نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و سوم، شماره چهارم، ۱۳۹۵
http://jwfst.gau.ac.ir

بررسی قابلیت رنگ‌بری خمیرکاغذ کرافت زیستی به روش دوست‌دار محیط‌زیست ECF

***اسماعیل رسولی گرمارودی[۱] و ایرج محمدی[۲]**

[۱]استادیار، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، سوادکوه، مازندران، [۲]دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، سوادکوه، مازندران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۳/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/۰۵/۰٤

چکیده

سابقه و هدف: مطالعات گذشته نشان می‌دهد که پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها قبل از فرایند پخت اصلی باعث بهبود قابلیت رنگ‌بری خمیرکاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری در مرحله کلرزنی تا ۹ درصد، افزایش درجه روشنی خمیرکاغذ کرافت زیستی با توالی رنگ‌بری مشابه کرافت معمولی تا ۸ درصد می‌گردد. به‌علاوه، مصرف مواد شیمیایی حین رنگبری ECF خمیرکاغذ کرافت با اندازه‌گیری عدد کاپا دارای همبستگی زیادی است. همچنین با بررسی لیکور باقی‌مانده پس از رنگ‌بری به‌روش طیف‌سنجی می‌توان میزان و شکل کلر مورد استفاده در توالی‌های مختلف رنگبری را ارزیابی نمود. لذا در این تحقیق، خمیرکاغذهای کرافت زیستی که از خرده چوب‌های صنوبر پیش تیمارشده با قارچ رنگین‌کمان طی زمان‌های ۱، ۲ و ۳ هفته تهیه شده بودند، به‌منظور بررسی قابلیت رنگ‌بری آن‌ها به روش ECF با توالی DED مورد رنگ‌بری قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها: بر این اساس، در این بررسی خمیرکاغذها قبل و بعد از هر مرحله در توالی DED از نظر میزان لیگنین، بازده رنگ‌بری، هگزنورونیک اسید، ویسکوزیته و میزان تأثیر پیش تیمار قارچی بر میزان مصرف مواد شیمیایی ارزیابی شده و سپس از آن‌ها کاغذ دست‌ساز آزمایشگاهی تهیه و از نظر ویژگی‌های نوری بررسی شدند.

*مسئول مکاتبه: e_rasooly@sbu.ac.ir

یافته‌ها: نتایج نشان داد که از مرحله اول به سمت مرحله سوم رنگ‌بری سیر تقریباً نزولی عدد کاپا وجود دارد که با توجه به هدف رنگ‌بری توالی DED امری طبیعی است. نکته قابل توجه آن‌که به‌طور کلی مقادیر عدد کاپا با افزایش زمان پیش تیمار، به استثنای مرحله سوم در تیمار سه هفته‌ای، بالاتر می‌رود که این امر ناشی از گزینش ناپذیر بودن قارچ رنگین‌کمان بوده و علاوه‌بر لیگنین به اقسام دیگر کربوهیدرات‌ها نیز حمله می‌کند. افزایش تخریب کربوهیدرات به معنای تشکیل بیشتر گروه‌های اسیدی به‌ویژه هگزنورونیک اسید می‌باشد. حضور این اسیدها بر روی خمیرکاغذ موجب خطا در اندازه‌گیری عدد کاپا به‌صورت مقادیر بیشتر می‌شوند. با پیشرفت مراحل رنگ‌بری از مرحله اول به مرحله سوم، بازده رنگ‌بری افزایش پیدا کرده است و تنها در هفته سوم پیش تیمار، افت در بازده مشاهده شد. به‌طور کلی پس از رنگ‌بری میزان ویسکوزیته کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: در مجموع پیش تیمار قارچی خرده‌چوب‌ها در مورد گونه صنوبر بر قابلیت رنگ‌بری آن مؤثر عمل نموده به‌طوری که میزان مصرف مواد شیمیایی نیز در رنگ‌بری کاهش پیدا کرده که مقادیر جذب مواد شیمیایی در مایع مصرف شده رنگ‌بری، که به‌وسیله دستگاه UV-Vis در طول موج‌های ۲۵۷، ۲۸۰، ۲۸۹ و ۳۵۵ نانومتر به‌ترتیب برای ClO_2، لیگنین محلول، ClO^- و ClO_2^- اندازه‌گیری شده، سیر صعودی نشان می‌دهد. همچنین، درجه روشنی کاغذ نیز در تطابق با کاهش مقدار لیگنین در طی مراحل رنگ‌بری افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: پیش تیمار قارچی، رنگ‌بری ECF، توالی DED، خمیرکاغذ کرافت زیستی، قابلیت رنگ‌بری

مقدمه

خمیرکاغذسازی شیمیایی شامل استفاده از مواد شیمیایی جهت تخریب و انحلال لیگنین از دیواره‌های سلولی چوب و سپس تهیه الیاف مناسب می‌باشد. در این فرآیند، هدف، خروج لیگنین از چوب و حفظ سلولز و همی سلولز است با این حال، این روش‌ها کاملاً انتخابی نبوده و تا حدودی به سمت تخریب پلی ساکاریدها متمایل هستند. خمیرکاغذسازی شیمیایی، خمیرکاغذی با مقاومت زیاد و بازده کم تولید نموده و سرمایه‌گذاری اولیه زیادی نیاز دارند. از معایب دیگر این روش می‌توان به

مصرف زیاد مواد شیمیایی در پخت و رنگ‌بری، زیاد بودن زمان و دمای پخت و در نهایت افزایش بار آلودگی پساب اشاره نمود (۱).

تاکنون روش‌هایی برای رفع برخی معایب فرآیندهای خمیرکاغذسازی شیمیایی به‌کار گرفته شده‌اند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: ۱- استفاده از روش‌های ECF[1] و TCF[2] به‌منظور حذف کلر و ترکیبات آن از بخش رنگ‌بری، ۲- استفاده از برخی مواد شیمیایی رنگ‌بری نظیر اکسیژن، هیدروژن پروکسید و ازن که البته در مقایسه با کلر کمتر انتخابی عمل می‌کنند. ۳- استفاده از روش پخت گسترده به‌منظور کم کردن معایب برخی مواد شیمیایی رنگ بری مانند اکسیژن و نیز افت کیفیت حین رنگ‌بری (٦).

در جهت نیل به اهداف اقتصادی، کاهش مصرف مواد شیمیایی، بهبود کیفیت محصول و نیز کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی در صنایع خمیروکاغذ و انطباق آن‌ها با استانداردهای زیست‌محیطی تکنیک‌های متعددی در بخش اصلاحات درون فرآیندی توسعه یافته‌اند. در این راستا با توجه به مشکلات خمیرسازی شیمیایی، استفاده از روش پیش تیمار بیولوژیکی خرده‌چوب‌ها برای دستیابی به کیفیت بهتر خمیروکاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی در بخش پخت و رنگ‌بری و نیز کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی پیشنهاد شده است (۳).

خمیرکاغذسازی کرافت زیستی، که نوعی از خمیرکاغذسازی شیمیایی زیستی است، در حقیقت استفاده از پیش تیمار قارچی به‌منظور دستیابی به مزایایی حین خمیرکاغذسازی کرافت می‌باشد، به اندازه خمیرکاغذسازی مکانیکی زیستی مورد توجه واقع نشده و علی‌رغم این‌که بسیاری از پتانسیل‌های آن برای تولید خمیر و کاغذ بررسی شده ولی هنوز بسیاری از این مزایا در دست بررسی است. در عین حال، نتایج تحقیقات انجام شده حاکی از آن است که پیش تیمار بیولوژیکی چوب با قارچ‌های مختلف مثلاً برای تولید خمیرکاغذ کرافت گویای کاهش عدد کاپا از ۵۰-۳ درصد، بهبود پالایش پذیری خمیرکاغذ، کاهش زمان پخت تا ۳۰ درصد، تغییرات اندک بازده و ویسکوزیته خمیرکاغذ، کاهش مصرف قلیای مؤثر ۲۸-۲۰ درصد، بهبود قابلیت رنگ‌بری خمیرکاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری در مرحله کلرزنی تا ۹ درصد، افزایش درجه روشنی خمیرکاغذ کرافت

1- Elemental Chlorine Free
2- Total Chlorine Free

زیستی با توالی رنگ‌بری مشابه کرافت معمولی تا ۸ درصد، افزایش مقاومت کششی کاغذ تا ۵۰ درصد، افزایش مقاومت به ترکیدن تا ٤۰ درصد و کاهش مقاومت به پارگی می‌باشد (۸).

در مورد توالی‌های رنگبری، مقدار دی اکسید کلر به‌کار رفته در آغاز توالی تا حد ممکن می‌بایست زیاد باشد تا اکثر لیگنین موجود را حذف کرده و فرآیند رنگ‌بری نهایی را آسان کند. مهمترین اثر دی اکسید کلر در اوایل توالی حاصل می‌شود لذا باید برای مراحل دیگر مواد شیمیایی کمتری برای تکمیل رنگبری نیاز باشد. به‌نظر می‌رسد که مقادیر خیلی بالای ClO_2 زیاد اثر بخش نمی‌باشند (۹).

به‌علاوه، مصرف مواد شیمیایی حین رنگبری ECF خمیرکاغذ کرافت با اندازه‌گیری عدد کاپا دارای همبستگی زیادی است به طوری‌که گروه‌های اسیدی نظیر هگزنورونیک اسید که حین پخت کرافت و رنگبری بر روی خمیرکاغذ تشکیل می‌گردند در هنگام اندازه‌گیری عدد کاپا پرمنگنات پتاسیم را مصرف نموده و لذا عدد کاپا به‌صورت خطا با مقادیر بیشتری اندازه‌گیری می‌شوند (۲ و ٤).

نتایج برخی تحقیقات نشان می‌دهد که تیمار خمیرآلفاسلولز با ماده اکسید کننده اسیدپرکلریک، افزایش ویسکوزیته خمیرکاغذ را به‌دنبال دارد زیرا این نوع اکسیداسیون منجر به شکست باند ۱، ٤-β- گلیکوزیدی در زنجیر سلولز نشده و لذا کاهشی در طول زنجیر اتفاق نمی‌افتد بلکه تنها باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل به‌ویژه در C_6 گردیده و این امر منجر به افزایش وزن ملکولی سلولز و متعاقب آن افزایش ویسکوزیته می‌شود (۵ و ۷).

سونسون و همکاران (۲۰۰٦) خمیرکاغذ کرافت سوزنی برگ با عدد کاپای ۲۷ را تا pH های نهائی مختلف به‌وسیله دی اکسید کلر رنگبری نموده و گزارش کردند که تشکیل کلرات در حین مرحله D_0 رنگبری با کاهش pH نهائی افزایش می‌یابد و این در حالی است که با افزایش pH مقدار کلریت کاهش می‌یابد. نتایج این تحقیق نشان داد که به‌طور کلی کاهش pH تا زیر ۳/٤ باعث تشکیل کلریدهای آلی می‌شود (۱۰).

یوان و همکاران (۲۰۰٦) با بررسی لیکور رنگبری باقی‌مانده با استفاده از دستگاه UV-Vis گزارش کرده‌اند که ترکیبات کلری موجود در لیکور باقی‌مانده پس از رنگبری نظیر CLO_2^-، CLO^-، لیگنین قابل حل و CLO_2 به‌ترتیب در طول موج‌های ۲۵۷، ۲۸۹، ۲۹۵ و ۳۵۵ به‌خوبی قابل دریافت و ارزیابی می‌باشد (۱۲).

همان‌گونه که در بالا ذکر گردید یکی از اثرات مهم فرآیند پیش تیمار بیولوژیکی خرده‌چوب‌ها، کاهش مصرف مواد در بخش رنگبری بوده زیرا به‌دلیل تخریب ساختاری لیگنین توسط قارچ، عملاً

انرژی شیمیایی کمتری برای حذف آن در این بخش موردنیاز خواهد بود. این بدان معنی است کـه در شرایط یکسان، خمیرکاغذ حاصل از خرده‌چوب‌های پیش تیمار شده با مصرف مواد شیمیایی کمتـری به درجه روشنی یکسان و حتی بالاتر می‌رسند در عین حال که بار آلودگی پسـاب حاصـله نیـز کمتـر خواهد بود. از طرف دیگر به‌دلیل هزینه کمتر در بخش مواد شیمیایی و نیـز واحـد تصـفیه پسـاب، از منظر اقتصادی نیز این موضوع می تواند از جذابیت بالائی برخوردار باشد (۸). لذا به‌دلیل مزایای ذکر شده، این تحقیق با تمرکز بر خمیرکاغذ کرافت زیستی، قابلیت رنگ‌بری آنرا طی تـوالی DED مـورد بررسی قرار داده تا اثرات پیش‌تیمار قارچی خرده‌چوب صنعتی صنوبر را بر ویژگی‌های خمیر و کاغذ حاصله مطالعه نماید.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه مـورد اسـتفاده در ایـن پـژوهش شـامل خمیرکاغـذ کرافـت زیسـتی حاصـل از خـرده چوب‌های صنعتی صنوبر کارخانه چوب و کاغذ مازندران مـی‌باشـد کـه توسـط قـارچ رنگـین‌کمـان (*Trametes versicolor*) در زمان‌های مختلف پیش تیمار شده بود. به موازات این نمونه‌هـای تیمـار شده، یک نمونه کنترل نیز در نظر گرفته شد. قابل ذکر آن‌که کدهای PR، PP1، PP2 و PP3 به‌ترتیب برای نمونه کنترل، پیش تیمار ۱، ۲ و ۳ هفته‌ای در نظر گرفته شدند. خمیرکاغذها پس از تعیین درصد رطوبت و اندازه‌گیری عدد میکروکاپا (بر اساس استاندارد شماره UM 264 آئین‌نامه تـاپی) مطـابق بـا شرایط مندرج در جدول ۱ و با استفاده از توالی D_0ED_1 مورد رنگ‌بری قرار گرفتند.

خمیرکاغذها پس از هر مرحله رنگ‌بری از نظر ویژگی‌هایی نظیر میزان لیگنین باقی‌مانده بر اساس استاندارد شماره UM ٢٦٤ آئین‌نامه تاپی، بازده رنگ‌بری، میزان هگزنورونیک اسـید بـر اسـاس روش اوتوگوئین (۲۰۰۲)(٤)، و نیز ویسکوزیته بر اساس اسـتاندارد SCAN-cm ۱۵:۹۹ ارزیـابی شـدند تـا قابلیت رنگ‌بری هر مرحله مشخص شود. همچنین به‌منظور بررسـی اثـر پـیش تیمـار قـارچی خـرده چوب‌ها بر مقدار مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری خمیرکاغذها، مقادیر جذب لیکور مصرف شده پایانی رنگ‌بری (بعد از مرحله D_1) با کمک دستگاه اسپکتروفتومتر از نوع UV-200-RS، در طول موج‌های ۲۵۷، ۲۸۰، ۲۸۹ و ۳۵۵ نانومتر به‌ترتیب برای ClO_2، لیگنین محلـول، ClO^- و ClO_2^- انـدازه‌گیـری و به‌صورت مقایسه‌ای مورد ارزیابی طیف‌سنجی قرار گرفتند (۱۲).

جدول ۱- شرایط رنگ‌بری در مراحل سه‌گانه.

Table 1. Bleaching conditions in triple phases.

مرحله D_1 D_1 phase	مرحله E E phase	مرحله D_0 D_0 phase	شرایط رنگ‌بری Bleaching conditions
60	60	60	زمان (دقیقه) Time (min.)
70	70	70	دما (ºC) Temperature (ºC)
10	10	10	غلظت خمیرکاغذ (%) Pulp consistency (%)
٪ 50 D_0	---	0.3 k	میزان مصرف ClO_2 بر اساس فعالیت (Cl_2) ClO_2 consumption based on Cl_2 activity
---	D_0	---	مصرف NaOH NaOH consumption

سپس از خمیرکاغذهای پیش تیمار شده و کنترل بر اساس استاندارد T۲۷۲ sp-۰۲ آئین‌نامه تاپی کاغذهای استاندارد ٦۰ گرمی ساخته شده و بر اساس استاندارد T٤٥۲ om-۰۲ آئین‌نامه تاپی و با کمک دستگاه مدل Technibrite TB-1، از نظر ویژگی‌های نوری از قبیل درجه روشنی و ماتی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

طرح آماری مورد استفاده در این تحقیق از نوع کاملاً تصادفی می‌باشد. در این طرح به‌منظور مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل‌های آماری نیز از نرم‌افزارهای Excel و SPSS استفاده شده است.

نتایج و بحث

لیگنین: همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود لیگنین موجود در تیمارهای مختلف تقریباً با یکدیگر برابر بوده و لذا رنگ‌بری بر روی خمیرکاغذهای با میزان لیگنین تقریباً مشابه صورت گرفته و بنابراین نتایج رنگ‌بری می‌تواند تا حدود زیادی قابل مقایسه باشد. همچنین توجه به تیمارهای رنگ‌بری شده نشان می‌دهد که از فاز اول به سمت فاز سوم رنگ‌بری سیر تقریباً نزولی عدد کاپا وجود دارد که با توجه به هدف رنگ‌بری توالی DED امری طبیعی است. نکته قابل توجه این‌که در تیمارهای صنوبر به‌طور کلی مقادیر عدد کاپا با افزایش زمان پیش تیمار، به استثنای مرحله D_1 در

تیمار سه هفته‌ای، بالاتر می‌رود. چون با توجه به تحقیقات انجام شده قارچ مورد استفاده کاملاً به‌صورت گزینشی عمل نمی‌کند و علاوه‌بر لیگنین به اقسام دیگر کربوهیدرات‌ها نیز حمله می‌کند که به‌نظر می‌رسد افزایش تخریب کربوهیدرات به معنای تشکیل بیشتر گروه‌های اسیدی به‌ویژه هگزنورونیک اسید می‌باشد که اندازه‌گیری عدد کاپا را با خطا مواجه نموده و به‌صورت مقادیر بیشتر نشان داده است (۲، ۸ و ۹). همچنین در تیمارهای قارچی صنوبر مقدار عدد کاپا در مرحله استخراج مساوی مرحله D_0 و یا در سطوح پایین‌تر قرار گرفته‌اند و در نمونه شاهد ملاحظه می‌شود که در مرحله استخراج عدد کاپا بیشتر از مرحله اول می‌باشد.

به‌علاوه، در مورد گونه صنوبر مشاهده می‌شود که در هر مرحله رنگ‌بری به‌طور مستقل، با افزایش زمان پیش تیمار، مقادیر لیگنین افزایش پیدا کرده که در این میان مرحله D_1 در تیمار PP_3 به‌صورت استثنا کاهش یافته است. همچنین مقادیر لیگنین در تیمارهای PR و PP_3 پس از مرحله اول، در مرحله استخراج افزایش یافته و سپس کم شده است که این موضوع در تیمارهای یک و دو هفته‌ای با پیشرفت مراحل رنگ‌بری، سیر نزولی از خود نشان داده است. با توجه به این‌که مقادیر افزایش لیگنین در تیمارهای PR و PP_3 خیلی زیاد نیست این موضوع احتمالاً می‌تواند ناشی از عدم شستشوی مناسب خمیرکاغذهای مذکور باشد.

جدول ۲- مقادیر لیگنین موجود در خمیرکاغذهای رنگ‌بری نشده (A) و رنگ‌بری شده (B) صنوبر.

Table 2. Lignin content in un-bleached and bleached pulps of poplar.

خمیرکاغذهای رنگ‌بری نشده (A) Un-bleached pulps (A)			خمیرکاغذ رنگ‌بری شده (B) Bleached pulp (B)						تیمار treatment
			D_0			E		D_1	
عدد کاپا Kappa no.	مقدار لیگنین (درصد)* Lignin content (%)		میکرو کاپا microkappa	لیگنین (درصد)* Lignin content (%)		میکرو کاپا microkappa	لیگنین (درصد)* Lignin content (%)		
20.26	3		2.06	0.31		2.79	0.42	1.07	0.16	PR
21.73	3.3		2.56	0.38		2.27	0.34	0.42	0.06	PP_1
20.75	3.1		3.96	0.59		3.63	0.54	3.17	0.48	PP_2
21.21	3.2		5.19	0.78		5.31	0.80	1.36	0.20	PP_3

* ۰/۱۵ × عدد کاپا = درصد لیگنین

* Lignin content (%) = kappa number * 0.15

بازده: بازده رنگ‌بری برای نمونه خمیرکاغذ تیمارهای مختلف گونه صنوبر در جدول ۳ ارائه گردیده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با پیشرفت مراحل رنگ‌بری از فاز اول (D_0) به فاز سوم (D_1) بازده رنگ‌بری افزایش پیدا کرده است که قابل انتظار است. نکته قابل توجه این‌که، در هفته سوم پیش تیمار، افت در بازده مشاهده می‌شود که احتمالاً ناشی از تخریب کربوهیدرات‌ها می‌باشد که در مجموع از بازده کاسته است (۸).

جدول ۳- بازده رنگ‌بری خمیرکاغذ در مراحل مختلف رنگ‌بری.

Table 3. Bleaching yield of pulp in bleaching difference phase.

بازده کلی (درصد) Total yield (%)	بازده در مراحل رنگ‌بری (درصد) Yield in bleaching phases (%)			تیمار treatment
	D_1	E	D_0	
90.74	97.43	100	92.95	PR
93.57	98.51	99.18	95.78	PP_1
93.62	98.38	100	95.12	PP_2
93.05	97.65	99.75	95.53	PP_3

ویسکوزیته: همان‌گونه که در جدول ٤ نشان داده شده با افزایش زمان پیش تیمار، میزان ویسکوزیته خمیرکاغذهای رنگ‌بری نشده در صنوبر سیر نزولی نشان می‌دهد که البته در تیمار دو هفته‌ای افزایش در ویسکوزیته مشاهد می‌شود. این روند در مورد DP و وزن ملکولی این خمیرکاغذها نیز کاملاً واضح دیده می‌شود. از آن‌جایی که بر اساس تحقیقات رسولی گرمارودی و همکاران (۲۰۱۱) قارچ رنگین‌کمان یک فعالیت کاملاً گزینش‌پذیر نداشته لذا روند کاهشی در ویژگی‌های فوق‌الذکر امری عادی است (۸). همچنین فراس و همکاران (۲۰۰۲) و محمدی (۲۰۱۳) با تیمار خمیر آلفاسلولز با ماده اکسید کننده اسیدپرکلریک، افزایش ویسکوزیته خمیرکاغذ را گزارش کرده‌اند که دلیل آن‌را این‌گونه اعلام نموده‌اند که این نوع اکسیداسیون منجربه شکست باند ۱، ٤- β-گلیکوزیدی در زنجیر نشده و لذا کاهشی در طول زنجیر اتفاق نیفتاده و باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل به‌ویژه در کربن C6 گردیده است که این امر خود را به‌صورت افزایش ویسکوزیته نشان داده است. از آن‌جایی که دی اکسید کلر هم به‌عنوان یک اکسید کننده مطرح می‌باشد احتمالاً افزایش ویسکوزیته فوق‌الذکر ناشی از ایجاد گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیر سلولز می‌باشد. البته با توجه به این‌که گروه‌های مذکور دارای وزن ملکولی بالائی هستند وزن ملکولی در تیمار دو هفته‌ای نیز افزایش پیدا کرده که خود گواه این موضوع است (۵ و ۷).

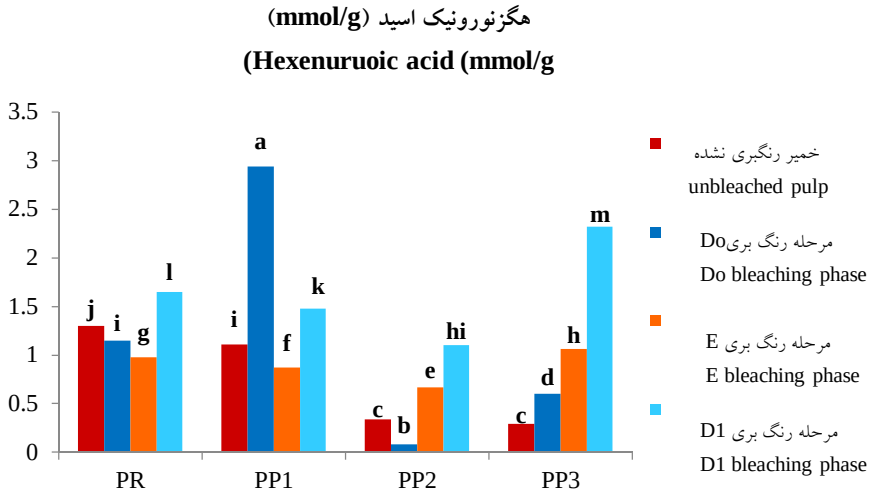
به‌طور کلی پس از رنگ‌بری نیز روند ویسکوزیته سیر نزولی پیدا می‌کند ولی در تیمار PP_3 روند افزایشی مشاهده شد. همان‌گونه که در بخش ۱ نتایج ذکر گردید. این روند در مورد DP و وزن ملکولی نیز به‌همین ترتیب ملاحظه شد. نکته قابل تأمل آن است که با در نظر گرفتن هر تیمار به‌طور مستقل، منحنی تغییرات ویژگی‌های موردنظر به‌صورت یک سهمی بوده به‌طوری که در کلیه تیمارها، فاز استخراج از نظر ویژگی‌های مذکور در اوج قرار دارد.

جدول ٤- نتایج ارزیابی ویسکوزیته، DP و وزن ملکولی در نمونه‌های خمیرکاغذ تیمارهای مختلف گونه صنوبر.

Table 4. Viscosity, DP and molecular weight in pulp samples of poplar different treatments.

خمیرکاغذ رنگ‌بری شده									خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده			
وزن ملکولی (Mv) molecular weight (Mv)			DP			ویسکوزیته (ml/g) viscosity (ml/g)			وزن ملکولی (M_v) molecular weight (Mv)	DP	ویسکوزیته viscosity (ml/g) (ml/g)	تیمار treatment
D_1	E	D_0	D_1	E	D_0	D_1	E	D_0				
1510.8	1750.1	1459.2	1468.4	1721.4	1414.2	1133.1	1312.6	1094.4	1613.3	1576.4	1210	PR
1450.1	1512.8	1499.2	1404.7	1470.5	1456.2	1.87.6	1134.6	1124.4	1520.1	1478.2	1140.1	PP_1
1522.4	1755	1661.5	1480.6	1726.6	1627.3	1141.8	1316.2	1246.1	1524.7	1483	1143.5	PP_2
1531.4	1510.9	1596	1490.1	1468.5	1558.1	1148.6	1133.2	1197	1391.5	1343.5	1043.6	PP_3

هگزنورونیک اسید: همان‌گونه که در شکل ۱ نیز مشاهده می‌شود در طی یک روند طبیعی معمولاً با پیشرفت رنگ‌بری از فاز اول به فاز سوم رنگ‌بری خمیرکاغذهای شیمیایی، میزان هگزنورونیک اسیدها زیاد می‌شوند. اما همان‌گونه که در شکل مذکور نیز مشخص است پیش تیمار قارچی باعث کاهش گروه‌های هگزنورونیک اسید می‌شود که به‌ویژه در پایان فاز اول کاملاً مشهود است. لازم به ذکر است این موضوع تا هفته دوم پیش تیمار قارچی مؤثر بوده و بعد از آن به‌دلیل ویژگی غیر انتخابی بودن قارچ مورد استفاده و نتیجتاً تخریب کربوهیدرات‌ها، منجربه ایجاد تعداد بیشتری هگزنورونیک اسید شده است که در هفته سوم پیش تیمار بر روی نمودار نشان داده شده است (۸). در انتخاب نوع قارچ برای تیمار بیولوژیکی و تولید خمیرکاغذ زیستی لازم است که پارامترهایی از جمله سرعت تکثیر و فعالیت و خصوصاً فعالیت گزینشی مورد توجه واقع شوند، با توجه به عملکرد غیر گزینشی قارچ رنگین‌کمان (*T.versicolor*) به‌نظر می‌رسد این قارچ برای تیمار مناسب نباشد (۳).



شکل ۱- مقایسه مقدار هگزنورونیک اسید در تیمارهای مختلف خمیرکاغذهای صنوبر.

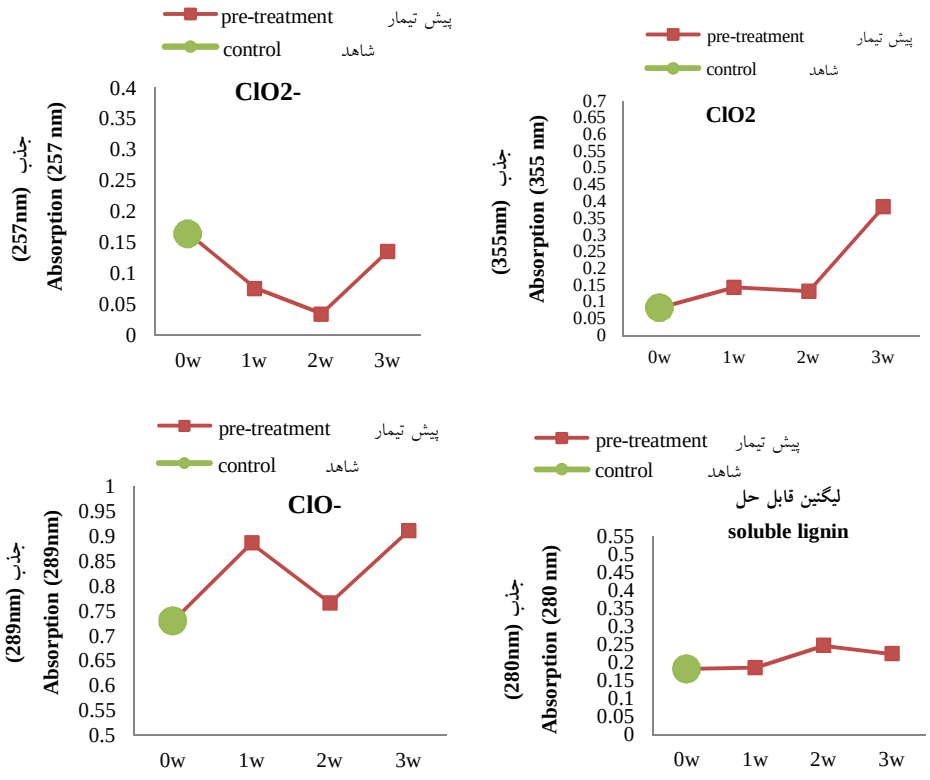
Figure 1. Hexenuronic Acid contents in different treatments of poplar pulps.

ترکیبات باقی‌مانده موجود در لیکور مصرف شده رنگبری: در طی فرآیند رنگبری، دی‌اکسید کلر به‌صورت کلراید، که اساساً شامل کلر پیوند یافته و کلرات هستند، احیا می‌شود. انتقال اتم کلر دی‌اکسید کلر به کلراید و کلرات به‌صورت یک الگوی پیچیده دنبال می‌شود. در این راستا مقادیر pH عامل تعیین کننده ترکیب لیکور مصرف شده رنگبری بوده به‌طوری که هنگامی که pH نهایی در دامنه ٤-۲ باشد مقدار کلریت به قدری کم است که از آن چشم‌پوشی می‌شود. اسید هیپوکلرو در تعادل با کلر بوده و دو ترکیب ClO_2 و HClO در سیستم وجود خواهند داشت. واکنش‌های مربوط به دی اکسید کلر در سیستم رنگبری به‌صورت زیر نشان داده می‌شود (۱۰).

$$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$$ (رابطه ۱)

$$ClO_2^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HClO + H_2O$$ (رابطه ۲)

بر همین اساس مقادیر جذب UV-Vis دی‌اکسید کلر و ترکیبات مرتبط با آن (در طول موج‌های ۳۵۵، ۲۸۹ و ۲۵۷ نانومتر به‌ترتیب برای ClO_2، ClO^- و ClO_2^-) و نیز لیگنین محلول (در طول موج ۲۸۰ نانومتر) موجود در لیکور مرحله پایانی رنگبری (بعد از D_1) به‌ترتیب شکل ۲ اندازه‌گیری شده است (۱۲).

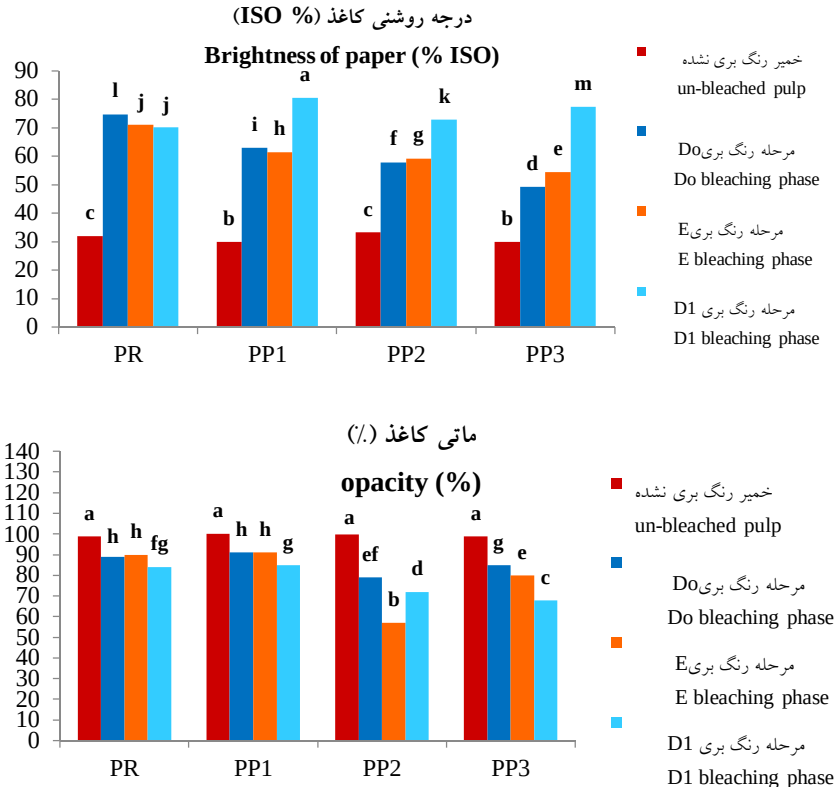


شکل ۲- مقایسه جذب مواد باقی‌مانده در لیکور مصرف شده حاصل از رنگبری خمیرکاغذهای مختلف صنوبر.

Figure 2. Absorption of residual material in bleaching spent liquor of poplar different pulps.

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در مورد گونه صنوبر ترکیبات کلردار باقی‌مانده در لیکور مصرف شده با افزایش زمان پیش تیمار قارچی تا دو هفته کاهش می‌یابند (سیر نزولی منحنی‌های جذب) و سپس در هفته سوم مجدداً رو به افزایش می‌گذارند (سیر صعودی منحنی‌های جذب). این بدان معنی است که مواد رنگبری تا دو هفته برای لیگنین باقی‌مانده در خمیرکاغذ صرف شده و لذا در لیکور مصرف شده رنگبری، مقادیر آن کاهش می‌یابد که با توجه به رابطه ۱ بیشتر به‌صورت ClO_2 و ClO^{2-} برای رنگبری صرف شده و HClO تولید شده در رابطه ۲ تا هفته اول، کمتر در بخش رنگبری مصرف شده است. اما همان‌طور که در نمودار لیگنین حل شده مشاهده می‌شود با افزایش زمان تیمار قارچی، میزان لیگنین حل شده تا دو هفته افزایش و سپس رو به کاهش می‌گذارد که با توجه به سایر نمودارها منطقی به‌نظر می‌رسد.

ویژگی‌های نوری: همان‌گونه که در شکل ۳ نیز دیده می‌شود با انجام رنگ‌بری برای هر تیمار، افزایش درجه روشنی با پیشرفت رنگ‌بری از فاز اول به فاز سوم قابل انتظار بوده که این موضوع در کلیه تیمارها محسوس است (۱۱). این روند تنها در نمونه شاهد با اندکی کاهش همراه است که با توجه به این‌که این کاهش حتی در پیش‌تیمار دو و سه هفته به لحاظ آماری معنی‌دار نشده است احتمالاً می‌تواند ناشی از عدم شستشوی مناسب نمونه موردنظر در زمان‌های تیمار فوق‌الذکر باشد که درجه روشنی آن کمتر اندازه‌گیری شده است. همچنین رسولی و همکاران (۲۰۱۱) نیز گزارش کرده‌اند که پیش تیمار قارچی تأثیر محسوسی بر درجه روشنی خمیرکاغذهای رنگ‌بری نشده ندارد که در شکل مذکور این موضوع به‌وضوح نمایان است (۸).



شکل ۳- مقایسه درجه روشنی و ماتی تیمارهای مختلف خمیرکاغذهای صنوبر.

Figure 3. Opacity and brightness of different treatment of poplar pulps.

در مورد ماتی نیز همان‌گونه که در شکل مذکور مشاهده می‌شود با انجام رنگ‌بری برای هر تیمار، افت ماتی اجتناب‌ناپذیر است زیرا در اثر رنگ‌بری و خروج هر چه بیشتر لیگنین، الیاف بیشتر در هم رفته و فضای کاغذ را می‌بندند. اما داده‌های ارائه شده در اشکال مذکور گویای آنست که با افزایش زمان پیش تیمار قارچی این افت بیشتر نمایان می‌شود. به‌طور کلی پیش تیمار قارچی باعث خروج بیشتر لیگنین و انعطاف‌پذیری بیشتر الیاف شده و لذا ویژگی در هم رفتگی الیاف در حین ساخت کاغذ بیشتر می‌گردد. در اثر این فرآیند انکسار نور در فضای داخل کاغذ کمتر گردیده و لذا از مقدار ماتی می‌کاهد و عدم گزینش‌پذیر عمل کردن قارچ هم مزید بر نرم شدن بیشتر الیاف می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از تکنیک رنگ‌بری DED، خمیرکاغذ کرافت زیستی گونه چوبی صنوبر رنگ‌بری شد. با توجه به عملکردهای پیشین آنزیم قارچ رنگین‌کمان مورد استفاده، مشخص شده بود که این قارچ به‌طور گزینشی عمل نمی‌کند و علاوه‌بر حمله به لیگنین، به همی‌سلولز و سلولز چوب نیز حمله می‌کند. بر اساس آزمون کاپای قبل و بعد از رنگ‌بری، اثرگذار بودن توالی‌های به‌کار رفته مشهود است. البته در برخی موارد مقدار لیگنین غیرواقعی به‌نظر می‌آید که به‌دلیل حضور هگزنورونیک اسیدها می‌باشد. در مورد بازده کلی رنگ‌بری نیز ملاحظه می‌شود که در هفته سوم تیمار، تخریب و کاهش ماده چوبی بیشتر از مقدار مربوط به لیگنین است که به‌دلیل تخریب سلولز بوده و این امر نیز به‌دلیل حمله قارچ می‌باشد. در مجموع به‌نظر می‌رسد که پیش تیمار قارچی خرده‌چوب‌ها در مورد گونه صنوبر بر قابلیت رنگ‌بری آن مؤثر عمل نموده به‌طوری که میزان مصرف مواد شیمیایی در رنگ‌بری نیز کاهش پیدا کرده که مقادیر جذب مواد شیمیایی در لیکور مصرف شده رنگ‌بری سیر صعودی نشان می‌دهد. همچنین، درجه روشنی نیز در تطابق با کاهش مقدار لیگنین در طی مراحل رنگ‌بری افزایش یافته است.

سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی در قالب یک طرح تحقیقاتی انجام شده است که بدین‌وسیله نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از شخص معاون پژوهشی و فناوری وقت جناب آقای دکتر مسعودی و همکاران حوزه معاونت فوق تشکر و قدردانی نمایند.

منابع

1. Akhtar, M., Scott, G.M., Swaney, R.E., and Kirk, T.K. 1998. Overview of biomechanical and biochemical pulping research. In: Eriksson K_E, Cavaco-Paulo A, editors, Enzyme Applications in fiber Processing, American Chemical society Symposium Series 687, Washington, DC, 15-26.
2. Costa, M.M., and Colodette, J.L. 2007. The Impact of Kappa Number Composition on Eucalyptus Kraft Pulp Bleachability, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 24(1): 61–71.
3. Erikson, K.E.L. 1998. Biotechnology in pulp and paper industry: An Overview. American chemical society, chapter 1, 2-14.
4. Evtuguin, D.V., Daniel, A.I.D., and Pascoal Neto C. 2002. Determination of Hexenuronic Acid and Residual Lignin in Pulps by UV Spectroscopy in Cadoxen Solutions. Journal of Pulp and Paper Science, 28(6): 189-192.
5. Frass, L., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., Sfiligoj-Smole, M., and Kreze T. 2002. Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration. Lenzinger Berichte, 81: 80-88.
6. Messner, K., Koller, K., Wall, M.B., Akther, M., and Scott, G.M. 1998. Fungal treatment of wood chips for chemical pulping. In: Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry (Eds. R.A. Young and M. Akther), John Wiley and Sons, Inc., 385-398.
7. Mohammadi, E. 2013. Improvement in reactivity of alpha cellulose pulp by Sono-chemical method, M.Sc. Thesis, Faculty of innovative technologies engineering, Shahid Beheshti University, 130p.
8. Rasooly Garmaroody, E., Resalati, H., Fardim, P., Hosseini, S.Z., Rahnama, K., Saraeeyan, A., and Mirshokraee, S.A. 2011. The effects of fungi pre-treatment of poplar chips on the kraft fiber properties, Bioresource technology, 102: 4165-4170.
9. Suess, H.U. 2010. Pulp bleaching today, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, 310p.
10. Svenson, D.R., Jameel, H., Chang, H-M., and Kadla, J.F. 2006. Inorganic Reactions in Chlorine Dioxide Bleaching of Softwood Kraft Pulp. Journal of Wood Chemistry and Technology, 26: 201–213.
11. Viikari, L., and Lantto, R. 2002. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. 8th ICBPPI Meeting, Elsevier Science, 21, 344p.
12. Yuan, H., Garver, T., and Sedgwick, G. 2006. Spectroscopic methods for monitoring pulp bleaching processes, Pulp and Paper Canada, 107(10): 49-51.

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (4), 2016
http://jwfst.gau.ac.ir

Investigation on the Bleachability of Bio-Kraft Pulp in Environmental Friendly ECF Method

***E. Rasooly Garmaroody[1] and I. Mohammadi[2]**
[1]Assistant Prof., Dept., of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab Campus, Mazandaran, Iran, [2]M.Sc., Graduated, Dept., of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab Campus, Mazandaran, Iran
Received: 06/02/2014 ; Accepted: 07/26/2015

Abstract
Background and objectives: Literatures review show that fungal pre-treatment of chips before original cooking caused to improve in pulp bleachability, reduction in bleaching chemical consumption in the chlorination phase to 9%, increasing in brightness of bio-Kraft pulp with similar bleaching sequence to 8%. In addition, chemical consumption during ECF bleaching of Kraft pulp has a high correlation with kappa number measurements. Furthermore, by evaluation of bleaching spent liquor by the spectroscopic method could be assessed content and type of chlorine used in different sequences of bleaching. Hence, in this research, Bio-Kraft pulps made from poplar chips pre-treated by Trametes versicolor in 1, 2 and 3 weeks, were bleached in ECF method (DED sequence) for evaluation of their bleachability.
Materials and methods: Accordingly, in this study, pulps were characterized in lignin content, bleaching yield, Hexenoronic acids (Hex-A), viscosity and efficiency of fungal pre-treatment on chemical consumption before and after each stage of above-mentioned sequence. Then laboratory handsheets were made from above bleached pulps and tested in optical properties.
Results: Results showed that there are approximately reductive trends for kappa number from the first phase to third phase, which is normal based on the target of sequence bleaching. Interestingly, kappa number was enhanced by increasing in pre-treatment time expect third phase of 3-week pre-treatment samples. It's due to non-selectivity of T. versicolor that caused more degradation of carbohydrates due to acidic groups creation specially Hexenoronic acids. These acidic groups were led to wrong measurement of kappa number as more. By progressing in bleaching

*Corresponding author: e_rasooly@sbu.ac.ir

from phase 1 to phase 3, bleaching yield was increased except 3-weeks pre-treatment samples. Also, after bleaching, viscosity of pulps was decreased.
Conclusion: In total, fungal pre-treatment of poplar wood has been effected on its pulp bleachability that chemicals consumption was decreased in bleaching process and also adsorption values of chemicals of spent liquor that measured by UV-Vis in 257, 280, 289 and 355 respectively for ClO2, soluble lignin, ClO- and ClO2- increased. Paper brightness was increased by decreasing in lignin content during bleaching process.

Keywords: Fungal pre-treatment, ECF bleaching, DED sequence, Bio-kraft, Bleachability