

اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر برگشت روشنی کاغذ حاصل از آن

چکیده

خمیر کرافت رنگبری نشده حاصل از خرده چوب‌های صنوبر، پیش تیمار شده با قارچ رنگین کمان در زمان‌های ۱، ۲ و ۳ هفته (خمیر کرافت زیستی)، به عنوان ماده اولیه در این مطالعه استفاده شد. خمیرهای مذکور بعد از هر مرحله رنگبری، به روش ECF در توالی DED، از نظر ویژگی‌هایی نظیر مقدار لیگنین و میزان گروه‌هایی که در برگشت روشنی کاغذ مؤثرند (کربنیل، کربوکسیل و هگزنورونیک اسید) مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی ویژگی برگشت روشنی، کاغذهای دست ساز استاندارد ۶۰ گرم بر متر مربع ساخته شده از خمیرهای فوق تحت دو نوع تیمار کهنگی گرمایی و UV قرار گرفته و سپس درجه روشنی آنها ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش زمان پیش تیمار، در کلیه تیمارهای رنگبری، مقادیر لیگنین به استثنای مرحله D1 در تیمار سه هفته‌ای، بیشتر می‌شود؛ گروه‌های کربنیل در یک هفته پیش تیمار (مرحله سوم) و دو هفته پیش تیمار (مرحله اول) به کمترین مقدار خود می‌رسد و از میزان گروه‌های کربوکسیل و هگزنورونیک اسید پس از رنگبری توالی سه مرحله‌ای کاسته می‌شود. اثر تیمار گرمایی بر برگشت روشنی در مقایسه با تیمار UV بطور قابل توجهی بیشتر بوده است. همچنین، کاغذهای حاصل از خرده چوب‌های پیش تیمار شده در زمان ۱ و ۲ هفته‌ای از کمترین برگشت روشنی و کاغذهای حاصل از خرده چوب‌های با پیش تیمار قارچی سه هفته‌ای بدلیل داشتن گروه‌های کربنیل و هگزنورونیک بیشتر از بیشترین مقادیر برگشت روشنی برخوردارند. از این نظر، زمان دو هفته پیش تیمار به عنوان زمان مناسب جهت پیش تیمار قارچی تایید می‌گردد.

واژگان کلیدی: قارچ رنگین کمان، کربنیل، کربوکسیل، هگزنورونیک اسید، برگشت روشنی، دی‌اکسید کلر.

اسماعیل رسولی گرمارودی^{۱*}
حسین فولادی^۲
سید رحمان جعفری پطرودی^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، پردیس ۱، دانشگاه شهید بهشتی، مازندران، سوادکوه، زیراب، ایران

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، پردیس ۱، دانشگاه شهید بهشتی، مازندران، سوادکوه، زیراب، ایران

^۳ استادیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، پردیس ۱، دانشگاه شهید بهشتی، مازندران، سوادکوه، زیراب، ایران

مسئول مکاتبات:
e_rasooly@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۰۴

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۱۴

مقدمه

مواد سلولزی با گذشت زمان دچار تخریب طبیعی شده و ثبات و دوام خود را در اثر شرایط ذخیره‌سازی از دست می‌دهند. در این راستا، متناسب با نوع مواد اولیه، فرآیندهای خمیرسازی و سفید کردن، میزان پایداری ویژگی‌های محصولات مختلف نیز متفاوت خواهد بود [۱]. البته این پایداری، به عوامل دیگری نظیر عوامل ذاتی (ترکیب شیمیایی) و شرایط محیطی (شرایط جوی) نیز

بستگی دارد [۲]. در این میان، روشنی، یکی از مهم‌ترین شاخص‌های کیفی برای فرآیندهای کاغذسازی است؛ بطوریکه، مقدار آن بایستی بعد از حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی نیز حفظ شود لذا هم‌زمان با افزایش استفاده از انواع کاغذها، به‌ویژه خمیرکاغذ کرافت، علاقه‌مندی زیادی برای حفظ پایداری روشنی آنها وجود دارد. در این ارتباط، عدد کاپای پایین و مقادیر درجه روشنی بالا در کارخانه‌های تولید خمیر کرافت مدرن از پهن برگان،

H_2O_2 ، O_3 و H_2O می‌شوند. این نوع رادیکال‌ها ترجیحاً با ساختارهای آروماتیکی و الفینی سرشار از الکترون و گاه با انواع کربوهیدرات‌ها نیز واکنش می‌دهند. رنگ‌بری خمیر کاغذ به‌منظور دستیابی به روشنی‌های بالا، نیازمند استفاده از دوز بالای اکسیدکننده‌ها جهت تضمین خروج کامل لیگنین و هگزنورونیک اسیدها می‌باشند ولی این امر باعث اکسیداسیون خمیر با انواع واکنشگرهای فعال فوق‌الذکر می‌شوند.

تصور می‌شود که مواد استخراجی کلردار شده در مرحله اول رنگ‌بری با کلر نیز باعث ایجاد برگشت رنگ خمیر کاغذ می‌گردند. ظاهراً اسید هیپوکلریک از هیدرولیز پلی‌ساکاریدهای خمیر آزاد می‌شود که باعث رهاسازی مواد رنگی می‌گردد. بعلاوه واکنش‌های کلر و دی‌اکسید کلر با کربوهیدرات‌ها باعث افزایش آروماتیک اسیدهایی نظیر هگزنورونیک اسید می‌شود که حضور آن‌ها بر روی زنجیر سلولزی باعث افزایش برگشت رنگ کاغذ می‌گردد. گزارش شده که کینون‌های شاخص که در مرحله اول و دوم رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر تشکیل می‌شوند، نیز ممکن است در خمیر رنگ‌بری شده باقی‌مانند که ممکن است، مسئول زرد شدن کاغذ ناشی از گرما باشند. برخی از مطالعات نیز نشان می‌دهند که این کینون‌ها می‌توانند از لیگنین مشتق شوند؛ بنابراین بر اساس اطلاعات فوق، می‌توان بیان نمود که برگشت روشنی خمیرهای با روشنی بالا اساساً از اکسیداسیون همه ترکیبات موجود در خمیر رنگ‌بری نشده (نظیر کربوهیدرات‌ها، لیگنین، مواد استخراجی و فلزات) به‌وسیله کلر نشات می‌گیرند که اصولاً باعث افزایش موادی می‌شوند که در واحد رنگ‌بری و در اثر شستشو به‌طور کامل از خمیر خارج نمی‌شوند [۱].

برگشت روشنی در خمیر کاغذ رنگ‌بری شده به روش ECF عمدتاً در نتیجه حضور گروه‌های کربونیل و گروه‌های کربوکسیل (COOH) توسط اکسیداسیون اتم C_1 ، C_2 ، C_3 و C_6 است که حین فرایندهای پخت و سفید کردن تشکیل می‌شود [۴ و ۸]. گروه‌های مذکور، هر دو باعث برگشت درجه روشنی خمیر می‌شوند اما توانایی گروه‌های کربنیل در برگشت درجه روشنی بیشتر از گروه‌های کربوکسیل است [۹]. همچنین گزارش گردیده که بین مقدار گروه‌های کربنیل با میزان حضور گروه‌های

الزاماً به معنای داشتن پایداری بالای درجه روشنی نیست. البته، کنترل مناسب پایداری روشنی، مستلزم شناسایی دقیق ساختارهای شیمیایی نهفته در فرایندها است که باعث بازگشت خواص نوری محصولات می‌شود. هرچند، در خمیر رنگ‌بری شده‌ای که در معرض نور، گرما، رطوبت، مواد شیمیایی و اکسیژن قرار گیرد، عوامل مذکور می‌توانند علت تیرگی یا زرد شدگی خمیر باشند (که این فرآیند به برگشت درجه روشنی معروف است)، با این حال، هنوز دلیل اصلی رخ دادن برگشت درجه روشنی مشخص نشده است [۳، ۴ و ۵].

پژوهش‌های مختلفی که با استفاده از مواد اولیه مختلف و با روش‌های مختلف رنگ‌بری ECF و TCF انجام شده‌اند، بیانگر آن است که برگشت روشنی خمیر کاغذ، اساساً به عواملی نظیر گروه‌های هگزنورونیک اسید، گروه‌های کربونیل (C=O) (آلدئیدها و کتون‌ها)، گروه‌های کربوکسیل، مواد استخراجی و لیگنین باقیمانده مرتبط می‌شود [۵ و ۶]. همچنین، یون‌های فلزی انتقالی نظیر Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Cu^{2+} و یا Mn^{2+} که به‌عنوان عناصر کم‌مقدار در خمیرهای رنگ‌بری شده وجود دارند، نیز درافت سریع‌تر درجه روشنی مشارکت می‌نمایند [۷] ولی نقش اصلی آن‌ها در ایجاد رنگ، هنوز ناشناخته مانده است.

مکانیسم برگشت روشنی اساساً پیچیده بوده و در بردارنده تعداد کثیری از واکنش‌های هم‌زمان است. سلولز، به‌عنوان یک پلی‌الکل، می‌تواند در طی رنگ‌بری خمیر کاغذ اکسید شده و مقادیر زیادی گروه‌های کربنیل و کربوکسیل را ایجاد نماید. این اکسیداسیون باعث کاهش وزن مولکولی سلولز می‌گردد و لذا ساختارهای آروماتیکی جدیدی از زنجیر سلولز تشکیل می‌گردند که غیرقابل حل در آب هستند و می‌توانند باعث برگشت رنگ خمیر کاغذ گردند. مطالعه مرحله‌به‌مرحله رنگ‌بری خمیر کاغذ نشان داده است که استفاده از رنگ‌بری پروکسید به‌عنوان مرحله پایانی رنگ‌بری باعث پایداری بیشتر روشنی کاغذ می‌شود که این موضوع به اکسیداسیون گروه‌های کربنیل توسط پروکسید نسبت داده شده است. همچنین، مراحل رنگ‌بری خمیر بر اساس مواد شیمیایی بر پایه کلر و اکسیژن باعث افزایش انواعی از اکسیدکننده‌ها شامل رادیکال‌هایی نظیر $ClO\cdot$ ، $H\cdot$ ، $HO_2\cdot$ ، $HO\cdot$ ، $O_2\cdot$ و یا کاتیون‌هایی نظیر ClH^+

بازده و ویسکوزیته خمیرکاغذ و نیز کاهش مصرف قلیای مؤثر ۲۸-۲۰ درصد، در بخش آماده‌سازی خمیرکاغذ (نظیر بهبود پالایش‌پذیری خمیرکاغذ)، در بخش رنگ‌بری (نظیر بهبود قابلیت رنگ‌بری خمیرکاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری در مرحله کلرزنی تا ۹ درصد، افزایش روشنی خمیرکاغذ بیوکرافت با توالی رنگ‌بری مشابه کرافت معمولی تا ۸ درصد) و در ویژگی‌های کاغذ (نظیر افزایش مقاومت کششی تا ۵۰ درصد، افزایش مقاومت به ترکیدن تا ۴۰ درصد و کاهش مقاومت به پارگی) است [۶].

با توجه به اثرات مثبت پیش‌تیمار قارچی بر روی ویژگی‌های خمیرسازی کرافت، چنانچه این پیش‌تیمار بتواند در حذف گروه‌های کربنیل، کربوکسیل و هگزونورونیک اسید، نیز اثرات مطلوبی بجای بگذارد، می‌توان در خمیرهایی که برگشت رنگشان حائز اهمیت باشد، از این روش استفاده نمود. لذا این تحقیق با تمرکز بر روی خمیر کرافت زیستی، به دنبال آن است که اثر پیش‌تیمار قارچی خرده چوب صنوبر را بر برگشت روشنی کاغذ حاصل از آن بررسی نماید. لذا، بدین منظور، از اندازه‌گیری تعداد گروه‌های کربنیل، کربوکسیل و هگزونورونیک اسید، در خمیرهای حاصل از خرده چوب‌های تیمار شده با قارچ رنگین‌کمان در زمان‌های مختلف و نیز اثرات آن در کاغذهای حاصله در زمان حال و در درازمدت بهره برده شده است.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، خمیر کرافت زیستی رنگ‌بری نشده به‌عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه خمیر مذکور، ابتدا خرده‌چوب‌های صنعتی صنوبر (تهیه‌شده از کارخانه چوب و کاغذ مازندران) توسط قارچ رنگین‌کمان (*Trametes versicolor*) در زمان‌های ۱ هفته (PP₁)، ۲ هفته (PP₂) و ۳ هفته (PP₃) پیش‌تیمار شده و با هدف دستیابی به کاپای تقریباً یکسان (حدود ۲۰)، در شرایط ۲۲٪ مواد شیمیایی و بر مبنای وزن خشک خرده چوب، دمای ۱۷۰ °C، L:W = ۷:۱، سولفیدیت ۲۵٪، و زمان پخت ۹۰ دقیقه مورد پخت کرافت قرار گرفت. به‌موازات این نمونه‌های تیمار شده، یک نمونه شاهد (PR)

کربوکسیل موجود در خمیرکاغذ ارتباط وجود دارد؛ به‌طوری‌که تشکیل این گروه‌ها، حین فرایندهای لیگنین زدایی، به‌عنوان یک منشأ بالابرنده میزان گروه‌های کربوکسیل مطرح گردیده است [۱۰].

بعلاوه، ذکر شده که مرحله رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر، مقدار گروه‌های کربوکسیل را کاهش می‌دهد که این امر تقریباً از حذف کامل هگزونورونیک اسیدها و کاهش متیل گلوکورونیک اسید (MeGlcA) موجود در خمیر ناشی می‌شود [۱۱]. نشان داده شده که گروه‌های کربوکسیل، همبستگی معنی‌داری با برگشت درجه روشنی دارد. در حقیقت اثبات شده که با استقرار گروه‌های کربوکسیل در C₁ و یا C₆ در ساختار سلولز نسبت به C₂ و C₃، برگشت روشنی بیشتری اتفاق می‌افتد [۱۲].

برخی از تحقیقات نشان می‌دهند که هگزونورونیک اسیدها، منشأ اصلی برگشت درجه روشنی هستند. در این ارتباط برگشت روشنی در خمیر رنگ‌بری شده به روش ECF در سوزنی‌برگان و پهن‌برگان از یک الگوی یکسان پیروی می‌کند. هرچند، خمیر سوزنی‌برگان همیشه مقدار هگزونورونیک اسید پایینی دارند [۷، ۱۳ و ۱۴].

از آنجایی که گروه‌های کربنیل باعث برگشت درجه روشنی می‌شوند و مصرف مواد شیمیایی را افزایش می‌دهند لذا در یک مطالعه برای کاهش مصرف مواد شیمیایی با کاهش گروه‌های کربنیل در مراحل خمیرسازی و رنگ‌بری از تیمار قارچی استفاده شده است. در این ارتباط، انتظار می‌رود که تیمار قارچی با باز نمودن ساختار دیواره سلول چوبی، نفوذ و انتشار مواد شیمیایی را بهبود بخشد که در نتیجه باعث بهبود کیفیت خمیر خواهد شد [۱۵].

به‌طور کلی تیمار مواد لیگنوسولزی با قارچ‌های مخرب لیگنین، قبل از خمیرسازی، به‌صورت خمیرسازی زیستی تعریف می‌شود که می‌تواند به‌عنوان پتانسیلی جهت رفع پاره‌ای از مشکلات روش‌های متداول خمیرسازی مکانیکی و شیمیایی مطرح باشد. در این خصوص، نتایج تحقیقات انجام‌شده حاکی از آن است که پیش‌تیمار بیولوژیکی چوب با قارچ‌های مختلف برای تولید خمیر کرافت بیانگر مزایایی در بخش خمیرسازی (نظیر کاهش عدد کاپا ۳-۵۰ درصد، کاهش زمان پخت تا ۳۰ درصد، تغییرات اندک

دست‌ساز استاندارد 60 g/m^2 ساخته شد. همچنین، به‌منظور بررسی اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها بر روی کاغذهای ساخته‌شده، تیمارهای کهنگی گرمایی (شرایط دمایی $^{\circ}\text{C}$ 105 ± 2 در مدت ۷۲ ساعت) و UV (مجاورت با لامپ UV با طول موج 365 nm به مدت ۷۲ ساعت) به ترتیب بر اساس استاندارد ISO 5630-4 و روش Heitner (۱۹۹۶) [۱۸] اعمال گردید. در پایان کاغذهای تیمار شده به همراه نمونه‌های کنترل از نظر درجه روشنی و بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه‌های شماره‌های T452 om-08 مورد ارزیابی قرار گرفتند.

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

نتایج و بحث

جدول ۱، مقادیر عدد کاپا برای خمیرهای رنگ‌بری نشده و رنگ‌بری شده حاصل از خرده چوب‌های صنوبر پیش تیمار شده با قارچ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود لیگنین موجود در تیمارهای مختلف تقریباً با یکدیگر برابر بوده که این موضوع بیانگر یکنواختی شرایط پخت خرده چوب‌های پیش تیمار شده بیولوژیکی است.

نیز در نظر گرفته شد که مورد تیمار قارچی قرار نگرفته بود [۶]. خمیرهای رنگ‌بری نشده پس از تعیین درصد رطوبت و اندازه‌گیری عدد کاپا بر اساس استاندارد T 236 om-99، با استفاده از توالی DED مورد رنگ‌بری قرار گرفتند. هر مرحله رنگ‌بری در توالی فوق‌الذکر در زمان ۶۰ دقیقه، دمای 70°C و غلظت خمیر ۱۰٪ انجام شد. همچنین میزان مصرف دی‌اکسید کلر به میزان $0/3 \text{ k}$ بر اساس فعالیت Cl_2 در مرحله اول رنگ‌بری و ۵۰٪ این میزان برای مرحله سوم رنگ‌بری استفاده گردید. میزان سود در مرحله دوم نیز معادل $0/6$ میزان مصرف دی‌اکسید کلر در مرحله اول در نظر گرفته شد.

برای ارزیابی خمیرها، آزمون‌های مختلفی نظیر تعیین عدد کاپا بر روی خمیرهای رنگ‌بری نشده بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه شماره 99-236 om-99، میکروکاپا بر روی خمیرهای رنگ‌بری شده بعد از هر مرحله از توالی DED بر اساس استاندارد TAPPI UM 264، تعیین میزان گروه‌های کربنیل، کربوکسیل و میزان هگزانورونیک اسید بر روی خمیرهای پس از هر مرحله رنگ‌بری به ترتیب بر اساس استاندارد TAPPI T-430، با استفاده از روش جذب متیلن بلو [۱۶] و با استفاده از روش Evtuguin و همکاران (۲۰۰۲) [۱۷] صورت پذیرفت. سپس از همه خمیرها بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه شماره T 272 sp-02 کاغذهای

جدول ۱- مقادیر عدد کاپای خمیرهای رنگ‌بری نشده و رنگ‌بری شده حاصل از خرده چوب‌های صنوبر پیش تیمار شده

| خمیر رنگ‌بری نشده | | | تیمار | |
|----------------------|---------|----------------------|----------|-----|
| خمیر رنگ‌بری شده | | | | |
| میکروکاپا | | | عدد کاپا | |
| مرحله D ₁ | مرحله E | مرحله D ₀ | | |
| ۱/۰۷ | ۲/۷۹ | ۲/۰۶ | ۲۰/۲۶ | PR |
| ۰/۴۲ | ۲/۲۷ | ۲/۵۶ | ۲۱/۷۳ | PP1 |
| ۳/۱۷ | ۳/۶۳ | ۳/۹۶ | ۲۰/۷۵ | PP2 |
| ۱/۳۶ | ۵/۳۱ | ۵/۱۹ | ۲۱/۲۱ | PP3 |

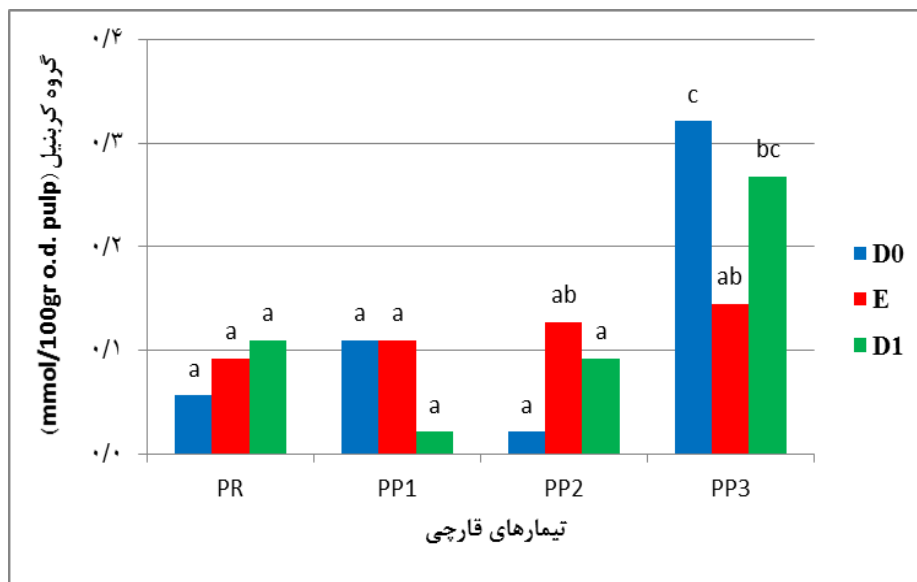
تیمارهای رنگ‌بری مقادیر لیگنین (عدد کاپا) با افزایش زمان پیش تیمار، به‌استثنای مرحله D₁ در تیمار سه‌هفته‌ای، بیشتر می‌شود که به نظر می‌رسد این موضوع ناشی از نداشتن ماهیت کاملاً گزینش پذیر قارچ

همچنین، تغییرات عدد میکروکاپا در خمیرها از مرحله اول به سمت مرحله سوم رنگ‌بری دارای روند تقریباً نزولی است که حکایت از خروج لیگنین به ترتیب مراحل مذکور دارد. لازم به ذکر است که در کلیه

طی می‌شود. گزارشات منتشره در مورد قارچ رنگین‌کمان بیانگر آن است که عمده فعالیت تخریبی این قارچ تا دو هفته بر لیگنین متمرکز بوده و پس‌از آن به سمت کربوهیدرات‌ها متمایل می‌گردد [۶]. لذا به نظر می‌رسد، نتایج تخریبی این قارچ و متعاقب آن پخت کرافت و رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر به‌صورت باندهای دوگانه گروه‌های کربنیل ظاهر می‌گردد. گزارش شده است که در اثر فرایندهای اکسیداسیونی نظیر پخت و رنگ‌بری بر روی کربن‌های ۲، ۳ و ۶ در زنجیر سلولزی گروه‌های کربنیل تشکیل می‌شوند که بر روی سلولز به‌صورت باندهای دوگانه هیدرات/همی‌استال/همی کتال ظاهر می‌گردند [۲۱ و ۲۲].

مورد استفاده در بخش پیش‌تیمار خرده چوب‌ها باشد که علاوه بر لیگنین سایر کربوهیدرات‌ها را نیز تخریب نموده و با ایجاد گروه‌های اسیدی (به‌ویژه هگزنورونیک اسید) اندازه‌گیری عدد کاپا را با خطا مواجه نموده و به‌صورت مقادیر بیشتر نشان داده است [۱۲، ۱۹ و ۲۰].

شکل ۱ اثر پیش‌تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر میزان گروه‌های کربنیل خمیرکاغذ حاصله طی مراحل مختلف رنگ‌بری DED را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود به‌طور کلی با افزایش زمان پیش‌تیمار قارچی خرده چوب‌ها تا دو هفته تغییرات محسوسی به لحاظ آماری در میزان گروه‌های کربنیل موجود در خمیر دیده نمی‌شود ولی بعد از آن به‌طور قابل‌توجهی روندی افزایشی در میزان گروه‌های کربنیل در خمیرهای رنگ‌بری شده



شکل ۱- اثر پیش‌تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر میزان گروه‌های کربنیل خمیرکاغذ حاصله طی مراحل مختلف رنگ‌بری

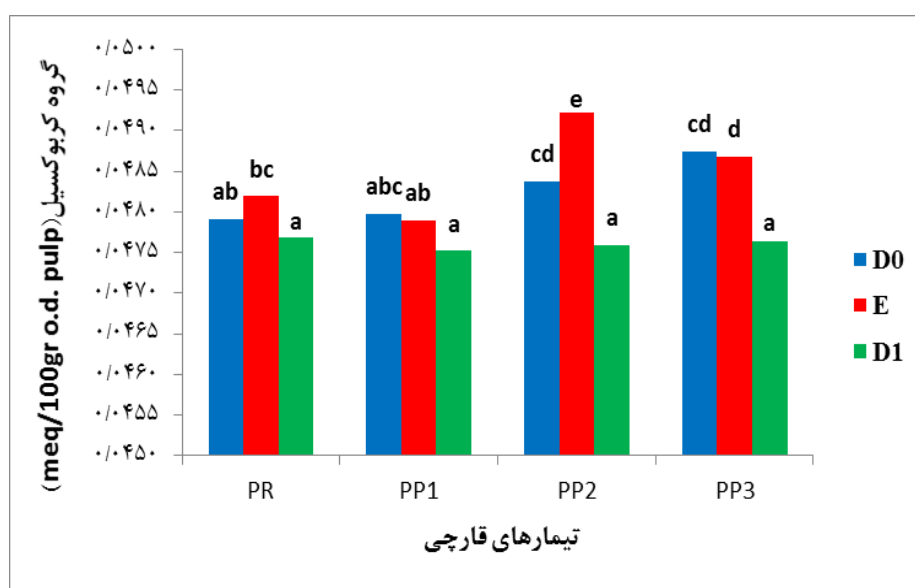
کمتر به برگشت روشنی کمتری در کاغذ منجر شود؛ که نتایج ارائه‌شده در شکل ۴ تأیید می‌کند که تیمارهای دوهفته‌ای در نمونه شاهد و تیمارهای کهنگی، در مقایسه با سایر زمان‌های پیش‌تیمار، از درجه روشنی بالاتر (برگشت روشنی کمتر) ی برخوردارند.

شکل ۲ اثر پیش‌تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر میزان گروه‌های کربوکسیل خمیرکاغذ حاصله طی مراحل مختلف رنگ‌بری DED را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود به‌طور کلی با افزایش زمان پیش‌تیمار، اثر رنگ‌بری به‌ویژه در مرحله D₀ روندی صعودی در ایجاد

همچنین، هرچند با افزایش زمان پیش‌تیمار خرده چوب، از مرحله اول رنگ‌بری به سمت مرحله سوم میزان گروه‌های کربنیل روند مشخصی ندارد ولی در تیمار یک‌هفته‌ای (مرحله سوم) و دوهفته‌ای (مرحله اول)، اثر رنگ‌بری خود را به‌صورت کمترین مقدار گروه‌های کربنیل نشان داده است. نتایج تحقیقات در مورد پیش‌تیمار قارچی نشان داده است که بهترین اثر پیش‌تیمار قارچی خرده چوب‌ها بر روی ویژگی‌های کاغذ در دو هفته بوده است [۶] که شاید از این منظر بتوان گفت که زمان دو هفته پیش‌تیمار قارچی به دلیل ایجاد گروه‌های کربنیل

مقادیر گروه‌های مذکور به شکل فوق‌الذکر گردیده است [۲۱]. نکته دیگری که از شکل ذیل برداشت می‌شود، این است که به‌طور کلی با انجام پیش تیمار قارچی از میزان گروه‌های کربوکسیل پس از رنگ‌بری توالی سه مرحله‌ای کاسته شده هرچند مقدار آن در مقایسه با نمونه شاهد به لحاظ آماری معنی‌دار نیست لذا به نظر می‌رسد که این پیش تیمار بتواند از برگشت روشنی در کاغذهای ساخته‌شده از این خمیرها بکاهد.

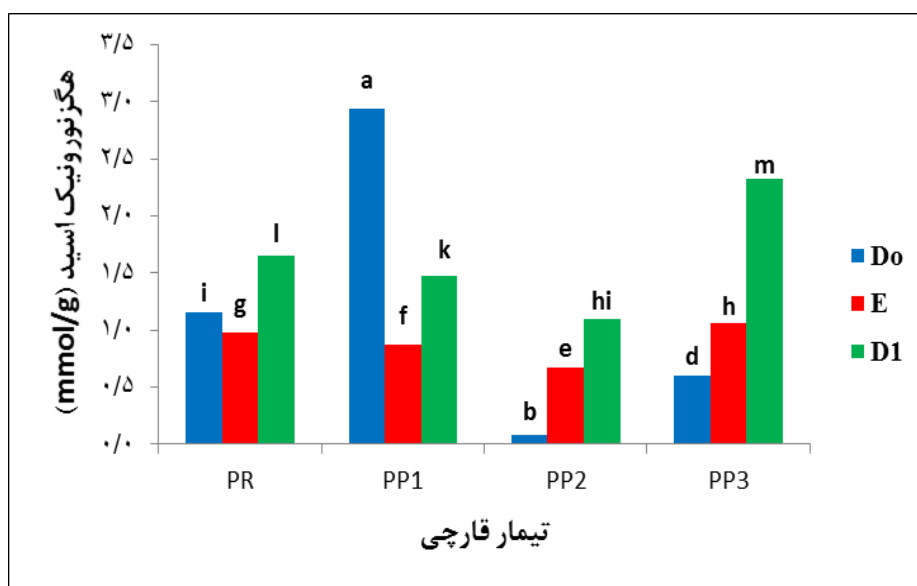
گروه‌های کربوکسیل داشته که با رسیدن به مرحله D₁ روند تغییرات با اندکی کاهش نسبت به نمونه شاهد مقدار گروه‌های مذکور ثابت گردیده است. از سوی دیگر، در هر تیمار به‌طور مستقل، از فاز ۱ به فاز ۳ رنگ‌بری ملاحظه می‌شود که میزان گروه‌های کربوکسیل کاهش یافته است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که اساساً در اثر رنگ‌بری و پخت گروه‌های کربوکسیل در خمیر موجود به وجود می‌آیند ولی نکته قابل‌ذکر آن است که پیش تیمار قارچی در زمان‌های مختلف با تأثیر بر فرایند رنگ‌بری باعث تغییر



شکل ۲- اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر میزان گروه‌های کربوکسیل خمیر کاغذ حاصله طی مراحل مختلف رنگ‌بری

ایجاد تعداد بیشتری هگزورونیک اسید شده است که در هفته سوم پیش تیمار بر روی نمودار نشان داده شده است [۱۲]. گروه‌های هگزورونیک اسید اساساً در خمیر سازی قلیایی و به‌ویژه کرافت پهن برگان از شاخه جنبی همی سلولز زایلان و در اثر تبدیل ۴-O-متیل-D-گلوکورونیک اسید (MeGlcA) به ۴-دی اکسی ۴-اورونیک اسید (هگزورونیک اسید) ایجاد می‌گردد. البته، این موضوع می‌تواند در اثر عمل اکسیداسیون در رنگ بری نیز تشدید گردد [۲۳]. این نتیجه نیز نشان می‌دهد که دو هفته پیش تیمار قارچی به‌عنوان گزینه مناسب در کاهش گروه‌های هگزورونیک عمل نموده که به نظر می‌رسد که این موضوع بتواند باعث کاهش برگشت روشنی کاغذهای حاصله شود.

شکل ۳ اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر میزان گروه‌های هگزورونیک اسید خمیر کاغذ حاصله طی مراحل مختلف رنگ‌بری DED را نشان می‌دهد. همان‌گونه مشخص است در یک‌روند کلی، پیش تیمار قارچی خرده چوب باعث کاهش گروه‌های هگزورونیک اسید می‌شود که به‌ویژه در انتهای مرحله D₀ هر تیمار کاملاً مشهود است. این روند در مورد نمونه‌های شاهد که بدون پیش تیمار قارچی بوده‌اند گویای افزایش میزان هگزورونیک اسیدها از مرحله D₀ به سمت D₁ است زیرا رنگ‌بری به‌عنوان یک فرایند اکسیداسیونی باعث ایجاد گروه‌های هگزورونیک اسید می‌شوند. لازم به ذکر است کاهش گروه‌های مذکور تا هفته دوم پیش تیمار قارچی مشهود بوده و بعدازآن به دلیل ویژگی غیرانتخابی بودن قارچ مورد استفاده و نتیجتاً تخریب کربوهیدرات‌ها، منجر به



شکل ۳- اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر میزان گروه‌های هگزنورونیک اسید خمیر کاغذ حاصله طی مراحل مختلف رنگ‌بری

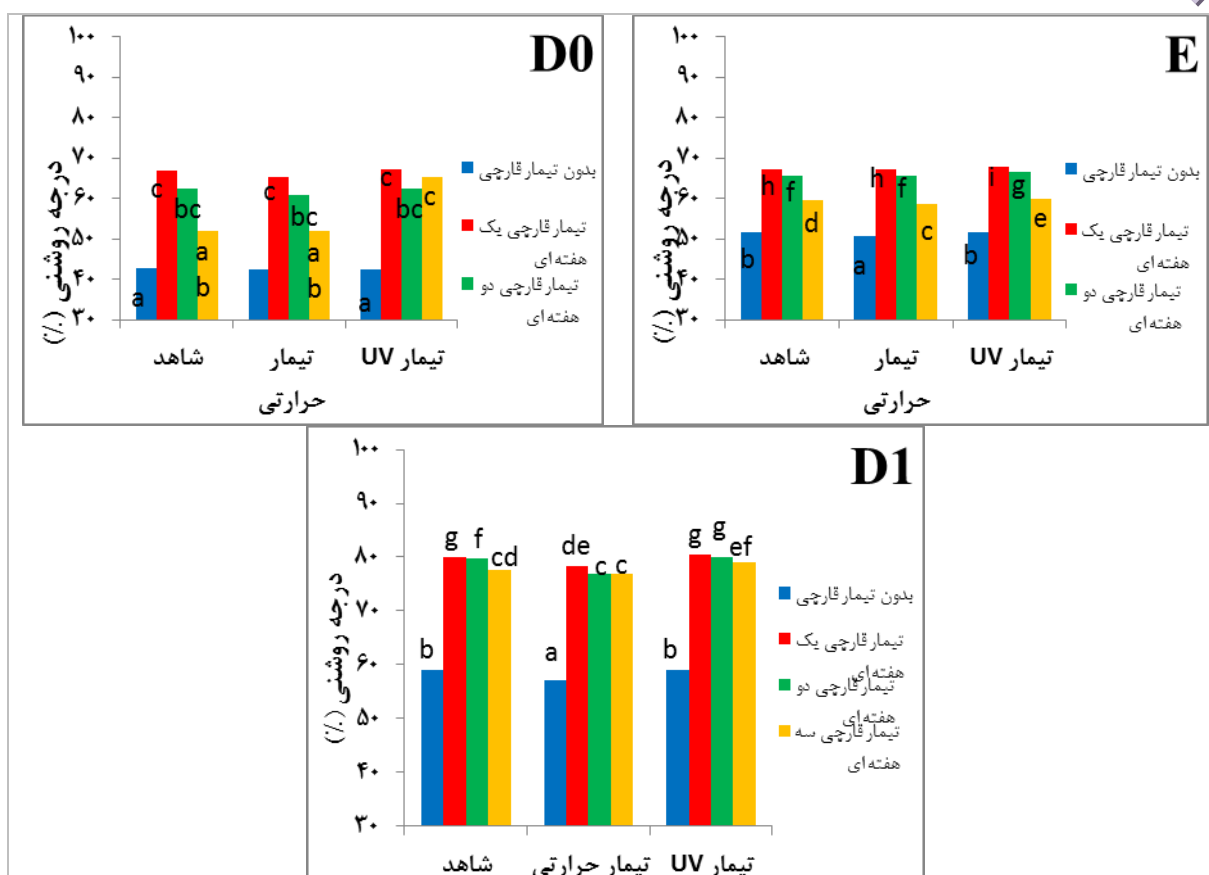
رسید [۶، ۲۴ و ۲۵] که این موضوع به‌وضوح در نمودارهای مختلف شکل ۴ قابل مشاهده است.

با افزایش زمان پیش تیمار، در هر نمونه به‌طور مستقل، افت درجه روشنی رخ داده است که البته این پدیده در دو مرحله اول رنگ‌بری (D₀ و D₁) بیشتر مشهود است. نتایج ارائه شده در اشکال ۱ و ۳ نشان می‌دهد که پیش تیمار قارچی سه هفته‌ای به دلیل داشتن گروه‌های کربنیل و هگزنورونیک بیشتر در هر سه حالت تیمار (شاهد، حرارتی و UV) از مقادیر درجه روشنی کمتری برخوردارند و این بدین معناست که در مورد هر سه برگشت درجه روشنی اتفاق افتاده است.

مقایسه هر سه نمودار از نظر نوع تیمار کهنگی نشان می‌دهد که اثرگذاری منفی تیمار گرمایی بر درجه روشنی به‌طور قابل توجهی بیشتر بوده است. همچنین، مقایسه درجه روشنی در مورد زمان‌های پیش تیمار خرده چوب نشان می‌دهد که زمان ۱ و ۲ هفته از بالاترین درجه روشنی و به‌عبارت‌دیگر کمترین درجه برگشت روشنی برخوردارند که با توجه به اشکال ۱ و ۳ به نظر می‌رسد که زمان دو هفته پیش تیمار به‌عنوان زمان مناسب جهت پیش تیمار قارچی تأیید می‌گردد به‌طوری که این یافته‌ها با نتایج تحقیقات Kirk et al. 1993, Akhtar et al. 1994 و Rasooly Garmaroody et al. 2011 [۶، ۲۴ و ۲۶].

بررسی اشکال ۱ تا ۳ نشان می‌دهد که اساساً و در اکثر موارد با افزایش زمان پیش تیمار تا دو هفته و در اثر عملیات رنگ‌بری، گروه‌های عاملی به‌ویژه کربنیل و هگزنورونیک اسید روندی کاهشی داشته و در سه هفته زیاد می‌شوند. این موضوع بیانگر آن است که پیش تیمار قارچی در زمان دو هفته باعث کاهش گروه‌های مورد بررسی بر روی زنجیر سلولز گردیده است و از این منظر نتایج سایر تحقیقات در مورد بهینه بودن زمان دو هفته در ارتباط با اثرگذاری پیش تیمار قارچی بر روی ویژگی‌های خمیر و کاغذ تأیید می‌گردد [۱۲ و ۲۴].

شکل ۴ اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر و تیمار کهنگی میزان درجه روشنی کاغذ حاصل از آن طی مراحل مختلف رنگ‌بری را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که اولاً اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر به‌طور فاحشی بر رنگ‌بری اثرگذار بوده به‌طوری که در مقایسه با نمونه‌های بدون پیش تیمار از درجه روشنی بالاتری برخوردارند و این اثرات در هر سه نمودار کاملاً مشهود است. نتایج تحقیقات بیانگر آن است که پیش تیمار قارچی خرده چوب اثر محسوسی بر درجه روشنی خمیرهای رنگ‌بری نشده ندارد ولی با مصرف مقدار یکسان مواد شیمیایی در بخش رنگ‌بری می‌توان به درجه روشنی بالاتری در نمونه‌های پیش تیمار شده با قارچ



شکل ۴- اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر و تیمار کهنگی میزان درجه روشنی کاغذ حاصل از آن طی مراحل مختلف رنگ‌بری

نتیجه‌گیری

- اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر به‌طور فاحشی بر رنگ‌بری اثرگذار بوده بطوریکه خمیرهای حاصل از این خرده چوب‌های پیش تیمار شده در مقایسه با نمونه‌های بدون پیش تیمار از درجه روشنی بسیار بالاتری برخوردارند.

- کاغذهای حاصل از خرده چوب‌های با پیش تیمار قارچی سه‌هفته‌ای، به دلیل داشتن مقادیر بیشتر گروه‌های کربنیل و هگزورونیک از درجه روشنی کمتری برخوردارند. به‌عبارت‌دیگر برگشت روشنی این نوع کاغذها در مقایسه با سایر حالت‌ها بیشتر است.

- از نظر نوع تیمار کهنگی، نشان می‌دهد که اثرگذاری منفی تیمار گرمایی بر برگشت درجه روشنی به‌طور قابل توجهی بیشتر بوده است.

- زمان دو هفته پیش تیمار به‌عنوان زمان مناسب جهت پیش تیمار قارچی و اثر آن بر پایداری روشنی کاغذهای حاصله توصیه می‌گردد.

این تحقیق به بررسی اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب صنوبر بر ویژگی برگشت روشنی کاغذ حاصل از آن متمرکز گردید که نتایج آن به‌طور خلاصه به شرح زیر است:

- با افزایش زمان پیش تیمار قارچی خرده چوب تا دو هفته میزان گروه‌های کربنیل و هگزورونیک اسید که به‌عنوان دو عامل اصلی برگشت روشنی هستند، به‌طور قابل توجهی کاهش داشته و بعدازآن در سه هفته میزان این گروه‌ها زیاد شده که این موضوع ناشی از عدم گزینش پذیری قارچ مورد استفاده بوده است که با تخریب کربوهیدرات‌ها باعث افزایش گروه‌های فوق بر روی زنجیر سلولز شده است.

- افزایش زمان پیش تیمار قارچی، در مرحله اول رنگ‌بری باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل در خمیر می‌شود. ولی این موضوع با انجام کامل مراحل رنگ‌بری به مقدار ثابت گروه‌های فوق ختم می‌گردد.

منابع

- [1] Eiras, K.M., Colodette, J.L. and Silva, V. L., 2009. The role of bound chlorine in the brightness reversion of bleached hardwood kraft pulp, *Quimia Nova*, 32(1): 51-55.
- [2] García, H. J. A., 2007. *Fibras Papeleras*. Edicions UPC, Barcelona. P. 243.
- [3] Costa, M. M. and Colodette, J. L., 2002. Efeito da composicao quimica da polpa kraft-O2na sua branqueabilidade. *OPapel*, 63(8): 93-103.
- [4] Dence, W.C. and Reeve, W.D., 1996. *Pulp Bleaching; Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, USA, 868p.
- [5] Granstrom, A., Eriksson, T., Gellerstedt, G., Roost, C. and Larsson, P., 2001. Variables effectin gthethermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nord Pulp Paper Research Journal*, 16(1): 18-23.
- [6] 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.
- [7] Gellerstedt, G. and Dahlman, O., 2003. Recent hypothesis for brightness reversion of hardwood pulps; *International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp*, Unversidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.
- [8] Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L. and Ek, M., 1997. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, 80(6):165- 171.
- [9] Smit, D., 1993. Brightness reversion. *Paper Southern Africa*, 8 (1), 34- 39.
- [10] Dang, Z., Elder, T. and Ragauskas, A. J., 2007. Alkaline Peroxide treatment of ECF bleached softwood Kraft pulps. Part 1. Characterizing the effect of alkaline peroxide treatment on carboxyl groups of fibers. *Holzforchung*, 61(40):445-450.
- [11] Sjostrom, E. (2006). "Do hexenuronic acid groups represent the majority of the carboxyl groups in Kraaft pulps?" *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26(3): 283-288.
- [12] Potthast1, A., Rosenau, Th., Kosma, P., Saariaho, A. and Vuorinen, T., 2005. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose*, 12: 43-50.
- [13] Suess, H. U., 2010. *Pulp bleaching today*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, 310 p.
- [14] Tenkanen, M., Forsskähl, I., Tamminen, T., Ranua, M., Vuorenvirta, K. and Poppius-Levlin, K., 2002. Heat-induced brightness reversion of ECF light bleached pulp spine kraft pulp, 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), August 26-29, Turku, Finland, p. 107-110.
- [15] Karimi, A. N. and Nadali, A., 2009. *Biotechnology in pulp and paper industry: A route to energy Conservation*. Aeezh press. 138p. (In Persian).
- [16] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. and Wagenknecht, W., 1998. *Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 1. Fundamentals and Analytical Methods*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 286 p.
- [17] 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.
- [18] Heitner, C., 1996. Chemistry of brightness reversion and its control. *Pulp Bleaching: Principles and Practice* (C. Dence and D. Reeve, eds), TAPPI Press, Atlanta, 183-212.
- [19] 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.

- [20] Stenius, P., 2000. Forest Products Chemistry. Published in cooperation with the Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, Helsinki; [Atlanta], 350p.
- [21] Andrade, M. F. and Colodette, J. L., 2010. Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. *Journal Scientia Forestalis*, 38(86): 135-146.
- [22] Oliveira, R. L., Colodette, J. L., Eiras, K. M. M. and Ventorim, G., 2006. The Effect of Wood Supply and Bleaching Process on Pulp Brightness Stability. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, 30(3): 439-450.
- [23] Maria J. M.C. Barroca., M. Graca V. S. and Carvalh, O., 2003. Influence of Hexenuronic Acids on Consumption of Chlorine Dioxide and On Kappa Number in Do Bleaching Stage. Department Of Chemical Engineering, University Of Coimbra Polo LI – Pinhal Marrocos 3030 Combra Portugal.
- [24] Kirk, T., Koning, J.W., Burgess, R.R., Akhtar, M., Blanchette, R.A., Cameron, D.C., Cullen, D., Kersten, P.j., Lightfoot, E.N., Meyers, G.C., Sachs, I., Sykes, M. and Wall, M.B., 1993. Biopulping: a Glimpse of the Future? FLP-RP-523. United States Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Technology & Engineering, Madison, USA, 74 p.
- [25] Fischer, K., M. Akhtar, K. Messner, R.A. Blanchette. and T.K. Kirk. 1995. Pitch reduction with the white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. In: Proceedings of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Advances in Applied and Fundamental Research. Eds. E. Srebotnik and K. Messner. *Facultas-Universitaetsverlag*, Vienna, Austria, p. 193-196.
- [26] Akhtar, M., 1994. Biomechanical of aspen wood chips with three strain of *Ceriporiopsis subvermispora*. *Holzforschung*, 48(3): 199-202.

Effect of fungal pre-treatment of poplar chips on paper brightness reversion

Abstract

Unbleached kraft pulp made from poplar chips, pre-treated by *Trametes versicolor* in one, two and three weeks (bio-kraft pulp), was used as a raw material in this study. Above-mentioned pulps were characterized in the terms of lignin content and groups effective on the brightness reversion (carbonyl, carboxyl and hexenuronic acid); after each step of bleaching, using ECF method at DED sequences. In order to evaluate the brightness reversion, 60 g/m² standard handsheets made from pulps were treated by thermal and UV ageing and then their brightness were measured. Results showed that by increasing pre-treatment duration, in all bleached treatments, lignin content increased excluding D1 step in three-weeks pre-treatment. Carbonyl groups reached the lowest content in one-week pre-treatment (third step) and 2-weeks pre-treatment (first step) and carboxyl groups and hexenuronic acid decreased after 3 steps sequence bleaching. Effect of thermal treatment on brightness reversion was considerably more than UV treatment. In addition, papers from pre-treated chips for one and two weeks had minimum brightness reversion and papers made from chips after three-weeks fungal pre-treatment had maximum brightness reversion due to more carbonyl and hexenuronic acid. In this respect, two-weeks pre-treatment was confirmed as an optimum fungal pre-treatment.

Keywords: carbonyl, carboxyl, hexenuronic acid, brightness reversion, chlorine dioxide, *Trametes versicolor*.

E. Rasooly Garmaroody¹
H. Fooladi^{2*}
S.R. Djafari Petroudy³

¹ Assistant Prof., Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

² M.Sc., Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

³ Assistant Prof., Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

Corresponding author:
e_rasooly@sbu.ac.ir

Received: 2016/05/24
Accepted: 2016/07/04