جنگل و فرآورده‌های چوب، مجلهٔ منابع طبیعی ایران
دورهٔ ۷۲، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۸
ص ۱۷۱-۱۸۱
DOI: 10.22059/jfwp.2019.254610.907

تأثیر کهنه‌سازی طبیعی بر رنگ‌بری اکسایشی و کاهشی خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده

منیره ایمانی[1*]، علی قاسمیان[2]
۱. دانشجوی دکتری تخصصی صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
۲. دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۱۶

چکیده

با توجه به افزایش مقدار مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بر در اثر کهنه شدن کاغذهای بازیافتی و تشدید اثرهای منفی زیست‌محیطی ناشی از آن، بررسی روش‌های کاهش این اثرهای منفی ضروری است. پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر کهنه‌سازی طبیعی بر ویژگی‌های نوری و مقاومتی مخلوط کاغذهای روزنامه و مجلهٔ باطلهٔ مرکب‌زدایی‌شده و رنگ‌بری‌شده با استفاده از رنگ‌بری اکسایشی و کاهشی انجام گرفت. نمونه‌های کاغذ روزنامه و مجلهٔ باطلهٔ چاپ افست داخلی به‌مدت پنج ماه کهنه‌سازی طبیعی شدند و توسط روش شناورسازی، مرکب‌زدایی و با استفاده از پروکسید هیدروژن (H_2O_2) و فرمامیدین سولفینیک اسید (FAS) در دو حالت تک‌مرحله‌ای و توالی دومرحله‌ای رنگ‌بری شدند. کهنه‌سازی طبیعی، سبب کاهش درجهٔ روشنی و افزایش درجهٔ ماتی و درجهٔ زردی و نیز کاهش تمام شاخص‌های مقاومتی در مقایسه با کاغذهای بازیافتی تازه و بدون کهنه‌سازی، شد. همچنین، رنگ‌بری کاهشی (FAS) در مقایسه با رنگ‌بری اکسایشی (H_2O_2)، سبب بهبود ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذ شد. در رنگ‌بری دومرحله‌ای، استفاده از FAS بعد از H_2O_2 سبب کسب نتایج بهتر در ویژگی‌های نوری و مکانیکی شد. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که برای رنگ‌بری کاغذهای بازیافتی دارای مرکب چاپ افست، استفاده از رنگ‌بری کاهشی در مقایسه با رنگ‌بری اکسایشی در هر یک از عملیات رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای یا دومرحله‌ای، به کسب نتایج بهتر از نظر ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای حاصل خواهد انجامید.

واژه‌های کلیدی: رنگ‌بری اکسایشی، رنگ‌بری کاهشی، کهنه شدن طبیعی، مرکب‌زدایی.

مقدمه

کهنه شدن[1] طبیعی کاغذهای بازیافتی سبب افزایش مقاومت رزین‌های موجود در مرکب چاپ به‌کاررفته در آنها در مقابل فرایند مرکب‌زدایی می‌شود و در نتیجه، کاغذهای کهنه‌شده، در مقایسه با کاغذهای تازه چاپ‌شده، با مقدار مرکب بیشتری وارد مرحلهٔ رنگ‌بری می‌شوند. در اثر کهنه شدن کاغذ چاپ، مولکول‌های رزین هیدروکربن مرکب موجود در مرکب چاپ افست در درون بافت کاغذ با هم شبکه‌ای از پیوندهای عرضی[2] ایجاد می‌کنند که در مقابل مواد شیمیایی عامل مرکب‌زدایی و نیز رنگ‌بری مقاوم است و با افزایش سن کاغذ چاپ‌شده، بر این مقاومت افزوده می‌شود. بسته به نوع روش افست استفاده‌شده، ممکن است انواعی از سایر رزین‌های آلکیدی نیز به‌کار روند. به‌عنوان مثال، در روش افست سرد[3]، روغن‌های معدنی[4] موجود در مرکب چاپ به‌سرعت جذب کاغذ می‌شوند و رزین‌ها و رنگدانه‌های

* نویسندهٔ مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۶۴۱۶۵۹۰
Email: Monir.Imani@aalto.fi
1. Aging
2. Cross-linkages
3. Coldset offset
4. Mineral oils

مرکب روی سطح کاغذ می‌چسبند. در روش افست گرم[1]، روغن‌های معدنی موجود در مرکب چاپ تبخیر می‌شوند و رزین‌های آلکیدی موجود، ذوب می‌شوند و به سطح کاغذ می‌چسبند. در چاپ افست با کیفیت مرغوب، افزون‌بر روغن‌های معدنی جذب‌شدنی، ترکیبات خشک‌شوندهٔ اکسایشی مثل روغن بزرک[2] یا رزین‌های آلکیدهای چرب نیز وجود دارند که با جذب اکسیژن از هوای آزاد، اکسید شده و با ایجاد پیوندهای عرضی در آنها، مولکول‌های بزرگ و نامحلول با مقاومت مکانیکی خیلی زیاد تشکیل می‌شوند. از این‌رو مرکب‌زدایی و رنگ‌بری این گونه مرکب‌های چاپ خشک‌شده به روش اکسایش سخت‌تر از دیگر انواع مرکب چاپ افست است.

نوع کاغذ چاپ بازیافتی (کاغذهای لیگنین‌دار و کاغذهای بدون لیگنین) نیز عامل مهم دیگری در کیفیت فرایندهای مرکب‌زدایی و رنگ‌بری آنها محسوب می‌شود. وجود و مقدار لیگنین باقی‌مانده در بافت کاغذهای لیگنین‌دار که دچار کهنگی طبیعی شده‌اند، تأثیر تعیین‌کننده‌ای بر کیفیت عملیات مرکب‌زدایی و رنگ‌بری آنها دارد. با گذشت زمان و تأثیر دیگر عوامل محیطی مثل دما، نور و پرتوهای فرابنفش، مقدار گروه‌های رنگ‌ساز (کروموفر)[3] ناشی از لیگنین در این کاغذها افزایش می‌یابد که به هنگام خمیرسازی آنها و بر اثر وجود قلیا در محیط سوسپانسیون سبب وقوع پدیدهٔ تیرگی قلیایی[4] و برگشت رنگ آنها خواهد شد [۱].

در صنعت بازیافت کاغذ، کهنه شدن طبیعی کاغذ چاپ به مرور زمان پدیده‌ای شناخته‌شده است و در نتیجه پژوهش‌های مختلفی برای کاهش آثار منفی آن در فرایندهای مرکب‌زدایی و رنگ‌بری این کاغذها انجام گرفته است [۸-۲]. همان‌گونه که گفته شد، سن کاغذ و دیگر عوامل محیطی مثل دما، رطوبت، ترکیبات شیمیایی موجود در هوا و پرتوهای فرابنفش نیز در کهنه شدن مرکب چاپ مؤثرند. به بیان دیگر، پدیدهٔ کهنه شدن شامل برهم‌کنش بین کاغذ و عوامل مختلف محیطی است.

فرایند کهنه شدن کاغذهای چاپ‌شده اغلب سبب تضعیف ویژگی‌های نوری آنها می‌شود، به‌طوری که درجهٔ روشنی یک نوع کاغذ چاپ مرکب‌زدایی‌شده، در دو حالت تازه‌چاپ‌شده و کهنه‌شده، به اندازهٔ حدود ۱۰ واحد ایزو با هم تفاوت دارد. در اثر کهنه شدن کاغذ چاپ، افزون‌بر درجهٔ روشنی، ویژگی‌های مقاومتی و دوام شیمیایی کاغذ نیز کاهش می‌یابند. مهم‌ترین دلیل این پدیده، تخریب و کهنه شدن طبیعی سلولز موجود در بافت کاغذ است.

سازوکارهای تخریب و کهنه شدن طبیعی سلولز موجود در بافت کاغذ دو دسته‌اند: ۱. سازوکارهای تخریب شیمیایی شامل هیدرولیز، اکسایش، پیوندهای عرضی، تخریب میکروبیولوژیکی و تخریب مکانیکی-شیمیایی؛ و ۲. سازوکارهای تخریب فیزیکی شامل کریستالی شدن و سست شدن سلولز موجود در بخش آمورف آن. در مجموع، دیده می‌شود که کهنه شدن طبیعی کاغذ، فرایندی متشکل از عوامل مختلف خارجی (رطوبت، دما، آلودگی هوا و نور) و داخلی (نوع الیاف و مقدار اسیدیتهٔ کاغذ) است [۴، ۹].

در عملیات مرکب‌زدایی کاغذهای چاپ لیگنین‌دار، تشدید شرایط و پارامترهای متغیر فرایند افزون‌بر لیگنین بر پلی‌ساکاریدهای موجود و به‌ویژه سلولز نیز تأثیر مخرب خواهد داشت. در عمل تلاش می‌شود با استفاده از شرایط معتدل فرایند مرکب‌زدایی، بیشترین مقدار ممکن لیگنین را از بافت کاغذ خارج و لیگنین باقی‌مانده را در توالی‌های رنگ‌بری حذف کرد. به‌دلیل اهمیت فرایند و سازوکار رنگ‌بری (اکسایشی و کاهشی) پژوهش‌های مختلف و گسترده‌ای در این زمینه انجام گرفته است و هنوز هم در حال اجراست.

قاسمیان و آریائی (۱۳۹۰)، در بررسی قابلیت مرکب‌زدایی آنزیمی روزنامه‌های تازه‌چاپ‌شده در مقایسه با روزنامه‌های کهنه‌شده به روش تسریع‌شده دریافتند که

1. Heatset offset
2. Linseed oil
3. Chromophore
4. Alkaline darkness

بین ویژگی‌های نوری و فیزیکی این دو گروه کاغذ تفاوت‌های بارزی وجود دارد. به‌علاوه، آنزیم سلولاز در هر دو گروه کاغذ بررسی‌شده، سبب ایجاد تغییرات معنی‌دار آماری در مقادیر ویژگی‌های نوری و فیزیکی کاغذهای دست‌ساز در مقایسه با نمونهٔ شاهد (بدون مرکب‌زدایی) شد [۱۰]. نتایج پژوهش‌های Cernic Letnar و همکاران (۲۰۰۳) [۱۱] Barbaric-Mikocevic و همکاران (۲۰۰۹) [۱۲] و Julieta و همکاران (۲۰۱۴) [۱۳] نیز حاکی از کاهش ویژگی‌های نوری و مکانیکی کاغذ در اثر کهنگی است. به‌طور کلی، درجهٔ روشنی خمیرکاغذ مرکب‌زدایی‌شده حاصل از کاغذهای کهنه‌شده کمتر از خمیرکاغذ دست اول است. در نتیجه نیاز به رنگ‌بری آنها احساس می‌شود [۱]. از مواد شیمیایی فاقد کلر برای رنگ‌بری روزنامه و مجلهٔ باطله استفاده می‌شود. در این تحقیق از پروکسید هیدروژن (H_2O_2، رنگ‌بر اکسایشی) و فرمامیدین سولفینیک اسید (FAS، رنگ‌بر کاهشی) برای رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای (به‌صورت جداگانه) و رنگ‌بری دو مرحله‌ای، استفاده شده است. H_2O_2 نوعی مادهٔ شیمیایی غالب رنگ‌بری است که در سال‌های اخیر استفاده از آن برای رنگ‌بری خمیرهای کاغذ بازیافتی گسترش یافته است. FAS (CAS 1758-73-2) پودری سفید، بدون بو و با قدرت کاهندگی زیاد است که در محیط قلیایی به یون سولفینات (یون فعال رنگ‌بری) تبدیل می‌شود [۱۴، ۱۵]. هدف تحقیق حاضر، بررسی تأثیر کهنه‌سازی به‌روش طبیعی بر ویژگی‌های نوری و مقاومتی مخلوط کاغذهای روزنامه و مجلهٔ باطلهٔ مرکب‌زدایی‌شده و رنگ‌بری آن با استفاده از فرمامیدین سولفینیک اسید و پروکسید هیدروژن در دو حالت تک‌مرحله‌ای و توالی دومرحله‌ای بود. ویژگی‌های نوری و مقاومتی DIP رنگ‌بری‌شده توسط دو مادهٔ رنگ‌بر مذکور در هر یک از توالی‌های تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای اندازه‌گیری و مقایسه شده‌اند. برای نخستین بار در کشور، استفاده از FAS برای رنگ‌بری خمیرهای کاغذ بازیافتی در این پژوهش بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد: نمونه‌های کاغذ روزنامه و مجلهٔ باطله چاپ افست به‌مدت پنج ماه در دمای ۲۵ درجهٔ سانتی‌گراد و رطوبت ۳۰ درصد در معرض کهنه‌سازی طبیعی قرار گرفتند. H_2O_2 و FAS از شرکت مِرک و مواد شیمیایی دیگر (هیدروکسید سدیم، سیلیکات سدیم، DTPA) از شرکت‌های معتبر داخلی خریداری شد.

روش‌ها

خمیرسازی مجدد: کاغذ روزنامه و مجلهٔ باطله به‌صورت قطعات کوچک با درصد خشکی ۱۰ و به‌ترتیب با نسبت ۳۰:۷۰، به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در آب قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در داخل دستگاه پراکنده‌ساز آزمایشگاهی به‌مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند و الیاف آنها از هم جدا شدند.

مرکب‌زدایی: برای مرکب‌زدایی شیمیایی، نمونه‌های خمیرکاغذ کهنه‌شدهٔ طبیعی در کیسه‌های پلاستیکی و درون حمام آب گرم با دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد براساس شرایط زیر انجام گرفت: درصد خشکی ۸، زمان ۲۰ دقیقه، هیدروکسید سدیم (۱درصد)، پروکسید هیدروژن (۱درصد)، سیلیکات سدیم (۲ درصد)، DTPA (۰/۳ درصد). برمبنای وزن خشک خمیرکاغذ در ادامه فرایند شناورسازی با درصد خشکی ۲ در داخل سلول شناورسازی (با ظرفیت ۲۰ لیتر) برای جداسازی ذرات مرکب و دیگر آلاینده‌های باقی‌مانده همراه با افزودن ۰/۳ درصد کلرید کلسیم و ۰/۲درصد پلی‌سوربات ۸۰ که هر دو برپایهٔ وزن خشک خمیرکاغذ، در مدت زمان ۲۰ دقیقه و سرعت جریان هوای ۶ لیتر بر دقیقه و شست‌وشوی نمونه‌ها با آب معمولی به‌مدت ۱۰ دقیقه روی الک با مش ۲۰۰ و pH حدود ۹–۸ انجام گرفت.

رنگ‌بری

رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای

از پروکسید هیدروژن (H_2O_2، رنگ‌بر اکسایشی) و فرمامیدین سولفینیک اسید (FAS، رنگ‌بر کاهشی) برای رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای (به‌صورت جداگانه) و دومرحله‌ای استفاده شد. رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای با استفاده از H_2O_2 و FAS به‌صورت جداگانه و در شرایط زیر انجام گرفت: وزن نمونه ۱۰ گرم؛ مقدار مواد شیمیایی به ترتیب ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد (برمبنای وزن خشک الیاف)؛ دما ۴۵، ۷۰ و ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد؛ زمان ۶۰ دقیقه و درصد خشکی ۱۰. همچنین از سیلیکات سدیم (۲ درصد فقط در مورد H_2O_2)، هیدروکسید سدیم (۰/۵ درصد فقط در مورد FAS) DTPA (۰/۲درصد) استفاده شد. سپس، نمونه‌های خمیرکاغذ با آب مقطر شسته شده و در هوای محیط آزمایشگاه خشک شدند. ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز حاصل از این نمونه‌ها اندازه‌گیری و براساس هر یک از مواد رنگ‌بر مصرفی، بهترین نمونهٔ خمیرکاغذ رنگ‌بری‌شده از نظر مجموع ویژگی‌های نوری و مقاومتی انتخاب و از آنها در توالی دومرحله‌ای استفاده شد

توالی رنگ‌بری دومرحله‌ای

توالی رنگ‌بری دومرحله‌ای در دو حالت: الف) رنگ‌بری با H_2O_2 و سپس با FAS (توالی P-F)، ب) رنگ‌بری با FAS و سپس با H_2O_2 (توالی F-P) و در کیسه‌های پلاستیکی در حمام آب گرم انجام گرفت. در هر یک از این دو حالت، از ۱۰ گرم از نمونه‌های بهینهٔ خمیرکاغذ رنگ‌بری‌شده در رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای استفاده شد. نمونه‌ها در بین هر یک از مراحل رنگ‌بری با آب مقطر شسته شدند. زمان رنگ‌بری در هر مرحله از دو توالی ۶۰ دقیقه، درصد خشکی ۱۰، دمای ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد و مقدار هر یک از مواد شیمیایی رنگ‌بر ۲ درصد بود. نمونه‌های خمیرکاغذ در محیط آزمایشگاه، خشک و بعد از رسیدن به رطوبت تعادل تا زمان اندازه‌گیری ویژگی‌های نوری و مقاومتی در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شدند.

اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیرکاغذ: در هر یک از عملیات رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایهٔ $60\pm0/5$ g /m^2 براساس دستور کار استاندارد شمارهٔ T205 sp-02 آیین‌نامهٔ TAPPI[1] ساخته شده و ویژگی‌های نوری آنها شامل درجهٔ روشنی (استاندارد T452 –om-02)، درجهٔ ماتی (استاندارد T425 om-01) و درجهٔ زردی (T524 om-94) و ویژگی‌های مقاومتی شامل مقاومت به کشش (استاندارد T404 om-92)، مقاومت به پارگی (استاندارد T414 om-04) و مقاومت به ترکیدن (استاندارد T403 om-02) اندازه‌گیری و ثبت شدند.

تجزیه‌وتحلیل آماری: در هر یک از عملیات رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای، اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ در سه تکرار انجام گرفت. همهٔ محاسبات آماری در مراحل مذکور با استفاده از نرم‌افزار SAS و براساس آزمون فاکتوریل سه‌عامله شامل: الف) غلظت مادهٔ رنگ‌بر در ۵ سطح (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد)، ب) دما در سه سطح (۴۵، ۷۰ و ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد) و ج) نوع مادهٔ رنگ‌بر (H_2O_2 و FAS) انجام گرفت.

نتایج و بحث

رنگ‌بری تک‌مرحله‌ای

ویژگی‌های نوری

نتایج تحقیق قاسمیان و ایمانی [۱۶] در ارزیابی قابلیت مرکب‌زدایی شیمیایی مخلوط روزنامه و مجله‌های تازه چاپ‌شده (۷۰:۳۰) با FAS و H_2O_2 نشان داد که درجهٔ روشنی کاغذهای دست‌ساز حاصل از خمیرکاغذ بازیافتی روزنامه و مجلهٔ تازه‌چاپ‌شده بعد از مرکب‌زدایی (بدون رنگ‌بری) برابر ISO ۴۸ درصد بود، درحالی که نتایج بررسی حاضر نشان داد درجهٔ روشنی نمونهٔ

1. Technical Association of the Pulp and Paper Industries

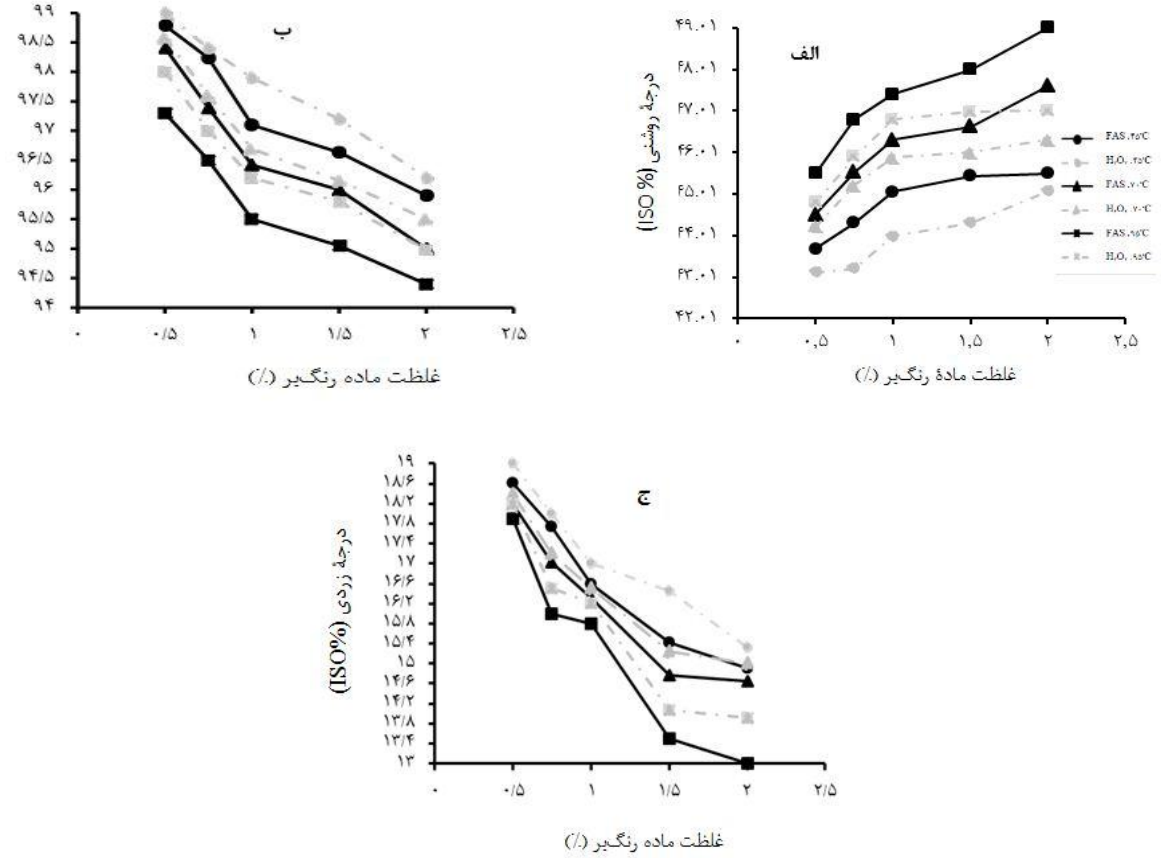
کهنه‌سازی‌شده به‌روش طبیعی (بدون رنگ‌بری) ISO ۳۸ درصد بود. از این‌رو کهنه شدن کاغذ سبب کاهش درجهٔ روشنی و افزایش ضریب جذب نور می‌شود. اثر کهنه‌سازی طبیعی بر ویژگی‌های نوری خمیرکاغذهای رنگ‌بری‌شدهٔ روزنامه و مجله در شکل ۱ دیده می‌شود. با افزایش دمای رنگ‌بری از ۴۵ به ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد، درجهٔ روشنی افزایش یافت. بیشترین درجهٔ روشنی در خمیرکاغذهای رنگ‌بری‌شده با ۲ درصد مادهٔ رنگ‌بر و دمای ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد مشاهده شد که مقدار آن در رنگ‌بری با FAS و H_2O_2 به‌ترتیب ۴۹ و ISO ۴۷ درصد بود (شکل ۱- الف)؛ یعنی، با افزایش غلظت مادهٔ رنگ‌بر و دمای رنگ‌بری، درجهٔ روشنی افزایش یافت. همچنین در سطح یکسان عوامل متغیر رنگ‌بری (دما و زمان)، FAS(رنگ‌بر کاهشی) نسبت به H_2O_2 (رنگ‌بر اکسایشی)، کمی عملکرد قوی‌تری داشت و به‌عبارت دیگر، آنیون سولفینات از آنیون پرهیدروکسیل در خروج گروه‌های رنگ‌ساز، به‌نسبت مؤثرتر بود.

درجهٔ ماتی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ بازیافتی تازه‌چاپ‌شده توسط قاسمیان و ایمانی [۱۶]، ISO ۹۸/۲ درصد گزارش شد و نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که بعد از کهنه‌سازی طبیعی ISO ۱۰۳/۳ درصد بود. تشکیل شبکهٔ پیوندهای عرضی در رزین‌های هیدروکربن (چسب موجود در ساختار مرکب چاپ) در اثر دماهای زیاد سبب تقویت پیوندهای بین مرکب و کاغذ زمینه شده [۱۰، ۱۷] و در نتیجه، مقادیر بیشتری از مرکب غیرقابل جدا شدن ایجاد می‌شود که علت اصلی افزایش درجهٔ ماتی کاغذ است [۱۰]. درجهٔ ماتی کاغذهای رنگ‌بری‌شدهٔ کهنه‌شده به‌روش طبیعی در شکل ۱- ب دیده می‌شود. به‌طور کلی درجهٔ ماتی در کاغذهای دست‌ساز رنگ‌بری‌شده با FAS کمتر از H_2O_2 بود.

در تحقیق دیگری درجهٔ زردی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ بازیافتی تازه چاپ‌شده ISO ۱۴ درصد بیان شد [۱۶] و نتایج تحقیق حاضر، مقدار درجهٔ زردی را بعد از کهنه‌سازی طبیعی ISO ۲۱/۳ درصد نشان داد. افزایش درجهٔ زردی کاغذ در اثر کهنه‌سازی را می‌توان در درجهٔ اول به مقدار لیگنین باقی‌مانده در کاغذ و همچنین به مقدار بیشتر مرکب باقی‌مانده در کاغذهای کهنه‌شده در مقایسه با کاغذ تازه، نسبت داد. وجود گروه‌های رنگ‌ساز فعال نوری در لیگنین باقی‌مانده، سبب برگشت رنگ کاغذ و افزایش زردی آن می‌شود. درجهٔ زردی کاغذهای رنگ‌بری‌شده کهنه‌شده به روش طبیعی در شکل ۱- ج دیده می‌شود. به‌طور کلی درجهٔ زردی در کاغذهای رنگ‌بری‌شده با FAS کمتر از H_2O_2 مشاهده شد.

ویژگی‌های مقاومتی

اثر کهنه‌سازی طبیعی بر ویژگی‌های مقاومتی (کشش، پارگی و ترکیدگی) خمیرکاغذهای رنگ‌بری‌شده در شکل ۲ دیده می‌شود. در بررسی‌های قبلی شاخص مقاومت به کشش در کاغذهای تازه‌چاپ‌شده بعد از مرکب‌زدایی، ۱۶/۳Nm/g گزارش شد [۱۶] و نتایج تحقیق حاضر نشان داد که این شاخص در کاغذهای کهنه‌شدهٔ طبیعی Nm/g ۱۳ بود. در کاغذهای کهنه‌شده مقدار بیشتری از لکه‌های مرکب جدانشده وجود دارند که مانع ایجاد پیوندهای بین الیاف‌اند و سبب افزایش ضخامت و حجم و در نتیجه، کاهش ویژگی‌های مقاومتی کاغذها می‌شوند [۱۳]. کهنه‌سازی و نور نیز سبب شکسته شدن پیوندهای گلیکوزیدی موجود در زنجیر سلولز و کاهش DP و وزن مولکولی سلولز و در نتیجه، کاهش مقاومت الیاف و ویژگی‌های مقاومتی کاغذها می‌شوند [۶، ۷، ۱۵]. در شکل ۲- الف، تغییرات دما و غلظت مادهٔ رنگ‌بر روی شاخص مقاومت به کشش کاغذهای رنگ‌بری‌شده با FAS و H_2O_2 دیده می‌شود. با افزایش دما و غلظت، مقادیر شاخص مقاومت به کشش در کاغذهای حاصل از تیمارهای رنگ‌بری‌شده با FAS از Nm/g ۱۵به Nm/g ۱۸/۶ و در کاغذهای حاصل از تیمارهای رنگ‌بری‌شده با H_2O_2 از ۸Nm/g ۱۴/ به Nm/g ۱۷/۹ رسید.

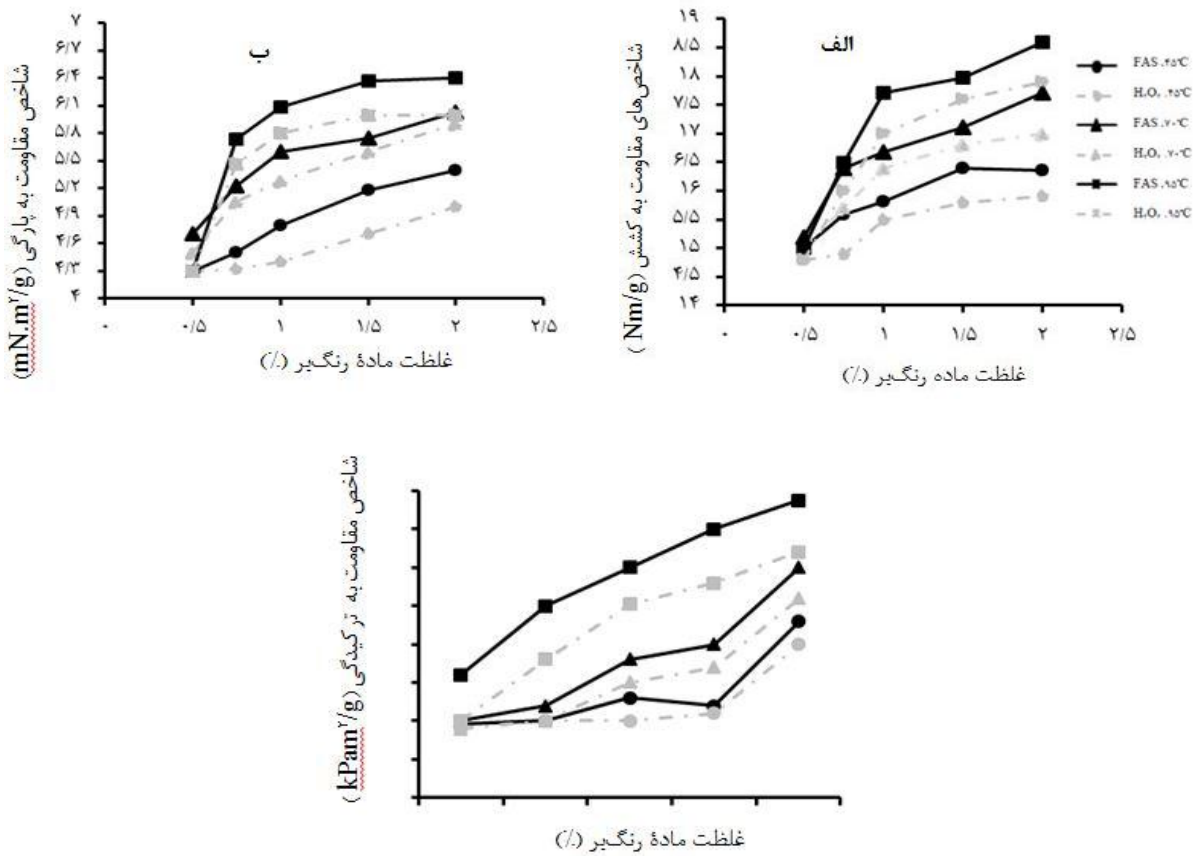


شکل ۱. ویژگی‌های نوری کاغذهای کهنه‌شده طبیعی بعد از رنگ‌بری با FAS و H_2O_2 (الف، ب و ج)

در بررسی گذشته، شاخص مقاومت به پارگی در کاغذهای تازه چاپ‌شده بعد از مرکب‌زدایی، ۴/۲ $mN.m^2/g$ نشان داده شد [۱۶]، درحالی که مقدار آن در این تحقیق، در کاغذهای کهنه‌شدهٔ طبیعی ۳ $mN.m^2/g$ بود. در شکل ۲- ب، تغییرات دما و غلظت مادهٔ رنگبر روی شاخص مقاومت به پارگی کاغذهای رنگ‌بری‌شده با FAS و H_2O_2 مشاهده می‌شود. با افزایش دما و غلظت، مقادیر شاخص مقاومت به پارگی در کاغذهای حاصل از تیمارهای رنگ‌بری‌شده با FAS از ۴/۳ $mN.m^2/g$ به ۶/۴ $mN.m^2/g$ و در کاغذهای حاصل از تیمارهای رنگ‌بری‌شده با H_2O_2 از ۴/۳ $mN.m^2/g$ به ۶ $mN.m^2/g$ رسید.

شاخص مقاومت به ترکیدگی در کاغذهای تازه‌چاپ‌شده بعد از مرکب‌زدایی، ۰/۷ $kPam^2/g$، در تحقیقات پیشین ارائه شد [۱۶]؛ در این تحقیق مقدار آن در کاغذهای کهنه‌شدهٔ طبیعی ۰/۵ $kPam^2/g$ بود. در شکل ۲- ج، تغییرات دما و غلظت مادهٔ رنگبر روی شاخص مقاومت به ترکیدگی کاغذهای رنگ‌بری‌شده با FAS و H_2O_2 دیده می‌شود. با افزایش دما و غلظت، مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدگی کاغذهای رنگ‌بری‌شده با FAS و H_2O_2 روند صعودی داشت و در FAS از ۰/۷۶ $kPam^2/g$ به ۰/۹۸ $kPam^2/g$ و همچنین در H_2O_2 از ۰/۷۰ $kPam^2/g$ به ۰/۹۲ $kPam^2/g$ تغییر یافت.

به‌طور کلی، افزایش ویژگی‌های مقاومتی در کاغذهای رنگ‌بری‌شده در اثر دو عامل ایجاد می‌شود: ۱. خروج مقدار زیاد لیگنین؛ ۲. خروج مقدار زیاد مرکب چاپ. هر دو عامل ذکرشده، مانع برقراری ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین الیاف سلولزی می‌شوند، از این‌رو خروج آنها از بافت کاغذ سبب تقویت پیوندهای هیدروژنی بین الیاف و افزایش ویژگی‌های مقاومتی در کاغذهای رنگ‌بری‌شده می‌شود.



شکل ۲. ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای کهنه‌شدهٔ طبیعی بعد از رنگ‌بری با FAS و H_2O_2 (الف، ب و ج)

رنگ‌بری دومرحله‌ای

ویژگی‌های نوری

توالی رنگ‌بری دومرحله‌ای در دو حالت انجام گرفت: الف) رنگ‌بری با H_2O_2 و سپس با FAS (توالی P-F)، ب) رنگ‌بری با FAS و سپس با H_2O_2 (توالی F-P). تغییرات ویژگی‌های نوری کاغذهای دست‌ساز حاصل از توالی‌های رنگ‌بری دومرحله‌ای در جدول ۱ دیده می‌شود. به‌طور کلی، کهنه‌سازی طبیعی سبب کاهش درجهٔ روشنی در کاغذهای حاصل از هر دو توالی شد؛ به‌طوری که مقدار آن در کاغذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F از ISO ۶۳/۸ درصد برای کاغذهای تازه [۱۶] به ISO ۵۲/۳ درصد برای کاغذهای کهنه و در توالی F-P از ISO ۶۲/۵ درصد برای کاغذهای تازه [۱۶] به ISO ۵۱/۲ درصد برای کاغذهای کهنه کاهش یافت. در مجموع، درجهٔ روشنی کاغذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F بیشتر از توالی F-P بود.

از دیگر سوی، کهنه‌سازی طبیعی سبب افزایش درجهٔ ماتی در کاغذهای حاصل از هر دو توالی شد؛ به‌طوری که مقدار آن در تحقیقات قبلی در کاغذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F از ISO ۹۰/۵ درصد برای کاغذهای تازه [۱۶] به ISO ۹۳ درصد برای کاغذهای کهنه (در این تحقیق) و در توالی F-P از ISO ۸۹/۵ درصد برای کاغذهای تازه [۱۶] به ISO ۹۱ درصد برای کاغذهای کهنه افزایش یافت. در مجموع، درجهٔ ماتی کاغذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F بیشتر از توالی F-P بود.

همچنین، کهنه‌سازی طبیعی سبب افزایش درجهٔ زردی در کاغذهای حاصل از هر دو توالی شد؛ به‌طوری‌که مقدار آن در کاغذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F از ISO ۶/۶ درصد برای کاغذهای تازه به ۱۰/۳ درصد ISO برای کاغذهای کهنه و در توالی F-P از ۷ درصد ISO برای کاغذهای تازه به ۱۲/۵ درصد ISO برای کاغذهای کهنه

افـزایش یافـت. در مجمـوع، درجـهٔ زردی کاغـذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F کمتر از توالی F-P بود.

به‌طور کلی در مورد ویژگی‌های نوری دیـده مـی‌شـود که استفاده از F بعد از P تأثیر بیشتری بر کیفیـت عملکـرد فرایند رنگ‌بری داشت، یعنی رنگ‌بری کاهشی بـا اسـتفاده از FAS در مقایسه با رنـگ‌بـری اکسایشـی بـا اسـتفاده از H_2O_2. سبب بهبود بیشـتر ویژگـی‌هـای نـوری کاغـذهای رنگ‌بری‌شده گردید. به بیان دیگر، دیده می‌شود که آنیـون سـولفینات حاصـل از FAS در مقایسـه بـا آنیـون پرهیدروکسیل حاصل از H_2O_2، عملکرد به‌نسبت قوی‌تری در رنگ‌بری کاغذها داشت. تغییرات ویژگی‌های نوری در اثر فرایند رنگ‌بری در درجهٔ اول به مقدار خـروج لیگنـین از بافت کاغذ و همچنین به مقـدار خـروج مرکـب چـاپ بستگی دارد. افزایش مقدار خروج لیگنین و مرکـب سـبب بهبود ویژگی‌های نوری کاغذ نیز خواهد شد و مقدار ایـن بهبود در توالی P-F بیشتر از توالی F-P بود.

ویژگی‌های مقاومتی

تغییرات ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای دست‌سـاز حاصـل از توالی‌هـای رنـگ‌بـری دومرحلـه‌ای در جـدول ۱ دیـده می‌شود. به‌طور کلـی، کهنـه‌سـازی طبیعـی سـبب کـاهش شاخص مقاومت به کشش در کاغذهای حاصل از هـر دو تـوالی شـد؛ بـه‌طـوری کـه مقـدار آن در کاغـذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F از ۲۹/۲ Nm/g برای کاغـذهای تازه‌چاپ‌شـده بـه ۲۲ Nm/g بـرای کاغـذهای کهنـه و در توالی F-P از ۲۸/۵ Nm/g برای کاغذهای تـازه‌چـاپ‌شـده به ۲۱/۵ Nm/g برای کاغذهای کهنه کاهش یافت.

از دیگـر سـوی، کهنـه‌سـازی طبیعـی سـبب کـاهش شاخص مقاومت به پارگی در کاغذهای حاصـل از هـر دو تـوالی شـد؛ بـه‌طـوری کـه مقـدار آن در کاغـذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F ۱۲/۷ $mN.m^2/g$ برای کاغذهای تازه به ۹/۸ $mN.m^2/g$ برای کاغذهای کهنه و در توالی F-P از ۱۱/۸ $mN.m^2/g$ برای کاغذهای تازه به ۸/۶ $mN.m^2/g$ برای کاغذهای کهنه کاهش یافـت. در مجمـوع، شـاخص مقاومت به پارگی کاغذهای رنگ‌بری‌شـده بـا تـوالی P-F بیشتر از توالی F-P بود.

کهنه‌سازی طبیعی سبب کاهش شـاخص مقاومـت بـه ترکیـدگی در کاغـذهای حاصـل از هـر دو تـوالی شـد؛ به‌طوری که مقدار آن در کاغذهای رنگ‌بری‌شده بـا تـوالی P-F از ۲/۷ $kPam^2/g$ بـرای کاغـذهای تـازه بـه $kPam^2/g$ ۱/۴ برای کاغذهای کهنه و در توالی F-P از ۱/۹ $kPam^2/g$ برای کاغذهای تازه به ۱/۳ $kPam^2/g$ برای کاغذهای کهنـه کاهش یافت. در مجموع، شاخص مقاومـت بـه ترکیـدگی کاغذهای رنگ‌بری‌شده با توالی P-F بیشـتر از تـوالی F-P بود. به بیان دیگر، دیده می‌شود که آنیون سولفینات حاصل از FAS در مقایسـه بـا آنیـون پرهیدروکسـیل H_2O_2 در خروج گروه‌های رنگ‌ساز، تأثیر به‌نسبت بیشتری دارد.

جدول ۱. مقایسهٔ ویژگی‌های نوری و مقاومتی در رنگ‌بری دومرحله‌ای

ویژگی‌های نوری و مقاومتی	توالی P-F	توالی F-P
درجهٔ روشنی (ISO %)	۵۲/۳۲	۵۱/۲۲
درجهٔ ماتی (ISO %)	۹۳/۰۲	۹۱/۰۰
درجهٔ زردی (ISO %)	۱۲/۵۰	۱۰/۲۵
شاخص مقاومت به کشش (Nm/g)	۲۲/۰۲	۲۱/۴۵
شاخص مقاومت به پارگی ($mN.m^2/g$)	۹/۷۶	۸/۵۶
شاخص مقاومت به ترکیدگی ($kPam^2/g$)	۱/۴۰	۱/۲۵

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد که کهنه شدن طبیعی کاغذهای بازیافتی روزنامه و مجلهٔ باطلهٔ چاپ افست داخلی قبل از مرکب‌زدایی و رنگ‌بری آنها، سبب کاهش درجهٔ روشنی و افزایش ماتی و زردی و همچنین کاهش همهٔ ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای دست‌ساز، شامل شاخص‌های مقاومت به کشش، مقاومت به پارگی و مقاومت به ترکیدگی در مقایسه با کاغذهای بازیافتی تازه و بدون کهنه‌سازی می‌شود. از این‌رو بسیار اهمیت دارد که تا حد امکان از کهنه شدن طبیعی کاغذهای بازیافتی جلوگیری شود. از طرف دیگر، نکتهٔ شایان توجه در پژوهش حاضر این است که استفاده از FAS به‌عنوان یک مادهٔ رنگ‌بر کاهشی در مقایسه با H_2O_2 به‌عنوان یک مادهٔ رنگ‌بر اکسایشی اثر تقویت‌کننده و بهبوددهندهٔ بیشتری برای همهٔ ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز دارد. به بیان دیگر، استفاده از سیستم رنگ‌بری کاهشی (با استفاده از FAS)، در مقایسه با سیستم رنگ‌بری اکسایشی (با استفاده از H_2O_2)، سبب دستیابی به نتایج بهتر در مورد همهٔ ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای مرکب‌زدایی‌شده خواهد شد. به‌علاوه، در صورت نیاز به توالی‌های رنگ‌بری دومرحله‌ای، استفاده از FAS بعد از H_2O_2 ویژگی‌های نوری و مکانیکی بهتری را در کاغذهای حاصل ایجاد خواهد کرد. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً برای رنگ‌بری کاغذهای بازیافتی حاصل از خمیرهای کاغذ مکانیکی یا شیمیایی- مکانیکی دارای مرکب چاپ افست، استفاده از سیستم رنگ‌بری کاهشی در مقایسه با سیستم رنگ‌بری اکسایشی به کسب نتایج بهتر در مورد ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای حاصل منجر خواهد شد. از نتایج این تحقیق می‌توان به‌صورت مناسبی در صنعت بازیافت و مرکب‌زدایی کاغذهای چاپ باطله استفاده کرد.

References

[1]. Ghasemian, A., and Khalili, A. (2011). Fundamentals and procedures of paper recycling (in Farsi), Aeeizh publishing, Tehran, Iran, 161 p.

[2]. Akbarpour, I., Ghasemian, A., Resalati, H., Saraeian, A., and Latibari, A. (2016). Upgrading the qualitative characteristics of mixed recycled ONP and OMG pulps with hemicellulose. Journal of Forest and Wood Products (JFWP), 69(3): 585-602.

[3]. Peşman, E., and Laloğlu, S. (2018). Recycling of colored office paper. Part I: Pre-bleaching with Formamidine Sulfinic Acid at Pulper. BioResources, 13(2): 3949-3957.

[4]. Lejeune, A., and Deprez, T. (2010). Cellulose: structure and properties, derivatives and industrial uses. Nova Science Publishers, New York.

[5]. Ding, H. Z., and Wang, Z. D. (2008). On the degradation evolution equations of cellulose. Cellulose, 15(2): 205–224.

[6]. Fellers, Ch., Iversen, T., Lindström, T., Nilsson, T., and Rigdahl, M. (1989). Ageing/degradation of paper report No. 1E ISSN 0284-5636, Stockholm, September, 137 p.

[7]. Gurnagul, Z.N., Uesaka, T., and Bouchard, J. (1994). Papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. Polymer Degradation and Stability, 43(3): 393-402.

[8]. Suty, S., Petrilakova, K., Katuscak, S., Kirschnerova, S., Jablonsky, M., Vizarova, K., and Vrska, M. (2012). Change in the capability of cellulose fibers to retain water during thermally accelerate ageing of paper. Cellulose Chemistry and Technology Cellulose, 46(10): 631-635.

[9]. Martinez, J.R., Nieto-Villena, A.J., Angeldela, Cruz-Mendoza., Ortega-Zarzosa, G., and Lobo Guerreroe, A. (2017). Monitoring the natural aging degradation of paper by fluorescence. Journal of Cultural Heritage, 26: 22-27.

[10]. Ghasemian, A., and Aryaie Monfared, M. H. (2012). Study of enzymatic deinking effects on optical and physical properties of accelerated aged newspaper pulp. Journal of Forest and Wood Products (JFWP), 65(3): 351-362.

[11]. Lentar, M.C., Hladnik, A., and Vancina, V.K. (2003). Optical and colour stability of graphic paperboards and prints. Acta Graphica, 15(1): 13-24.

[12]. Barbaric-Mikocevic, Z., Plazonic, I., and Dzimbeg-Malcic, V. (2010). Effects of pulping temperature and accelerated ageing on optical properties of digital duplicator print handsheets. Cellulose Chemistry and Technology Cellulose, 44(10): 499-504.

[13]. Julieta, B., Mariza, E.T., Almeida, O.D., Fernando, F., Song, W. A., and Maria, C. (2014). Office Paper Recyclability, 7(7): 54 - 61.

[14]. Liu lian, H., Ju-sheng, L., Shui hong, Y., Yan bin, J., and Yu, Q. (2001). Application of FAS in bleaching of mechanical pulp, The Light & Textile Industries of Fujian, 1(10): 8-12.

[15]. Suess, H. (2010). Pulp bleaching today, De Gruyter, Germany, 310 p.

[16]. Ghasemian, A., and Imani, M. (2017). Assessment of FAS vs. H_2O_2 on the single and combined-stage bleaching properties of the local freshly Offset-printed ONP/OMG deinked pulps. Special topics report, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, 60 p.

[17]. Rahmaninia, M., Latibari, A.J., Mirshokraei, S.A., and Azadfallah, M. (2008). The influence of newspaper aging on optical properties of its De-Inked Pulp. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 32(1): 35–39.

Effect of natural aging on the oxidative and reductive bleaching of the deinked Pulp

M. Imani*; Ph.D. Student, Paper Science and Engineering Department, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, I.R. Iran

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

(Received: 14 May 2018, Accepted: 06 May 2019)

ABSTRACT

Regarding the increase of the bleaching chemicals usage which caused by aging of the recycled papers and intensifying the negative environmental effects, it is detrimental to investigate the proper methods for decreasing these negative effects. Thus, the present study was aimed to investigate the effect of natural aging on the optical (brightness, yellowness, opacity) and strength properties (tensile, burst and tear indices) of the mixed old newspaper (ONP)/and old magazine (OMG) deinked pulps and also bleached with oxidative and reductive bleaching agents. Local offset-printed ONP and OMG were naturally aged for five months, then deinked by flotation and bleached with hydrogen peroxide (H_2O_2) and formamidine sulfinic acid (FAS) in both single-stage and two-stages bleaching operations. Result showed that the natural aging decreased the brightness and all strength indices, but the opacity and yellowness increased compared to those of the newly recycled papers without aging. In addition, reductive bleaching (using FAS) was found more effective than oxidative bleaching (using H_2O_2) in improving all optical and strength properties of the hand-sheets. In addition, in two stages bleaching sequences, it was observed to be most appropriate to use FAS as the latter bleaching chemical after H_2O_2. Therefore, it can be totally concluded that the application of the reductive bleaching system (by FAS) is apparently more effective and efficient than oxidative bleaching system (by $H_2O_{2)}$ in both single-stage and two-stages bleaching operations of the deinked pulps from offset-printed of wood-containing recycled papers in terms of the optical and mechanical properties.

Keywords: Deinking, Natural aging, Oxidative bleaching, Reductive bleaching.

* Corresponding Author: Email: Monir.Imani@aalto.fi, Tel: +98 9156416590