جنگل و فرآورده‌های چوب، مجلهٔ منابع طبیعی ایران
دورهٔ ۷۵، شمارهٔ ۱، بهار ۱۴۰۱
ص ۷۳-۸۴ (پژوهشی)
DOI: 10.22059/jfwp.2021.331521.1189

تأثیر جایگزینی هیدروکسید سدیم با هیدروکسید کلسیم بر ویژگی‌های نوری و فیزیکی خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری شده با پراکسید هیدروژن

علی عزیزیان نسنار[۱]، علی قاسمیان[۲]، ایمان اکبرپور[۳*]

۱. دانش‌آموختهٔ کارشناسی ارشد، مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
۲. دانشیار، گروه تخصصی علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
۳. استادیار، گروه تخصصی علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۸

چکیده

امروزه الیاف بازیافتی منبع لیگنوسلولزی مهمی برای تولید کاغذ محسوب می‌شود. در فرآیندهای مرکب‌زدایی متداول شیمیایی و رنگ‌بری، اغلب از هیدروکسید سدیم به‌عنوان مادهٔ قلیایی فعال و از پراکسید هیدروژن به‌عنوان مادهٔ رنگ‌بر استفاده می‌شود. در این پژوهش، کاغذهای بازیافتی (با نسبت اختلاط ۷۰ درصد روزنامه و ۳۰ درصد مجلهٔ باطله) به روش متداول خمیرسازی مجدد شدند و در ادامه مرکب‌زدایی آنها به روش ترکیبی (شست‌وشو + شناورسازی) انجام گرفت. خمیرکاغذهای تهیه شده با استفاده از سیستم رنگ‌بری متداول با استفاده از هیدروکسید کلسیم به‌عنوان مادهٔ جایگزین هیدروکسید سدیم (NaOH) در سطوح مختلف ۲ درصد (C_1)، ٤ درصد (C_2)، ٦ درصد (C_3)، ۸ درصد (C_4) و ۱۰ درصد (C_5) در فرآیند رنگ‌بری استفاده شد و ضمن تعیین مقدار بهینهٔ مصرف، عملکرد آن در رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن در مقایسه با NaOH ارزیابی شد. همچنین رنگ‌بری متداول با پراکسید هیدروژن در حضور مادهٔ قلیایی NaOH (نمونهٔ شاهد) به‌طور جداگانه انجام گرفت و ویژگی‌های نوری و فیزیکی کاغذهای دست‌ساز استاندارد ($٦٠ gm^{-2}$) ساخته شده ارزیابی شد. نتایج استفاده از هیدروکسید کلسیم به‌جای NaOH در رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی نشان داد که با استفاده از این ماده، ضمن بهبود عملکرد فرآیند رنگ‌بری می‌توان کاغذ با درجهٔ روشنی و ویژگی‌های فیزیکی مطلوب و مشابه در مقایسه با سیستم متداول رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن (در حضور NaOH) تولید کرد. به‌طور کلی تیمارهای آزمایشی C_1 و C_2 بیشترین درجهٔ روشنی، ضخامت و حجیمی را نشان دادند، اما با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم به بیش از ٤ درصد، کاغذهای با ویژگی‌های نوری و فیزیکی ضعیف‌تر حاصل شد. همچنین با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری، درجهٔ روانی خمیرکاغذ به ٤۹۰ (ml, CSF) افزایش یافت. به‌طور کلی سطح بهینهٔ مصرف هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن در محدوده ٤-۲ درصد توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: مرکب‌زدایی کاغذ باطله، رنگ‌بری با پراکسید، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید کلسیم، ویژگی‌های نوری، ویژگی‌های فیزیکی.

* نویسندهٔ مسئول، تلفن: ۰۹۱۱۶۶۳۴۸۲۲
Email: inakbarpour@gau.ac.ir

مقدمه

با توجه به کمبود منابع در ایران و جهان و افزایش جمعیت باید راهکارهای مناسبی برای حفظ و صیانت از منابع طبیعی صورت گیرد. یکی از روش‌های کاربردی و عملی برای حفظ منابع، بازیافت مواد اولیهٔ لیگنوسلولزی است. در این زمینه استفادهٔ مجدد از کاغذهای باطلهٔ[1] مصرفی از مصادیق مهم محسوب می‌شود [۱، ۲]. میزان دفن سطحی[2] ضایعات کاغذی و مقوا از شاخص‌های مهم در توجه گسترده به بازیافت کاغذ در مقیاس جهانی است. میزان دفن سطحی ضایعات کاغذ طی ده سال گذشته به‌طور چشمگیری از حدود ۳۳ میلیون تن در سال ۲۰۰۸ به حدود ۲۱/۵ میلیون تن در سال ۲۰۱۹ کاهش یافته است. این کاهش تا حدی ناشی از افزایش بازیافت کاغذ است [۳].

استفاده از الیاف بازیافتی در صنعت کاغذسازی به‌جای خمیرکاغذ بکر اهمیت زیادی دارد. مطابق پیش‌بینی‌ها تا سال ۲۰۲۰، ضریب رشد ۳ درصد در مورد مصرف کاغذهای بازیافتی مطرح شده که نشان می‌دهد در سال‌های آتی این صنعت باید بخش عمدهٔ مواد اولیهٔ ساخت کاغذ را از بازیافت کاغذهای باطله به‌دست آورد [٤، ٥]. رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن به لحاظ نظری برای رنگ‌بری خمیرکاغذهای لیگنین‌دار[3] (خمیرکاغذ مکانیکی) کارامد است، اما اغلب (با موفقیت) به‌منظور بهبود درجهٔ روشنی خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شدهٔ بدون لیگنین[4] (شیمیایی) و همچنین خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده استفاده شده است [٦–٨]. نتایج استفاده از فرآیند رنگ‌بری مبتنی بر هیدروکسید منیزیم نشان داد که مقدار پراکسید باقی‌مانده به‌طور چشمگیری بیشتر از فرآیند مبتنی بر هیدروکسید سدیم است. این مسئله نشان می‌دهد که هیدروکسید منیزیم واکنش‌های تجزیهٔ پراکسید کمتری دارد و به دلیل انحلال‌پذیری بسیار آرام، از برخی واکنش‌های تجزیهٔ یون پرهیدروکسیل نیز جلوگیری می‌کند [۹]. در رنگ‌بری خمیرکاغذهای مکانیکی و شیمیایی، استفاده از آنیون بی‌کربنات (HCO_3^-) پراکسید هیدروژن را فعال کرده و آن را به ماده‌ای مؤثر در افزایش درجهٔ روشنی با مصرف کم H_2O_2 برای خمیرکاغذهای شیمیایی و مکانیکی در pH ~ ۸/۵ تبدیل می‌کند [۱۰–۱۳]. نتایج استفاده از هیدروکسید منیزیم به‌جای هیدروکسید سدیم در فرآیند رنگ‌بری خمیرکاغذ نشان داد که با افزایش جایگزینی آن، مقادیر ماتی، ضریب پراکندگی نور و بازده خمیرکاغذ رنگ‌بری شدهٔ حرارتی- مکانیکی افزایش یافت و ضمن کاهش کاتیون‌خواهی و اکسیژن‌خواهی شیمیایی پساب، ویژگی‌های نوری بهتر و مکانیکی مشابه با هیدروکسید سدیم حاصل شد [١٤].

هیدروکسید کلسیم ($Ca(OH)_2$) نوعی ترکیب معدنی است که به‌دلیل داشتن ضریب انحلال‌پذیری کم از نظر شیمیایی تقریباً در آب نامحلول است. این ماده به‌عنوان عامل پرکننده در ساخت کاغذ دست‌ساز از ساقهٔ موز در مقادیر مختلف به خمیرکاغذ مکانیکی ساقهٔ موز اضافه شد. نتایج نشان داد که افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم (به‌عنوان عامل پرکننده) سبب افزایش شاخص مقاومت کششی کاغذ و کاهش شاخص مقاومت به پارگی و جذب آب کاغذهای دست‌ساز شد [۱۵]. در تحقیقی دیگر بر روی خمیرکاغذ کرافت رنگ‌بری‌شده با اکسیژن نیز هیدروکسید کلسیم جایگزین هیدروکسید سدیم شد و نتایج بیانگر آن بود که مطلوب‌ترین میزان مصرف برای رنگ‌بری خمیرکاغذ کرافت در سطوح مصرف ۲ و ۳ درصد است و استفادهٔ بیش از این مقدار تأثیر منفی در رنگ‌بری خمیرکاغذ کرافت خواهد داشت [١٦–١٧]. نتایج جایگزینی هیدروکسید سدیم با هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری با پراکسید در مورد خمیرکاغذ کرافت بیانگر آن است که مقدار مصرف

1. Waste paper
2. Landfill
3. Wood containing pulp
4. Wood-free deinked pulp

هیدروکسید کلسیم به‌عنوان عامل قلیاییت از هیدروکسید سدیم کمتر است؛ به‌طوری‌که با مصرف ۰/۲۵ درصد هیدروکسید کلسیم مشابه با مصرف ۱ درصد مصرف هیدروکسید سدیم می‌توان به افزایش درجهٔ روشنی و کاهش زردی مشابه دست یافت. همچنین مقدار مصرف هیدروکسید کلسیم نسبت به هیدروکسید سدیم موجب صرفه‌جویی ۸۰ تا ۸۵ درصدی در مصرف عامل قلیاییت در رنگ‌بری شده است [۱۶]. نتایج استفاده از ترکیب هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری اکسیژن و تأثیر آن از نظر غلظت، زمان واکنش و دما در مورد خمیرکاغذ کرافت کاج زرد نشان داد که در سطوح مصرف ۲ و ۳ هیدروکسید کلسیم، حداکثر کارایی رنگ‌بری به‌دست آمد و افزایش مدت زمان، دما و تعداد توالی‌های رنگ‌بری و غلظت هیدروکسید سدیم در ترکیب با هیدروکسید کلسیم تأثیر مثبت بر کارایی رنگ‌بری نشان داد [۱۷].

وجود هیدروکسید سدیم در فرآیندهای متداول شیمیایی مرکب‌زدایی و رنگ‌بری سبب افزایش بار آلودگی پساب سیستم می‌شود. از این‌رو باید از فرآیندها یا مواد جایگزین برای کاهش تأثیرات منفی مذکور بهره گرفت. در این پژوهش از هیدروکسید کلسیم به‌جای هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل قلیایی در رنگ‌بری خمیرکاغذهای بازیافتی استفاده و عملکرد کلی آن به‌لحاظ میزان بهبود ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذ در مقایسه با سیستم متداول رنگ‌بری (عامل قلیای هیدروکسید سدیم) ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

تهیهٔ کاغذ باطله و مواد شیمیایی استفاده‌شده

کاغذهای روزنامهٔ ایران و مجلهٔ باطلهٔ خانواده سبز از مراکز فروش کاغذ باطله در شهر گرگان خریداری و در داخل کیسه‌های پلاستیکی جداگانه قرار داده شدند. کاغذهای باطلهٔ روزنامه و مجله (به‌ترتیب با درصد اختلاط ۷۰ و ۳۰ درصد) خرد شدند و درصد رطوبت آنها براساس استاندارد T412om-02 آیین‌نامهٔ تاپی[1] (رابطهٔ ۱) اندازه‌گیری شد.

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{W2 - W1}{W1} \qquad (۱)$$

W_2 وزن ترِ نمونه (گرم) و W_1 وزن خشک نمونه (گرم) است.

مواد شیمیایی مصرفی در تیمار شیمیایی کاغذ بازیافتی شامل هیدروکسید سدیم، پراکسید هیدروژن، عامل کی‌لیت کنندهٔ DTPA، سیلیکات سدیم و عامل فعال‌ساز سطحی پلی‌سوربات (Tween 80)، و در سلول شناورسازی شامل کلرید کلسیم و Tween 80 بود و در بخش رنگ‌بری خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده نیز از مواد شیمیایی هیدروکسید سدیم، پراکسید هیدروژن، عامل کی‌لیت‌کنندهٔ DTPA، سیلیکات سدیم، سولفات منیزیم و هیدروکسید کلسیم (به‌جای هیدروکسید سدیم) بهره گرفته شد [۲-۱].

خمیرکاغذسازی مجدد و مرکب‌زدایی کاغذهای باطله

کاغذهای باطلهٔ تهیه‌شده پس از ۲۴ ساعت خیساندن در آب، در داخل دستگاه پراکنده‌ساز به‌مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۵۰۰ و درصد خشکی ۲ درصد دفیبره شدند. خمیرکاغذ حاصل بر روی الک با مش ۲۰۰ آبگیری شده و در ادامه برای مراحل مختلف فراوری شامل تیمار شیمیایی (مرکب‌زدایی) و رنگ‌بری آماده شد. تیمار شیمیایی خمیرکاغذ بازیافتی با استفاده از مواد شیمیایی شامل ۱ درصد پراکسید هیدروژن، ۱ درصد هیدروکسید سدیم، ۲ درصد سیلیکات سدیم، ۰/۳ درصد عامل کی‌لیت‌کنندهٔ DTPA و ۰/۲ درصد عامل فعال‌ساز سطحی Tween 80 (براساس وزن خشک خمیرکاغذ) تحت شرایط ثابت و خشکی ۱۰ درصد، درجهٔ حرارت ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۰ دقیقه در کیسه‌های پلی‌اتیلنی به‌طور مجزا در داخل حمام آب گرم انجام گرفت. خمیرکاغذهای مرکب‌زدایی‌شده برای خروج ذرات مرکب و سایر رنگدانه‌ها و ... در سیستم مرکب‌زدایی

1. TAPPI

به روش ترکیبی شامل فرآیندهای شست‌وشو و شناورسازی قرار داده شدند. در ابتدا خمیرکاغذها روی الک با مش ۲۰۰ قرار داده شده و به‌مدت ۱۰ دقیقه تحت فشار آب یکنواخت در زیر شیر آب شست‌وشو شدند. در ادامه فرآیند شناورسازی آنها در داخل سلول شناورسازی آزمایشگاهی در مدت زمان ۲۰ دقیقه، خشکی ۰/۸ درصد همراه با افزودن ۰/۳۳ درصد کلرید کلسیم و ۰/۲ درصد مادهٔ فعال‌ساز پلی‌سوربات Tween 80 (براساس وزن خشک خمیرکاغذ) در محدودهٔ pH ۸–۸/۵ انجام گرفت. سرعت همزن در این دستگاه ۱۳۰۰ دور در دقیقه و سرعت جریان هوا ۱۰ لیتر در دقیقه بود. خمیرکاغذهای شناورشده پس از آب‌گیری روی الک با مش ۲۰۰ در داخل کیسه‌های پلی‌اتیلنی قرار داده شده و برای مرحلهٔ رنگ‌بری آماده شدند.

رنگ‌بری خمیرکاغذهای مرکب‌زدایی‌شده با هیدروکسید کلسیم

خمیرکاغذهای مرکب‌زدایی‌شده با مواد شیمیایی در مرحله رنگ‌بری با مواد شیمیایی شامل ۲ درصد پراکسید هیدروژن، ۲ درصد هیدروکسید سدیم، ۲ درصد سیلیکات سدیم، ۰/۲ درصد کی‌لیت‌کنندهٔ DTPA و ۰/۱ درصد سولفات منیزیم (به‌عنوان نمونهٔ شاهد) در داخل کیسه‌های پلاستیکی مجزا و در حمام بخار آب در شرایط ثابت فرآیندی شامل خشکی ۱۰ درصد و دمای ۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۱۲۰ دقیقه رنگ‌بری شدند. در این پژوهش از هیدروکسید کلسیم به‌عنوان عامل قلیاییت و جایگزین هیدروکسید سدیم در پنج سطح مختلف: (۲ درصد (تیمار C_1)، ٤ درصد (تیمار C_2)، ٦ درصد (تیمار C_3)، ۸ درصد (تیمار C_4) و ۱۰ درصد (تیمار C_5) استفاده شد و در انتها مقدار مصرف بهینهٔ استفاده از آن در رنگ‌بری خمیرکاغذ روزنامه و مجلهٔ بازیافتی ارزیابی شد. پس از رنگ‌بری، خمیرکاغذ بر روی الک با مش ۲۰۰ آبگیری و با استفاده از آب تصفیه شست‌وشو داده شد تا ضمن توقف واکنش رنگ‌بری، از اثر زردشدگی خمیرکاغذ در اثر قلیای باقی‌مانده جلوگیری شود [۱۸–۲۰]. در پایان از خمیرکاغذهای حاصل، کاغذ دست‌ساز استاندارد آزمایشگاهی (مطابق استاندارد شمارهٔ T۲۰۵ sp-۹۵ آیین‌نامهٔ تاپی ساخته شد. کاغذهای ساخته‌شده برای جلوگیری از تغییر شکل و چین‌خوردگی به‌مدت ٢٤ ساعت در دمای اتاق خشک شدند و سپس به‌مدت ٢٤ ساعت در اتاق کلیما (تحت شرایط استاندارد رطوبت نسبی ۲±۵۰ درصد و دمای ۱±۲۳ درجهٔ سانتی‌گراد) قرار گرفتند و ویژگی‌های نوری و فیزیکی آنها اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های نوری کاغذ

اندازه‌گیری درجهٔ روشنی و زردی کاغذ مطابق با استاندارد T ٤٥٢om–۰۲ آیین‌نامهٔ تاپی انجام گرفت. ماتی کاغذ نیز مطابق استاندارد T ٤٢٥om –۰۲ آیین‌نامهٔ تاپی اندازه‌گیری شد. شایان یادآوری است که اندازه‌گیری ویژگی‌های نوری کاغذ با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری سنجش نوری مدل ZB-A Colorimeter انجام گرفت.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی کاغذ

ضخامت کاغذ مطابق استاندارد T411om-05 آیین‌نامهٔ تاپی با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج اندازه‌گیری شد. مقادیر حجیمی کاغذهای ساخته‌شده نیز با توجه به نسبت ضخامت کاغذهای ساخته‌شده به گراماژ کاغذ محاسبه شد. درجهٔ روانی خمیرکاغذ شاخص مهمی از سرعت خروج آب از خمیرکاغذ است و با تأثیر بر ظرفیت جذب و نگهداری آب توسط الیاف خمیرکاغذ می‌تواند اثر مهمی بر مقدار تولید خمیرکاغذ داشته باشد [۱]. درجهٔ روانی با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری استاندارد کانادایی (CSF) مطابق با استاندارد T227om-04 آیین‌نامهٔ تاپی تعیین شد. در نهایت ویژگی‌های نوری و فیزیکی کاغذهای ساخته‌شده در سطوح مختلف هیدروکسید کلسیم مصرفی (به‌جای هیدروکسید سدیم) در مقایسه با رنگ‌بری متداول با پراکسید هیدروژن (در حضور هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل اصلی قلیاییت) مقایسه و ارزیابی شد.

روش تجزیه‌وتحلیل آماری

این طرح در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت و با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS، تأثیر رنگ‌بری به روش‌های مختلف به کمک آزمون تجزیهٔ واریانس (آزمون F) در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد ارزیابی شد. همچنین برای مقایسهٔ میانگین ویژگی‌های کیفی کاغذهای ساخته‌شده در تیمارهای مختلف آزمایشی از آزمون چنددامنه‌ای دانکن (DMRT) استفاده شد.

نتایج و بحث

تأثیر استفاده از هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی

بررسی ویژگی‌های نوری کاغذ

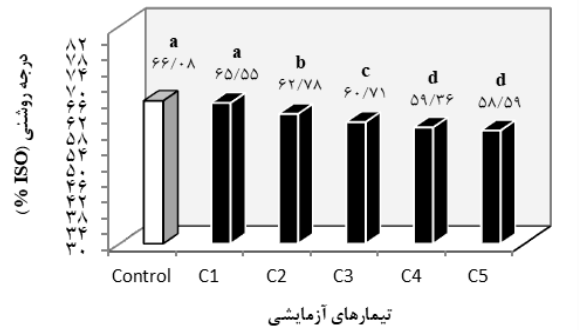
درجهٔ روشنی و زردی

نتایج نشان داد که اختلاف آماری معنی‌داری بین مقادیر درجهٔ روشنی و زردی کاغذهای ساخته‌شده در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد وجود دارد. نتایج تجزیهٔ واریانس در درصدهای مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم بیانگر آن است که تأثیر این ماده بر درجهٔ روشنی و زردی کاغذ متفاوت است؛ به‌طوری که با مصرف ۲ درصد، بیشترین درجهٔ روشنی (۶۳/۱۱ درصد ایزو) به‌دست آمد و کمترین درجهٔ روشنی (۵۸/۵۹ درصد ایزو) نیز در بیشترین نسبت مصرف هیدروکسید کلسیم (۱۰ درصد) مشاهده شد (شکل ۱؛ جدول ۱). بیشترین میزان زردی کاغذ (۹/۸ درصد ایزو) و کمترین زردی با استفاده از حداقل مصرف هیدروکسید کلسیم (۲ درصد) به‌دست آمد که مقدار آن برابر ٤/۹۸ درصد ایزو بود. افزایش مقادیر زردی نشان از غالب بودن پدیدهٔ زردشدگی خمیرکاغذ و مرکب‌زدایی ناموفق در این سطح مصرفی است. آزمون دانکن میانگین مقادیر زردی کاغذ را در چهار گروه مجزا قرار داده است (شکل۲، جدول ۱). وجود محیط قلیایی برای رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی حائز اهمیت است [۷]. هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل قلیاییت در مقایسه با هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی از حلالیت بیشتری در آب برخوردار است و محدودهٔ pH زیادی نسبت به هیدروکسید کلسیم دارد. از طرف دیگر برای تخریب لیگنین و ایجاد گروه‌های عاملی جدید مانند کربوکسیلیک اسید و فنل‌ها که موجب افزایش انحلال لیگنین در فرآیند رنگ‌بری می‌شوند، به pH قلیایی قوی نیاز است. هیدروکسید کلسیم به‌عنوان عامل قلیای خاکی دارای قلیاییت به‌نسبت زیاد است و همانند هیدروکسید سدیم در رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی مؤثر است و عامل واکشیدگی مناسبی برای الیاف محسوب می‌شود، اما حلالیت هیدروکسید کلسیم از هیدروکسید سدیم کمتر است که موجب می‌شود این ماده نسبت به هیدروکسید سدیم در لیگنین‌زدایی خمیرکاغذهای بازیافتی اثر به‌مراتب کمتری داشته باشد [۱٦]. با توجه به قابلیت لیگنین‌زدایی و رنگ‌بری ضعیف‌تر هیدروکسید کلسیم در مقایسه با هیدروکسید سدیم، کاغذهای با درجهٔ روشنی کمتر و زردی نسبی بیشتر حاصل شد و با افزایش مصرف آن نیز شدت زردشدگی خمیرکاغذ به‌مراتب بیش از رنگ‌زدایی و بهبود درجهٔ روشنی کاغذ بود. به همین دلیل در مصارف زیاد هیدروکسید کلسیم (به‌ویژه ۱۰ درصد)، کاغذهای با درجهٔ روشنی بسیار کمتر و زردی به مراتب بیشتر مشاهده شد.

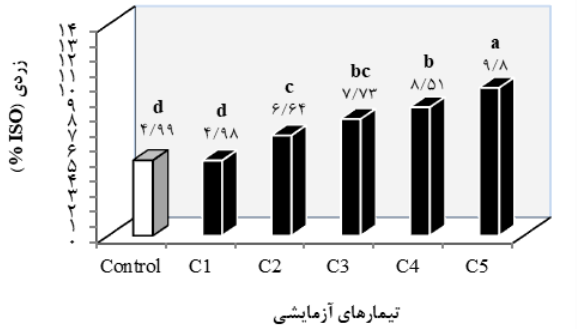
به‌طور کلی کاهش درجهٔ روشنی و افزایش زردی کاغذ را می‌توان به دو علت دانست: نخست اینکه افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم سبب ایجاد پدیدهٔ زردشدگی می‌شود که این پدیده اغلب در پایان مرحلهٔ رنگ‌بری در صورت وجود قلیای باقی‌ماندهٔ زیاد به‌طور معمول رخ می‌دهد؛ دوم اینکه افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم افزون‌بر نقش قلیاییت در محیط واکنش رنگ‌بری، اثر دیگری به‌عنوان پرکننده در کاغذهای ساخته شده دارد و پرکننده‌ها می‌توانند بر ویژگی‌های ظاهری کاغذ تأثیرگذار باشند [۲۰].

جدول ۱. تجزیهٔ واریانس ویژگی‌های نوری خمیرکاغذهای رنگ‌بری‌شده با درصدهای مختلف هیدروکسید کلسیم

منابع تغیر S.O.V	مجموع مربعات S.S	درجهٔ آزادی d.f	میانگین مربعات M.S	F محاسبه شده	سطح معنی‌داری
		درجهٔ روشنی			
تیمار	۹۵/۰۲۴۳	۵	۲۳/۷۵۶		
خطا	۰/۷۸۱	۱۲	۰/۰۷۸۱	۳۰۴/۱۲	۰/۰۰۱
کل	۹۵/۸۰۵۴	۱۷			
		زردی			
تیمار	۴۰/۴۲۶۲	۵	۱۰/۱۰۶۵		
خطا	۰/۸۸	۱۲	۰/۰۸۸	۱۱۴/۸۴	۰/۰۰۱
کل	۴۱/۳۰۶۳	۱۷			
تیمار		ماتی			
خطا	۲۱/۷۴۲۳	۵	۵/۴۳۵۵		
کل	۰/۹۷۹	۱۲	۰/۰۹۷۹	۵۵/۵۱	۰/۰۰۱
تیمار	۲۲/۷۲۱۶	۱۷			



شکل ۱. تأثیر هیدروکسید کلسیم بر درجهٔ روشنی خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری‌شده



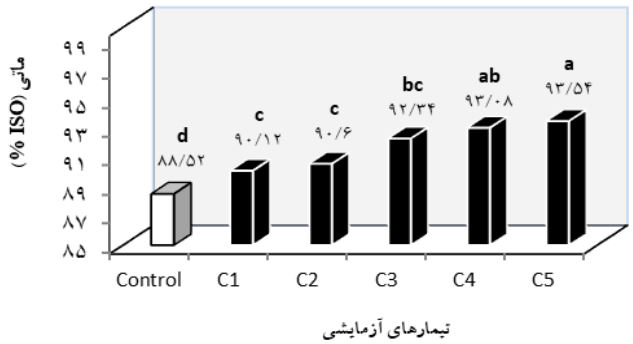
شکل ۲. تأثیر هیدروکسید کلسیم بر زردی خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری‌شده

ازآنجایی که در همهٔ تیمارها از هیدروکسید کلسیم استفاده شده، یکی از دلایل محتمل در کاهش درجهٔ روشنی کاغذهای ساخته شده افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، تجمع زیاد این ذرات و درجهٔ دلمه‌شدگی احتمالی زیاد آنها در شبکهٔ کاغذ است. هرچه درجهٔ دلمه‌شدگی بیشتر شود، عملکرد خواص نوری رنگدانه کمتر می‌شود که کاهش

وجه مشترک ذره با هوا را در پی دارد و در نتیجه پخش نور کاهش می‌یابد [۱۵]. با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم اثر تجمع و به‌هم‌چسبندگی پرکننده بیشتر می‌شود. براساس بررسی‌ها وقتی فاصلهٔ بین سطح دو ذره به حدود ۰/۰۵ میکرون می‌رسد، آن دو ذره در وضعیت تماس نوری قرار می‌گیرند و پخش نور از دو سطح مشترک آن دو ذرهٔ دیگر امکان‌پذیر نخواهد بود [۲۱].

ماتی

نتایج تجزیهٔ واریانس مقادیر ماتی کاغذ در سطوح مختلف هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی بیانگر وجود اختلاف آماری معنی‌دار بین آنها در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد بود و آزمون دانکن مقادیر ماتی کاغذ را در چهار گروه مجزا قرار داد (شکل ۳). براساس نتایج بیشترین ماتی (۹۳/۵٤ درصد ایزو) با استفاده از ۱۰ درصد هیدروکسید کلسیم حاصل شد و کمترین ماتی (۸۸/۵۲ درصد ایزو) نیز با استفاده از ۲ درصد هیدروکسید کلسیم تعیین شد (شکل ۳، جدول ۱). مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در افزایش ماتی کاغذهایی که در آنها پرکننده وجود دارد، اندازهٔ ذرات پرکننده و تراکم آنهاست [۲۲] که موجب افزایش ماتی می‌شود.



شکل ۳. تأثیر هیدروکسید کلسیم بر ماتی خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری‌شده

ازآنجایی که در این تحقیق از هیدروکسید کلسیم با نقش پرکننده استفاده شده و اندازهٔ متوسط ذرات در همهٔ تیمارها یکسان است، اختلاف به‌وجودآمده در مقادیر ماتی ممکن است مربوط به مصرف متفاوت هیدروکسید کلسیم در تیمارهای مختلف و تجمع ذرات ضمن دلمه‌شدگی باشد [۲۲]. با افزایش تجمع در دلمه‌شدگی، ماتی نیز افزایش می‌یابد که به افزایش پراش و پخش نور می‌انجامد. علت دیگر افزایش نسبی ماتی کاغذ را می‌توان ظرفیت تبادل یونی الیاف سلولزی با هیدروکسید کلسیم دانست که این تبادل یونی تا حدی موجب کاهش واکشیدگی الیاف می‌شود و در نهایت مقادیر ماتی افزایش می‌یابد.

بررسی ویژگی‌های فیزیکی کاغذ

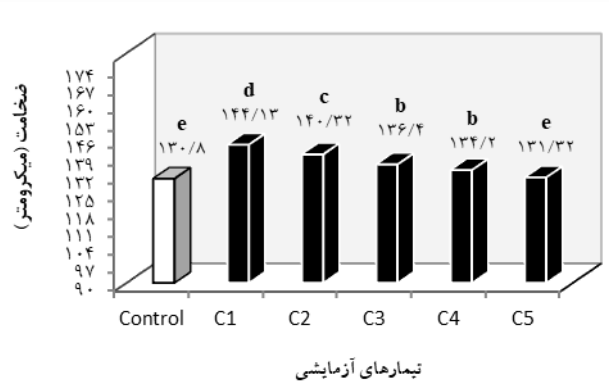
ضخامت و حجیمی کاغذ

ضخامت و حجیمی کاغذ از ویژگی‌های فیزیکی مهم‌اند که تأثیر چشمگیری بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ دارند [۱]. همان‌طور که در جدول ۲ و شکل‌های ٤ و ۵ مشاهده می‌شود، افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم تأثیر معنی‌داری بر مقادیر ضخامت و حجیمی نشان داده است. آزمون دانکن این مقادیر را در پنج گروه مجزا قرار داد، به‌طوری که با مصرف ۲ درصد هیدروکسید کلسیم، حداکثر ضخامت (۱٤٤/۱۳۲ میکرومتر) و در نتیجه حداکثر حجیمی کاغذ (۲/۲۲ سانتی‌متر مکعب بر گرم) به‌دست آمد.

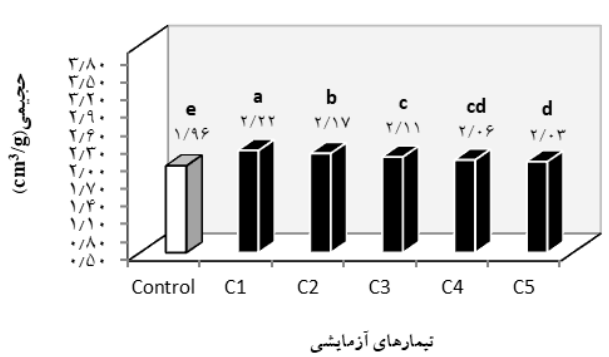
کاهش ضخامت کاغذها (کاهش حجیمی) در اثر افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم را می‌توان به افزایش قلیاییت محیط واکنش رنگ‌بری و تأثیر آن بر واکشیدگی نسبی الیاف و افزایش سطح اتصال بین الیاف (کاهش فاصلهٔ عمودی بین دو سطح کاغذ و کاهش حجیمی کاغذ) و همچنین به اثر پرکنندهٔ هیدروکسید کلسیم نسبت داد که نسبت دانسیتهٔ پرکننده بیش از الیاف است [۱۵]. با توجه به اینکه دانسیته بر همهٔ ویژگی‌های کاغذ تولیدی می‌تواند تأثیرگذار باشد، با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، ضخامت کاغذ و در نتیجه حجیمی کاغذ کاهش یافت. از این‌رو می‌توان انتظار داشت که کاغذهای ساخته‌شده از مقادیر بیشتر هیدروکسید کلسیم مصرفی در رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن از ویژگی‌های مقاومتی خوبی برخوردار باشند.

جدول ۲. تجزیهٔ واریانس ضخامت و حجیمی خمیرکاغذهای رنگ‌بری‌شده با درصدهای مختلف هیدروکسید کلسیم

منابع تغیر S.O.V	مجموع مربعات S.S	درجهٔ آزادی d.f	میانگین مربعات M.S	F محاسبه‌شده	سطح معنی‌داری
		ضخامت			
تیمار	۳۰۶/۰۸۳۵	۵	۷۶/۵۲۰۸		
خطا	۰/۶۶۲۴	۱۲	۰/۶۶۲	۱۱۵/۰۹	۰/۰۰۱
کل	۳۰۶/۷۴۵۹	۱۷			
		حجیمی			
تیمار	۰/۰۷۱۷	۵	۰/۰۱۷۹		
خطا	۰/۰۰۱۸	۱۲	۰/۰۰۰۱	۹۶/۰۴	۰/۰۰۱
کل	۰/۷۳۵۷	۱۷			



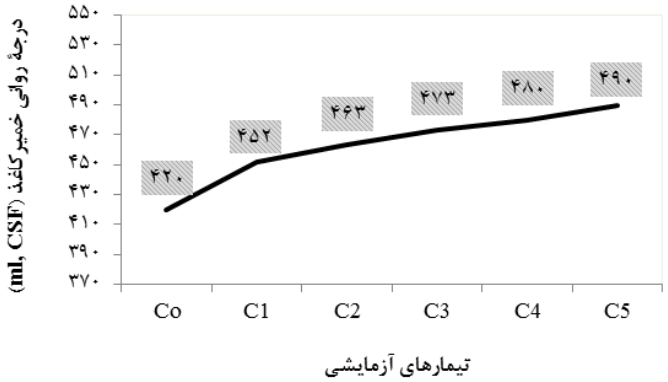
شکل ٤. تأثیر هیدروکسید کلسیم بر ضخامت خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری‌شده



شکل ۵. تأثیر هیدروکسید کلسیم بر حجیمی خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری‌شده

درجهٔ روانی خمیرکاغذ

درجهٔ روانی خمیرکاغذ شاخصی از ظرفیت خروج آب از خمیرکاغذ و همچنین جذب و نگهداری آب توسط الیاف است و از نظر فراوری و پالایش‌پذیری الیاف خمیرکاغذ ویژگی مهمی محسوب می‌شود [۲۰]. برای رسیدن به درجهٔ روانی مطلوب که خمیرکاغذ بتواند جذب و نگهداری آب مطلوبی داشته باشد خمیرکاغذ را پالایش یا از مواد افزودنی مختلف استفاده می‌کنند [۲۰]. نتایج ارزیابی تأثیر سطوح مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم در سیستم رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن نشان داد که با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، درجهٔ روانی خمیرکاغذ نیز به‌طور نسبی افزایش یافت (شکل ٦). افزایش نسبی درجهٔ روانی یا کاهش جذب آب خمیرکاغذ را می‌توان به نقش قلیاییت این ماده و همچنین خاصیت پرکنندگی آن نسبت داد. زمانی که از پرکننده در ساخت کاغذ استفاده شود، اندازهٔ ذرات آن در جذب آب تأثیرگذار است و ازآنجا که در این تحقیق نوع ماده ثابت بوده است، تنها تفاوت در میزان یا تعداد دلمه‌شدگی پرکننده می‌توان چشمگیر باشد، به‌طوری که با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم این دلمه‌شدگی‌ها افزایش می‌یابد و دلیل کاهش جذب آب خمیرکاغذ، حالت قرارگیری این دلمه‌شدگی‌ها در سطح کاغذ دست‌ساز ساخته‌شده است. در زمان پرس کاغذ، بخش عمدهٔ ذرات پرکننده (هیدروکسید کلسیم) در زیر کاغذ ته‌نشست شده و بخشی از آنها هم در رو قرار می‌گیرد و فشرده می‌شود.



شکل ٦. تأثیر هیدروکسید کلسیم بر درجهٔ روانی خمیرکاغذ بازیافتی رنگ‌بری‌شده

تشکیل دلمه‌های پرکننده در سطح کاغذ دست‌ساز تأثیر کمی بر اتصال بین الیاف دارد و از این‌رو مقاومت به کشش کاغذ چندان تحت تأثیر آنها قرار نمی‌گیرد [۱۵]. این ذرات در طی پرس کاغذ به‌طور مکرر از مناطق و منافذ مختلف کاغذ جابه‌جا شده و در سطوح بین الیاف روی سطح کاغذ دست‌ساز به شکل دلمه مستقر می‌شوند. با اعمال فشار در بخش پرس، این دلمه‌ها بیشتر فشرده شده و به‌صورت تغییر شکل‌یافته و هموار[1] لایهٔ یکنواختی را تشکیل می‌دهند [۱۵]. در این پژوهش به‌نظر می‌رسد که بخش عمدهٔ دلمه‌ها فضای خالی بین الیاف را پوشش دادند و با پوشش این فضاها جذب آب الیاف کاهش یافت. در مجموع مقادیر بیشتر هیدروکسید کلسیم مصرفی (۱۰ درصد)، حداکثر مقدار درجهٔ روانی خمیرکاغذ (٤٩٠ml, CSF) را نتیجه داد که در مقایسه با نمونهٔ شاهد حدود ۱۵ درصد درجهٔ روانی بیشتری دارد.

نتیجه‌گیری

این تحقیق با هدف بررسی استفاده از هیدروکسید کلسیم

1. Flattened

به‌جای هیدروکسید سدیم (مادهٔ قلیایی متداول در رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن) و تعیین مقدار مصرف بهینهٔ آن در رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن انجام گرفت. نتایج نشان داد که هیدروکسید کلسیم می‌تواند جایگزین مناسبی برای هیدروکسید سدیم در رنگ‌بری خمیرکاغذ بازیافتی (مخلوط خمیرکاغذ روزنامه و مجله باطله) باشد به‌طوری که با مصرف ۲ تا ٤ درصد از این ماده (تیمارهای آزمایشی C_1 و C_2) می‌توان به بیشترین درجهٔ روشنی در مقایسه با دیگر تیمارها دست یافت و درجهٔ روشنی معادل و مشابه با نمونهٔ شاهد (سیستم رنگ‌بری متداول با پراکسید هیدروژن در حضور هیدروکسید سدیم) حاصل شد. با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم به بیش از ٤ درصد (به‌ویژه ۱۰ درصد)، درجهٔ روشنی کاغذهای حاصل کاهش یافت. همچنین در درصدهای مختلف مصرف هیدروکسید کلسیم، تأثیر این ماده بر ضخامت کاغذ متفاوت بود؛ به‌طوری که با مصرف ۲ درصد هیدروکسید کلسیم یا تیمار آزمایشی C_2 بیشترین ضخامت و با مصرف حداکثر سطح هیدروکسید کلسیم (۱۰ درصد) یا تیمار آزمایشی C_5 کمترین ضخامت به‌دست آمد. علت نتایج متفاوت حاصل از مصرف هیدروکسید کلسیم در درصدهای مختلف را این‌گونه می‌توان بیان کرد که مادهٔ هیدروکسید کلسیم افزون‌بر عامل قلیاییت اثر پرکننده را هم در کاغذهای ساخته‌شده دارد. ازآنجا که دانسیتهٔ مواد پرکننده بیشتر از الیاف است، با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم ضخامت کاهش یافت و دانسیتهٔ کاغذ به‌دلیل ایجاد نقش پرکنندگی این ماده در شبکه کاغذ افزایش پیدا کرد. همچنین با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، حجیمی کاغذ نیز روند کاهشی نشان داد؛ به‌طوری که کمترین مقدار مصرف هیدروکسید کلسیم (۲ درصد) دارای بیشترین میزان حجیمی بود و کمترین میزان حجیمی نیز در بیشترین سطح مصرف هیدروکسید کلسیم (۱۰ درصد) دیده شد. کاهش حجیمی کاغذها به دانسیتهٔ پرکننده با توجه به نقش هیدروکسید کلسیم مربوط است. از طرف دیگر نتایج مقایسهٔ مقادیر درجهٔ روانی خمیرکاغذ در سطوح مختلف هیدروکسید کلسیم بیانگر آن است که با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، مقدار جذب و نگهداری آب خمیرکاغذ کاهش یافت. افزایش نسبی درجهٔ روانی یا کاهش جذب آب خمیرکاغذ را می‌توان به تأثیر قلیاییت هیدروکسید کلسیم و همچنین خاصیت پرکنندگی آن نسبت داد. ازآنجا که در این تحقیق نوع ماده ثابت بوده است، تنها تفاوت در مقدار تجمع ذرات پرکننده در دلمه‌شدگی می‌تواند شایان ملاحظه باشد، به‌طوری که با افزایش مصرف هیدروکسید کلسیم، دلمه‌شدگی‌ها افزایش یافت و دلیل کاهش جذب آب خمیرکاغذ، حالت قرارگیری این دلمه‌شدگی‌ها در سطح کاغذ دست‌ساز ساخته شده بود. در مجموع براساس نتایج کلی این پژوهش می‌توان گفت استفاده از هیدروکسید کلسیم به‌عنوان عامل قلیایی جایگزین هیدروکسید سدیم در رنگ‌بری با پراکسید هیدروژن می‌تواند نتایج مطلوبی از نظر ویژگی‌های نوری و فیزیکی کاغذ حاصل در رنگ‌بری خمیرکاغذهای بازیافتی داشته باشد. همچنین بهترین مقدار مصرف هیدروکسید کلسیم در رنگ‌بری خمیرکاغذهای بازیافتی در محدودهٔ ٤-۲ درصد توصیه می‌شود و استفادهٔ بیش از آن به افت درجهٔ روشنی کاغذ منجر خواهد شد.

References

[1]. Akbarpour, I., Resalti, H., and Saraeyan, A. R. (2010). Enzymatic versus chemical deinking of old newspaper. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 25(2), 223-233.

[2]. Akbarpour, I., and Resalati, H. (2011). The Effect of different concentrations of cellulase enzyme on optical and physical properties of ONP deinked pulp. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 2(1):1-15.

[3]. American Forest and Paper Association (AF&PA). (2019). Recycled paper, 15p.

[4]. Akbarpour, I., Ghasemian, A., Resalati, H., and Saraeian, A. (2018). Biodeinking of mixed ONP and OMG waste papers with cellulase. Cellulose, 25 (2): 1265-1280.

[5]. Ghasemian, A., and Akbarpour, I. (2011). The strategy of paper recycling and its position on supplying the lignocellulosic materials required for local pulp and paper industries. 1st Way Map Conference for Supplying of Raw Material and Development of Wood and paper Industry at Horizon 1404, p.4.

[6]. Akbarpour, I., Ghasemian, A., and Azizian Nasnar, A. (2021). Investigation of waste paper recycling and utilization rates on a global scale until 2028. 3rd National Conference on Science and novelty in wood and paper industry, 12p.

[7]. Bajpai, P. (2012). Environmentally friendly bleaching methods in the paper industry (Translated by Afra, E., Mehri Eraie, H., and Akbarpour, I). Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, 615p.

[8]. Helmling, O., Süss, U., and Eul, W. (1986). Upgrading of waste paper with hydrogen peroxide. In: Tappi Pulping Conference, Proceedings, Tappi Press, Atlanta, p. 407.

[9]. Zeinaly, F., Shakhes, J., and Firozabadi, M. D. (2009). Hydrogen peroxide bleaching of CMP pulp using magnesium hydroxide. BioResources, 4 (4): 1409-1416.

[10]. Attiogbe, F. K., Wang, W., McNeillie, A., and Francis, R. C. (2010). The peroxymonocarbonate anions as pulp bleaching agents. Part 2. Mechanical pulp brightening and effects of metal ions. BioResources, 5(4): 2221-2231.

[11]. Leduc, C., Martel, J., and Daneault, C. (2010). Efficiency and effluent characteristics from Mg (OH) 2-based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp. Cellulose Chemistry and Technology, 44 (7): 271.

[12]. Behrooz, R., Ghasemi, S., Atoii, G. A., and Fatehi, P. (2012). Mg $(OH)_2$-based hydrogen peroxide bleaching of CMP pulps at high consistency. BioResources. 7 (1): 0161-0172.

[13]. Yun, N., and He, B. (2013). Mg $(OH)_2$-based hydrogen peroxide bleaching of deinked pulp. BioResources, 8 (3): 4609-4618.

[14]. Ye, L., Hou, Q., Liu, W., Hong, Y., Zhang, J., and Zhang, R. (2012). Effect of partially substituting MgO for NaOH on bleaching of pine (*Pinus massoniana*) thermomechanical pulp. Carbohydrate polymers. 88 (4): 1435-1439.

[15]. Abd Rahman, N.S., and Azahari, B. (2012). Effect of calcium hydroxide filler loading on the properties of banana stem handsheets. BioResources, 7 (3): 4321-4340.

[16]. Doelle, K., and Bajrami, B. (2016). Calcium hydroxide as an alternative alkali for the oxygen bleaching stage of Kraft pulp. Cellulose Chemistry and Technology, 50 (9-10): 1055-1060.

[17]. Doelle, K., and Bajrami, B. (2018). Sodium Hydroxide and Calcium Hydroxide Hybrid Oxygen Bleaching with System. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 301 (1): 1-12.

[18]. Strand, A., Korotkova, E., Willför, S., Hakala, J., and Lindstedt, E. (2017). The use of calcium hydroxide as alkali source in peroxide bleaching of kraft pulp. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 32 (3): 444-451.

[19]. William, Scott. (1995). *An Introduction to Paper Properties* (Translated by Afra, A) Tehran: Aiezh Publications, 2016.

[20]. Bhardwaj, N. K., and Nguyen, K.L. (2005). Charges aspects of hydrogen peroxide bleached de-inked pulps. Colloids and Surfaces, A., 262 (1): 232-2337.

[21]. Hamzeh, Y., and Rostampour Haftkhani, A. (2008). Principles of Paper Chemistry. University of Tehran Press, 424p.

[22]. Rudi, H. Jalali Tarshizi, H. and Rasooli Garmarodi, I. (2016). Comparison of filler type performance on paper properties in the presence of cationic rosin sizing agent. Iranian Journal of Wood and Paper Sciences Research, 32 (2): 215-226.

Investigation on the sodium hydroxide replacement with calcium hydroxide on the optical and physical properties of recycled pulp bleached with hydrogen peroxide

A. Azizian Nasnar; M.Sc. Graduate, Wood Industries and Cellulosic Products Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran

A. Ghasemian; Assoc., Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran

I. Akbarpour*; Assist., Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran

(Received: 29 September 2021, Accepted: 19 December 2021)

ABSTRACT

Today, use of recycled fiber is currently an important lignocellulosic source for paper production. In conventional (chemical) deinking and bleaching processes, sodium hydroxide (NaOH) and hydrogen peroxide (H_2O_2) are commonly used as the active alkali and bleaching agent, respectively. In this research, the recycled waste papers (70% ONP/30% OMG) were repulped by conventional method and deinked by combined washing and flotation processes. The prepared pulps were bleached with a conventional bleaching using calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$), as a substitute for NaOH, at different levels of 2 (C_1), 4 (C_2), 6 (C_3), 8 (C_4), and 10% (C_5). In addition to determining its optimal amount of consumption, its performance in H_2O_2 bleaching compared to NaOH was evaluated. Conventional bleaching with H_2O_2 was also performed separately in the presence of NaOH, as a basis agent (control sample), and the optical and physical properties of standard handsheets (60 gm^{-2}) were evaluated. The results of using $Ca(OH)_2$ in place of NaOH in recycled pulp bleaching showed that its usage was desirable in terms of brightness value and similar physical properties, compared to those of conventional H_2O_2 bleaching system, while improving the performance of the bleaching process in the presence of NaOH. In general, experimental runs of C_1 and C_2 showed the highest degree of brightness, thickness (caliper), and bulk, but with increasing the usage of $Ca(OH)_2$ to more than 4%, the papers with weaker optical and physical properties achieved. Pulp freeness (drainage) value was also enhanced to 490 (ml, CSF) with increasing $Ca(OH)_2$ usage in H_2O_2 bleaching. Totally, optimal level of $Ca(OH)_2$ use in the range of 2-4% was recommended in H_2O_2 bleaching.

Keywords: Waste paper deinking, Peroxide bleaching, Sodium hydroxide, Calcium hydroxide, Optical properties, Physical properties.

* Corresponding Author, Email: inakbarpour@gau.ac.ir, Tel: +989116634822.