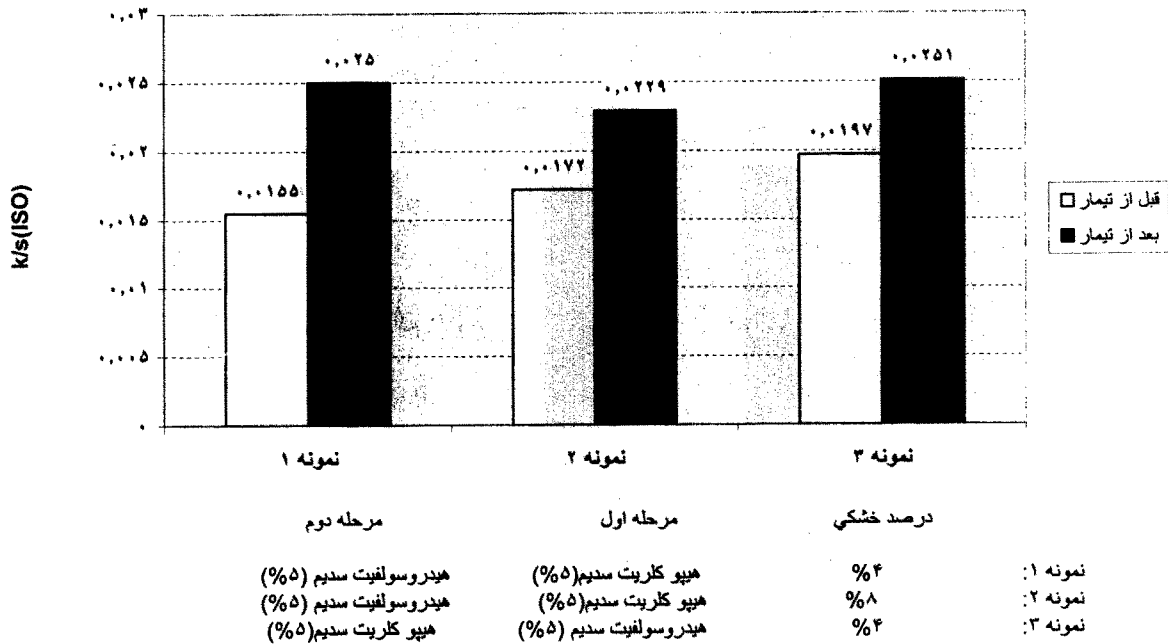
در جریان تیمار حرارتی (شکل‌های ۴ و ۵) گروه‌های آلدهیدی موجود در ساختار کربوهیدرات‌ها به سرعت به



شکل ۲- تاثیر تیمار نوری تسریع شده بر مقدار k/s خمیر کاغذ سودای باکاس رنگبری شده بر توالی‌های مختلف



شکل ۴- تاثیر تیمار حرارتی مصنوعی بر مقدار روشنی خمیر کاغذ سودای باگاس رنگبری شده با توالی‌های مختلف



شکل ۵- تاثیر تیمار حرارتی مصنوعی بر مقدار k/s خمیر کاغذ سودای باگاس رنگبری شده با توالی‌های مختلف

خمیر در اثر نور و حرارت می‌شود (جدول‌های ۲ و ۳). نتایج آزمایشات نشان داد که تاثیر یون آهن بر ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ رنگبری شده با توالی‌های مختلف در

اثر کیفیت آب
افزودن یون آهن Fe^{2+} به خمیر رنگبری شده با هیپوکلریت سدیم و هیدروسولفیت سدیم سبب تغییر رنگ بیشتر

از واکنش‌ها کاتالیز کننده شکل‌گیری گروه‌های رنگساز هستند (۱۰) و حضور آنها نرخ خود اکسایشی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. کمپلکس‌های این یون‌ها با ترکیبات اشباع نشده لیگنین و بعضی ساختارهای کربوهیدرات‌ها به شدت رنگی است (۱۰). نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که ترکیب آهن با EDTA بسیار پایدارتر از ترکیب این یون با خمیر کاغذ است (۶). در نتیجه از نظر ترمودینامیکی، تشکیل کمپلکس یون EDTA هنگامی که EDTA به خمیر حاوی یون آهن اضافه می‌شود، به سرعت صورت می‌گیرد و در نتیجه، روشنی خمیر افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده در این زمینه با تحقیقات انجام شده توسط محققان دیگر مطابقت نشان می‌دهد (۶ و ۱۱).

سطح یکسانی قرار دارد و بین آنها از لحاظ آماری اختلاف معنی داری وجود ندارد. مقدار تغییر رنگ در اثر تیمار نوری تقریباً دو برابر تیمار حرارتی است همان‌طوری که در جدول‌های (۲ و ۳) ملاحظه می‌شود، یون آهن سبب کاهش قابل ملاحظه روشنی خمیر می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن EDTA سبب جبران کاهش روشنی می‌شود زیرا تشکیل گروه‌های رنگساز در حضور عوامل کتالیت کننده تقریباً متوقف می‌شود. مقدار تاثیر عوامل یون‌گیر در حضور نور به دلیل شدت بیشتر واکنش‌ها در مقایسه با حرارت کمتر است. به عبارت دیگر، در مقدار معین EDTA مقدار تغییر رنگ خمیر کاغذ بر اثر تیمار نوری بیشتر از تیمار حرارتی است. یون‌های فلزی در خیلی

جدول ۲- تاثیر کیفیت آب بر ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ در اثر تیمار نوری

آب مقطر		Fe ⁺² +EDTA*		Fe ⁺²		نمونه آزمایش‌ها
بعد از کهنه سازی	قبل از کهنه سازی	بعد از کهنه سازی	قبل از کهنه سازی	بعد از کهنه سازی	قبل از کهنه سازی	
۶۹/۰۸	۷۲/۴۲	۶۷/۷۴	۷۱/۱۸	۶۷/۲۰	۷۱/۱۲	روشنی ISO %
۹۱/۱۴	۹۲/۳۵	۹۰/۷۹	۹۲/۱۴	۹۰/۶۵	۹۲/۴۱	L*
-۰/۴۸	-۰/۷۷	-۰/۳۷	-۰/۶۶	-۰/۳۱	-۰/۵۶	a*
۸/۲۰	۷/۵۳	۸/۷۴	۸/۲۳	۹/۰۳	۸/۷۰	b*
۰/۷۵		۰/۸۶		۱/۱۳		PC

۰/۵* درصد

جدول ۳- تاثیر کیفیت آب بر ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ در اثر تیمار حرارتی

آب مقطر		Fe ⁺² +EDTA*		Fe ⁺²		نمونه آزمایش‌ها
بعد از کهنه سازی	قبل از کهنه سازی	بعد از کهنه سازی	قبل از کهنه سازی	بعد از کهنه سازی	قبل از کهنه سازی	
۷۰/۳۳	۷۲/۴۲	۶۸/۷۸	۷۱/۱۸	۶۹/۲۵	۷۱/۱۲	روشنایی ISO %
۹۱/۸۹	۹۲/۳۵	۹۱/۵۴	۹۲/۱۴	۹۱/۳۱	۹۲/۴۱	L*
-۱/۰۷	-۰/۷۷	-۰/۹۸	-۰/۶۶	-۱/۲۷	-۰/۵۶	a*
۸/۷۱	۷/۵۳	۹/۲۴	۸/۲۳	۸/۴۲	۸/۷۰	b*
۰/۲۷		۰/۴		۰/۶۶		PC

۰/۵* درصد

نوری خمیر دارد. روشنی به دست آمده در اثر استفاده از هیدروسولفیت پایداری زیادی در مقابل حرارت و نور ندارد و گروه‌های احیا شده به سرعت در اثر شرایط محیطی

بحث و نتیجه‌گیری

ترتیب به کارگیری توالی رنگبری با هیپوکلریت سدیم و هیدروسولفیت سدیم تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر ویژگی‌های

نوری خمیر اثر تعیین کننده‌های دارد. اضافه کردن EDTA به خمیر حاوی یون آهن می‌تواند سبب افزایش روشنی و جبران بخشی از تغییر رنگ ایجاد شده توسط یون فلزی گردد.

دوباره اکسید می‌شوند. لذا از نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که هر دو فاکتور نور و گرما بر ویژگی‌های نوری خمیر کاغذهای شیمیایی باگاس اثر قابل ملاحظه‌ای دارند. آزمایش‌ها نشان داد که کیفیت آب بر ویژگی‌های

منابع

- 1-Fernandez, N., Naranjo, M. E., Alvarez, J., Sarrantes, M., 1977. Research Experiences in Bagasse Pulp Bleaching, Progress report no. 12, Tappi Press.
- 2-Rapson, H.W., 1977. The Bleaching of Pulp, Tappi Press, pp 460, Atlanta, GA, USA.
- 3-Carter, H. A., 1996, The chemistry of Paper Preservation, Part 2: The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching, J. of Chemical Education., 73 (11) : 1068-1073.
- 4-Svensson, E., Lennholm, H and Lversen, T., 1998. Pulp Bleaching With Dithionite, : Brightening and Darkening Reactions, J. of Pulp and Paper Science, 24(8): 254-259.
- 5-Gierer, J, 1990. Basic Principles of Bleaching, Part I, Holzforschung, 44(6): 395-400.
- 6-Ni, Y et al., 1997. Minimization of the Brightness Loss , Tappi Journal, 98(10) : 72-75.
- 7-Giertz, H.W. 1945. Svensk. Papperstidn, 75-233.
- 8-Kubelka, p., 1948. New Contribution to the Optics of Intensity of Light-Scattering Material. Part I, Optical Society of America J., 38(5): 448-457.
- 9-Chirat, C. and Delachapelle V., 1999. Heat and Light Induced Brightness Reversion of Bleached Chemical Pulp, J. of Pulp and Paper Science: 25(6); 201-205.
- 10-Gellerstedt, G., Petterson, I. And Sundin, S. light. 1983. Induced and heat induced yellowing of mechanical Pulps. Svensk Papperstidn 86: R157-163.
- 11-Ghosh. A., Ni, Y., 1997. Metal Ion Complexes and Their Relationship to Pulp Brightness, J. of Pulp and Paper Science. 24(1), 26-31.

Improving Optical Properties of Soda Bagasse Pulp Utilizing Complementary Bleaching with Sodium Hydrosulfite

A. Abdolkhani¹

S.A. Mirshokraie²

Abstract

Soda bagasse pulp was bleached, using sodium hypochlorite and sodium hydrosulfite sequence or vice versa (reverse sequence). The optical behavior of the bleached pulps was investigated through optical and thermal accelerated aging of the handsheets. Some characteristics such as brightness (R_{∞}), lightness (L^*), yellowness (b^*) and greenness (a^*) factors as well as absorption and scattering coefficients of light before and after aging were assessed.

Also, in this study, the effect of consistency (per cent) of pulp and Fe^{2+} ion and a chelating agent (EDTA) on yellowing of paper was determined. The results indicate that application of a reductive bleaching stage after oxidative treatment of the pulp will cause more brightness stability as compared to the reverse sequence.

Keywords: Soda bagasse pulp, Sodium hypochlorite, Sodium hydrosulfite, Optical properties, accelerated aging, Complementary bleaching.

1- Senior Expert of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran,
(E-mail: Abdolkhani@nrf.ut.ac.ir)

2. Associate Professor, Chemistry Department, Payame Noor University