تأثیر کهنه‌سازی نوری برخی از یون‌های عناصر واسطه بر سفیدی کاغذ شیمیایی مکانیکی کارخانه چوب و کاغذ مازندران

محمد نعمتی*+

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

اصغر تابعی

آستارا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آستارا، گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ

احمد ثمریها

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

چکیده: *این پژوهش با هدف بررسی و تعیین میزان تأثیر منفی یون‌های فلزی بر سفیدی نمونه کاغذهای شیمیایی مکانیکی تولید شده در کارخانه چوب و کاغذ مازندران و راه‌های کاهش آن صورت گرفته است. نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی به صورت رنگبری نشده از کارخانه تهیه شدند. در این پژوهش به منظور خنثی‌سازی یون‌های فلزی که سبب افزایش روند کهنگی و زردی نمونه کاغذهای شیمیایی مکانیکی می‌شود از ماده کی‌لیت‌کننده EDTA با غلظت‌های ۰، ۰٫۲۵، ۰٫۵، ۰٫۷۵ و ۱ درصد استفاده شده و سپس هر یک از نمونه‌ها پس از خشک شدن با محلول‌های دارای یون‌های فلزی عناصر واسطه شامل Fe^{2+}، Fe^{3+}، Cu^{2+}، Al^{3+}، Mn^{2+} آغشته شدند. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین تأثیر در کاهش سفیدی، متعلق به یون Fe^{2+} و کم‌ترین تأثیر، متعلق به یون Al^{3+} می‌باشد. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد که آغشتگی نمونه‌ها در غلظت‌های گوناگون ماده کی‌لیت کننده در بهبود خاصیت سفیدی کاغذ، یک مقدار بهینه دارد و بعد از این مقدار بهینه، با افزایش غلظت EDTA تغییری در بهبود سفیدی و دوام روشنی ایجاد نمی‌شود. با افزایش زمان کهنه‌سازی، سفیدی کاغذ شیمیایی مکانیکی به‌صورت معنی‌داری کاهش می‌یابد.*

واژه‌های کلیدی: *یون فلزهای واسطه،* EDTA *، کهنه سازی نوری تسریع شده، سفیدی.*

KEY WORDS:*Transitional metal ions, EDTA, Accelerated optical aging, Whiteness.*

مقدمه

به‌طور کلی، افزایش عمر و کاهش نیافتن کیفیت روشنی و ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذهای شیمیایی مکانیکی از هدف‌های کارخانه تولید کننده است و با توجه به اینکه بخشی از کاغذ مصرفی کشور از فرایند شیمیایی مکانیکی (CMP) تولید می‌شود. درنتیجه، با توجه به ویژگی‌های نوری، باید راهکارهایی برای کاهش زرد شدن و کهنگی کاغذ مورد توجه قرار گیرد. یون‌های عناصر واسطه مانند Fe^{2+}، Cu^{2+}، Mn^{2+} بر اثر تشکیل کمپلکس‌های رنگی با لیگنین سبب رنگی شدن کاغذ می‌شوند [۱]. روش‌هایی مانند استفاده از

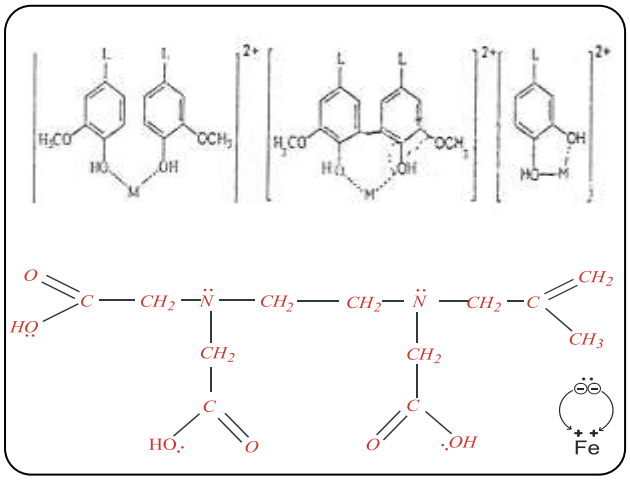
*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mhd_nemati@yahoo.com

عوامل کی‌لیت کننده مانند EDTA، کاهش pH خمیر [۲] و یا روش‌هایی مانند استیلاسیون [۳] پیشنهاد شده است. به‌طور معمول از مواد کی‌لیت کننده همانند EDTA[۱] و DTPA[۲] به‌منظور حذف فلزهای انتقالی و کنترل اثرهای تخریبی آنها استفاده می‌شود [۴]. همان‌گونه که گفته شد یکی از این روش‌ها استفاده از مواد کی‌لیت کننده می‌باشد [۲]. با توجه به قیمت کمتر EDTA و صرفه اقتصادی آن، این ماده به عنوان یکی از مواد کی‌لیت کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. به طور کلی ساختار لیگنین و کمپلکس‌های فلزی در شکل ۱ نشان داده شده است. *سنت*[۳] و *همکاران* (۲۰۰۲ میلادی)، استفاده از خمیرهای مکانیکی سوزنی‌برگان را بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد سنتیک[۴] ماندگاری و تعادل دو بنزوتری آزول، از زردی خمیرکاغذ مکانیکی جلوگیری می‌کند [۵]. *کی‌یو*[۵] و *همکاران* (۲۰۰۳ میلادی)، اثر یون‌های فلزی مانند Mn^{2+}، بر تجزیه هیدروژن پراکسید را با به‌کارگیری DTPA به عنوان پایدار کننده مورد مطالعه قرار دادند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که افزودن DTPA به خمیرکاغذ دارای Mn^{2+}، موثرتر از خمیرکاغذ بدون DTPA است [۶]. *میرشکرایی* و *عبدالخانی* (۱۳۸۴)، به بررسی تأثیر یون‌های فلزی بر ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی تهیه شده از پهن‌برگان پرداختند. ماده کی‌لیت کننده در این آزمایش DTPA بود. طبق مشاهده‌ها و نتیجه‌های این آزمایش، بیشترین تأثیر مخرب در کاهش خواص نوری و افزایش میزان زردی و کهنگی نوری، متعلق به یون Fe^{2+} و کم‌ترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} بود. همچنین وجود عامل کی‌لیت کننده DTPA سبب افزایش پایداری روشنی شد [۲]. بنابرآنچه گفته شد این پژوهش نیز، با هدف بررسی و تعیین میزان تأثیر منفی یون‌های فلزی بر ویژگی سفیدی نمونه کاغذهای شیمیایی مکانیکی تولید شده در کارخانه چوب و کاغذ مازندران و راه‌های کاهش آن صورت گرفت.

بخش تجربی

کاغذ چاپ ساخته شده از خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی[۶] با جرم پایه ۷۰ گرم بر متر مربع از شرکت چوب و کاغذ مازندران به صورت رنگبری نشده تهیه شد. EDTA از شرکت مرک تهیه و



شکل ۱ـ ساختار لیگنین و کمپلکس‌های فلزی.

در سطح‌های گوناگون غلظتی در pH ۵/۵ تا ۶ به‌ترتیب ۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد مورد استفاده قرار گرفت، شایان گفتن است که برای جلوگیری از ایجاد هرگونه خطا در نتیجه‌ها و تأثیر منفی یون‌های موجود در آب شهری، از آب یون‌زدایی شده استفاده شد. همچنین محلول‌های دارای یون‌های فلزی Fe^{3+}، Fe^{2+}، Cu^{2+}، Al^{3+} و Mn^{2+} با غلظت‌های به‌ترتیب ۱، ۰/۳، ۰/۱، ۲۵ و ۱ ppm در آب یون‌زدایی شده در آزمایشگاه تهیه شدند [۷]. برای تهیه محلول‌های حاوی یون‌های فلزی از نمک‌های محلول در آب زیر استفاده شد:

$FeSO_4.7H_2O$ $CuSO_4.5H_2O$ $MnSO_4.H_2O$ $FeCl_3.6H_2O$ $AlCl_3.5H_2O$

پس از برش کاغذها به ابعاد ۵ × ۵ سانتی‌متر، ابتدا یون‌های موجود در نمونه‌های کاغذ با عامل کی‌لیت کننده EDTA خنثی شد و سپس کاغذها با هر یک از محلول‌های دارای یون‌های فلزی آغشته شدند. سرانجام، نمونه‌ها در محیطی بدون نور و رطوبت در اثر ملایم فن خشک شدند. برای آزمون کهنه‌سازی نوری تسریع شده، بر اساس روش‌های موجود در منابع [۹-۱۱] از دستگاه شبیه‌سازی شده‌ای استفاده شد. در این دستگاه از شش عدد لامپ UV از نوع Black Light ساخت شرکت Philips و شش عدد لامپ فلورسنت معمولی استفاده شد. دامنه طول موج خروجی بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر بود. تیمارهای نوری در فاصله‌های زمانی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ ساعت انجام شدند.

(۱)Ethylene diamine tetra acetic acid

(۲) Diethylene triamin penta acetic acid

(۳)Saint

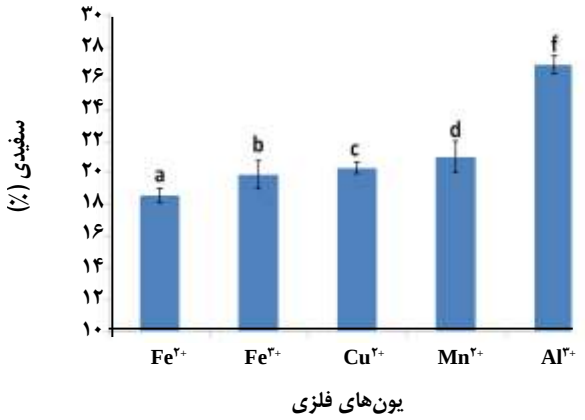
(۴)Kinetics

(۵)Qiu

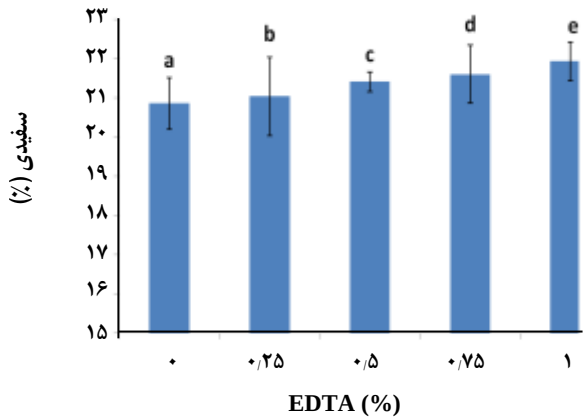
(۶)CMP

جدول ۱ـ تجزیه واریانس (مقدار F و سطح معنی‌داری) تأثیر مقدارهای یون‌های فلزی، EDTA و زمان کهنه‌سازی بر سفیدی نمونه‌ها.

منبع تغییر	سفیدی	سطح معنی‌داری ۹۵٪
یون‌های فلزی	۹۳۲۵۲۱	۰/۰۰۰
EDTA	۱۶۶۳۸۴	۰/۰۰۰
زمان کهنه‌سازی	۶۵۶۵۱۸۶۹	۰/۰۰۰



شکل ۲ ـ اثر یون‌های فلزی بر سفیدی نمونه‌ها.



شکل ۳ـ اثر EDTA بر سفیدی نمونه‌ها.

برای اندازه‌گیری سفیدی[۱] کاغذها از دستگاه اسپکتروفتومتر از نوع Technibrite micro TB-1C استفاده شد. برای اندازه‌گیری سفیدی از حداقل ۱۰ تکرار برای هر نمونه براساس استاندارد T 560 om-05 استفاده شد [۱۱]. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب آزمون واریانس یک‌طرفه انجام شد و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

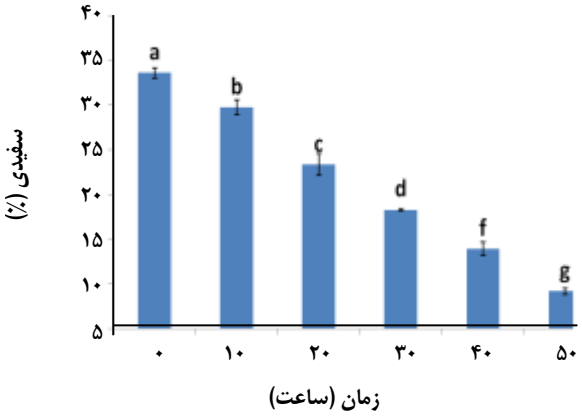
نتیجه‌های تجزیه واریانس نشان داد که از نظر سفیدی کاغذها بین مقدارهای محلول‌های یون‌های فلزی، ماده کی‌لیت کننده EDTA و زمان کهنه‌سازی، در سطح احتمال ۹۵٪ از نظر آماری اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۱).

همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، یون Fe^{2+}، بیشترین تاثیر را بر کاهش سفیدی نمونه‌های کاغذ داشته و تغییر سفیدی در نمونه‌های آغشته شده با یون Al^{3+} کمترین بوده است. در واقع یون Al^{3+} مانند یک یون خنثی و کم اثر عمل کرده است.

در شکل ۳ نیز دیده می‌شود، با افزایش غلظت ماده کی‌لیت کننده EDTA، میزان تأثیر کهنه‌سازی نوری تسریع شده کمتر بوده است یعنی، افزایش غلظت ماده کی‌لیت کننده EDTA سبب می‌شود که میزان سفیدی نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی با نسبت کمتری کاهش پیدا کند و نقش مثبت این ماده در بهبود خواص سفیدی کاملاً مشهود است. در شکل ۴، هر یک از سطوح مختلف زمان کهنه‌سازی نوری باعث کاهش سفیدی به میزان معنی‌داری شده است و هر یک از زمان‌ها به‌طور مستقل تأثیر به‌سزایی در کاهش سفیدی داشته‌اند.

سفیدی به میزان نزدیکی رنگ یک کاغذ به سفیدی کامل ناشی از براقیت، پراکندگی شدید نور و حداقل ته رنگ محسوس اطلاق می‌شود [۴]. سفیدی نیز مانند روشنی تحت تأثیر عواملی نظیر نوع یون فلزی، غلظت مادهٔ کی‌لیت کننده، زمان کهنه‌سازی نوری و میزان لیگنین نمونه‌ها قرار دارد. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد یون Fe^{2+}بیشترین تاثیر را بر کاهش سفیدی نمونه‌های کاغذ داشته است. یون Fe^{2+} به عنوان یک یون کاملاً موثر و مخرب،بر ویژگی سفیدی بیشترین تأثیر را دارد و به‌دلیل تشکیل

(۱)Whiteness



شکل ۴ ـ اثر زمان کهنه‌سازی نوری بر سفیدی نمونه‌ها.

رادیکال‌های اکسیژن‌دار، اثر منفی بیشتری را بر روی سفیدی در مقایسه با یون‌های دیگر داشته و دلیل این مسئله هم تسریع تشکیل رادیکال‌های فنوکسی توسط یون Fe^{2+} است[۲]. همانند این نتیجه‌ها توسط بسیاری از پژوهشگران از جمله (*میرشکرایی و عبدالخانی، عبدالخانی و لتیباری، Nemati et al.، Kasmani et al.*) نیز گزارش شده است. در تغییر سفیدی نیز مواد کی‌لیت کننده مانند EDTA نقش مثبت دارند و سبب می‌شود سفیدی در گذر زمان به نسبت کمتری کاهش یابد دلیل این مسئله هم مواضع واکنش پذیرتر EDTA و تشکیل ثابت پایدارتر با یون‌های فلزی است. یعنی مواد کی‌لیت مانند DTPA و EDTA یون را محصور کرده و از عملکرد مخرب آن جلوگیری می‌نماید، البته استفاده از مواد کی‌لیت کننده از لحاظ علمی و اقتصادی، شرایط محدودی دارد، زیرا با افزایش هر چه بیشتر غلظت این مواد نمی‌توان انتظار تأثیر بیشتر را داشت. چون حد بهینه استفاده از این مادهٔ حدود (۰/۵) درصد و بیشینه ۱ درصد است و بعد از آن با افزایش غلظت دیگر تأثیری در بهبود سفیدی دیده نمی‌شود، از نظر اقتصادی هم استفاده از این مواد در حد و اندازهٔ بالا و غلظت‌های بالاتر به صرفه نیست [۱۳ ، ۱۲]. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد با افزایش غلظت ماده کی‌لیت کننده EDTA، میزان تأثیر کهنه‌سازی نوری تسریع شده کمتر بوده است. اصولاً مکانیزم مواد کی‌لیت کننده بدین شکل است که یون‌های فلزی کمپلکس‌های بسیار پایداری با ترکیب‌های فنلی تشکیل می‌دهند [۱۴].

نتیجه‌گیری

۱. یون Fe^{2+} بیشترین تاثیر را بر کاهش سفیدی نمونه‌های کاغذ داشته و تغییرهای سفیدی در نمونه‌های آغشته شده با یون Al^{3+} کمینه بوده است.

۲. افزایش غلظت ماده کی‌لیت کننده EDTAسبب می‌شود که میزان سفیدی نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی با نسبت کمتری کاهش پیدا کند

۳. با افزایش زمان کهنه‌سازی سفیدی کاغذ شیمیایی مکانیکی به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۵/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۳

مراجع

[1] Yoon B.H., Wang L.J., Kim G.S., Formation of Lignin-Metal Complexes by Photo-Irradiation and Their Effect on Color Reversion of TMP, *Journal of Pulp and Paper Science*, **25**(8): 289-293 (1999).

[۲] میرشکرایی، س. ا؛ عبدالخانی، ع؛ بررسی تأثیر یون‌های فلزی بر روی روشنی خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی مخلوط پهن‌برگان شمال ایران، *مجله منابع طبیعی ایران*، (۲)**۵۸**: ۴۰۵ تا ۴۱۴ (۱۳۸۴).

[۳] ویسی، ر؛ بررسی تغییر رنگ خمیر کاغذ CMP تهیه شده از دو گونه ممرز و راش بر اثر استیله شدن و کهنه‌سازی نوری و حرارتی، رساله دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، (۱۳۸۴).

[۴] قاسمی، س؛بهروز، ر؛ مقایسه اثر پیش‌تیمار اسیدی و ماده کی‌لیت‌کنندهی DTPA روی ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگبری شده با هیدروژن پراکسید ـ منیزیم هیدروکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱)**۳۱**: ۶۳ تا ۶۹ (۱۳۹۱).

[5] Saint-Cyr K., Van De Ven T. G. M., and Garnier G. Adsorption of Yellowing Inhibitors on Mechanical Pulp, *Journal of Pulp and Paper Science*, **28**(3): 78-84 (2002).

[6] Qiu Z., Ni Y., Yang S., Using DTPA to Decrease Manganese-Induced Peroxide Decomposition, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **23**(1): 1-11 (2003).

[۷] عبدالخانی، ع؛ جهان لتیباری، ا؛ اثر عامل براق‌کننده بر خواص نوری و نور پایداری خمیرکاغذCMP رنگبری شده با هیدروژن پروکسید و سدیم بوروهیدرید، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۱۷)**۴**: ۲۴۷ تا ۲۵۵ (۱۳۸۳).

[۸] تابعی، ا؛ میرشکرایی، س. ا؛ طلائی‌پور، م؛ خادمی‌اسلام، ح؛ حمصی، ا. ه؛ بررسی رفتار نوری لیگنین‌های کرافت و دیوکسان و شکل استیل‌دار شده آنها در گونه صنوبر. مجله علوم کشاورزی، ویژه‌نامه شماره ۳، سال سیزدهم: ۷۷۷ تا ۷۹۵ (۱۳۸۶).

[9] Paulson M., Ragauskas J.A, Chemical Modification of Lignin-Rich Paper. Light–Induced Changes of Softwood and Hardwood Chemithermomechanical Pulps. The Effect of Irradiation Source, In: Glasser W.G., Northey R.A., Schultz T.P. (Eds.), "Lignin: Historical, Biological, and Material Perspective", Oxford University Press, Washington, DC. (2000).

[10] Pu Y., Anderson S., Lucia L., Ragauskas A.J. Fundamentals of Photobleaching Lignin. Part 1: Photobehaviours of Acetylated Softwood BCTMP Lignin, *Journal of Pulp and Paper Science*, **29**(12): 401-406 (2003).

[11] "TAPPI Test Methods T 560 om-05.", Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Press, Atlanta, GA (2007).

[12] Kasmani J.E., Samariha A., Nemati M. Effect of Optical Aging on Yellowness Characteristics of Soda Paper Made from Bagasse, *Asian Journal of Chemistry*, **25**(3): 1587-1589. (2013).

[13] Nemati M., Hemmasi A. H., Talaeipour M., and Samariha A., Studying the Effect of Photo-Yellowing on the Brightness Property of Chemi-mechanical Pulping Paper, *Cellulose Chemistry and Technology*, **47**(1-2): 93-109 (2013).

[14] Gupta V.N., Mutton D.B., User of Sequestering Agents in Deionization and Hydrosulphite Bleaching of Groundwood, *Pulp and Paper Canada*, **70**(6): 77-84 (1969).